

ПЕРЕРАБОТКА МИРАБИЛИТА ТУМРЮКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СУЛЬФАТ НАТРИЯ

¹К. т. н., Джурсаева Г. Х.,

²д. т. н., Мирзакулов Х. Ч.,

³Давлатов Ф. Ф.,

⁴Ахмедов А. С.

¹Узбекистан, г.Карши, доцент

«Каршинский инженерно-экономический институт»;

²Узбекистан, г.Ташкент, профессор

«Ташкентский химико – технологический институт»;

³Узбекистан, г.Карши, ассистент,

«Каршинский инженерно-экономический институт»;

⁴Узбекистан, г.Карши, студент

«Каршинский инженерно-экономический институт»

Abstract. *The similarity of natural sodium sulphate-containing raw materials of various fields of the Earth leads to community of technology for production of sodium sulfate. However, the specific features of producing, mineralogical and chemical composition of raw materials in different countries define a certain uniqueness of the organization of production in each of them.*

A specific feature of the chemical composition of natural mirabilite Tumryuksk field that it means the content of impurity salt halite, gypsum and epsomite not very high. This allows to obtain therefrom anhydrous sodium sulfate mirabilite without intermediate isolation. With good qualitative and quantitative characteristics of natural mirabilite obtain commercial sodium sulfate deposits of mirabilite Tumryuksk advisable to carry out the scheme provides for the dissolution of salts, separating the insoluble residue, the resulting solution and cleaning residue.

In connection with this process is studied residue purified sodium sulphate solution obtained by leaching of natural raw water at 50 °C. The dependence of the change in composition of the liquid phase and the amount of released sodium sulfate in the solid phase from the degree of removal of water from the solution. It is found that with increasing the amount of water removing the impurity salts sodium chloride, magnesium sulfate and calcium in solution increases and the content of sodium sulfate is reduced slightly.

Based on studies developed technological scheme of mirabilite Tumryuksk field on sodium sulfate. Held in terms of pilot testing technology of processing deposits of salts Tumryuksk the possibility of obtaining sodium sulphate by dissolution of salts in water with simultaneous cleaning solutions from insoluble residues and impurities, followed by evaporation and obtain a higher grade of sodium sulphate.

Keywords: *mirabilite (the salts), dehydration, sludge, thenardite, Glauber's salt, incongruent melting.*

Одним из главных направлений экономического развития Республики Узбекистан является освоение природных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных импортозамещающих продуктов на базе местных сырьевых ресурсов [1].

Сульфат натрия относится к химическим продуктам, потребность в котором неуклонно растет. Основные потребители сульфата натрия – химическая, текстильная, кожевенная, целлюлозно-бумажная и стекольная промышленности. Широко применяется он также при производстве сульфида натрия, силиката натрия, синтетических моющих средств, в цветной и черной металлургии.

Узбекистан располагает большими запасами сульфата натрия (мирабилита, тенардита, астраханита), обнаруженными в соляных отложениях Приаралья: месторождения Аккалы, Кушканатау, Тумрюк в Республике Каракалпакстан. Тумрюкское месторождение мирабилита является одним из основных сырьевых источников сульфата натрия, характеризующееся минимальным содержанием примесных солей [2].

Однако производство сульфата натрия из указанных сырьевых источников в промышленном масштабе еще не освоено.

Основную массу выпускаемого в мире сульфата натрия получают по двухступенчатой технологической схеме с выделением мирабилита на первой ступени и переработкой его в

готовый продукт на второй стадии различными термическими способами: инконгруэнтное плавление мирабилита, плавление с последующим выпариванием растворов, растворение с выпаркой, а также сушкой в распыленном состоянии, обезвоживание в печах кипящего слоя.

Специфическая особенность химического состава природного мирабилита Тумрюкского месторождения в том, что в нем среднее содержание примесных солей галита, гипса и эпсомита не очень высокое. Это позволяет получить из него безводный сульфат натрия без промежуточного выделения мирабилита.

Из-за отсутствия собственного производства сульфата натрия Узбекистан закупает его за рубежом. Потребность Республики в сульфате натрия составляет около 100 тыс. т в год.

Из выше изложенного вытекает, что разработка технологии получения сульфата натрия на основе местных сырьевых источников Узбекистана является весьма актуальной, осуществление которой решит проблему нехватки сульфата натрия и увеличения экспортного потенциала Республики.

Природный мирабилит Тумрюкского месторождения содержит от 50 до 98,7% мирабилита, до 8,3% гипса, до 2,4% эпсомита, 0,2-0,3% галита. Содержание нерастворимого в воде остатка составляет 6-12%. В связи с хорошими качественными и количественными характеристиками природного мирабилита получение товарного сульфата натрия из мирабилита Тумрюкского месторождения целесообразно проводить по схеме, предусматривающей растворение соли, отделение нерастворимого остатка, очистку полученного раствора и выпарку [3].

