

**ТЕОРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Mg^{2+} ,
 $2K^{+}/2Cl^{-}$, SO_4^{2-} - H_2O В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА
КАЛИЯ**

Улашева Н. А.,
Маматкулов А. И.,
Эркаев А. У.,
Кучаров Б. Х.,
Закиров Б. С.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, г Ташкент.
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент

В Среднеазиатском регионе можно получать буркеит, сульфат калия, сульфат натрия и йодированную поваренную соль на базе местных компонентов, используя отложения сульфатных солей для конверсии хлорида калия. Наиболее перспективно в этом отношении Южное Приаралье. Здесь выявлены крупные месторождения сульфатных солей - Кушкантау и Аккала.

Introduction

А также с целью физико-химического обоснования процесса комплексной переработки сульфатных отложений нами теоритически проанализирована сложная взаимная система Mg^{2+} , $2K^{+}/2Cl^{-}$, SO_4^{2-} - H_2O при температурах 25 и 75°C.

Диаграмма растворимости при 25°C характеризуется наличием полей кристаллизации твердых фаз $MgCl \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KCl , K_2SO_4 , $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, двойных солей $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, сходящихся в шести узловых точках.

Наибольшую часть в диаграмме занимает поле кристаллизации сульфата калия, что объясняется меньшей растворимостью в системе по отношению к другим солям.

Площадь диаграммы растворимости при 75 OC разбита линиями семи полей кристаллизации солей, из которых следует, что четыре поля отвечает выделению исходных компонентов, а три поля - двойным соединениям. Поля сходятся в пяти узловых точках, отвечающих выделению трех различных фаз.

Установлено, что с повышением температуры от 25 OC до 75 OC в диаграмме системы наблюдается исчезновение полей кристаллизации - четырех, -пяти, -шести и семиводных солей сульфата магния и появления моноводной формы сульфата магния.

В соответствии с изученными данными и их анализом можно заключить, что в Узбекистане возможна организация получения сульфатных солей, удобрений и хлоридных солей. Сульфатные удобрения можно получить конверсией хлорида калия. Сырьем могут служить природные мирабилит, тенардит, астраханит, глазерит, шенит и их солевые отложения Аральского региона, а также, имеющиеся в Узбекистане, хлорид калия.

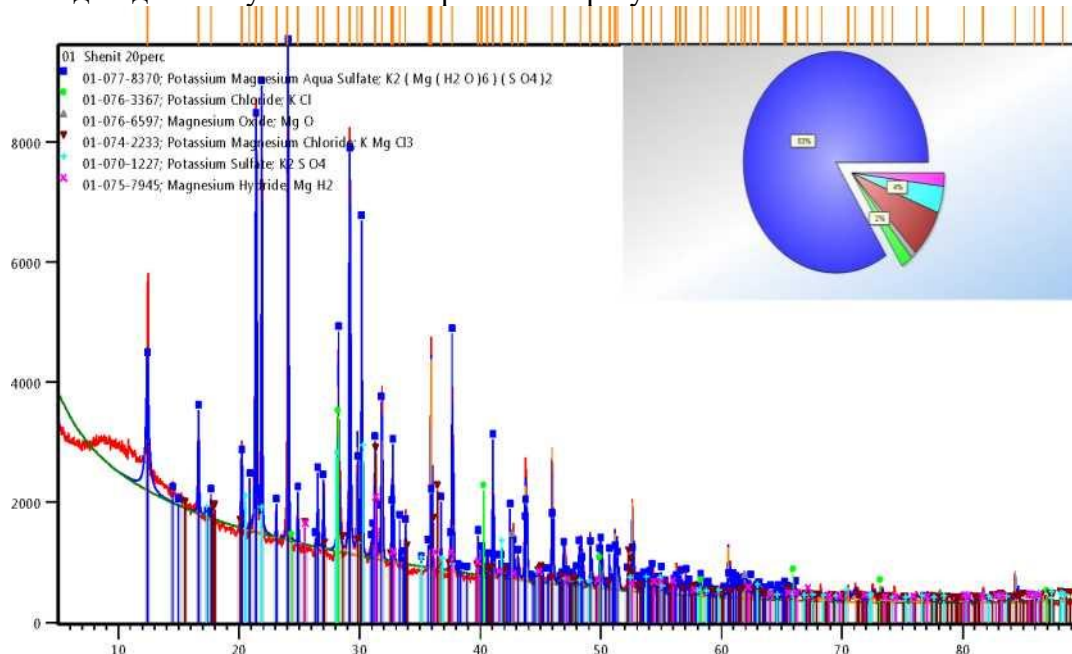
Из результатов исследования системы вытекает, что сульфат калия можно получить двумя способами: прямое получение сульфата калия или через двойное соединение глазерита или щенита.

