

ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ СУСПЕНЗИИ СП ООО «КУНГРАДСКИЙ СОДОВЫЙ ЗАВОД» И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

К.Д.Реймов – доктор философии технических наук, доцент

Л.Г.Базарбаева – студент

Нукусский государственный педагогический институт имени Ажинияза

Таянч сўзлар: ишлаб чиқаришни такомиллаштириш, ресурсларни тежаш, сода саноатидаги муаммолар, технологик жараёнларни фаоллаштириш, хлорид чиқиндилар мукдорини камайтириш, дистилятор суспензияларидан фойдаланиш, газ саноатида мелиорант, кальций гидроксид, цементсиз боғловчи ва бошқа маҳсулотлар ишлаб чиқариш, қайта ишлаш орқали янги маҳсулот ишлаб чиқариш.

Ключевые слова: добыча, переработка ресурсов, производственные проблемы, активизация технологических процессов, загрузка хлоридного производства, остановка дистилятора, мелиорант газовой промышленности, гидроксид кальция, бесцементное вяжущее и другая производственная продукция, разработка новых продуктов переработки.

Key words: production, resource processing, production problems, activation of technological processes, loading of chloride production, stopping the distiller, meliorant of the gas industry, calcium hydroxide, cement-free astringent and other production products, development of new processing products.

Кальцинированная сода - традиционный продукт, имеющий многолетнюю историю производства и использования. В настоящее время в мире насчитывается более 75 содовых предприятий, расположенных в 34 странах [1].

Повышение выпуска продукции может быть достигнуто за счет усовершенствования технологических процессов действующих производств, экономии материальных ресурсов, внедрения прогрессивных норм расхода на единицу выпускаемой продукции. Ответственные задачи стоят и перед содовой промышленностью. Намечается дальнейшее увеличение выпуска кальцинированной соды, интенсификация технологических процессов на действующих содовых заводах, поиски рациональных путей использования и технологического оборудования.

В настоящее время производство соды в мире основывается на четырех способах её получения: аммиачном, из природной соды, из нефелинов и карбонизации гидроксида натрия. На унитарном предприятии «Кунградский содовый завод» (ООО КСЗ) производство кальцинированной соды основано на аммиачном способе. Аммиачному способу получения соды, однако, присущи и серьёзные недостатки, главными из которых являются: низкая степень использования исходного сырья (натрий используется примерно на 2/3, а хлор и кальций не используются вовсе); большое количество жидких и твёрдых отходов, требующих утилизации, сброса и длительного хранения; значительный расход энергетических ресурсов; большие удельные капиталовложения для создания содового производства [2;3].

Поэтому на данном производстве одновременно с получением ценных продуктов накапливается огромное количество производственных отходов. Наиболее объёмным отходом производства кальцинированной соды аммиачным способом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8-10 м³ на 1 т соды. Дистиллерную суспензию можно разделить на осветленную жидкость и твердый шлам. Осветленную дистиллерную жидкость и твердые шламы необходимо перерабатывать в продукты, полезные для хозяйственной деятельности человека.

Основным способом снижения количества хлоридных отходов содового производства является их переработка с получением товарных продуктов. В настоящее время существуют следующие направления решения проблемы утилизации отходов: получение из дистиллерной суспензии хлоридов кальция и натрия; применение ее в нефтегазодобывающей промышленности, для получения мелиоранта, гидроксида кальция, бесцементного вяжущего и других продуктов.

Степень использования дистиллерной суспензии в промышленном масштабе весьма незначительна и поэтому она обычно направляется в шламонакопители или так называемые «белые моря».

Шламонакопители - специально подготовленные площади поверхности земли, обнесённые дамбами высотой до 20 м. Шламонакопители занимают значительные земельные площади; кроме того, они являются источниками интенсивного загрязнения подземных и поверхностных вод хлоридами натрия и кальция. Образующиеся в больших количествах отходы содового производства ограничивают дальнейшее развитие действующих содовых заводов и препятствуют рациональному географическому размещению новых заводов.

Одним из реальных путей использования дистиллерной жидкости является заводнение нефтяных пластов [5-6]. Этот метод используется на Шлаповском нефтяном месторождении, где вместо пресных вод для закачки в нефтяные скважины применяют дистиллерную суспензию. При этом к жидкости предъявляются следующие требования: она должна быть свободна от CaO, не пересыщена по CaSO₄, ПДК взвешенных частиц в ней должна быть не более 20 мг/л. Подготовка жидкости состоит из следующих операций: отстаивание в шламохранилище, разбавление водой до содержания Cl - 89 г/л (жидкость : вода = 4:1), карбонизация раствора для удаления Ca(OH)₂; подача ретурного шлама в карбонизационную колонну, сгущение жидкости, содержащей 10 г/л CaCO₃ в сгустителе и окончательное осветление до содержания взвеси 0,02 г/л в отсеке площадью 31 га.

