

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ СИЛЬВИНИТА С УГЛЕАММОНИЙНЫМИ СОЛЯМИ

**Соддиков Фатхиддин Бурхониidinovich**

*PhD Наманганский инженерно-строительный института  
Республика Узбекистан, г. Наманган  
E-mail: [soddikov@bk.ru](mailto:soddikov@bk.ru)*

**Бокижонова Махлиё Иззатиллаевна**

*магистр  
Наманганский инженерно-строительный института  
Республика Узбекистан, г. Наманган*

**Мамаджанов Зокиржон Нематжанович**

*доцент,  
Наманганский инженерно-строительный института  
Республика Узбекистан, г. Наманган*

**Мирзакулов Холтура Чориевич**

*профессор  
Ташкентского химико-технологического института  
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

## RESEARCH OF THE PROCESS OF CONVERSION OF SATURATED SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS FROM LOW-RATED SILVINITE WITH CARBOAMMONIUM SALTS

**Fatkhiddin Soddikov**

*PhD of Namangan Engineering Construction Institute,  
Republic of Uzbekistan, Namangan*

**Makhliyo Bokijonova**

*master of Namangan Engineering Construction Institute,  
Republic of Uzbekistan, Namangan*

**Zokirjon Mamadjanov**

*Associate professor of Namangan Engineering Construction Institute,  
Republic of Uzbekistan, Namangan*

**Kholtura Mirzakulov**

*Professor of Tashkent institute of chemical technology,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

### АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты исследований по одновременной аммонизации и карбонизации очищенных растворов, насыщенные хлоридом натрия, полученные из низкосортных сильвинитов месторождения Тюбегатан. Показано, что с увеличением соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  с 1:1,12:0,80 до 1:2,11:1,50 содержание продукта  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  снижается с 99,74% до 99,61%. Также повышаются степень конверсии с 71,19% до 81,76% и выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 67,71% до 76,55% соответственно.

При достижении продолжительности процесса 60 минут и больше степень конверсии и выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  практически не изменяется. Получены образцы бикарбоната натрия с промывкой насыщенным раствором бикарбоната натрия. Установлены оптимальные нормы технологического режима процесса кальцинации. Степень конверсии для очищенных растворов при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 1:1,47:1,05$  в зависимости от количества  $\text{KCl}$  в растворе через 60 минут 79,94% до 81,66%, также выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 75,84% до 76,36% достигает и полученный продукт содержит 99,60%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## ABSTRACT

The results of studies on the simultaneous ammonization and carbonization of purified solutions saturated with sodium chloride obtained from low-grade sylvinites of the Tyubegatan deposit are presented. It was shown that with an increase in the ratio  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  from 1:1.12:0.80 to 1:2.11:1.50, the content of the product  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  decreases from 99.74% to 99.61%. The degree of conversion also increases from 71.19% to 81.76% and the yield of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  from 67.71% to 76.55%, respectively.

Upon reaching the process duration of 60 minutes or more, the degree of conversion rate and the yield of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  practically do not change. Samples of sodium bicarbonate were obtained by washing with saturated sodium bicarbonate solution. The optimal norms of the technological regime of the calcination process have been established. The degree of conversion rate for purified solutions at the ratio  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 1:1.47:1.05$  depending on the amount of KCl in the solution after 60 minutes 79.94% to 81.66%, also the yield of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  from reaches 75.84% to 76.36% and the resulting product contains 99.60%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Ключевые слова:** низкосортный сильвинит, хлорид натрия, хлорид калия, насыщенный растворов, аммонизация, карбонизация, карбонат, бикарбонат натрия.

**Keywords:** low-grade sylvinite, sodium chloride, potassium chloride, saturated solutions, ammonization, carbonization, carbonate, sodium bicarbonate.