В отличие от известного способа стадию выщелачивания сульфата натрия из природного мирабилита проводили водой при температуре 50 °С одновременно с очисткой от сопутствующих примесей, таких как кальций, магний, хлор и др. Для исследования применяли измельченный до размера 5-6 мм мирабилит Тумрюкского месторождения, содержащий в среднем 90,53 % основного вещества. Исследования проводили в опытно-промышленных условиях ДП «Кунград натрий сульфат».

Результаты исследования процесса выщелачивания мирабилита Тумрюкского месторождения водой при 50 °С, при соотношении Т:Ж 1:0,37 в течении 5-6 минут в присутствии карбоната натрия показали, что при этом образуется раствор, содержащий 30,96 % Na_2SO_4 , 0,27 % MgSO_4 , 0,02 % CaSO_4 , 0,15 % NaCl .

Как было отмечено выше специфическая особенность химического состава мирабилита Тумрюкского месторождения позволяет получать из него сульфат натрия без выделения кристаллогидрата.

В связи с этим изучен процесс выпарки очищенного раствора сульфата натрия, полученного выщелачиванием природного сырья водой при 50 °С. Исследование процесса выпарки проводили при 100 °С под вакуумом, при остаточном давлении 82,16-86,26 кПа.

Согласно полученным данным имеется пропорциональная зависимость между продолжительностью процесса и количеством удаленной воды (рис. 1).

Удаление 34,5 % воды исходного раствора приводит к образованию пульпы с соотношением Ж:Т=5,1:1. При увеличении продолжительности процесса наблюдается удаление 75 % воды из раствора. Это приводит к выделению в твердую фазу еще большего количества сульфата натрия и образованию пульпы с соотношением Ж:Т=1:1. При дальнейшей выпарке наблюдается полное высыхание исходного раствора. Высушивание раствора до остаточной влаги 0,32 % приводит к получению продукта, содержащего 98,17 % Na_2SO_4 , 0,02 % Ca^{2+} , 0,17 % Mg^{2+} и 0,32 % NaCl . Качество продукта по содержанию основного вещества и примеси хлорида натрия соответствует

Изучена зависимость изменения состава жидкой фазы и количества выделяющегося сульфата натрия в твердую фазу от степени удаления воды из раствора. Установлено, что с увеличением степени удаления воды количество примесных солей хлорида натрия, сульфата магния и кальция в растворе увеличивается, а содержание сульфата натрия незначительно снижается. Удаление 48,98 % воды приводит к выделению в твердую фазу 53 % сульфата натрия и образованию пульпы с соотношением Т:Ж=1:3. При этом содержание хлорида натрия, сульфатов магния и кальция в растворе составляет соответственно 0,31, 0,55 и 0,04 %. Количество сульфата натрия в растворе снижается с 30,96 до 29,10 %. После разделения пульпы с осадком сульфата натрия, однократной промывки твердой фазы теплой водой с температурой ниже 35 °С, при соотношении Т:Ж=1:0,05 и сушки влажного осадка при 200 °С получен продукт с содержанием Na_2SO_4 не ниже 99,6 % и не более 0,01 % Mg , $4,1 \cdot 10^{-3}$ % CaSO_4 , 0,03 % NaCl и 0,24 % влаги. По ГОСТ 6318 полученный продукт соответствует марке "А", высшему сорту.

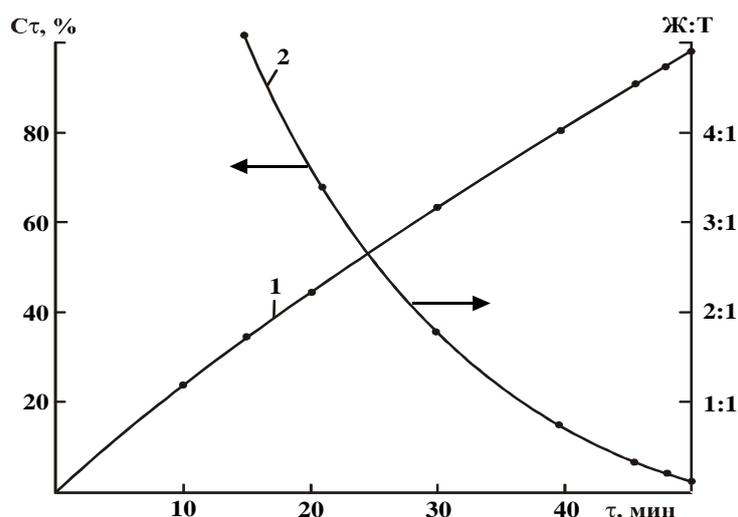


Рис. 1. Зависимость степени удаления воды (1) и соотношения Ж:Т пульпы с осадком тенардита (2) от продолжительности процесса выпарки первого сорту, а по количеству примеси ионов Mg^{2+} - второму сорту по ГОСТ 6318.

