

УДК 661.833.532

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ
КОНВЕРСИЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ****Джураева Гулнора Хуррамовна** - кандидат технических наук, доцент,E-mail: gulnora_djurayeva60@mail.ru**Камолов Бури Сирожович** - ассистент, E-mail: kamolov.b.s@mail.ru

Каршинский инженерно-экономический институт. г. Карши, Узбекистан

***Аннотация.** Для обоснования процесса конверсии хлорида натрия сульфатом аммония при повышенных температурах изотермическим методом были изучены при 100⁰С тройная система (NH₄)₂SO₄- NH₄Cl – H₂O и четверная система 2Na⁺, 2NH₄⁺//2Cl⁻, SO₄²⁻ – H₂O. Изучен процесс фильтрации пульпы, образующейся в процессах [1] получения сульфата натрия и хлорида аммония конверсией хлорида натрия сульфатом аммония. Разработана технологическая схема получения сульфата натрия и хлорида аммония конверсией хлорида натрия сульфатом аммония.*

***Ключевые слова:** изотермическая диаграмма, ветвь кристаллизации, высаливающее действие, эвтонические растворы, насыщенный раствор.*

UO‘K 661.833.532

**AMMONIY SULFATNI NATRIY XLORID BILAN SUVLI MUHITDA KONVERSIYALAB
NATRIY SULFAT OLIHNING TEXNOLOGIK ASOSLARI****Djurayeva Gulnora Xurramovna** - texnika fanlari nomzodi, dotsent,E-mail: gulnora_djurayeva60@mail.ru**Kamolov Bo‘ri Sirojovich** – assistant, E-mail: kamolov.b.s@mail.ru

Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti, Qarshi sh., O‘zbekiston

***Annotatsiya.** Natriy xloridning ammoniy sulfat bilan yuqori haroratlarda o‘zgarishi jarayonini asoslash uchun 100⁰С da izotermik usulda uchlik va to‘rtlik tizimlar o‘rganildi. Natriy sulfat va ammoniy xlorid olish jarayonlarida hosil bo‘lgan pulpani natriy xloridi va ammoniy sulfati konversiyasi orqali filtrlash jarayoni o‘rganildi. Natriy sulfat va ammoniy xloridni natriy xloridi va ammoniy sulfatini konversiyalash yo‘li bilan olishning texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.*

***Tayanch so‘zlar:** izotermik diagramma, kristallanish shoxchasi, tuzlanish ta’siri, evtonik eritmalar, to‘yingan eritma.*

UDC 661.833.532

**TECHNOLOGICAL BASICS OF PRODUCING SODIUM SULPHATE BY
CONVERSING SODIUM CHLORIDE IN THE AQUEOUS WITH AMMONIUM
SULPHATE****Djuraeva Gulnora Khurramovna** - Candidate of Technical Sciences, docent,E-mail: gulnora_djurayeva60@mail.ru**Kamalov Buri Sirojovich** – assistant, E-mail: kamolov.b.s@mail.ru

Karshi engineering-economics institute, Karshi city, Uzbekistan

Abstract. *The ternary system and the quaternary system were studied by the isothermal method at 100° C in order to substantiate the process of conversion of sodium chloride with ammonium sulfate at elevated temperatures. The process of filtering the pulp which was formed in the processes of obtaining sodium sulfate and ammonium chloride by converting sodium chloride with ammonium sulfate has been studied. A technological scheme for the production of sodium sulfate and ammonium chloride by the conversion of sodium chloride with ammonium sulfate has been developed.*

Keywords: *isothermal diagram, crystallization branch, salting out effect, eutonic solutions, saturated solution.*

Введение

Современные технологии химической индустрии предоставляют другим сферам народного хозяйства искусственные алмазы, синтетические каучуки, химические и искусственные волокна и много других материалов и ресурсов. Такая продукция существенно влияет на дальнейшее продвижение других областей народного хозяйства благодаря введению в эксплуатацию инновационных технологий.

Специфические особенности минералогического и химического составов сырья, при наличии крупных единичных производств в различных странах, определяют известную уникальность организации каждого из них. Кроме того, в большинстве случаев природное сырье перерабатывают комплексно с получением нескольких равнозначных продуктов, что также отражается на общем характере технологии производства

Особенности получения попутного или побочного сульфата натрия определяются производством основного продукта и полностью ему подчинены. Дополнительные стадии вводят только с целью повышения качества сульфата, так как в настоящее время оно приобрело особое значение во всем мире [1].