Подготовка шлама состоит из следующих стадий: отстаивание и фильтрование; смешение осадка с пересыщенным по NaCl рассолом до соотношения Т:Ж от 1:4 до 1:10 и подача пульпы насосом со скоростью 2 м/с в камеру выщелачивания. С целью снижения количества выбрасываемых отходов предложено выделять из дистиллерной суспензии нерастворимые примеси песка, карбоната кальция, извести, сульфата кальция, гидроксида магния и применять их в производстве цемента или для нейтрализации кислых почв. Для этого дистиллерную суспензию, шламы очистки рассолов и отходы обжига известняка смешивают и сгущают в присутствии флокулянтов до содержания твёрдого вещества 8-12 масс.%. Затем осадок при 70-90°C подвергают многоступенчатой фильтрации на центрифугах или дисковых фильтрах, промывая осадок во время фильтрации жидкостью, не содержащей ионов Cl. Фильтрат далее смешивают с исходными отходами, а осадок, содержащий 50 масс.% твёрдого вещества, может быть использован в сельском хозяйстве для известкования почв и в производстве цемента [7;8].

Использование твёрдых осадков, получаемых от фильтрования дистиллерной суспензии, возможно при невысоком содержании NaCl (~ 20-25 масс.%). Для уменьшения содержания хлоридов осадок промывают или смешивают с меловыми отходами. Выбор метода подготовки отходов зависит от места расположения завода.

Эксперименты по магнитной обработке дистиллерной суспензии с целью снижения величины накипобразования при ее упаривании были выполнены на стенде проточного типа Славянского содового комбината. Для снижения отложений в трубках выпарных аппаратов при производстве CaCl_2 целесообразно использовать магнитную обработку дистиллерной жидкости [8].

Для получения хлорида кальция из дистиллерной суспензии, содержащей сульфат кальция, значительную часть CaSO_4 удаляют при декантации CaCO_3 , вследствие чего понижается его концентрация в растворе CaCl_2 , что делает возможным выпаривание без интенсивного образования инкрустаций на горизонтальной поверхности теплообменника. На первой ступени выпарки следует применять пластинчатый теплообменник, т. к. он легко освобождается от инкрустаций.

С увеличением концентрации хлор-иона в дистиллерной жидкости при растворении в ней кристаллогидратов сульфата кальция и ангидрита содержание ионов SO_4^{2-} уменьшается. Пересыщение растворов, полученных в результате растворения дигидрата и полугидрата в дистиллерной жидкости, по отношению к растворимости ангидрита, определяющее потенциально возможное количество отложений ангидрита на стенках дистиллера, не зависит от концентрации хлор-иона.

Определено совместное влияние повышенного содержания хлоридов, вводимых с известковой суспензией, а также с упаренной жидкостью теплообменника дистилляции (ТДС) и различных твердых примесей в пушонке, на концентрации сульфата кальция в жидкости смесителя. Методика проведения эксперимента заключалась в периодическом контроле изменения содержания ионов SO_4^{2-} в жидкой фазе и идентификации твердой фазы, образующейся после смешения известковой суспензии с жидкостью ТДС. Показана возможность достижения более низких концентрации ионов SO_4^{2-} в жидкости смесителя путём одновременного повышения концентрации хлоридов в жидкости ТДС и в известковой суспензии.

В способе переработки дистиллерной суспензии аммиачно-содового производства, включающий сгущение дистиллерной суспензии, отделение осветлённой жидкости от сгущённой суспензии, упаривание осветлённой жидкости с выделением хлорида Na и хлорида кальция, контактирование кальцинированной соды со сгущённой суспензией с получением мелиоранта или добавки для цементов, с целью упрощения процесса и исключения промышленных стоков кальциевую соль вводят под сгущённую суспензию в виде раствора, плотность, которого превышает плотность жидкой фазы суспензии, осаждают твёрдую фазу сгущённой суспензии в раствор кальциевой соли с последующим отделением осветлённой жидкости и выделением из неё хлорида натрия.

