

## Литература

1. Фроловский Е. Е. Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / Е. Е. Фроловский. – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт.-Петерб. ун-та, 2001. – 444 с.
2. Соколов И. Д. Переработка природных солей и рассолов / И. Д. Соколов, А. В. Муравьев, Ю. С. Сафрыгин и др. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
3. Шихеева Л. В. Сульфат натрия. Свойства и производство / Л. В. Шихеева, В. В. Зырянов. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.

УДК 661.833.532:66.065. 001.5

**В.И. Алексеев канд. техн. наук; Е.А. Сивакова, (ГУ «НИОХИМ»);  
А.В. Алексеев (УкрНИИГаз)**

**Расчетно-экспериментальный метод исследования кристаллизации  
мирабилита в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||СГ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  с использованием  
показателя плотности жидкой фазы**

*Пропонований метод дослідження кристалізації мірабіліту у взаємній водно-солевій системі, яка містить хлориди та сульфати натрію і магнію, заснований на використанні розрахунку густини розчинів методом коефіцієнтів, запропонованим Л. Л. Езрохі. Розраховані із застосуванням цього методу графічні та аналітичні залежності густини рідкої фази (маточного розчину) як функції показників масового складу вихідного розчину та виходу мірабіліту дозволяють, знаючи склад вихідного розчину, визначати очікуваний масовий склад маточного розчину та вихід мірабіліту по густині рідкої фази, експериментально визначеної в процесі кристалізації.*

*Предлагаемый метод исследования кристаллизации мирабилита во взаимной водно-солевой системе, содержащей хлориды и сульфаты натрия и магния, основан на использовании расчета плотности растворов методом коэффициентов, предложенным Л. Л. Эзрохи. Рассчитанные с применением этого метода графические и аналитические зависимости плотности жидкой фазы (маточного раствора), как функции показателей массового состава исходного раствора и выхода мирабилита позволяют, зная состав исходного раствора, определять ожидаемый массовый состав маточного раствора и выход мирабилита по плотности жидкой фазы, экспериментально определяемой в процессе кристаллизации.*

*The proposed method of mirabilite crystallization study in a mutual aqueous salt system containing sodium and magnesium sulfates and chlorides is based on solution density calculation by method of coefficients as taught by L.L.Ezrohi. Graphic and analytical dependencies of liquid phase density (mother liquor) as a function of initial solution composition and mirabilite yield, as calculated by this method, permit with known initial solution composition to determine expected mother liquor composition and mirabilite yield from liquid phase density as determined experimentally in the course of crystallization.*

Ключевые слова: растворы, плотность, состав, расчетный метод, выход мирабилита.

Цель разработки метода исследования кристаллизации мирабилита в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – упрощение расчетов материального баланса этого процесса при проведении лабораторных исследований и разработке рекомендаций.

Вероятная плотность растворов на основании данных по их солевому составу может быть рассчитана по различным эмпирическим формулам [1]. Для практических целей при расчете плотности растворов наиболее удобным и точным принято считать метод коэффициентов, предложенный Л. Л. Эзрохи [1, 2]. Согласно этому методу, плотность вычисляется по формуле:

$$\lg(\rho/\rho_0)=\sum A_i P_i, \quad (1)$$

где:  $\rho$ ,  $\rho_0$  – плотность водно-солевого раствора и воды при данной температуре;  $A_i$  – коэффициент для данной соли при данной температуре;  $P_i$  – массовая доля данной соли в растворе, %.

Необходимые для последующих расчетов значения коэффициентов приведены в таблице 1.

Таблица 1

#### Значение коэффициента $A_i$ для расчета плотности растворов

Температура, °C	Наименование солей		
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
0	0,00312	0,00397	0,00358
5	0,00308	0,00397	0,00356
10	0,00304	0,00384	0,00355
15	0,00301	0,00382	0,00354
18	0,00300	0,00381	0,00353
20	0,00299	0,00381	0,00353
25	0,00298	0,00380	0,00352