Основными производителями, использующими природное сырье, являются Россия, США, Канада, Китай, Франция, Испания, Мексика, Аргентина, Турция, Иран, Индия и др.

Методы и материалы

На территории стран СНГ разрабатывается, в основном, два крупных месторождения природного сульфата натрия и выпускают его два завода – ОАО «Кучуксульфат» (Благовещенск, Алтайский край, РФ) и ПО «Карабогазсульфат» (п. Бекташ, Балканский вилоят, Туркменистан). Оба предприятия производят сульфат натрия из природного минерального мирабилита [2].

В Республике Узбекистан 2014 году освоено производство сульфата натрия на предприятии ООО «Устюрт сульфат натрий» и ДП «Кунград натрий сульфат» из мирабилита Тумрюкского месторождения Устюртского пласта [1].

Научно-техническая революция в отраслях промышленности, использующих сульфат натрия, а также развитие новых отраслей повысили требования к качеству сульфата натрия. Лучшие сорта технического продукта мало отличаются от реактивных марок.

Наиболее высокие требования к качеству сульфата натрия предъявляют отрасли, производящие СМС. Обусловлено это тем, что вводимые в них микрокомпоненты, резко улучшающие качество СМС, очень чувствительны к примесям некоторых двухвалентных металлов, в частности, кальция, цинка, железа.

Производство специальных видов бумаги для электротехнической промышленности предъявляет жесткие требования по содержанию хлоридов в сульфате натрия. Существующие современные автоматизированные линии производства ставят в качестве основного условия высокую сыпучесть и равномерность гранулометрического состава; этим обусловлены особые требования к остаточному содержанию влаги в сульфате натрия [2].

Основное количество сульфата натрия получают из природного сырья – природных рассолов морского типа, солевых отложений, содержащих мирабилит, астраханит, тенардит, а

также в качестве побочного продукта при производстве синтетических жирных кислот, синтетических волокон, хромсодержащих соединений [3].

Тумрюкское месторождение мирабилита является одним из основных сырьевых источников сульфата натрия, характеризующимся минимальным содержанием примесных солей галита, эпсомита и гипса. Каждое месторождение сырьевых материалов является по своему уникальным и требует отдельных исследований для получения продукта.

Кроме того, перспективным является получение сульфата натрия конверсией в водной среде хлорида натрия сульфатом аммония.

Технологическая основа получения сульфата натрия конверсией хлорида натрия сульфатом аммония базируется на физико-химических свойствах четверной взаимной водной системы из хлоридов и сульфатов натрия и аммония и ее составляющих тройных систем [3].

Исследуемая четверная система $2\text{Na}^+, 2\text{NH}_4^+ // 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех тройных водных систем. Тройные системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ достаточно хорошо исследованы в температурном интервале 0-100 °С [2]. Система $2\text{Na}^+, 2\text{NH}_4^+ // 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ и ее составляющая тройная система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ изучена лишь для температур 0, 25, 40, 60 и 80 °С [3].

Результаты

Из результатов исследования этих систем вытекает целесообразность проведения конверсии хлорида натрия сульфатом аммония при повышенных температурах, при которых выход сульфата натрия увеличивается [4]. В связи с этим для обоснования процесса конверсии хлорида натрия сульфатом аммония при повышенных температурах были изучены изотермическим методом при 100 °С тройная система $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и четверная система $2\text{Na}^+, 2\text{NH}_4^+ // 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ [1].

Равновесие фаз в системе сульфат аммония – хлорид аммония – вода устанавливалось при постоянном перемешивании и термостатировании в течение 3 суток. При количественном химическом анализе жидких и твердых фаз использовали общеизвестные методы аналитической химии [3].

Полученные данные использовали для определения составов твердых фаз по Шрейнемакерсу и построения изотермической диаграммы растворимости тройной системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100 °С [5].

Диаграмма растворимости тройной системы сульфат аммония – хлорид аммония – вода при 100 °С состоит из двух ветвей кристаллизации твердых фаз – сульфата и хлорида аммония. Ветвь кристаллизации сульфата аммония больше, чем хлорида аммония. В изученной системе не происходит образования ни твердых растворов, ни новых химических соединений на основе исходных компонентов. Особенность изотермы растворимости состоит в том, что компоненты системы оказывает взаимное высаливающее действие друг на друга. Благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорид аммония оказывает большее высаливающее действие на сульфат аммония, чем сульфат аммония на хлорид аммония [1].