Кальцинированная сода является одним из самых крупнотоннажных продуктов химической промышленности в мире. Промышленные предприятия Узбекистана испытывают острый дефицит в этой продукции. В 2016 году выпущено 124,88 тыс. т кальцинированной соды. Концепцией развития химической промышленности Республики Узбекистан на 2017-2021 годы предусмотрено увеличения мощности УП «Кунградский садовый завод» до 200 тыс. т. в год. Для этого необходимо увеличить добычу и поставку на предприятие хлористого натрия [7, 11].

На ООО «Дехканабадский калийный комбинат» ежегодно скапливаются большие объемы низкосортных сильвинитовых руд и галитовых отходов, содержащие хлористого натрия. Поэтому исследования, направленные по вовлечению в производство кальцинированной соды низкосортных сильвинитовых руд и галитовых отходов калийного производства, очень актуальны [7, 11].

Проведенные исследования показали возможность получения насыщенных растворов хлорида натрия из низкосортных сильвинитовых руд и технического хлорида натрия, полученного из галитовых отходов, путем очистки их от кальция и магния с помощью известково-содового метода [6, 8-10].

Для исследования были использованы образцы низкосортного сильвинита, непригодного для получения хлорида калия флотационным методом. Образцы низкосортного сильвинита растворяли в воде в оптимальном соотношении Т:Ж и готовили насыщенные и очищенные растворы хлорида натрия. После фильтрации нерастворимого остатка химический состав раствора определяли [8-9]. Углеаммонийную соль использовали состава (масс. %):  $\text{CO}_2 - 46,95\%$ ;  $\text{N} - 21,00\%$  [11]. Дальнейшие исследования были направлены на получение бикарбоната натрия из очищенных растворов путем карбонизации углеаммонийными солями [8-10].

Процесс конверсии очищенных от ионов магния и кальция насыщенных растворов сильвинита углеаммонийными солями проводили на модельной, лабораторной установке, состоящей из термостата, стеклянного реактора, снабженного мешалкой. Процесс конверсии проводили при температуре  $25^\circ\text{C}$ , постоянном числе оборотов мешалки, в течении 60 минут. Соотношение хлорида натрия к аммиаку и диоксиду углерода варьировали от 1:1,12:0,80 до 1:2,11:1,50 [11].

Химический анализ сырья, промежуточных и конечных продуктов проводили по известным методикам [1-5].

Результаты влияния мольного соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  на степень конверсии и выход карбоната натрия приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы с повышением мольного отношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  с 1:1,12:0,8 до 1:2,11:1,50 степень конверсии хлорида натрия смесью карбоната и бикарбоната аммония для образца № 8 увеличивается с 68,20 до 76,60%. Степень конверсии 81,66% достигается при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  1:1,47:1,05.

Дальнейшее повышение мольного соотношения практически не влияет на степень конверсии.

Содержание карбоната натрия в твердой фазе составляет более 99,62% и с повышением мольного соотношения незначительно снижается.

Это объясняется повышением содержания хлоридов калия и натрия.

Так, если при соотношении 1:1,12:0,8 содержание хлорида калия в готовом продукте составляет 0,040%, то при соотношении 1:2,11:1,50 этот показатель составляет 0,063%. Аналогично показатели для хлорида натрия составляют 0,20 и 0,27%, соответственно.

Таблица 1.

Влияние мольного соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  на состав  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и степень конверсии из насыщенных растворов при температуре  $25^\circ\text{C}$