Получение сульфата калия с переработкой глазерита в конверсию нужно проводить при более высоких температурах, а при получении с переработкой из щенита конверсию

нужно проводить при более низких температурных условиях.

В связи с этим для получения сульфата калия из шенита нами проведен синтез шенита по диаграмме растворимости. Синтез проводили по фигуративной точке A1. KCl и MgSO₄ при соотношениях=0,599,

растворяли при 25°C на 36,0 моль воды на сумму один моль экв. двойных солей. Состав исходного раствора; Mg²⁺ - 0,624, 2K⁺ - 0,376, 2Cl⁻ - 0,376, O₄- 2 -0,624 и H₂O- 36,0 моль на один дв.экв. сумма солей. При этом образуется шенит и



раствор с составом E21.

Рис. Рентгенограмма синтезированного шенита

Полученный раствор охлаждали до 0°C при этом образовывались кристаллы шенита K₂SO₄*MgSO₄*6H₂O и раствор M°C составом Mg²⁺ - 0,86%, 2K⁺ - 0,136%, 2 Cl⁻ - 0,772%, SO₄-2 - 0,228%.

Количество воды определяется водной частью диаграммы. Которая равно 18,4 моль на дв.экв сумма солей.

Выделенная твердая фаза (шенит) анализировали с применением химических и физико-химических методов анализа.

ОБЪЕМНАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ 2Na, 2K⁺, Mg²⁺//SO₄²⁻, Cl⁻ -H₂O ПРИ 75°C

В настоящее время наблюдается резкое ухудшение экологической обстановки в Среднеазиатском регионе, в частности Республике Каракалпакстан из-за высыхания Аральского моря, которое приводит к опустыниванию, эрозии почвы и накоплению больших объемов солевых отложений. Поэтому особое внимание ученых уделяется переработке этих солевых отложений, получению на их основе целевых продуктов для

использования в сельском и народном хозяйствах, тем самым улучшению экологической обстановки в регионе Аральского моря.

В мировом масштабе очень важно применение современных технологий. Для ускорения развития химической промышленности, производства конкурентноспособных и экологически чистых продуктов, улучшения экологической обстановки окружающей

среды необходимо обосновать следующие научные решения: в том числе, создание физико-химических основ для обоснования механизма образования солевых отложений Аральского региона с применением многокомпонентных водных систем морского типа; разработка ресурсосберегающей экологически сбалансированной технологии переработки солевых отложений в целевые продукты.

В галлургической практике является важным процесс, происходящий в системе 2Na^+ , 2K^+ , Mg^{2+} // SO_4 , p-2Cl^- , H_2O , соответствующий примерно составу морской воды при 75°C . Эта система достаточно полно описывает процессы концентрирования морской воды как в лабораторных, так и в естественных условиях.

Из объемного изображения вытекает, что каждая вершина призмы представляет собой фигуративную точку существующих в системе солей NaCl , K_2SO_4 , KCl , MgCl_2 и MgSO_4 . На рисунке показана схема изотермы пятикомпонентной системы 2Na^+ , 2K^+ , Mg^{2+} // SO_4 , p-2Cl^- , H_2O , состоящей из семи компонентов, образованных двумя взаимными парами солей в водном растворе.

