

УДК 661.846.532:661.422.2

В.И. Алексеев канд.техн.наук (ГУ «НПОХИМ»); **А.В. Алексеев**(УкрНИИГаз);
Т.А. Стасюк (ГУ «НПОХИМ»).

ПРОИЗВОДСТВО ЭПСОМИТА КАК ВАЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИД-СУЛЬФАТНЫХ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

Показано, що у процесі переробки розсолів, що містять сульфати та хлориди натрію і магнію, доцільний витяг сульфату магнію у формі епсоміту, який є продуктом багатоцільового призначення. При цьому розширюється номенклатура продукції, що випускається діючими підприємствами, істотно підвищується ступінь вилучення корисних компонентів з одночасним розв'язанням наявних екологічних проблем.

Показано, что при переработке рассолов, содержащих сульфаты и хлориды натрия и магния, целесообразно извлечение сульфата магния в форме эпсомита, который является продуктом многоцелевого назначения. При этом расширяется номенклатура продукции, выпускаемой действующими предприятиями, существенно повышается степень извлечения полезных компонентов с одновременным решением имеющихся экологических проблем.

In treatment of solutions containing sodium and magnesium sulfates and chlorides it is expedient to extract magnesium sulfate in the form of epsomite which is a multi-purpose product. Thus commercial products range is expanded, yield of useful components increased and existing environmental problems solved.

Ключевые слова: природные рассолы, комплексная переработка, эпсомит.

Комплексная переработка природных рассолов является предметом исследований длительное время [1-4]. Зачастую в современных условиях извлечение практически всех компонентов гидроминерального сырья (в том числе промышленных отходов) является не только экономической, но и экологической задачей.

Идея комплексной переработки минерализованной воды не нова [1, 2] и, как правило, заключается в концентрировании солевых многокомпонентных растворов до перенасыщения основного компонента, его выделения с последующим извлечением из концентрированного маточного раствора других составляющих, в том числе микрокомпонентов.

Процесс комплексной переработки минерализованных рассолов и морской воды может быть осуществлен в следующих направлениях:

- концентрирование в основном известными методами с использованием солнечной энергии, термической дистилляции или в сочетании этих методов с методами электродиализа и обратного осмоса. Из маточных рассолов могут быть получены йод, бром; а после дополнительной очистки рассола – пищевая поваренная соль. Коэффициент извлечения ценных компонентов практически составляет до 0,15 от общей массы рассола;

- получение обессоленной воды.

В этом случае предполагается концентрирование воды методом термической дистилляции, электродиализом, ультрафильтрацией, вымораживанием с получением в качестве целевого продукта обессоленной воды. Кратность концентрирования компонентов при этом невелика, что в настоящее время не позволяет организовать экономически оправданную промышленную перера-

ботку сбросных рассолов. В качестве таких аналогов могут быть названы опреснительные установки по получению дистиллята из минерализованных вод Каспийского (Мангышлак) и Средиземного морей (страны Ближнего Востока).

Практически в большинстве случаев при извлечении солей не используется вода, при получении обессоленной воды солевой рассол сбрасывается, как имеющий низкую (непромышленную) концентрацию солей. Попытки повысить степень использования компонентов из рассола методом концентрирования с одновременным получением обессоленной воды (дистиллята) и солей не приводят к желаемому результату вследствие ухудшения качества как солей, так и обессоленной воды.

Таким образом, практически для всех реализованных способов характерно то, что не все микрокомпоненты, содержащиеся в гидроминеральном сырье, используются. Кроме того, исключение в качестве продукта основного компонента – воды и необходимость использования солнечной энергии (т.е. аридного климата) делает этот способ приемлемым не для всех стран.

По нашему мнению, целью планируемых исследований в настоящее время должно быть создание эффективных технологических схем переработки минерализованной воды или рассолов на комплекс продуктов, необходимых для народного хозяйства, без отрицательного воздействия на окружающую среду.