№	Соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$	Состав твердой фазы, масс., %.				Степень конверсии, %	Выход $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , %
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	KCl	NaCl	н.о.		
Образец №1							
1	1:1,12:0,80	99,74	0,012	0,22	0,033	71,19	67,711
2	1:1,26:0,90	99,67	0,014	0,28	0,038	76,83	72,430
3	1:1,41:1,00	99,64	0,018	0,30	0,041	79,46	74,985
4	1:1,47:1,05	99,64	0,021	0,30	0,042	79,94	75,840
5	1:1,55:1,10	99,63	0,021	0,30	0,042	80,04	76,029
6	1:2,11:1,50	99,63	0,021	0,31	0,042	80,04	76,053
Образец №2							
1	1:1,12:0,80	99,74	0,018	0,21	0,032	71,83	68,050
2	1:1,26:0,90	99,67	0,019	0,27	0,038	77,52	72,293
3	1:1,41:1,00	99,64	0,026	0,29	0,041	80,17	75,361
4	1:1,47:1,05	99,64	0,029	0,29	0,042	80,66	76,220
5	1:1,55:1,10	99,63	0,030	0,30	0,042	80,76	76,409
6	1:2,11:1,50	99,63	0,030	0,30	0,042	80,76	76,433
Образец №5							
1	1:1,12:0,80	99,73	0,030	0,21	0,031	72,33	68,166
2	1:1,26:0,90	99,66	0,033	0,27	0,037	78,06	72,917
3	1:1,41:1,00	99,63	0,045	0,28	0,040	80,73	75,489
4	1:1,47:1,05	99,62	0,050	0,29	0,042	81,22	76,350
5	1:1,55:1,10	99,62	0,050	0,29	0,042	81,32	76,540
6	1:2,11:1,50	99,62	0,051	0,29	0,042	81,32	76,564
Образец №8							
1	1:1,12:0,80	99,72	0,039	0,20	0,031	72,72	68,176
2	1:1,26:0,90	99,65	0,043	0,26	0,037	78,48	72,926
3	1:1,41:1,00	99,62	0,060	0,27	0,040	81,17	75,499
4	1:1,47:1,05	99,62	0,063	0,27	0,042	81,66	76,360
5	1:1,55:1,10	99,61	0,063	0,27	0,042	81,76	76,550
6	1:2,11:1,50	99,61	0,063	0,27	0,042	81,76	76,574

В таблицах 2 и 3 приведены химические составы твердых фаз, полученных при мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2$  1:1,47:1,05.

В таблице 2 приведен состав влажного, а в таблице 3 – высушенного осадка при температуре  $100-105^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Таблица 2.

Химический состав влажной твердой фазы, выделенной при мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 1:1,47:1,05$

№	Образец	Состав влажной твердой фазы, масс., %.						
		$\text{NaHCO}_3$	KCl	NaCl	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	$\text{NH}_3$	н.о.	$\text{H}_2\text{O}$
1	1	74,83	0,010	0,14	7,28	0,45	0,020	17,27
2	2	75,09	0,014	0,14	6,53	0,42	0,020	17,79
3	5	75,38	0,024	0,14	5,85	0,39	0,020	18,20
4	8	75,65	0,030	0,13	5,25	0,36	0,020	18,56

Таблица 3.

Химический состав высушенной твердой фазы, выделенной при мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2=1:1,47:1,05$

№	Образец	Состав твердой фазы, масс., %.				Степень конверсии, %.
		$\text{NaHCO}_3$	KCl	NaCl	н.о.	
1	1	99,77	0,013	0,191	0,027	79,94
2	2	99,78	0,019	0,186	0,027	80,66
3	5	99,76	0,032	0,180	0,026	81,22
4	8	99,76	0,040	0,171	0,026	81,66

Как видно из таблицы 3 полученный бикарбонат натрия имеет чистоту не менее 99,7% при степени конверсии 79,94-81,66%.

Исследования показали, что увеличение содержания хлорида калия в насыщенных очищенных растворах, полученных из образцов сильвинита, влияет на степень конверсии и увеличивает выход продукта.

Это состояние объясняется увеличением количества хлорида калия в растворе и увеличением количества соли в растворе и уменьшением количества воды.

Это связано с тем, что чем более насыщенный раствор по отношению к соли, тем выше осаждение продукта во время процесса превращения, т.е. чем меньше количество воды в растворе, тем ниже растворимость продукта. Влияние содержания хлорида калия в образцах сильвинита на степени конверсии и выход продукта показано на рисунке 1.