Обсуждение

Сравнение изотермы растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 100 °С с изотермами при 0, 25, 40, 60 и 80 °С показывает, что с повышением температуры расширяется ветвь кристаллизации сульфата аммония, а хлорида аммония, наоборот, уменьшается. Следовательно, с повышением температуры эвтонические растворы тройной системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ обогащаются хлоридом аммония при одновременном снижении содержания сульфата аммония [6].

Анализ диаграммы растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С состоит из полей кристаллизации хлоридов натрия и аммония, тенардита (Na_2SO_4), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), сульфата аммония и соединения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис 1.).

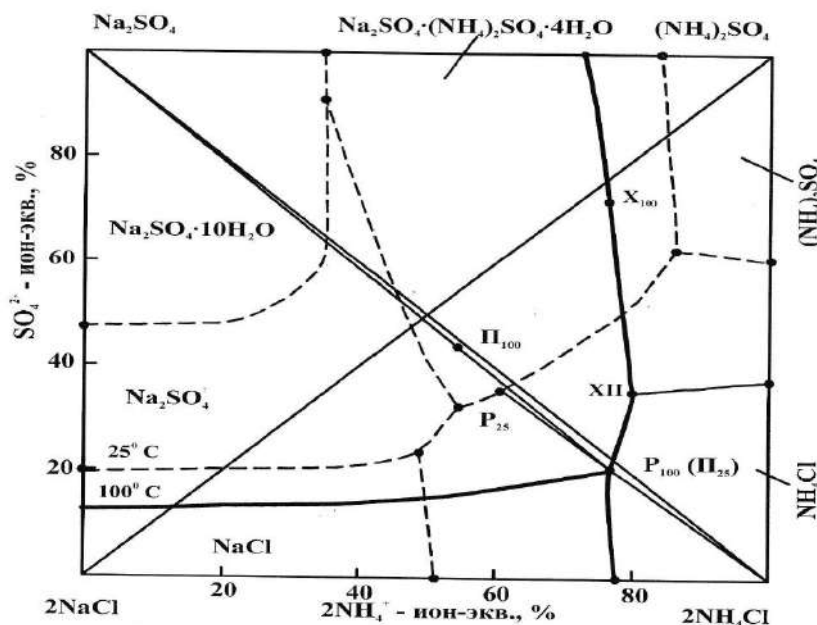


Рис.1. Диаграмма для обоснования процесса конверсии хлорида натрия сульфатом аммония на основе изотермы системы $2\text{Na}^+, 2\text{NH}_4^+//2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 100°C [3].

С повышением температуры происходит качественное изменение в составе кристаллизующихся твердых фаз системы. При 100 °C мирабилит и двойная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не существуют в системе в качестве самостоятельной равновесной твердой фазы. В результате чего расширяется поле кристаллизации тенардита и уменьшается область существования хлорида аммония. Изотермическая диаграмма растворимости приобретает более простой вид и состоит из полей кристаллизации хлоридов и сульфатов натрия и аммония.

Диаграмма растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 25 °C и 100 °C показывает, что диагональ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 2\text{NH}_4\text{Cl}$ для температур 25-100 °C всегда пересекает линии совместного насыщения и полей кристаллизации сульфата натрия и хлорида аммония, являющихся продуктами обменного разложения хлорида натрия и сульфата аммония в водной среде. Это указывает на более полное протекание конверсии хлорида натрия сульфатом аммония и возможности получения сульфата натрия и хлорида аммония при определенных технологических условиях [6]. С другой стороны, поле кристаллизации тенардита с ростом температуры расширяется, а хлорида аммония, наоборот, уменьшается. Из этого следует, что для получения сульфата натрия конверсию хлорида натрия целесообразно проводить по возможности при более высокой температуре. Хлорид аммония получают охлаждением маточного щелока после выделения сульфата натрия. При этом, чем ниже температура охлаждения, тем больше выход хлорида аммония и производительность технологического процесса. Другой вариант технологического процесса заключается в проведении конверсии при низкой температуре, например 25 °C с получением хлорида аммония. Сульфат натрия выделяется из обогащенного сульфат-ионом щелока при температуре 100 °C.