Способность пульпы к разделению на твердую и жидкую фазы при фильтровании характеризуется фильтруемостью.

Фильтруемость пульп, образующих несжимаемые осадки, не зависит от внешних условий проведения процесса фильтрования, а является функцией физического состояния твердой и жидкой фаз в момент проведения фильтрования. Фильтруемость определяли по формуле [4]:

$$\Phi = \frac{V_{\Phi} \cdot h_{oc}}{\Delta P \cdot S \cdot \tau} \quad (1)$$

Здесь Φ – фильтруемость, $m^4/H \cdot \text{час}$; V_{Φ} – объем фильтрата, m^3 ; h_{oc} – толщина слоя осадка на фильтре, m ; ΔP – разность давлений, H/m^2 ; S – площадь фильтра, m^2 ; τ – продолжительность фильтрования, час.

Результаты опытов по изучению фильтрации пульп, образующихся в процессах выпарки и охлаждения растворов сульфата натрия, полученного выщелачиванием природного мирабилита, при остаточном давлении 84 кПа и площадью фильтра $63,59 \cdot 10^{-4} m^2$, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Фильтруемость пульпы с осадком Na_2SO_4

Соотношение Ж:Т	Количество пульпы, г	Время (τ), сек	Толщина твердого осадка (h), мм	Фильтруемость ($\Phi \cdot 10^{-5}$), $m^4/H \cdot \text{час}$	Скорость фильтрации, $kg/m^2 \cdot c$		
					по пульпе	по твердой фазе	по фильтрату
1:1	447,1	73	20,1	0,165	0,964	0,482	0,482
	300,0	45	13,5	0,120	1,048	0,524	0,524
	150,0	21	6,8	0,065	1,124	0,562	0,562
2:1	447,1	47	13,4	0,227	1,496	0,499	0,997
	300,0	28	9,0	0,142	1,685	0,562	1,123
	150,0	13	5,0	0,103	1,815	0,605	1,210
3:1	447,1	35	10,1	0,259	2,009	0,502	1,507
	300,0	20	6,8	0,205	2,359	0,590	1,769
	150,0	9	3,5	0,117	2,621	0,655	1,966
4:1	447,1	27	8,1	0,287	2,604	0,521	2,083
	300,0	15	5,5	0,235	3,145	0,629	2,516
	150,0	7	2,8	0,128	3,370	0,674	2,696
4,55:1	447,1	22	7,5	0,320	3,196	0,576	2,620
	300,0	12	5,1	0,268	3,932	0,709	3,223
	150,0	5	2,6	0,164	4,718	0,851	3,867

Согласно приведенным данным фильтруемость и скорость фильтрации Na_2SO_4 с повышением соотношения Ж:Т увеличивается. 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.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема переработки мирабилита Тумрюкского месторождения на сульфат натрия (рис. 2).

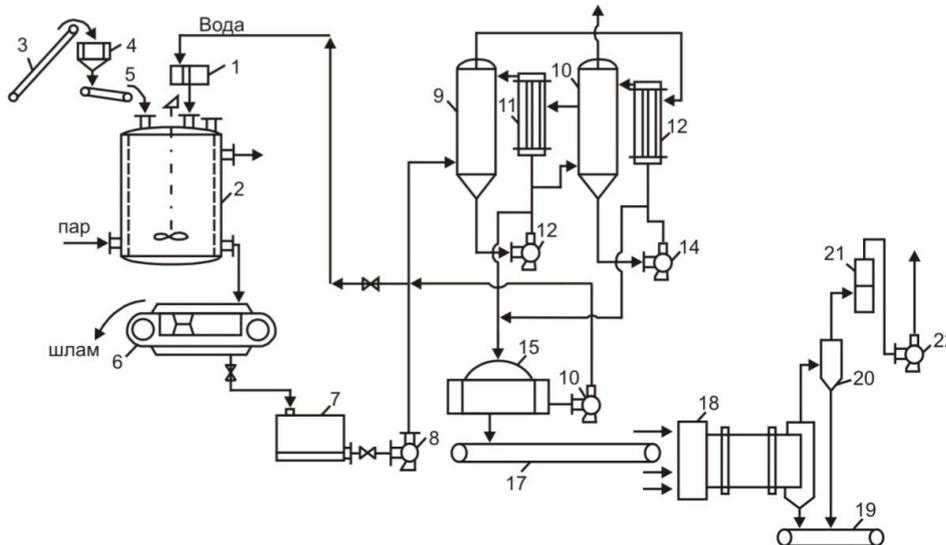


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения сульфата натрия из мирабилита Тумрюкского месторождения

1 – расходомер, 2 – реактор, 3, 17, 19 – транспортеры, 4 – бункер, 5 – весовой дозатор, 6 – ленточный вакуум фильтр, 7 – промежуточные емкости, 8, 13, 14, 16, 22 – центробежные насосы, 9, 10 – выпарные аппараты, 11, 12 – греющие камеры, 15 – центрифуга, 18 – сушильный барабан, 20 – циклон, 21 – скруббер.