Разработан способ переработки дистиллерной суспензии аммиачно-содового производства, включающей сгущение дистиллерной суспензии, отделение шлама от осветлённой жидкости, упаривание осветлённой жидкости с отделением выделившегося осадка NaCl , контактирование оставшегося 35 -45%-ного раствора CaCl_2 со шлагом с получением в виде суспензии мелиоранта или добавки для цементов. Для повышения устойчивости продукции суспензии, упрощения процесса шлам и раствор CaCl_2 подают на контактирование в количествах, обеспечивающих соотношение в суспензии $\text{T:Ж}=1.94\div 17$.

Таким образом, анализ имеющихся в научно - технической литературе материалов свидетельствует о научно - практической, экономической и экологиче-

ской значимости исследований, направленных на разработку и создание безотходной технологии переработки дистиллерной жидкости с получением очищенной воды.

Целью данной работы является разработка технологии утилизации дистиллерной жидкости ООО КСЗ, в результате которого обратно возвращается в технологический цикл раствор хлорида натрия с одновременным получением таких полезных продуктов как гипс, мел и гидроксид магния.

Сущность технологии заключается в том, что дистиллярная суспензия обрабатывается сульфатсодержащими компонентами и в дальнейшем после отделения гипса из системы последовательно выделяются в осадок гидроксид магния и карбонат кальция (мел), а очищенная дистиллерная суспензия возвращается обратно в технологический цикл производства кальцинированной соды, что особо важно в таком регионе как Каракалпакия, где вода является дорогим сырьём

В качестве исходных материалов использовали рапы и твердые соли озер Барсакельмес и Караумбет, а также мирабилит Тумрюкского месторождения, химический состав которых приведен в табл. 1.

Для исследования влияния сульфата натрия на степень очистки дистиллерной жидкости концентрацию сульфата натрия варьировали в пределах 80; 100; 120% от стехиометрии относительно хлорида кальция, содержащегося в дистиллерной жидкости.

Температура процесса менялась от 40 до 80°C. Продолжительность процесса составляла 30; 60; 90 мин. В опыте использовался мирабилит Тумрюкского месторождения. Перед смешением с дистиллерной жидкостью мирабилит измельчали до крупности 0,030 мм.

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов

Наименование проб	Массовые доли, %				
	Анионы		Катионы		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ расч
Рапа озера Барсакельмес	16,14	1,94	0,029	1,87	7,74
Рапа озера Караумбет	13,72	7,07	отс	3,98	4,53
Самосадочная соль озера Барсакельмес	60,32	0,06	0,088	0,06	38,95
Соль озера Караумбет №1	52,89	3,33	1,0	0,37	34,04
Дистиллерная жидкость ООО КСЗ	9,62	0,25	3,49	0,031	-
Мирабилит Тумрюкского месторождения	-	42,6	0,21	-	20,17

Из данных видно, что при условиях, имеющих место в опытах, кальций полностью не осаждается даже при избытке осадителя 20% и турбулентном перемешивании суспензии на протяжении 90 мин. Наряду с очисткой дистиллерной суспензии мы изучали кинетику отстойных свойств образующегося при этом сульфата кальция. Для этого суспензию помещали в цилиндр и отмечали высоту осветленного слоя через каждые 5-10 мин. Процесс протекал при комнатной температуре. Полученные данные показывают, что в условиях, имеющих место в опытах, скорость оседания твердой фазы составляет 0,006-0,012м/час, а конечный объем шлама составляет 37-82% от начального [8].

Наибольшей скоростью осаждения обладает суспензия, полученная при 100%-ной норме Na_2SO_4 при температуре 40°C и времени перемешивания 60 мин. В данном опыте процесс оседания длится 95 мин и конечный объем шлама составляет 37% от общего.

Незначительное влияние на процесс осаждения оказывают температура и время перемешивания. Так, при продолжительности перемешивания 90 мин количество твердой фазы составляет 38,7%, которая оседает в течение 140 мин, а сокращение процесса перемешива-

ния до 30 мин приводит к ускорению процесса осаждения до 135 мин. С увеличением температуры процесса до 80°C скорость процесса осаждения уменьшалась и продолжительность процесса осаждения достигала 145 мин.

