

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ВЫСШЕГО СОРТА ИЗ МИРАБИЛИТА ТУМРЮКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Усманов Илхам Икрамович

*ведущий научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистана, г. Ташкент
E-mail: ift2015@mail.ru*

Бобокулова Ойгул Соатовна

*старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистана, г. Ташкент
E-mail: bobokulova79@mail.ru*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*профессор Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистана, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

Талипова Хабиба Салимовна

*доцент Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистана, г. Ташкент
E-mail: bobokulova79@mail.ru*

RESEARCH OF THE PROCESS OF RECEPTION SULPHATE SODIUM HIGH GRADE FROM MIRABILITE OF THE TUMRYUK DEPOSIT

Ilkham Usmanov

*senior researcher of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent*

Oygul Bobokulova

*associate professor of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent*

Kholtura Mirzakulov

*professor of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent*

Habiba Talipova

*associate professor of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований получения сульфата натрия высшего сорта из мирабилита Тумрюкского месторождения.

Показано, что путем возврата маточного раствора со стадии фильтрации сульфата натрия на стадию растворения мирабилита соковыми парами и последующим введением гидроксида и карбоната натрия выход сульфата натрия высшего сорта достигает максимального значения с содержанием основного продукта не менее 99,4%.

С увеличением кратности использования маточного раствора содержание сульфата натрия снижается с 30,81% до 30,08%, содержание сульфата магния увеличивается с 0,68% до 1,33%, хлорида натрия с 0,31% до 0,73% и сульфата кальция с 0,08% до 0,11%.

Осаждение гидроксида магния и карбоната кальция протекает быстро и через 20-25 минут достигается степень осветления раствора 80-85 %.

Удаление 50% воды из очищенного раствора приводит к выделению в осадок 55% сульфата натрия и образованию пульпы с соотношением Т:Ж=1:3. При этом скорость фильтрации по пульпе превышает 2 кг/м²·с.

ABSTRACT

The presented results of studies on the production of higher grade sodium sulfate from mirabilite the Tumryuk deposit.

It is shown that by returning the mother liquor from the sodium sulphate filtration stage to the mirabilite dissolution stage with juice vapors and the subsequent introduction of sodium hydroxide and sodium carbonate, the yield of sodium sulphate of the highest grade reaches a maximum value with the main product content of at least 99,4%.

With an increase in the multiplicity of use of the mother liquor, the content of sodium sulfate decreases from 30,81% to 30,08%, the content of magnesium sulfate increases from 0,68% to 1,33%, sodium chloride from 0,31% to 0,73% and sulfate calcium from 0,08% to 0,11%.

The precipitation of magnesium hydroxide and calcium carbonate proceeds quickly and in 20-25 minutes a degree of clarification of the solution is reached 80-85%.

Removal of 50% water from the saturated solution results in precipitation of 55% sodium sulfate and the formation of a pulp with a ratio of T:L=1: 3. At the same time, the filtration rate for pulp exceeds 2 kg/m² s.

Ключевые слова: мирабилит, сульфат натрия, насыщенный раствор, очистка, гидроксид, карбонат натрия, выпарка, фильтрация, сушка.

Keywords: mirabilite, sodium sulfate, saturated solution, clearing, hydroxide, sodium carbonate, evaporate, filtration, calcination.

Сульфат натрия является ценным химическим сырьем, используемым в стекольной, целлюлозно-бумажной, химической, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности, а также для производства синтетических моющих средств.

Основное количество сульфата натрия получается из природного сырья - рассолов морского типа, солевых отложений, а также из побочных продуктов при производстве синтетических жирных кислот, волокон, хромсодержащих соединений [3].

Потребность Республики в качественном сульфате натрия превышает 100 тыс. тонн в год и из года в год увеличивается.

Узбекистан располагает большими сырьевыми ресурсами сульфата натрия, обнаруженными в солевых отложениях Приаралья: месторождения Аккалы, Кушканатау, Тумрюк в Республике Каракалпакстан, залежи глауберита в Ферганской впадине и межгорных котловинах Тянь-шаня. Тумрюкское месторождение мирабилита является одним из наиболее доступных сырьевых источников сульфата натрия, характеризующееся минимальным содержанием примесных солей галита, эпсомита и гипса [1].

Несмотря на большой спрос в сульфате натрия высшего сорта и наличие крупной сырьевой базы, продукт в республике производится в небольшом объеме. Это, в первую очередь, связано с отсутствием приемлемых технологий переработки природного мирабилита Тумрюкского месторождения на высококачественный сульфат натрия [1, 2, 4].

Из вышеизложенного вытекает, что разработка технологии получения сульфата натрия высшего сорта на основе местных сырьевых источников является весьма актуальной, осуществление которой решает проблему нехватки высококачественного сульфата натрия.

В настоящее время природный мирабилит Тумрюкского месторождения перерабатывается на сульфат натрия по двухстадийной схеме выпарки осветленного раствора [1, 5]. На первой стадии раствор упаривают до 50-60% концентрации сульфата натрия, отделяют его от маточного раствора и сушат.