Насыщенный раствор системы сильно обогащен сульфат-ионом в области совместной кристаллизации тенардита с сульфатом аммония или двойной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с сульфатом аммония. Это указывает на нецелесообразность проведения конверсии на этих участках с целью получения сульфата натрия из-за того, что сульфат-ион накапливается в жидкой фазе и выход целевого продукта будет невысоким.

Наибольшего выхода сульфата натрия можно ожидать в случае, когда конечный состав жидкой фазы находится в тройной точке, отвечающей кристаллизации сульфата натрия, хлоридов натрия и аммония [3].

Изучен процесс фильтрации пульпы, образующейся в процессах получения сульфата натрия и хлорида аммония конверсией хлорида натрия сульфатом аммония [7]. Полученные результаты по фильтруемости пульпы с осадком сульфата натрия и хлорида аммония при 100 и 25 °С представлены в табл. 1. Согласно приведенным данным, фильтруемость пульпы с осадком хлорида аммония несколько выше, чем пульпы с осадком сульфата натрия.

Скорость фильтрации изучаемых пульп по твердой и жидкой фазам главным образом зависит от толщины твердого остатка, образуемого на фильтре. Чем меньше толщина твердого остатка, тем больше скорость фильтрации [3, 8].

Таблица 1

Фильтруемость пульпы с осадком сульфата натрия и хлорида аммония

Количество пульпы, г	Время (τ), сек	Толщина твердого остатка (h), мм	Фильтруемость (Ф·10 ⁻⁵), м ⁴ /Н·ч	Скорость фильтрации, кг/м ² ·с		
				По пульпе	По твердой фазе	По фильтрату
Пульпа с осадком сульфата натрия						
400	28	6,6	0,204	2,247	0,456	1,791
300	18	4,9	0,176	2,621	0,531	2,090
200	11	3,3	0,129	2,860	0,580	2,280
100	5	1,7	0,074	3,145	0,638	2,507
Пульпа с осадком хлорида аммония						
400	26	9,8	0,332	2,420	0,469	1,951
300	16	7,4	0,305	2,949	0,572	2,377
0	9	4,9	0,240	3,495	0,678	2,817
100	4	2,5	0,138	3,932	0,762	3,170