Литература

1. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. -М.: Химия, 1986. -С. 312.
2. Крашенников С.А. Технология соды. - М.: Химия, 1988. -С. 304.
3. Рамбергенов А.К. Разработка технологии производства кальцинированной соды из низкоконцентрированного печного газа. Дисс. на соискание ученой степени к.т.н. -Ташкент: 2009. -С. 174.
4. Патент № 100943 Польша. Переработка дистиллерной жидкости. / Krizala Josef, Danek Rostislav. // РЖХим 1979, 21 Л.: -С.188.
5. Куцина М.И., Расторгуева К.В. Способ подготовки твердых отходов содового производства для применения их в сельском хозяйстве. Труды НИОХИМ, -Черкасы: 1977. вып. -С.12, 28.
6. Посторонко А.И. Использование фильтровой жидкости содовых заводов для получения сложных минеральных удобренных. Труды НИОХИМ, -Черкасы: 1978. - вып. 53, -С.8.
7. Куцина М.И. Переработка отходов в содовой промышленности. Труды НИОХИМ, Харьков, 1978. вып. -С. 19, 47.
8. Турсундов Д.А., Реймов К.Д., Искендеров А.И. Утилизация дистиллерной суспензии Кунградского содового завода с использованием сульфатсодержащих солей Каракалпакстана. //Научно-техническая конференция магистров ТХТИ «Умидли кимёгарлар». Сборник трудов. -Ташкент: 2017.

РЕЗЮМЕ. Ҳозирги вақтда дунёда сода ишлаб чиқариш уни ишлаб чиқаришнинг тўртта усулига асосланган: аммиак, табиий содалар, нефелинлардан ва натрий гидроксидни карбонлаштириш. Маҳсулот ишлаб чиқариш ҳажмини оширишга мавжуд ишлаб чиқариш қувватларининг технологик жараёнларини такомиллаштириш, моддий ресурсларни тежаш, маҳсулот бирлигига нисбатан прогрессив истеъмол нормаларини жорий этиш орқали эришиш мумкин.

РЕЗЮМЕ. В настоящее время производство соды в мире основывается на четырёх способах её получения: аммиачном, из природной соды, из нефелинов и карбонизации гидроксида натрия. Повышение выпуска продукции может быть достигнуто за счёт усовершенствования технологических процессов действующих производств, экономии материальных ресурсов, внедрения прогрессивных норм расхода на единицу выпускаемой продукции.

SUMMARY. Currently, the production of soda in the world is based on four methods of its production: ammonia, from natural soda, from nephelines and carbonization of sodium hydroxide. An increase in product output can be achieved by improving the technological processes of existing production facilities, saving material resources, and introducing progressive consumption rates per unit of output.

LSCO/SCO O‘TA PANJARA O‘TA O‘TKAZUVCHANLIK KRITIK HARORATI HAQIDA

S.M.Otajonov – *tayanch doktorant*

B.Ya.Yavidov – *fizika-matematika fanlari doktori, dotsent*

Ajiniyoz nomidagi Nukus davlat pedagogika instituti

Tayanch so‘zlar: kupratlar, o‘tapanjara, pardalar, parda qalinligi, bipolaron, o‘ta o‘tkazuvchanlik, Boze-Eynshteyn kondensatsiyasi.

Ключевые слова: купраты, сверхрешетка, пленки, толщина пленки, биполярон, сверхпроводимость, Бозе-Эйнштейновская конденсация.

Key words: cuprates, superlattice, films, film thickness, bipolaron, superconductivity, Bose-Einstein condensation.

1. Kirish. O‘ta o‘tkazuvchanlik (O‘O‘) fizikasi keyingi davr mobaynida shiddat bilan rivojlanmoda. Bundan qariyb 40 yil oldin, $La_{2+x}Ba_xCuO_{4+\delta}$ (LBCO) moddasida yuqori haroratli O‘O‘ (YuHO‘O‘) kashf etilganida O‘O‘ kritik harorat (T_c), 30K [1] atrofida bo‘lgan bo‘lsa, 2023-yilga kelib bu harorat xona harorati va hatto undan ham yuqorida bo‘lishi mumkinligi iddao qilinmoqda [2]. Shu davr mobaynida YuHO‘O‘ hodisasi turli tараfdan turli moddalarda o‘rganilganiga, juda ko‘p tajriba ma‘lumotlari to‘planganiga hamda YuHO‘O‘ hodisasining ayrim jihatlarini tushunishda ma‘lum darajada yutuqlarga erishilganiga qaramay, hanuzgacha yagona tamoyil negizida qurilgan YuHO‘O‘ nazariyasi yaratilmadi [3]. Albatta, qatlamsimon O‘O‘ strukturalar, yupqa pardalari va O‘P lar O‘O‘ xossalari o‘rganishga bag‘ishlangan nazariy ishlar mavjud [4-16]. Ammo, bu ishlarning aksariyati [4-13] Bardin-Tupper-Shriffer (BKSh) nazariyasi [17] tamoyiliga asoslangan bo‘lib, O‘O‘ strukturalar, yupqa pardalari va O‘P larning O‘O‘ da YuHO‘O‘ larga xos jihatlar qaralmagan. Okamoto va Maier ishi [16] da YuHO‘O‘ lardan iborat ko‘p qatlamli struktura O‘O‘ xossalari kvazi ikki o‘lchamli Habbard modelida qaralgan, ammo, kupratlarda muhim ahamiyat kasb etadigan elektron-fonon ta‘sirinishi (EFT) inobatga olinmagan. Vaholanki, ko‘pchilik tajribalarning ko‘rsatishicha EFT kupratlarda yetarli darajada kuchli bo‘lib, zaryad ta‘shuvchisi **polaron** tabiatiga ega [18].