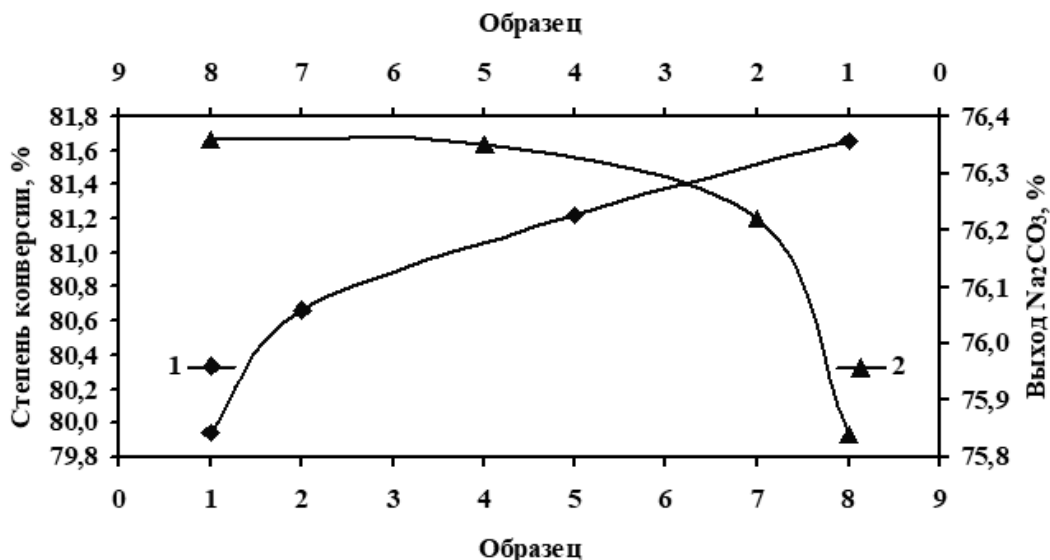


Рисунок 1. Влияние содержания хлорида калия в образцах сильвинита на конверсию и выход продукта. 1-степень конверсии, %; 2-выход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, %.

Составы маточных растворов после конверсии для образцов низкосортных сильвинитов, полученных при соотношении 1:1,47:1,05 приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Химический состав маточных растворов конверсии при соотношении Na<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1,47:1,05

№	Образец	Химический состав, масс., %.						
		KCl	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1	1	3,01	4,63	1,46	17,05	5,42	2,72	65,71
2	2	4,28	4,31	1,50	16,56	5,27	2,63	65,46
3	5	7,34	3,95	1,57	15,77	5,02	2,50	63,85
4	8	10,60	3,45	1,60	14,38	4,54	2,27	63,12

С уменьшением содержания хлорида калия в исходных сильвинитах и содержание хлорида калия в маточнике снижается, тогда как содержание хлорида натрия остается на одном уровне.

В растворе присутствуют гидрокарбонаты натрия и аммония, аммиак, гидроксид натрия.

Содержание хлорида аммония изменяется в пределах 17,05-14,38%.

В таблицах 5 и 6 приводятся результаты влияния продолжительности процесса на состав карбоната натрия и выход из неочищенных и очищенных насыщенных растворов сильвинита для образца № 8. Из таблиц видно, что степень конверсии 81,66% для очищенных и неочищенных растворов достигается через 60 минут. При этом выход карбоната натрия из растворов составляет 76,36% от общей массы и отличается по качеству.

Таблица 5.

**Влияние продолжительности процесса на состав и выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из неочищенного насыщенного раствора сильвинита при  $25^\circ\text{C}$  и мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2=1:1,47:1,05$  для образца № 8**

№	Время, мин	Состав твердой фазы, масс., %.				Выход $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , %.
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	KCl	NaCl	н.о.	
1	5	55,89	0,13	37,15	6,84	52,21
2	10	56,78	0,13	36,19	6,90	52,60
3	20	59,95	0,13	32,88	7,04	54,44
4	30	71,49	0,14	21,22	7,15	63,91
5	40	82,86	0,16	9,68	7,31	72,50
6	50	88,02	0,17	4,37	7,43	75,71
7	60	90,56	0,18	1,67	7,58	76,36
8	80	90,82	0,19	1,39	7,60	76,36
9	120	90,91	0,19	1,30	7,61	76,40
10	180	90,91	0,19	1,30	7,61	76,40

Из неочищенного раствора получается продукт с чистотой 90,56%, а из очищенного – 99,62%. Увеличение продолжительности процесса до 180 минут не приводит к существенным изменениям ни степени конверсии, ни выхода продукта, ни качества карбоната натрия.