В общем виде вероятное значение плотности ( $\rho$ ) маточного раствора в процессе кристаллизации мирабилита определяется следующим образом. При кристаллизации мирабилита с выходом  $M_i$  в кг на 1000 кг исходного раствора масса мирабилитового маточного раствора составит  $(1000-M_i)$  кг, а массовые доли невыпадающих компонентов в маточном растворе  $P_i^M$ , %, – соответственно  $(P_i \cdot 100) / (1000 - M_i)$ , т. е. соответственно для NaCl и MgCl<sub>2</sub>:

$$P_{\text{NaCl}}^M = \frac{P_{\text{NaCl}}^0 \cdot 100}{100 - M_i / 10'} \quad (2)$$

$$P_{\text{MgCl}_2}^M = \frac{P_{\text{MgCl}_2}^0 \cdot 100}{100 - M_i / 10'} \quad (3)$$

где:  $P_{\text{NaCl}}^0$ ,  $P_{\text{MgCl}_2}^0$  – это массовые доли хлорида натрия и хлорида магния в исходном растворе, %.

Масса сульфата натрия в мирабилитовом маточнике –  $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ , а массовая доля его –  $P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^M$ :

$$P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{M}} = \frac{(P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{O}} - (M_i \cdot 0,441)) \cdot 100}{(100 - W_i)} \quad (4)$$

где:  $P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{O}}$  – это массовая доля сульфата натрия в исходном растворе, %; 0,441 – доля  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в мирабилите ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Из уравнения (1) следует

$$\lg(\rho/\rho_0) = A_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\text{M}} + A_{\text{NaCl}} \cdot P_{\text{NaCl}}^{\text{M}} + A_{\text{MgCl}_2} \cdot P_{\text{MgCl}_2}^{\text{M}} = \sum A_i P_i \quad (5)$$

Правую часть уравнения (5) для упрощения представим в виде  $\sum A_i P_i$

$$\lg(\rho/\rho_0) = \lg \rho - \lg \rho_0 = \sum A_i P_i \quad (6)$$

$$\lg \rho_0 = -0,00078 \quad (\text{при } \rho_0 = 0,9982 \text{ – плотности воды при } 20 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\lg \rho = \sum A_i P_i - (-0,00078) = \sum A_i P_i + 0,00078 \quad (7)$$

$$\rho = 10^{\sum A_i P_i + 0,00078}$$

Предлагаемый метод расчета может быть использован для изучения и контроля процессов как изогидрической кристаллизации (только за счет изменения температуры раствора), так и кристаллизации комбинированными способами, например вакуум-кристаллизацией, которая сопровождается испарением части воды. При кристаллизации мирабилита за счет естественного холода в садочных бассейнах незначительные потери воды за счет ее испарения в окружающую среду допускается не учитывать [5]. Примерами такой кристаллизации на предприятиях СНГ является получение мирабилита в садочных бассейнах ПО «Кучуксульфат» (оз. Селитренное) и ПО «Гарзобогасульфат» (оз. № 6). Если же изогидрическую кристаллизацию мирабилита осуществляют промышленными методами, например в кристаллизаторах типа Гумбольдта в ПО «Гарзобогасульфат», испарение воды в принципе исключено.

Применимость предлагаемого метода расчета может быть продемонстрирована примерами расчета материального баланса процессов кристаллизации мирабилита из гидро-минерального сырья различного состава как природных рассолов, так и технологических растворов в процессе их промышленной переработки. Так, например, массовая доля компонентов в погребенных рассолах, в соответствии с кондициями, утвержденными Государственным комитетом запасов (ГКЗ), составляет, %:  $\text{NaCl}$  – 16,40;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 5,80;  $\text{MgCl}_2$  – 5,69, а средний выход мирабилита, утвержденный ГКЗ, 105 кг из  $1 \text{ м}^3$  при охлаждении рассолов до  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Плотность погребенного рассола, определенная по методу коэффициентов, составляет  $1,232 \text{ г/см}^3$  ( $1232 \text{ кг/м}^3$ ). При такой плотности и утвержденном выходе мирабилита 105 кг из  $1 \text{ м}^3$  его выход из 1000 кг составляет 85,2 кг или 8,52 %.

На основании данных о составе погребенного рассола и исходя из задаваемого выхода мирабилита в % от массы рассола, рассчитаны данные о вероятном составе мирабилитового маточника при охлаждении рассолов до  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , приведенные в табл. 2.

