

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ
ПЕРЕРАБОТКОЙ ГЛАЗЕРИТА****Бобоев Аброржон Хотамович***ассистент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Мирзакулов Холтура Чориевич***профессор Ташкентского химико-технологического института
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru***Усманов Илхам Икромович***ст. науч. сотр. Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Каримов Отабек Хайдар угли***магистрант Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент***RESEARCH OF THE SULPHATE PRODUCTION PROCESS
POTASSIUM GLAZERITE PROCESSING****Abrorjon Boboev***assistant of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent***Kholtura Mirzakulov***professor of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent***Ilkham Usmanov***senior researcher of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent***Otabek Karimov***master of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Приведены результаты исследований по переработки глазерита, полученного взаимодействием флотационного хлористого калия с раствором сульфата натрия из природного мирабилита. Установлены оптимальные технологические параметры получения сульфата калия. Повышение мольного соотношения Na_2SO_4 : KCl в растворе глазерита приводит к некоторому увеличению K_2O , хлора и снижению сульфатов в составе твердой фазы. Однократная промывка твердой фазы холодной водой при Т:Ж = 1:1 приводит к снижению содержания Na_2O , хлора. Сульфат калия содержит (масс. %): K_2SO_4 - 98,44, Na_2SO_4 - 0,22, NaCl - 0,45, H_2O - 0,89. Степень конверсии при этом составляет 86,65 % в пересчете на калий. Пульпы сульфата калия обладают приемлемыми реологическими свойствами и вполне транспортабельны.

ABSTRACT

The results of research on the processing of glaserite obtained by the interaction of flotation potassium chloride with a solution of sodium sulfate from natural mirabilite are presented. The optimal technological parameters for the production of potassium sulfate are established. An increase in the molar ratio of Na_2SO_4 : KCl in the glaserite solution leads to a slight increase in K_2O , chlorine, and a decrease in sulfates in the composition of the solid phase. A single washing of the solid phase with cold water at S:L = 1:1 leads to a decrease in the content of Na_2O and chlorine. Potassium sulfate contains (wt. %): K_2SO_4 - 98.44, Na_2SO_4 - 0.22, NaCl - 0.45, H_2O - 0.89. The degree of conversion is 86.65% in terms of potassium.

Potassium sulfate pulps have acceptable rheological properties and are quite transportable.

Ключевые слова: хлористый натрий, сульфат натрия, глазерит, сульфат калия, химический состав, реологические свойства.

Keywords: sodium chloride, sodium sulfate, glaserite, potassium sulfate, chemical composition, rheological properties.

Введение. В последнее время с выращиванием овощей методом гидропоники и капельного орошения сильно возрос спрос на бесхлорные калийные удобрения, к которым относятся сульфат, нитрат, фосфат калия, калимагнезия, калийно-магниевый концентрат [7, 8, 16].

Одной из основных и наиболее эффективных форм бесхлорных калийных удобрений является сульфат калия, что определяется высоким содержанием полезного компонента в пересчете на K_2O (48-50%), а также наличием иона SO_4^{2-} , обеспечивающее питание растений серой [12].

Существуют многочисленные способы получения сульфата калия с использованием в качестве сырья природных калийных руд сульфатного типа, а также хлористого калия и различных сульфатсодержащих химических продуктов. Чаще всего сульфатные калийные удобрения получают из природного сырья – сульфатных калийных руд галургическим методом. Другой перспективный метод получения сульфата калия конверсионный – взаимодействием хлористого калия и сульфатсодержащего реагента [1-3, 6, 13].

Промышленное получение сульфата калия из природных сульфатных солей натрия освоено в Канаде. В США получают сульфат калия из глазерита и хлористого калия, добываемого из озера Серлз [12].

Узбекистан располагает большими природными запасами сырья для производства сульфата калия, в качестве которых можно использовать хлорид калия АО «Дехканабадский калийный завод», получаемого из сильвинита Тюбегатанского месторождения, мирабилит Тумрюкского месторождения, сульфаты натрия или аммония [4, 14, 15].

Однако до настоящего времени в Республике не разработаны приемлемые, непрерывные технологии и способы получения сульфата калия из приведенных местных сырьевых ресурсов.

В связи с выше изложенным, перед наукой и производителями республики стоит актуальная задача – разработка эффективной технологии получения сульфата калия на основе имеющихся сырьевых ресурсов Узбекистана, решение которой позволит обеспечить потребности внутреннего рынка в бесхлорных калийных удобрениях и увеличить экспортный потенциал республики.

Объекты и методы исследования. Наиболее приемлемым способом получения сульфата калия

для условий республики является конверсионный метод, так как в этом случае можно использовать хлорид калия Тюбегатанского месторождения, а в качестве сульфатной составляющей сульфаты натрия или аммония, которые производятся в промышленных масштабах или мирабилит Тумрюкского месторождения.