На второй стадии маточный раствор после отделения сульфата натрия выпаривают до влажного состояния и сушат. В результате получают 39 - 64 % сульфата натрия высшего сорта с содержанием сульфата натрия не менее 99,4 % и 36 - 61 % 1 и 2 сорта с содержанием не более 98 % сульфата натрия.

С целью повышения качества и выхода сульфата натрия из мирабилита и интенсификации процессе упарки маточный раствор после первой стадии выпарки возвращали на стадию растворения мирабилита. Это способствовало и поддержанию температуры растворения 40-60 °С [6]. Однако, после 3-4 циклов растворения мирабилита и выпарки растворов сульфата натрия содержания примесей в маточнике значительно увеличиваются, загрязняя продукт - сульфат натрия.

Для исследований использовали насыщенный раствор сульфата натрия, полученный при растворении природного мирабилита Тумрюкского месторождения в воде в присутствии маточного раствора, возвращаемого со стадии отделения сульфата натрия. Раствор, подаваемый на выпарку, содержит (масс. %): Na₂SO₄ - 30,81%; MgSO₄ - 0,68; NaCl - 0,38; CaSO₄ - 0,08.

В таблице 1 приведены данные изменения состава раствора сульфата натрия, подаваемого на выпарку, в зависимости от количества рециркуляции. С увеличением кратности использования маточного раствора, после отделения сульфата натрия, содержание сульфата натрия снижается, незначительно (с 30,81 до 30,08%), но остальных компонентов повышается. Так, содержание сульфата магния увеличивается с исходного 0,68% до 1,33%, хлорида натрия с 0,31% до 0,73% и сульфата кальция с 0,08% до 0,11% после четырехкратного возврата маточного раствора на стадию растворения мирабилита. Поэтому, осветленные растворы сульфата натрия подвергали очистке от примесей кальция и магния путем осаждения их карбонатом и гидроксидом натрия. Гидроксид натрия вводили в количестве 100 % от стехиометрии на образование гидроксида магния, а карбонат натрия в количестве, обеспечивающем соотношение CaO : CO₂ = 1 : (0,90 - 1,05). Гидроксид и карбонат

натрия вводили последовательно в виде 20% растворов после четвертого цикла возврата маточного раствора со стадии выпарки на стадию растворения мирабилита. Насыщенный раствор сульфата натрия

после четвертого цикла содержит (масс. %): Na_2SO_4 – 30,08; MgCl_2 – 1,33; NaCl – 0,73; CaSO_4 – 0,11.

Таблица 1.

Изменения химического и солевого составов жидкой фазы в зависимости от кратности использования маточного раствора после выпарки

№	Кратность использования маточного раствора	Химический состав жидкой фазы, масс. %					Солевой состав жидкой фазы, масс. %			
		Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	MgCl_2	NaCl	CaSO_4
1	Исходный	10,10	0,14	0,023	0,19	20,89	30,81	0,68	0,31	0,08
2	Однократно	10,12	0,20	0,026	0,31	20,77	30,63	0,98	0,51	0,09
3	Двукратно	10,10	0,23	0,030	0,37	20,66	30,45	1,13	0,61	0,10
4	Трехкратно	10,08	0,25	0,030	0,41	20,54	30,27	1,24	0,68	0,10
5	Четырехкратно	10,02	0,27	0,036	0,44	20,42	30,08	1,33	0,73	0,11

Влияние соотношения $\text{CaO} : \text{CO}_2$ на состав жидкой фазы при норме гидроксида натрия 100%, после отделения осадков, приведено в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние мольного соотношения $\text{CaO}:\text{CO}_2$ на химический состав жидкой фазы при 100% норме гидроксида натрия

№	$\text{CaO}:\text{CO}_2$	Химический состав жидкой фазы, масс. %					Солевой состав жидкой фазы, масс. %			
		Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl	CaSO_4
Исходный		10,02	0,33	0,032	0,44	21,39	30,08	1,33	0,73	0,11
1	1:0,90	10,15	-	0,003	0,43	20,59	30,46	---	0,71	0,01
2	1:1,00	10,12	-	-	0,42	20,54	30,39	-	0,70	-
3	1:1,05	10,09	-	-	0,41	20,50	30,33	-	0,69	-

Как видно из таблицы, в результате осаждения гидроксида магния и сульфата кальция получаются растворы практически не содержащие солей кальция и магния. Если, при мольном соотношении $\text{CaO}:\text{CO}_2=1:0,90$ сохраняется незначительное количество растворенного сульфата кальция, то при 1:1 и 1:1,05 он отсутствует.

Осаждение карбоната кальция и гидроксида магния протекает быстро и через 20-25 минут достигается степень осветления раствора 80-85%. Скорость фильтрации сгущенного осадка на вакуумной установке при разрежении 400 мм рт. ст. не превышает 82 $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$. Поэтому разделение осадка целесообразно проводить центрифугированием.