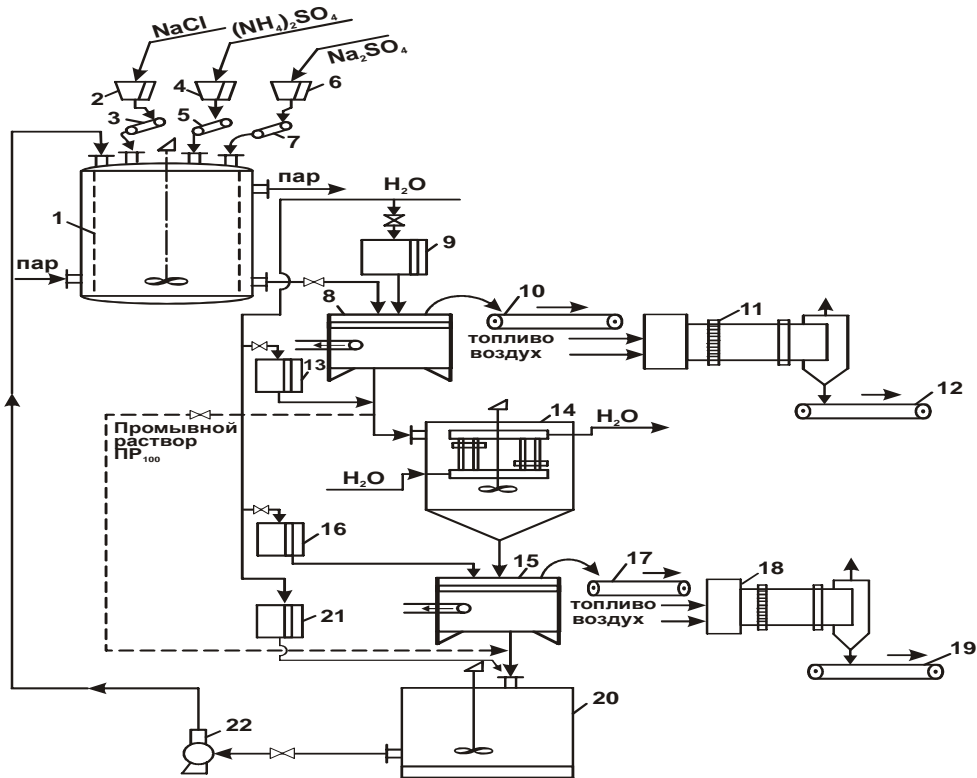


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения сульфата натрия и хлорида аммония: 1– реактор; 2, 4, 6 – бункеры; 3, 5, 7 – ленточные весовые дозаторы; 8, 15 – нутч-фильтры; 9, 13, 16, 21 – расходомеры; 10, 12, 17, 19 – транспортеры; 11, 12 – сушильный барабан; 14 – кристаллизатор; 20 – промежуточная емкость; 22 – центробежный насос [3].

Заключение

Результаты опытов показали возможность получения сульфата натрия и хлорида аммония с содержанием основного вещества не ниже 98% [9]. Выход основных продуктов и степень конверсии хлорида натрия сульфатом аммония практически соответствует применению чистых реактивных хлорида натрия и сульфата аммония.

Результаты исследований позволили разработать технологическую схему получения сульфата натрия и хлорида аммония конверсией хлорида натрия сульфатом аммония (рис. 2).

Технологический процесс состоит из следующих стадий [11]:

- загрузка сульфата аммония, хлорида и сульфата натрия с оборотным раствором;
- конверсия, охлаждение, фильтрация с получением сульфата натрия и хлорида аммония;
- сушка и расфасовка продукта.

Результаты опытов подтвердили возможность получения сульфата натрия и хлорида аммония с содержанием основного вещества не менее 98 %. Нароботаны опытные партии сульфата натрия и хлорида аммония [10].

По данным химического анализа полученный сульфат натрия и хлорид аммония имели следующий состав, масс %: Na_2SO_4 – 98,74; NH_4Cl – 0,94; NaCl – 0,03; влага – 0,29 и NH_4Cl – 98,43; Na_2SO_4 – 0,98; NaCl – 0,09; влага – 0,50.

Литература

- [1] Джураева Г.Х., Абдирахимов И.Э. (2022). Особенности растворимость в системе хлорида натрия сульфатом аммония. // Ж. “Экономика и социум”, 12(103), 1364-1370.
- [2] Мирзакулов, Х. Ч., & Джураева, Г. Х. (2014). Производство сульфата натрия. Монография.–Ташкент: Изд.«Навруз». 224 с.
- [3] Джураева, Г. Х. (2006). Разработка технологии получения сульфата натрия на основе местных сырьевых ресурсов. Дисс.... канд. техн. наук. Ташкент. 2006. 131 с.
- [4] Джураева Г.Х., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Переработка мирабилита Тумрюкского месторождения на сульфат натрия. // Ж. «Иновацион технологиялар». – Карши, 2015. - № 4. - С. 5-9.
- [5] Djuraeva, G., & Kamolov, B. (2023, June). Technology for obtaining Glauber’s salt and sodium sulfate on the basis of mirabilite. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2789, No. 1). AIP Publishing.
- [6] Жураева Г.Х., Мирзакулов Х.Ч., Эркаев А.У., Якубов Р.Я., Талибжанов Х. Растворимость в системе сульфат аммония – хлорид аммония – вода при 100 °С. // Доклады АН РУз. 2005. № 1. С. 46-49.
- [7] Справочник по растворимости солевых систем. В 2-х кн. /Под. ред. Здановского А.Б. Т. 1. – Л.: Химия. 1973. – 1070 с./
- [8] Жужиков В.А. Теория и практика разделения суспензий. – М.: Химия, 1980.- 400 с.
- [9] Сульфат натрий кристаллизованный. ГОСТ 21458-75. – М.: Изд-во стандартов. 1975. – 18 с.
- [10] Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И., Джураева Г.Х., Бобокулова О.С., Меликулова Г.Э., Шамшиддинов И.Т. Способ получения сульфата натрия. Патент Uz IAP 2016 0136. 20.03.2019. Интеллектуал мулк агентлиги. Тошкент.
- [11] Джураева, Г. Х., & Давлатов, Ф. Ф. (2017). Получение сульфата натрия конверсией хлорида натрия сульфатом аммония. Молодой ученый, (29), 11-13.