

З.А. Малакей, канд. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)

ОПТИМАЛЬНАЯ СТЕПЕНЬ ЗАСУЛЬФАЧИВАНИЯ СЫРОГО РАССОЛА ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Сформулирована и решена задача оптимизации степени засульфачивания сырого рассола из гидроминерального сырья морского происхождения в производстве соды кальцинированной. Приведено экспресс-уравнение для расчета оптимального коэффициента метаморфизации в производственных условиях в зависимости от концентрации иона магния в сыром рассоле.

Сформульовано та розв'язано задачу оптимізації ступеню засульфачивання розсолу з гідромінеральної сировини морського походження у виробництві соди кальцинованої. Наведено експрес-рівняння для розрахунку оптимального коефіцієнту метаморфізації в умовах виробництва в залежності від концентрації іону магнію у сирому розсолі.

Ключевые слова: гидроминеральное сырье, сырой рассол, коэффициент метаморфизации, оптимизация.

Введение

Исследования относятся к области технологии неорганических веществ.

Характерным примером гидроминерального сырья морского происхождения является рапа Западного Сиваша – залива Азовского моря, которая используется в качестве сырья для получения сырого рассола в производстве соды кальцинированной в ПАО «Крымский содовый завод». Сырой рассол получают геотехнологическим способом [1], содержание примесей в нем изменяется в зависимости от состава рапы, климатических характеристик года, других факторов, и характеризуется массовой концентрацией, кг/м³: иона Ca²⁺ 0,6–0,7 (0,6–0,7 н.д.)¹, иона Mg²⁺ 1,4–2,5 (2,3–4,0 н.д.), иона SO₄²⁻ 3,7–9,6 (1,5–4,0 н.д.). Очистка сырого рассола от примесей осуществляется двухстадийным известково-содовым способом [2]. При этом сырой рассол перед его очисткой подвергают предварительному засульфачиванию путем ввода в рассол Na₂SO₄, что позволяет уменьшить количество соды, необходимое для очистки от ионов кальция [3]. Кроме того, прием засульфачивания позволяет повысить степень использования натрия из хлоридно-натриевого сырья [4].

Разработка оптимальной степени засульфачивания

Для оценки степени засульфачивания используется коэффициент метаморфизации (K_м), который характеризует отношение массовых концентраций сульфата магния и хлорида магния в сыром рассоле:

$$K_m = \frac{m_{MgSO_4}}{m_{MgCl_2}} = \frac{m_{SO_4^{2-}} - m_{Ca^{2+}}}{m_{Mg^{2+}} - m_{SO_4^{2-}} + m_{Ca^{2+}}}$$

¹ В скобках приводится выражение концентрации, принятое в содовой промышленности – нормальные деления. Нормальное деление соответствует концентрации вещества в растворе, при которой объем 1 дм³ раствора содержит количество растворенного вещества, равное 1/20 моль вещества-эквивалента.

где m – массовая концентрация соответствующего компонента, кг/м^3 .

Для природной Сивашской рапы коэффициент метаморфизации составляет $K_M = 0,6–0,7$ [5]. Степень засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, величина непостоянная и зависит от многих факторов, в том числе природных. Так, для условий ПАО «Крымский содовый завод» коэффициент метаморфизации сырого рассола в течение всего периода эксплуатации изменялся в достаточно широком диапазоне: от 1 до 15, что объяснялось отсутствием однозначных рекомендаций. При минимальной степени засульфачивания сырого рассола ($K_M = 0,6–0,7$) расход соды на очистку рассола – максимален. При полном засульфачивании сырого рассола, то есть при полной метаморфизации MgCl_2 в MgSO_4 ($K_M \rightarrow \infty$), расход соды – минимален.

Однако, при повышении степени засульфачивания рассола, как следует из данных, приведенных в [6], отмечается увеличение концентрации иона SO_4^{2-} в очищенном рассоле до 2 н.д. Ионы SO_4^{2-} являются нежелательной примесью в очищенном рассоле, так как осложняют процесс регенерации аммиака из фильтровой жидкости образованием на внутренних поверхностях аппаратов и трубопроводов гипсовых инкрустаций [7].

Таким образом, с одной стороны, отказ от засульфачивания сырого рассола кажется простым и логичным способом снижения сульфатов в очищенном рассоле. С другой стороны, засульфачивание – полезный и необходимый прием, отказ от которого экономически неоправдан.