Оптимальным мольным соотношением при конверсии насыщенного растворов сильвинита Тюбеганского месторождения углеаммонийными солями является соотношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2=1:1,47:1,05$  и продолжительность процесса 60 минут. При этом степень конверсии составляет 79,94-81,66%, а выход карбоната натрия 75,84-76,36%.

Таблица 6.

**Влияние продолжительности процесса на состав и выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из очищенного раствора сильвинита при  $25^\circ\text{C}$  и мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2=1:1,47:1,05$  для образца № 8**

№	Время, мин.	Состав твердой фазы, масс., %.				Выход $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , %.
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	KCl	NaCl	Н.о.	
1	5	61,00	0,032	38,936	0,032	52,21
2	10	62,00	0,033	37,935	0,032	52,60
3	20	65,50	0,036	34,432	0,032	54,44
4	30	78,00	0,041	21,926	0,033	63,91
5	40	90,40	0,050	9,515	0,035	72,50
6	50	97,13	0,060	2,540	0,038	75,71
7	60	99,62	0,063	0,271	0,042	76,36
8	80	99,62	0,063	0,271	0,042	76,36
9	120	99,70	0,064	0,193	0,042	76,42
10	180	99,70	0,064	0,193	0,042	76,42

Таким образом, проведенные исследования показывают о возможности конверсии насыщенных растворов сильвинитов, полученных из низкосортного сырья, углеаммонийными солями. Для этого лучше использовать очищенные растворы сильвинитов при мольном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2=1:(1,41-1,47):(1-1,05)$ , время конверсии не менее 60 минут.

При этом можно достичь степень конверсии не менее 79,94% и чистоту бикарбоната натрия не менее 99,6%. Однако было обнаружено, что количество хлорида калия в образцах сильвинита влияет на степень конверсии и выход продукта.

#### Список литературы:

1. Бурриель – Марти Ф., Рамирес – Муньос Х. Фотометрия пламени. М., «Мир», 1972, 520 с.
2. ГОСТ 5100-85. Сода кальцинированная техническая. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. - 27 с.
3. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли калия. - Минск: Издательство стандартов, 1995.- 44с.
4. ГОСТ 13685-84. Соль поваренная. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. -32 с. СТАНДАРТИНФОРМ, 2010.
5. ГОСТ 30181.6-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в солях аммония (в аммонийной форме формальдегидным методом). Минск: ИПК Издательство стандартов, 1996. - 8 с.

6. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д., Производства соды. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
7. Постановление президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017 — 2021 годы». Собрание законодательства Республики Узбекистан. – Ташкент, 2017 г. – № 35. – С. 921.
8. Соддилов Ф.Б., Усманов И.И., Набиев А.А., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Исследование процесса получения насыщенных растворов из низкосортных сильвинитов Тюбегатана. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2016. – № 3. – С. 67-73.
9. Соддилов Ф.Б., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов получения и очистки насыщенных растворов из сильвинитов Тюбегатанского месторождения. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2017. – № 2. – С. 16-20.
10. Соддилов Ф.Б., Зулярова Н.Ш., Мирзакулов Х.Ч. Исследования по получению рассолов для производства кальцинированной соды из галитовых отходов калийного производства. *Universum: // Технические науки: электрон научн. журн.* Соддилов Ф.Б. [и др.]. 2016 № 9 (30). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3641>.
11. Соддилов Ф.Б., Мавлянова М.Н., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса конверсии насыщенных растворов хлорида натрия углеаммонийными солями. *Universum: // Технические науки: электрон научн. журн.* Соддилов Ф.Б. [и др.]. 2018. № 7(52). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6130>