Известно [1], что комплексная переработка природных рассолов или морской воды применяется в ряде стран, в основном бассейновым методом. К достоинствам бассейновой технологии относят использование естественного тепла и холода для испарения или охлаждения рассолов. Ее недостатками являются необходимость больших площадей и затрат для устройства и планировки бассейнов, а также зачастую и сравнительно низкое качество получаемых продуктов, которые могут служить лишь сырьем для получения выпускных форм повышенной чистоты путем индустриальной переработки. В СССР в качестве товарных продуктов из рассолов залива Кара-Богаз-Гол получали сульфат натрия, медицинскую глауберовую соль, эпсомит и бишофит. При этом попутно получали большое количество галита (хлорида натрия) и смешанных солей, которые практически не использовались и лишь небольшая их доля использовалась для наработки в опытном цехе морской соли для ванн. Микроколичества брома и бора, содержащиеся в рапе, также не извлекались.

В Крыму из рапы Сиваша извлекают хлорид натрия (для производства кальцинированной соды) и бром, а извлечение магниевой составляющей для производства магнезии жженой прекращено ввиду нерентабельности производства. В ОАО «Кучуксульфат» в настоящее время при огромных запасах сульфата натрия, хлоридов натрия и магния извлекается только сульфат натрия.

Технологические схемы отдельных продуктов и режимы работы бассейнов и промышленного оборудования основаны на данных по растворимости в водно-солевой системе Na^+ , $\text{Mg}^{2+}||\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , H_2O .

Комбинация бассейновой и индустриальной переработки дает возможность, используя естественные энергетические ресурсы, получать товарные продукты высокого качества, поэтому разработка технологических схем, направленных на более полное извлечение сырьевых компонентов была и остается актуальной задачей. В то же время следует учитывать, что и индустриальная переработка не является безотходной, а сопровождается, как правило, сбросом значительных количеств полезных компонентов.

В хвостохранилищах калийных предприятий Прикарпатья накопилось за долгие годы их работы более 10 млн. м³ отбросных растворов, содержащих от 180 до 350 г/дм³ солей (в зависимости от глубины) в виде хлоридов и сульфатов натрия, калия и магния [2]. Одним из вариантов их утилизации предла-

гается создать установку полного высушивания растворов Стебниковского хвостохранилища. Полученная при этом смесь может иметь только ограниченное применение, поэтому некоторыми учеными предлагается выделение каких-либо ценных одиночных солей, одной из которых рассматривается получение гептагидрата сульфата натрия (эпсомита) [2]. Эпсомит применяется в производстве синтетических моющих средств, кормовых дрожжей, в кожевенной, химической, металлургической, строительной, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности и в медицине.

Природные рассолы, как правило, содержат микроколичества многих элементов, из которых только бром и бор, имея промышленные кондиции, извлекались или извлекаются на некоторых предприятиях с получением товарных продуктов. В бывшем СССР длительное время генеральным проектировщиком крупных предприятий, занимавшихся переработкой природного гидроминерального сырья и пользующихся мировой известностью, являлся ХНПО «Карбонат» (НИОХИМ).

НИОХИМом внесен существенный вклад в повышение комплексности использования сырьевых ресурсов залива Кара-Богаз-Гол.

В развитие разработанной ВНИИГом аппаратурно-технологической схемы производства эпсомита конверсионным способом [5] НИОХИМом внесены коррективы в части замены кристаллизаторов типа Гумбольдта кристаллизаторами собственной конструкции, разработаны и внедрены рекомендации по технологическим параметрам и аппаратурному оформлению процесса [6]. НИОХИМом же и освоено в ПО «Карабогазсульфат» производство эпсомита повышенной чистоты для производства синтетических моющих средств (СМС).