Следовательно, вопрос о необходимости разработки оптимальной степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, является важным и актуальным с точки зрения как уменьшения расхода соды на очистку рассола и концентрации SO_4^{2-} в очищенном рассоле, так и повышения степени использования сырья.

В ходе выполнения исследований была сформулирована и решена задача оптимизации степени засульфачивания сырого рассола. Цель оптимизации – добиться минимального расхода соды на очистку сырого рассола при ограничении концентрации иона SO_4^{2-} в очищенном рассоле.

Ресурсом оптимизации (управляющим воздействием) является концентрация иона SO_4^{2-} в сыром рассоле, которая характеризует коэффициент метаморфизации.

Критерием оптимальности является уменьшение массы соды менее 0,1 кг на получение 1 м^3 очищенного рассола при увеличении коэффициента метаморфизации на единицу, при этом молярная концентрация ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле не должна превышать значения 1,8 н.д., что обусловлено резким увеличением количества инкрустаций на стенках оборудования отделения дистилляции.

В результате математической обработки статистических данных, приведенных на рис. 1, получено уравнение аппроксимации данных:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{оч.р.}} = 0,14 \cdot \ln K_M + 1,52 \quad (2)$$

где $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{оч.р.}}$ – молярная концентрация эквивалентов ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле, н.д.; K_M – коэффициент метаморфизации, безразмерная величина.

Разработан метод расчета количества соды для очистки рассола в зависимости от коэффициента метаморфизации и концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , который дает возможность определить этот показатель заранее, на стадии получения засульфачивания рассола. Этот метод включает последовательные уравнения:

$$C_{SO_4^{2-}}^{c.p.} = \frac{0,79 \cdot K_M \cdot (C_{Mg^{2+}}^{c.p.} + C_{Ca^{2+}}^{c.p.}) + C_{Ca^{2+}}^{c.p.}}{1 + 0,79 \cdot K_M} \quad (3)$$

$$H_{соды} = 2,65 \cdot \left(C_{Ca^{2+}}^{c.p.} + C_{Mg^{2+}}^{c.p.} - C_{SO_4^{2-}}^{c.p.} + C_{SO_4^{2-}}^{оч.p.} + 0,3 \right) \cdot 1,07 \quad (4)$$

где C – молярная концентрация эквивалента ионов соответствующего компонента (нижний индекс) в сыром (с.р.) или очищенном (оч.р.) рассоле (верхний индекс), н.д.; 0,79 – коэффициент пересчета K_M из массовых концентраций в молярные концентрации эквивалентов ионов; $H_{соды}$ – масса соды кальцинированной на получение 1 м³ очищенного рассола, кг; 2,65 – коэффициент пересчета молярной концентрации эквивалента ионов CO_3^{2-} в массовую концентрацию Na_2CO_3 ; 0,3 – сумма молярных концентраций ионов OH^- и CO_3^{2-} в очищенном рассоле, для расчетов принимается постоянной величиной, н.д.; 1,07 – показатель, характеризующий потери очищенного рассола со шламом: объем сырого рассола, необходимый для получения 1 м³ очищенного рассола, м³, для расчетов принимается постоянной величиной.

Блок-схема расчета оптимальной степени засульфачивания сырого рассола для заданного значения концентрации иона магния в сыром рассоле приведена на рис. 1.

Описание блок-схемы:

1. Введение значений концентрации $C_{Ca^{2+}}^{c.p.}$ и $C_{Mg^{2+}}^{c.p.}$.
2. Задается первое значение $K_M^1 = 0,8$, которое соответствует степени засульфачивания природной рапы Сиваша.
3. Первый шаг $i = 1$.
4. Рассчитывается концентрация $C_{SO_4^{2-}}^{c.p.}$ по формуле (3) при заданном K_M^i .
5. Рассчитывается концентрация $C_{SO_4^{2-}}^{оч.p.}$ по формуле (2).
6. Производится сравнение $C_{SO_4^{2-}}^{оч.p.} \leq 1,8$ н.д. Если нет, то расчет закончен, переход по блоку 13.
7. Если да, то рассчитывается масса соды кальцинированной $H_{соды}^i$ на получение 1 м³ очищенного рассола по формуле (4)
8. $K_M^i = K_M^{i-1} + 1$
9. Выясняется $K_M^i > 2$.
10. Если нет, то $K_M^i = 1$ и переход по блоку 4.
11. Если да, то $K_M = K_M^{i-1} + 1$
12. Выясняют $H_{соды}^i - H_{соды}^{i-1} \leq 0,1$. Если нет, то переход по блоку 4.
13. Если да, то расчет закончен.