Исследования по выпарке очищенных растворов сульфата натрия проводили при температуре 100°C, под вакуумом, при остаточном давлении 82,16 - 86,26

кПа. При этом удаление 35% воды из выпариваемого раствора происходит в течение 15 минут с образованием пульпы с соотношением Ж:Т=5:1.

Удаление 50% воды приводит к выделению в осадок 55% сульфата натрия и образованию пульпы с соотношением Ж:Т=3:1. Выпарку можно осуществлять до концентрации сульфата натрия в пульпе 60-65%. Однако при более высоких концентрациях пульпа плохо разделяется.

Результаты опытов по изучению фильтрации пульп, образующихся в процессах выпарки и охлаждении растворов сульфата натрия при остаточном давлении 84 кПа и площадью фильтра $63,59 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, представлены в таблице 3.

Согласно приведенным данным скорости фильтрации пульп, содержащих Na_2SO_4 , с повышением соотношения Ж:Т увеличиваются.

Таблица 3.

Влияние соотношения Т:Ж и высоты слоя осадка на скорости фильтрации пульп сульфата натрия

Соотношение Ж:Т	Толщина осадка (h), мм	Скорость фильтрации, $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$		
		по пульпе	По твердой фазе	по фильтрату
1:1	20,1	0,964	0,482	0,482
	13,5	1,048	0,524	0,524
	6,8	1,124	0,562	0,562
2:1	13,4	1,496	0,499	0,997
	9,0	1,685	0,562	1,123
	5,0	1,815	0,605	1,210

3:1	10,1	2,009	0,502	1,507
	6,8	2,359	0,590	1,769
	3,5	2,621	0,655	1,966
4:1	8,1	2,604	0,521	2,083
	5,5	3,145	0,629	2,516
	2,8	3,370	0,674	2,696
4,5:1	7,5	3,196	0,576	2,620
	5,1	3,932	0,709	3,223
	2,6	4,718	0,851	3,867

Скорость фильтрации по твердой и жидкой фазам сильно зависит от толщины слоя твердого остатка, сформированного на фильтрах. Чем меньше толщина твердого остатка на фильтре, тем больше производительность фильтрации по пульпе, твердой и жидкой фазам.

Характеристики пульпы с осадком Na_2SO_4 представлены в таблице 4. Из приведенных данных видно, что с увеличением соотношения Ж:Т плотности пульп увеличиваются.

Таблица 4.

Характеристика пульп с осадком Na_2SO_4

Соотношение Т:Ж	Содержание твердой фазы, %	Плотность, кг/м ³
1:0,6	61,25	2233,1
1:,1	50,00	1973,5
1:1,7	36,63	1768,2
1:2	33,33	1731,3
1:3	25,00	1610,2
1:4	20,00	1537,6
1:4,5	18,02	1514,0

После разделения пульпы с осадком сульфата натрия путем фильтрования и сушки при 200°C получен продукт с содержанием сульфата натрия не менее 99,4%.

Таким образом, приведенные исследования показали возможность получения сульфата натрия выс-

шего сорта из мирабилита Тумрюкского месторождения с высоким выходом товарного продукта. Для этого необходимо растворение мирабилита осуществлять соковыми парами в присутствии маточных растворов со стадии выпарки, а очистку растворов проводить гидроксидом и карбонатом натрия.

Список литературы:

1. Джураева Г.Х. Разработка технологии получения сульфата натрия на основе местных сырьевых ресурсов.// Дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент. - 2006. - 131 с.
2. Джураева Г.Х., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Переработка мирабилита Тумрюкского месторождения на сульфат натрия. // Ж. «Инновацион технологиялар». – Карши, 2015. - № 4. - С. 5-9.
3. Мирзакулов Х.Ч., Жураева Г.Х. Производство сульфата натрия. – Монография. – Ташкент: Изд. «Навруз», 2014. – 224 с.
4. Мирзакулов Х.Ч., Джураева Г.Х., Мурадова Н.У., Меликулова Г.Э., Усманов И.И., Абдуллаев У.К. Исследования процесса получения глауберовой соли из мирабилита Тумрюкского месторождения. «Инновацион технологиялар». Журн. – Карши, 2013. - № 2. С. 6-12.
5. Патент № IAP 04470 (UZ). МКИ C01D5/00. Способ получения сульфата натрия. / С.М. Туробжонов, Х.Ч. Мирзакулов, Д.Д. Асамов, С.В. Бардин, Г.Х. Джураева, Р.Р. Тожиев. Оpubл. 29.02.2012. Бюл. № 2.
6. Патент № IAP 04470 (UZ). МКИ C01D5/00. Способ получения сульфата натрия. / Х.Ч. Мирзакулов, И.И. Усманов, Г.Х. Джураева, О.С. Бобокулова. Оpubл. 29.02.2018. Бюл. № 2.