Положенный в основу схемы известный конверсионный способ получения эпсомита путем его кристаллизации из сульфата натрия (РСН) с хлормагниевыми рассолами (ХМР), образующимися при переработке погребенных рассолов залива Кара-Богаз-Гол по бассейновой технологии применительно к условиям ПО «Карабогазсульфат», допускает использование различных растворов сульфата натрия, а именно: растворов природного мирабилита, получаемого бассейновым способом, мирабилита, получаемого заводской кристаллизацией из погребенных рассолов, а также сульфатных щелоков выпарного отделения цеха сульфата натрия (сбросного захлорированного фугата со стадии выпаривания сульфата натрия). Немаловажным преимуществом варианта использования растворов заводского мирабилита является возможность получения смешанных растворов стабильного состава, в то время как состав сульфатных щелоков цеха сульфата натрия определяется как режимом работы выпарного отделения, так и режимом работы самого производства эпсомита. Оба производства в этом случае становятся взаимозависимыми и нестабильность работы одного отделения будет отражаться на работе другого.

В принципе, производство эпсомита конверсионным способом может быть успешно организовано на всех предприятиях, которые располагают возможностями получения мирабилита и хлормагневых рассолов, либо уже их получают, как это было осуществлено в ПО «Карабогазсульфат». Именно на этом предприятии и планировалась организация эпсомита повышенного качества мощностью 70 тыс. т в год для производства белково-витаминных концентратов в СССР по заявке Главного управления микробиологической промышленности. Для организации такого производства ХНПО «Карбонат» (НИОХИМ) разработана технология эпсомита повышенного качества путем совершенствования технологии и аппаратуры мощностью 70 тыс. т в год в ПО «Карабогазсульфат» с выдачей исходных данных на проектирование [7 – 9].

Существуют хорошие предпосылки для организации производства эпсомита конверсионным способом на Крымском содовом заводе и в ОАО «Ку-

чуксульфат». Для создания производства эпсомита на этих предприятиях необходимо лишь решить вопрос получения хлормагниевых рассолов из гидро-минерального сырья, на котором базируется работа этих предприятий, т.е. из рапы озеро Кучук и рапы Сиваша. Получение хлормагниевых рассолов применительно к условиям ОАО «Кучуксульфат» неоднократно рассматривалось в работах ВНИИГ и НИОХИМ при разработке вариантов комплексной переработки обессульфаченной (зимней) рапы озеро Кучук с получением в качестве товарных продуктов пищевой поваренной соли и магнезии жженой. При этом имелаась в виду возможность использования хлормагниевых рассолов для производства металлического магния.

Вполне реальным для условий ОАО «Кучуксульфат» в перспективе является использование изобретения, относящегося к способам получения эпсомита из природного сульфатно-хлормагниевого сырья [9]. Согласно этому изобретению для расширения сырьевой базы и снижения энергозатрат предлагается мирабилит смешивать с раствором хлорида магния с массовой долей $MgCl_2$ от 23 до 26% в массовом соотношении 1: (2 – 4,5) и выделять кристаллы мирабилита из полученной суспензии. Таким образом, предлагается получать технический эпсомит с меньшими энергетическими затратами. Авторы утверждают, что по сравнению с известными способами энергетические затраты снижаются в 3 – 4 раза.

Для условий ПАО «Крымский содовый завод» представляет интерес проработка вопросов получения хлормагниевых рассолов из сбросных галитовых маточников, получаемых в системе испарительных бассейнов. Что особенно важно, они являются возобновляемым магнийсодержащим сырьем, их количество исчисляется миллионами кубических метров в год, а массовая доля водорастворимых компонентов составляет, в пересчете на хлорид магния, более 9%. Кроме того, их постоянное образование в большом количестве без решения комплексного использования указанных промышленных стоков создает проблемы экологического характера, которые со временем могут только обостриться.

Выводы

1. Результаты выполненных в НИОХИМ исследований и разработок будут использованы для разработки технико-коммерческих предложений по организации производств технического эпсомита, а на его основе, возможно, и менее водных форм сульфата магния на тех предприятиях, где уже получают мирабилит и может быть получен хлормагниевый рассол. К таким предприятиям, в первую очередь могут быть отнесены ОАО «Кучуксульфат» и ПАО «Крымский содовый завод».