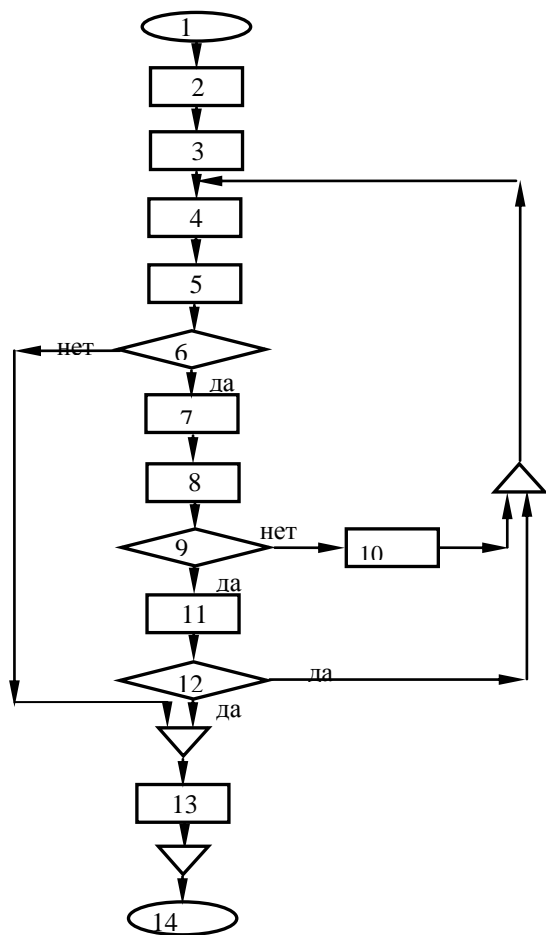


Рис. 1. Структурная схема алгоритма расчета оптимального коэффициента метаморфизации

рис. 2.

14. Оптимальным значением коэффициента метаморфизации для заданных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} принимается последнее значение K_M^{i-1} , которое соответствует ограничению по блоку 6 или 12.

В соответствии с этим алгоритмом была разработана программа для расчета процесса оптимального засульфачивания при фиксированных молярных концентрациях ионов Mg^{2+} от 2,0 до 3,6 н.д., Ca^{2+} 0,6 н.д.

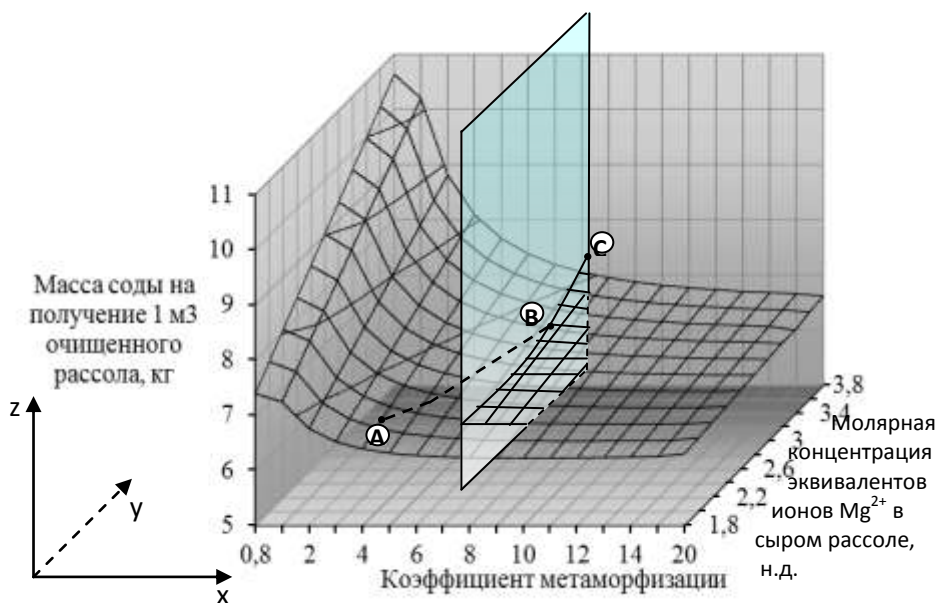
Программа разработана с помощью инструментария:

- 1) язык программирования - C#
- 2) Интегрированная среда разработки IDE - Microsoft visual studio 2008
- 3) платформа - .Net
- 4) были использованы библиотеки - .Net Framework 2.0

С помощью разработанной программы были выполнены расчеты, результаты которых представлены на

Рис. 3. Диаграмма изменения массы соды на получение очищенного рассола (ось z) в зависимости от коэффициента метаморфизации (ось x) и концентрации ионов Mg^{2+} (ось y)

Предельному значению концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле отвечает значение коэффициента метаморфизации 8, что представлено на рис. 2 вертикальной плоскостью. Результаты расчетов расхода соды на очист-



ку рассола при разных концентрациях ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} представлены поверхностью.