На диаграмме выделено 13 полей кристаллизации солей: NaCl , K_2SO_4 , NaSO_4 , KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании объемного изображения определены их соприкасающиеся кристаллы, рассчитана объемная доля области кристаллизации солей (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что самый большой объем на диаграмме занимают глазерит и арканит, составляющие 34,75 и 27,39% соответственно от общего объема фазовой диаграммы. Сильвин, галит, лангбейнит, тенардит, леонит, левит, вангофит и кизерит занимают объем (37,58%), что объясняется хорошей растворимостью относительно вышеуказанных минералов, образующихся в данной системе. Самой высокой растворимостью обладают каинит, карналлит и бишофит, суммарный объем которых не превышает 0,35%. По объемной доле кристаллов на диаграмме растворимости их можно располагать в следующем ряду: $\text{Гл} > \text{Ар} > \text{Ла} > \text{Т} > \text{Лео} > \text{Г} > \text{Лев} > \text{Ва} > \text{Сил} > \text{Ки} > \text{Кр} > \text{Каи} > \text{Би}$. Изотерма пятикомпонентной системы включает тринадцать полей и линий их пересечения, двенадцать неинвариантных Rp , две моновариантных Sp и десять дивариантных Ep узловых точек на пяти гранях, что затрудняет анализ данной изотермы.

Солевые отложения Аральского региона в основном состоят из сульфатов натрия или магния и/или их смеси при определенных соотношениях.

В соответствии с изученными данными и их анализом можно заключить, что в Узбекистане возможна организация получения сульфатных и хлоридных солей, в том числе удобрений на их основе. Сульфатные удобрения можно получить конверсией хлорида калия и сульфатных солей. Сырьем могут служить природные мирабилит, тенардит, астраханит и их солевые отложения Аральского региона, а также, имеющиеся в Узбекистане, хлорид калия, карбонат натрия.

Из результатов исследования системы вытекает, что сульфат калия можно получить двумя способами: прямое получение сульфата калия или через двойные соединения глазерита или шенита.

Получение сульфата калия с переработкой глазерита - конверсию нужно проводить при более высоких температурах. Поэтому, процесс желательно проводить конверсией хлорида калия сульфатными солями.

Таблица 1 Объемная доля кристаллизующихся солей и их соприкасающихся кристаллов на диаграмме системе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- - H_2O при 750С

№ п/п	Наименование минералов	Обозначение минералов	Объемная доля кристаллов от общего объема на диаграмме	Совместно кристаллизующиеся соли
1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ - Глазерит	Гл	34.75	Арканит, лангбейнит, галит, лефит, сильвин, вангоффит, леонит, тенардит
2	K_2SO_4 -Арканит	Ар	27.39	Силвин, глазерит, карналлит, лангбейнит, леонит
3	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ Лангбейнит	Ла	9.37	Кизерит, арканит, сильвин, леонит, карналлит, каинит, левит, глазерит, галит
4	Na_2SO_4 -Тенардит	Т	8.48	галит, глазерит, арканит, вангоффит, лангбейнит
5	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Леонит	Лео	6.73	Сильвин, галит, щенит, каинит, астраханит, эпсомит, ланбейнит, глазерит, арканит
6	NaCl -Галит	Г	4.67	Сильвин, глазерит, тенардит, каинит, бишофит, карналлит, лнбейнит, левит, вангоффит, кизерит
7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — Левит	Лев	2.60	Кизерит, вангоффит, галит, тенардит, лангбейнит, глазерит
8	$3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ - Вангоффит	Ва	2.37	Левит, тенардит, галит, глазерит
9	KCl -Сильвинит	Сил	2.17	Галит, глазерит, арканит, леонит, карналлит, лангбейнит, кизерит
10	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кизерит	Ки	1.20	Левит, бишофит, галит, лангбейнит, арканит, каинит, астраханит
11	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Карналлит	Кар	0.186	Сильвин, каинит, бишофит, лангбейнит, кизерит, галит
12	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Каинит	Каи	0.099	галит, сильвин, кизерит, лангбейнит
13	$\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Бишофит	Биш	0.065	

Таким образом, из результатов исследования системы 2Na^+ , 2K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , 2Cl^- - H_2O при 750С можно построить проекции поля солей хлорида, сульфата калия, натрия и кристаллогидраты хлорида и сульфата магния проведенную через полосы солей соответственно:

NaCl - (Cl^-) 2K^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} (Na^+)

KCl - (Cl^-) 2Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} (K^+)

K_2SO_4 - (SO_4^{2-}) 2Na^+ , Mg^{2+} // 2Cl^- (K^+)

Na_2SO_4 - (SO_4^{2-}) 2K^+ , Mg^{2+} // 2Cl^- (Na^+)

$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - (SO_4^{2-}) Na^+ , K^+ // Cl^- (Mg^{2+})

$\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - (Cl^-) Na^+ , K^+ // SO_4^{2-} (Mg^{2+})