Для исследований использовали флотационный хлористый калий АО «Дехканабадский калийный завод» состава (масс. %): KCl - 95,3; $NaCl$ - 2,97; н.о. - 1,1; H_2O - 0,43 и раствор сульфат натрия, полученный из природного мирабилита Тумрюкского месторождения при температуре $50^\circ C$.

Технология получения сульфата калия состоит из двух стадий. На первой стадии проводили конверсию хлорида калия сульфатом натрия с получением глазерита и на второй стадии растворением глазерита в воде и введением хлористого калия.

Для получения глазерита использовали насыщенный, осветленный раствор сульфата натрия и кристаллический хлористый калий. По истечению заданного времени разделяли жидкую и твердую фазу путем фильтрования [9].

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [5, 10, 11].

Результаты исследований и их обсуждение.

Сульфат калия получали растворением полученного глазерита в воде с добавлением хлорида калия. Норму хлорида калия поддерживали исходя из мольного соотношения к сульфату натрия в глазерите. Т:Ж поддерживали 1:1 исходя из суммарной нормы глазерита и хлорида калия при температуре $30^\circ C$ и продолжительности процесса 40 мин. Поэтому в дальнейшем при получении сульфата калия исходили из мольного соотношения $Na_2SO_4:KCl$. В таблице 1 приведены данные по составу получаемого сульфата калия из глазерита и маточного раствора.

С повышением мольного соотношения $Na_2SO_4:KCl$ при получении сульфата калия от 1:0,8 до 1:2 при введении KCl в раствор глазерита содержание K_2O увеличивается в твердой фазе с 45,43% до 47,10%, тогда как содержание сульфат ионов снижается с 51,3% до 48,1%, а Na_2O с 4,13 до 2,01%. С повышением исходного мольного соотношения содержание ионов хлора повышается с 1,10 до 2,30%, как и содержание влаги с 6,84% до 9,00%. Состав жидкой фазы обогащается K_2O , Na_2O , хлор-ионами и обедняется сульфат- ионами.

Таблица 1.

Влияние исходного соотношения хлорида калия и сульфата натрия, при получении глазерита, на химический состав сульфата калия и жидкой фазы

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{KCl}$	Химический состав твердой фазы до промывки, масс. %					Химический состав жидкой фазы, масс. %			
	K_2O	Na_2O	SO_4	Cl	H_2O	K_2O	Na_2O	SO_4	Cl
1:0,8	45,43	4,13	51,31	1,10	6,84	3,19	7,80	7,61	5,72
1:1,0	46,05	3,22	50,94	1,27	7,73	3,33	8,91	7,18	7,42
1:1,5	47,00	2,06	48,92	1,70	8,87	3,70	10,24	5,90	10,13
1:2,0	47,10	2,01	48,14	2,30	9,00	4,09	10,31	4,35	11,70

Промывку сульфата калия осуществляли на фильтре холодной водой при Т:Ж=1:1. Химический

состав сульфата калия после промывки и состав промывных вод приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние исходного соотношения $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{KCl}$ и однократной промывки водой на химический состав сульфата калия и промывного раствора

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{KCl}$	Химический состав твердой фазы после промывки, масс. %					Химический состав промывного раствора, масс. %			
	K_2O	Na_2O	SO_4	Cl	H_2O	K_2O	Na_2O	SO_4	Cl
1:0,8	53,05	0,46	54,62	0,20	0,82	3,72	3,71	8,46	0,80
1:1,0	53,18	0,33	54,46	0,27	0,89	4,67	2,89	8,03	0,90
1:1,5	53,35	0,24	54,30	0,41	0,84	6,24	1,82	7,46	1,29
1:2,0	53,47	0,15	54,24	0,50	0,78	6,63	1,85	7,21	1,80

Содержание K_2O сохраняется на уровне 53,05-53,47%, сульфат ионов - 54,62-54,24%, содержание Na_2O снижается с 0,46% при соотношении 1:0,8 до 0,15% при 1:2, тогда как содержание ионов хлора увеличивается с 0,20% до 0,50%, а содержание влаги колеблется в интервале 0,78-0,89%. Все это указывает на то, что с увеличением исходного мольного соотношения $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{KCl}$ увеличивается чистота сульфата калия. Наилучшие результаты получены при

мольном соотношении $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{KCl}=1:1$. При этом полученный продукт содержит (масс. %): K_2SO_4 - 98,44, Na_2SO_4 - 0,22, NaCl - 0,45, H_2O - 0,89. Степень конверсии при этом составляет 86,65 % в пересчете на калий.

В таблице 3 приведены реологические свойства растворов при получении сульфата калия в зависимости от Т:Ж и температуры.

Таблица 3.