Таблица 2

**Состав маточных растворов и их плотность в зависимости от выхода мирабилита в процессе его кристаллизации при 0 °С**

№ состава	Массовая доля компонентов, %			Плотность, г/см <sup>3</sup>	Выход мирабилита, %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>		
1	5,80	16,40	5,69	1,232	0
2	4,20	17,08	5,93	1,222	4
3	3,78	17,26	5,99	1,220	5
4	3,36	17,45	6,06	1,218	6
5	2,47	17,83	6,18	1,213	8
6	2,23	17,93	6,22	1,211	8,5*
7	2,01	18,02	6,25	1,210	9**
8	1,54	18,22	6,32	1,208	10
9	0,58	18,64	6,47	1,202	12

\* – расчетные значения на основании данных ГКЗ, при утвержденном выходе мирабилита 105 кг из 1 м<sup>3</sup> (8,5 %).

\*\* – расчетные значения, принятые при плотности маточного раствора 1,210 г/см<sup>3</sup> по средним значениям компонентов, установленным регламентом.

Как видим, составы маточного раствора, определенные по предложенному нами методу (строка 7\*\*), близко совпадают с данными, приведенными в строке 6\*.

Приведенными данными можно пользоваться для расчетов вероятного выхода мирабилита и состава маточного раствора при любой температуре кристаллизации, используя фактическую плотность мирабилитового маточника, определяемую экспериментально и данные о составе исходного раствора.

По данным технологического регламента производства мирабилита ПО «Карабогазсульфат» массовая доля компонентов в сбрасываемом мирабилитовом маточнике, %, составляет: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – от 2,3 до 3,01; NaCl – от 17,9 до 12,7; MgCl<sub>2</sub> – от 6,2 до 9,2. В среднем: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,7; NaCl – 15,3; MgCl<sub>2</sub> – 7,7. Вероятная (расчетная) плотность маточного раствора усредненного состава составляет 1,210 г/см<sup>3</sup>. Определенные по предлагаемой методике на основании рассчитанной плотности выход мирабилита и состав маточного раствора приведены в табл. 2 (\*\*\*) и близко совпадают с данными, утвержденными ГКЗ\*.

Для определения выхода мирабилита по плотности маточного раствора удобнее пользоваться графической интерпретацией расчетов, представленной на рис. 1.

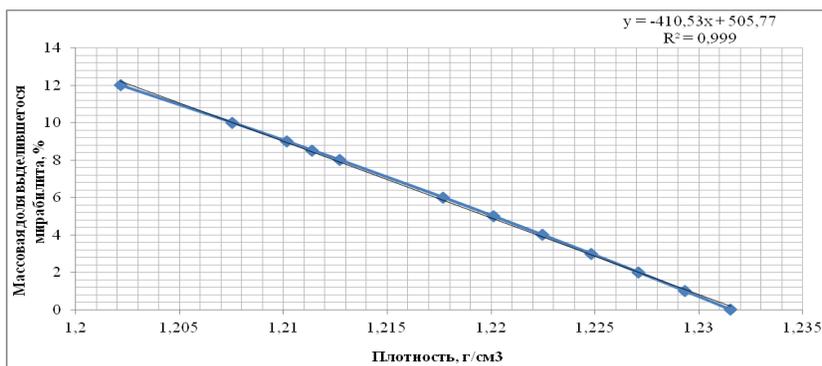


Рис.1. Зависимость плотности жидкой фазы (маточного раствора) от массовой доли выпавшего мирабилита

Для процессов индустриальной кристаллизации мирабилита, сопровождающихся испарением воды из раствора, в предлагаемой нами методике предусматривается учет повышения массовых долей всех солей при испарении воды в процессе, как показано в последующих примерах.

В промышленной практике при выпаривании растворов сульфата натрия, содержащих хлориды, массовая доля хлоридов в жидкой фазе постепенно повышается до некоторых предельно допустимых значений, после достижения которых часть растворов должна быть выведена из процесса, как правило, в виде сбросного фугата после разделения суспензии на центрифуге или в гидроциклоне (так называемые «сдувки»). Для повышения степени использования сульфата натрия, полученного в виде мирабилита в садовом бассейне, признается целесообразным извлечение сульфата натрия из сбросного фугата в виде мирабилита с применением вакуум-кристаллизации.