2. При разработке аппаратурно-технологических схем получения эпсомита конверсионным способом из растворов сульфата натрия, либо мирабилита и хлормагниевых рассолов необходимо определение оптимальных составов смешанных растворов, т.е. оптимальных составов искусственных эпсомитовых растворов. Для этого рекомендуется разработанная нами методика, которая основана на использовании диаграммы растворимости в водно-солевой системе при принятой температуре кристаллизации $0^{\circ}C$, $-5^{\circ}C$ и $+5^{\circ}C$ [10]. Эта методика нами трансформирована для компьютерных расчетов.

Литература

1. И.Д. Соколов Переработка природных солей и рассолов : Справочник/ И.Д. Соколов, А.В. Муравьев, Ю.С. Сафрыгин и др – Л.: Химия, 1985. – 208 с.
2. Яворский В.Т., Перекупко Т.В. Технологические условия получения эпсомита из растворов хвостохранилищ калийных производств Прикарпатья./

[Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://конференция.com.ua/pages/view/799>.

3. Патент 2132819 Российская Федерация, МКИ C02F1/04, C01B7/09, C01B7/14, C01D3/06. Способ комплексной переработки гидроминерального сырья / Жилин А.Г.; Иштерьяков А.Д.; Аминов К.Х.; Ксензенко В.И.; заявители Жилин А.Г.; Иштерьяков А.Д.; Аминов К.Х.; Ксензенко В.И.; заявл. 18.09.1997; опубл. 10.07.1999.

4. Разработка эпсомита повышенного качества путем совершенствования технологии и аппаратуры. Отчет о НИР. Фонд ХНПО «Карбонат» / В.И. Алексеев. – Харьков, 1987. – 147 с.

5. Исходные данные для проектирования производства эпсомита повышенной чистоты мощностью 4000 т/год в составе ПО «Карабогазсульфат»: ВНИИГ. Е.Е. Фроловский. – Л., 1980. – 60 с.

6. Разовый технологический регламент на получение эпсомита повышенной чистоты для микробиологической промышленности в условиях опытного производства. Отчет о НИР. Фонд ХНПО «Карбонат» / В.И. Алексеев. – Харьков, 1987. – 73 с.

7. Исходные данные на проектирование промышленного производства эпсомита повышенной чистоты для микробиологической промышленности мощностью 70 тыс.т. в год на ПО «Карабогазсульфат» / В.И. Алексеев. – Харьков: ХНПО «Карбонат», 1988. – 215 с.

8. Алексеев В.И. Оптимизация параметров растворов, используемых для получения эпсомита, с помощью ЭВМ / В.И. Алексеев, А.Ю. Адливанкин, З.А. Золочевская, В.А. Коцаренко / Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). – Харьков, 1990. – Т.69. – С. 64 – 71.

9. А.с. 407836 СССР, МКИ C01F 5/40. Способ получения эпсомита / В.К. Бейдин, М.Ю. Гаркави (СССР). Заявл. 24.03.72. Опубл. 10.12.73.

УДК 661.833.532.002.28

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

Исследование структуры потерь и способов их уменьшения в производстве сульфата натрия при заводской переработке мирабилита

Представлені методи та результати розрахунків втрат з використанням матеріального балансу по Na_2SO_4 у взаємозв'язку з домішкою $NaCl$ з урахуванням фактичних питомих витрат мірабіліту на 1 тону готового продукту. Виконано аналіз статистичних даних про втрати сульфату натрію на окремих технологічних стадіях. Показано, що основними втратами є втрати зі скидним фугатом. Розглянуто різні способи скорочення втрат сульфату натрію за рахунок вилучення його з скидного захлорірованого фугату.

Представлены методы и результаты расчетов потерь с использованием материального баланса по Na_2SO_4 во взаимосвязи с примесью $NaCl$ с учетом фактических удельных расходов мирабилита на 1 тонну готового продукта. Выполнен анализ статистических данных о потерях сульфата натрия на отдельных технологических стадиях. Показано, что основными потерями являются потери со сбросным фугатом. Рассмотрены различные