Реологические свойства пульпы при получении сульфата калия

Т:Ж	Плотность, г/см ³				Вязкость, мПа·с			
	20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
1:0,8	1.534	1.502	1.475	1.439	6.090	4.981	3.993	3.030
1:1,0	1.500	1.470	1.441	1.408	5.987	4.869	3.882	2.912
1:1,2	1.482	1.454	1.427	1.392	5.933	4.815	3.816	2.836
1:1,4	1.466	1.437	1.411	1.377	5.884	4.762	3.767	2.793

Изменения плотности и вязкости пульпы сульфата калия от Т:Ж и температуры носят аналогичный характер как и в случае пульпы при конверсии хлорида калия сульфатом натрия. С увеличением доли жидкой фазы плотность снижается с 1,570 г/см³ до 1,399 г/см³ при 20°C и изменении Т:Ж от 0,6:1 до 2:1

Вязкость при этих параметрах снижается с 6,205 мПа·с до 5,691 мПа·с. С повышением температуры с 20 до 80°C плотность при Т:Ж= 1:1 изменяется с 1,500 г/см³ до 1,408 г/см³, а вязкость с 5,987 до 2,912 мПа·с. Пульпы сульфата калия обладают приемлемыми реологическими свойствами и вполне транспортабельны.

Таким образом проведенные исследования показали принципиальную возможность получения сульфата калия из промышленного флотационного черта калия Тюбегатанского месторождения и сульфата натрия из мирабилита Тумрюкского месторождения. Для этого необходимо конверсию хлорида калия проводить при мольном соотношении $\text{KCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4=1:1$ при температуре 50°C и продолжительности 60 мин, полученный глазерит распульповывать в воде при Т:Ж=1:1, температуре 25-30°C и продолжительности процесса 40 мин. При этом получается сульфат калия состава (масс. %): K_2O - 46,05; SO_4 - 50,94; Na_2O - 3,22; Cl - 1,27, а после однократной промывки получается сульфат калия состава (масс. %): K_2O - 53,18;

SO₄ – 54,46; Na₂O – 0,33; Cl – 0,27; H₂O – 0,89. Перекристаллизация сульфата калия позволяет снизить содержание хлора до концентрации менее 0,02%.

Список литературы

1. Cui Yishun. Wujijian gangue. Исследование приготовления сульфата калия двухстадийным методом. // Inorg. Chem. 2006. 38 № 3, С. 13-15. Библ 3. Кит.; рез. Англ.
2. Patent USA, № 6143271, С 01D 5/00. Process for producing potassium sulfate from potash and sodium sulfate: // Holdengraber Curt. № 09/152103 // Application 14.09.1998; Pub. 07.11.2000.
3. Бобоев А.Х., Самадий М.А., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса переработки глазерита на сульфат калия. //Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. № 1 (58). URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6834>.
4. Бобокулова. О.С. Разработка технологии переработки сырьевых ресурсов озер Караумбет и Барсакельмес на гидроксид, оксид магния и сульфат натрия. Дисс. ... канд. техн. наук, Ташкент, 2018. 113 с.
5. Бурриель – Марти Ф., Рамирес–Муньос Х. Фотометрия пламени. М., «Мир», 1972. 520 с.
6. Гончарик И.И., Шевчук В.В., Кудина О.А., Можейко Ф.Ф. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series, 2017, no. 3, pp. 98-103.
7. Дормешкин О.Б., Воробьев Н.И. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений. Минск, БГТУ, 2006. 248 с.
8. Дормешкин О.Б., Новик Д.М., Шатило В.И. Универсальная технология получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений из основе технических продуктов. Минск, Вестник ПНИПУ, 2018, № 4. - С. 163-172.
9. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. - М.: Химия, 1971. - 440 с.
10. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3-х т. Т. 2. Количественный анализ. - М.: Химия, 1965. - 376 с.
11. Методы анализа комплексных удобрений. // Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др. – М.: Химия. 1975. – 218 с.
12. Обзор рынка сульфата калия в России и мире. Москва, 2016, 117 с. [www/infomine.ru](http://www.infomine.ru).
13. Патент № 2167815, РФ, Способ получения сульфата калия. МПК⁷ С 01 В 5/08. ОАО «Уралкалий». Сафрыгин Ю.С., Осипов Г.В., Букша Ю.В., Тимофеев В.И., Черепанова Т.И., Поликша А.М., Гнип В.А., Альжев И.А., Заявл. 17.03.2000; Оpubл. 27.05.2001. Рус.
14. Патент РУз № IAP 04526. Способ переработки природных рассолов, содержащих хлориды и сульфаты натрия и магния / Туробжонов С.М., Мирзакулов Х.Ч., Асамов Д.Д., Халмуминов С.А., Кузнецова Ж.Н., Бардин С.В., Тоджиев Р.Р., Бобокулова О.С., Джураева Г.Х. Оpubл. 2012. Бюл. №7.
15. Патент РУз № IAP 05794. Способ получения сульфата натрия. Х.Ч. Мирзакулов, И.И. Усманов, О.С. Бобокулова, Г.Э. Меликулова, И.Т. Шамшидинов. Оpubл. 2019. Бюл. № 4.
16. Печковский В.В., Пинаев Г.Ф., Дзюба Е.Д. и др. Под общ. Ред. Печковского В.В. - 2-е изд. перераб. - Мн.: Выс. школа, 1978. - 304 с.