С целью оперативного управления процессом засульфачивания сырого рассола разработано экспресс-уравнение для расчета оптимального коэффициента метаморфизации в производственных условиях в зависимости от концентрации иона магния в сыром рассоле:

$$K_m = 4,42 \cdot m_{\text{Mg}^{2+}} - 0,29 = 2,69 \cdot C_{\text{Mg}^{2+}} - 0,29 \quad (5)$$

Оптимальные значения коэффициента метаморфизации находятся на ломаной линии ABC. На луче AB инструментом для принятия решения является уменьшение массы соды на очистку, на луче BC – рост концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле.

Выводы

Таким образом, решена задача оптимизации степени засульфачивания рассола из гидроминерального сырья морского происхождения. На способ получения рассола из гидроминерального сырья морского происхождения, который включает в себя способ расчета оптимального значения коэффициента метаморфизации, получен патент Украины [8]. Способ внедрен в производстве ПАО «Крымский содовый завод».

Литература

1. Малакей З. А. Технология производства сырого рассола для получения кальцинированной соды из рапы Сиваша / А. Ф. Зозуля, И. С. Заразилов, Л. В. Одаренко, Л. В. Зиньковская, З. А. Малакей, Н. В. Марков // Сборник научных трудов Харьковского Государственного научно-

исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). Серия : Химия и технология производств основной химической промышленности. – Х., 2001. – Т. 72. – С. 36–42.

2. Малакей З. А. О необходимости регулирования степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, для производства соды кальцинированной / В. И. Молчанов, З. А. Малакей, И. С. Заразилов // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Серия : Химия, химические технологии и экология. – Х., 2003. – Т. 1. – Вып. 11. – С. 93 – 98.

3. Малакей З. А. Степень засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, для производства соды кальцинированной / З. А. Малакей // Вестник Белгородского Государственного Технологического Университета им. В. Г. Шухова «БГТУ им. В. Г. Шухова». Материалы II Международной научно-практической конференции «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». – Белгород, 2004. – № 8. – С. 110–113.

4. Малакей З. А. О комплексном использовании рапы Сиваша в производстве соды кальцинированной // Сборник научных трудов XII международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», Бердянск, 7–11 июня 2004 г. – Харьков, 2004. – Т. I. – С. 181 – 184.

5. Понизовский А. Соляные ресурсы Крыма / А. Понизовский. – Симферополь : Крым, 1965. – 163 с.

6. Малакей З. А. Содове виробництво: причини підвищеного вмісту SO_4^{2-} в очищеному розсолі / В. І. Молчанов, З. А. Малакей та ін. // Хімічна промисловість України, 2002. – № 6. – С. 30 – 33.

7. Крашенинников С. А. Технология соды : учебное пособие для вузов / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304.

8. Пат. 68117 UA, МПК7 C 01 D 3/14, C 01 D 7/00. Спосіб одержання очищеного розсолу з морської ропи / Молчанов В. І. Заразілов І. С., Малакей З. А., Зуєв С. М., Яцишин В. А., Хомова Г. Д. ; заявник та власник охоронного документа Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії, Відкрите акціонерне товариство «Кримський содовий завод». – № 2003109168 ; заявл. 10.10.2003 ; опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7.

УДК 541.123.7:541.123.22

В.А. Панасенко, докт. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ И СОЛЕВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В ПЯТЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Встановлено співвідношення між іонами та сольовими компонентами в п'ятірній взаємній системі Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Показана можливість відновити сольовий склад рідкої фази та його приналежність до тієї чи іншої частини системи, а отримані дані використовувати для знаходження складу розчинів з максимальним виходом гідрокарбонату натрію і вмістом зв'язаного аміаку.

Установлено соотношение между ионами и солевыми компонентами в пятерной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Показана возможность восстановить солевой состав жидкой фазы и его принадлежность к той или иной части системы, а полученные данные использовать для