Для исследования и моделирования изогидрического процесса кристаллизации в лабораторных условиях нами выполнены необходимые расчеты, результаты которых представлены в табл. 3.

В качестве примера применения предлагаемой методики приводим расчет вероятной плотности раствора (сбросного фугата) следующего состава:  $P_{Na_2SO_4}^0 = 22,55\%$ ;  $P_{NaCl}^0 = 5,51\%$ ;  $P_{MgCl_2}^0 = 0,76\%$  при значениях выхода мирабилита ( $M_i$ ) в интервале от 0 % до 35% (табл. 3).

Таблица 3

#### Результаты расчета

Массовая доля компонентов, %			Плотность, г/см <sup>3</sup>	Выход мирабилита, %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>		
22,55	5,51	0,76	1,271	0
20,16	6,12	0,84	1,251	10
19,67	6,26	0,86	1,247	12
19,05	6,41	0,88	1,242	14
18,45	6,56	0,90	1,237	16
17,82	6,72	0,93	1,232	18
17,16	6,89	0,95	1,227	20
15,37	7,35	1,01	1,211	25
13,32	7,87	1,09	1,195	30
10,95	8,48	1,17	1,176	35

На рис. 2 приведены графические зависимости плотности жидкой фазы от массовой доли выпавшего мирабилита при упаривании исходного раствора на 5, 10, 15, 20, 25 %, т.е. данные необходимые для моделирования процесса кристаллизации по комбинированному способу.

Разработанная методика успешно использована нами при проведении лабораторных исследований как по изогидрической кристаллизации мирабилита из растворов, насыщенных по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgCl}_2$  при температуре от 70 до 100 °С, так и в экспериментах, моделирующих вакуумкристаллизацию с измерением изменения массы суспензии и плотности жидкой фазы, с применением данных, представленных в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

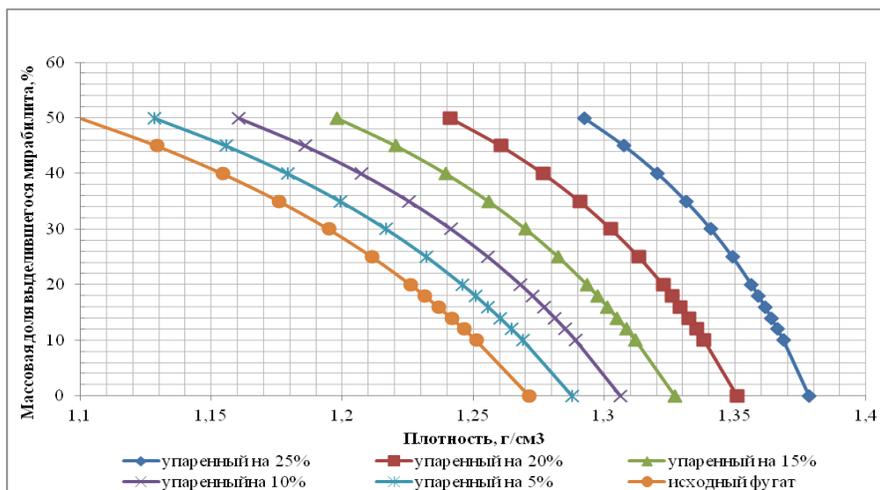


Рис.2. Зависимость плотности жидкой фазы от массовой доли выпавшего мирабилита при упаривании исходного раствора

В дальнейшем планируется ее использование для уточнения данных по растворимости в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , в частности, для построения изогидр на солевых проекциях в полях кристаллизации мирабилита при температурах от 0 °С до 20 °С.

### Литература

1. И. Д. Соколов Переработка природных солей и рассолов / И. Д. Соколов, А. В. Муравьев, Ю. С. Сафрыгин и др. – Л.: Химия, 1985. – 208с.
2. Методы анализа рассолов и солей // Труды ВНИИГ. – М., Л.: Химия, 1965. – Вып. 47. – С. 30 – 33.
3. Шихеева Л. В. Сульфат натрия. Свойства и производство / Л. В. Шихеева, В. В. Зырянов. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.
4. Е. Е. Фроловский Производство сульфата натрия из рассолов озера Кучук / Е. Е. Фроловский. – Санкт-Петербург: Санкт – Петербург. ун-т, 2001. – 444 с.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия. – 784 с.