Процесс получения сульфата натрия включает следующие технологические стадии:

- загрузка, растворение сырья, очистка и фильтрация раствора;
- выпарка раствора и отделение пульпы с осадком сульфата натрия;
- сушка сульфата натрия.

Вода через расходомер (поз. 1) поступает в реактор (поз. 2), снабженный мешалкой и паровой рубашкой. Туда же с помощью транспортера (поз. 3) через бункер (поз. 4) и весовой дозатор (поз. 5) подается измельченное до размера 5-6 мм мирабилитовое сырье. Растворение природного сырья в воде осуществляется при массовом соотношении Т:Ж 1:0,37 при интенсивном перемешивании раствора мешалками в течение 5-6 минут.

Температура в реакторе поддерживается не ниже 50 °С. Горячий раствор сульфата натрия самотеком поступает на ленточный вакуум-фильтр (поз. 6), где очищается от нерастворимых остатков, глинистых и песочных примесей. Затем он направляется в отделение мирабилита для получения глауберовой соли или же через промежуточную емкость (поз. 7) направляется в отделение сульфата натрия для выпаривания.

Для получения сульфата натрия очищенный от примесей раствор с помощью насоса (поз. 8) подают в двухкорпусную выпарную установку (поз. 9, 10) с принудительной циркуляцией и выносными прямоточными греющими камерами (поз. 11, 12). В выпарных аппаратах (поз. 9, 10) проводится выпаривание 48-49 % воды из раствора. После выпарных аппаратов суспензия сульфата натрия, направляется на центрифугирование (поз. 15), влажный сульфат натрия с помощью транспортера (поз. 17) подается во вращающийся сушильный барабан (поз. 18), обогреваемый топочными газами. От пыли сульфата натрия воздух, выбрасываемый в окружающую среду, очищается в циклонах (поз. 20) и мокрых скрубберах (поз. 21). Качество получаемого сульфата натрия отвечает требованиям ГОСТ 6318 к марке «А» – высшему сорту.

Маточный раствор после центрифугирования возвращается на стадию выщелачивания мирабилита и очистки раствора сульфата натрия.

Предложенная технология испытана на опытно-промышленной установке. Установлены основные технологические параметры производства сульфата натрия из природного мирабилита Тумрюкского месторождения:

- соотношение сырье: вода для растворения – 1,0:0,37;
- температура растворения сырья в воде, °С не ниже – 50;
- продолжительность растворения сырья в воде, мин. – 5-6;
- скорость фильтрации раствора сульфата натрия, кг/м²·с – 18,4-18,5;
- температура в выпарных аппаратах, °С, не ниже – 100;
- продолжительность выпарки раствора сульфата натрия - 21-23 мин.;
- линейная скорость циркуляции суспензии и сульфата натрия в выпарных аппаратах, м/с не ниже – 2,0;
- содержание твердой фазы в пульпе с осадком сульфата натрия перед центрифугированием после выпарки раствора, % – 51-52;
- скорость фильтрации пульпы с осадком сульфата натрия, кг/м²·с – 2,01-2,36;
- температура воздуха при входе в сушильный барабан, °С – 220-230;
- температура воздуха при выходе из сушильного барабана, °С – 80-85;
- продолжительность сушки влажного сульфата натрия, мин – 6-10.

Таким образом, проведенная в опытно-промышленных условиях апробация технологии переработки мирабилита Тумрюкского месторождения показала возможность получения сульфата натрия путем растворения мирабилита в воде с одновременной очисткой растворов от нерастворимых в воде остатков и примесей с последующей выпаркой и получением сульфата натрия высшего сорта. Выход сульфата натрия высшего сорта в отличие от известного способа превышает 90% и практически отсутствует выход технического сульфата натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Каримов «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана». – Ташкент: 2009. – 46 с.
2. Х.Ч. Мирзакулов, Г.Х. Джураева. Производство сульфата натрия. – Ташкент, 2014. – 224 с.
3. Патент РУз № IAP 04470. Способ получения сульфата натрия. С.М. Туробжонов, Х.Ч. Мирзакулов, Д.Д. Асомов, Г.Х. Жураева, С.В. Бардин и др. Оpubл. бюл. № 2, 2012.
4. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. – М.: Химия. 1971. – 440 с.