Biz bu maqolada aynan ana shunday tadqiqot obyektlarini qaraymiz. U ham bo‘lsa, tuzulish va tarkib jihatdan boshqa YuHO‘O‘ larga nisbatan ancha soddaroq $La_{2+x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ (LSCO) moddasi, jumladan LSCO negizida qurilgan (yasalgan, o‘stirilgan) O‘P ni qarab chiqamiz. Shuni alohida ta‘kidlash joizki, LSCO O‘P larining O‘O‘ xossalari hajmiy LSCO O‘O‘ xossalariidan keskin farq qilishi ko‘pchilik tajribalarda aniqlangan. Xususan, (001)

yo‘nalish bo‘yicha o‘stirilgan $La_{2-x}Sr_xCuO_4/Sm_2CuO_4$ (LSCO/SCO) O‘P sining O‘O‘ T_c , O‘P dagi LSCO yarim qatlamlar soniga bog‘liq ekanligini tajribalarda aniqlangan [19,20]. LSCO/SCO O‘P si O‘O‘ T_c ning LSCO yarim qatlamlar soniga bunday bog‘liqligi [19,20] ish mualliflari Tabata va b., tomonidan de Gennes-Werthamer (dGW) nazariyasi [4,5] negizida tushuntirilgan. dGW nazariyasi bo‘yicha hisoblangan LSCO/SCO O‘P O‘O‘ T_c qiymatlari tajriba bilan O‘P qalinligi 15 nm dan katta qiymatlariga mos kelishi topilgan [20]. Bizning fikrimizcha, bunday tafovutning mavjud bo‘lishining asosiy sababi dGW nazariyasida LSCO kupratlarga xos jihatlar inobatga olinmaganligidir. Xususan, LSCO/SCO O‘P sida polaron samarasi inobatga olinmagan. Quyida biz aynan shu masala ya‘ni LSCO/SCO O‘P sining O‘O‘ T_c , O‘P dagi LSCO yarim qatlamlar soniga bog‘liqligi ushularini polaron tamoyili negizida o‘rganamiz. Buning uchun biz LSCO/SCO O‘P si LSCO yupqa pardasidagi zaryad tashuvchisini kengaytirilgan Holstein modeli negizida [21,22], LSCO yupqa pardasi O‘O‘ ligini esa YuHO‘O‘ likning qo‘sh tugunli bipolaronlar O‘O‘ tamoyilida qaraymiz [23]. Tamoyilga ko‘ra LSCO kupratida mo‘tadil haroratlarda zaryad tashuvchisi polaron bo‘lib, yetarlicha past haroratlarda polaronlar juftlashib qo‘sh tugunli bipolaronlarni hosil qiladi hamda O‘O‘ holat qo‘sh tugunli bipolaronlardan iborat ideal Boze gaz Boze-Eynshteyn kondensatsiyasi (BEK) tufayli vujudga keladi. Shu sababdan, biz O‘O‘ T_c ni qo‘sh tugunli bipolaronlardan iborat ideal Boze gaz BEK harorati T_{BEK} ga teng deb qabul qilamiz.

2. Nazariy model. O‘ta o‘tkazuvchanlikning bipolaron modeliga ko‘ra, kupratlarning o‘ta o‘tkazuvchanlikning yuqori T_c i qo‘sh tugunli bipolaron gaz (suyuqlik) ning BEK sababli bo‘ladi [23]. Quyidagicha oddiy farazlarni qabul qilib olamiz: (i) qo‘sh tugunli