

В результате установлено, что модуль жидкого стекла от длительности синтеза практически не поменяется и находится в пределах 2,7-2,8, в то время как длительность синтеза менялась от 3-4 часов до 8-10 часов.

В результате проведенных исследований нами разработана технология получения высокомодульного жидкого стекла путем автоклавного растворения маршалита фракции 20 мкм в растворе NaOH с массовой долей 22 %. Процесс синтеза жидкого стекла в автоклаве необходимо вести при температуре 240 ± 5 °С и при давлении в автоклаве 37 кг/см^2 , при этом время синтеза составляет 4-5 часов при работающей мешалке с частотой вращения 50 мин^{-1} .

Литература

1. Григорьев П.Н., Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев – М.: Государственное издательство строительных материалов, 1966.
2. Корнеев В.И., Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996. – 216 с.
3. Патент 2049660 Российская Федерация, МПК С01В 33/32. Способ получения жидкого стекла / А.И. Везенцев, Е.Е. Коломыцев; заявители и патентообладатели А.И. Везенцев, Е.Е. Коломыцев; опублик. 27.11.1995.
4. Патент 2220906 Российская Федерация, МПК С01В 33/32. Способ получения жидкого стекла / М.И. Балабанов, В.Д. Петрухин; заявители и патентообладатели М.И. Балабанов, В.Д. Петрухин; опублик. 24.04.1998.
5. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема силикатов. / Р. Айлер – М.: Госстройиздат, 1986.

УДК 661.422.2.049.1:661.2.424.3

*М.А. Березин (ЗАО «ВНИИ Галургии»);
В.И. Алексеев, канд. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)*

ПРОБЛЕМЫ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПО «КАРАБОГАЗСУЛЬФАТ» СОВРЕМЕННОГО ПЕРИОДА

Виконаний аналіз системи розсолдобичи у виробництві мінеральних солей у ВО «Карабогазсульфат». Затоплення і вихід зі строю системи розсолдобичи, що склалася, вимушує шукати найбільш ефективні рішення по її відновленню. Розглянуті варіанти відновлення розсолзабору на його колишньому місці з відкачуванням похоронених розсолів з під шару поверхневої ропи і як альтернатива – використання поверхневих розсолів затоки.

Выполнен анализ системы рассолодобычи в производстве минеральных солей в ПО «Карабогазсульфат». Затопление и выход из строя сложившейся системы рассолодобычи вынуждает искать наиболее эффективные решения по ее восстановлению. Рассмотрены варианты восстановления рассолозабора на его прежнем месте с откачкой погребенных рассолов из под слоя поверхностной рапы и как альтернатива – использование поверхностных рассолов залива.

Analysis of brine mining system in mineral salts process at PA Karabogazsulfate. Flooding and break of the settled brine mining system makes us search new solutions for its restoration. Ways to restore brine draw at its previous place with pumping off buried brines from surface bittern and alternative use of gulf surface brines.

Ключевые слова: рассолозабор, затопление, восстановление, поиск вариантов, погребенные рассолы, поверхностная рапа.

Keywords: brine draw, flooding, restoration, ways search, buried brines, surface bittern.

Существующий комплекс производства минеральных солей в ПО "Карабогазсульфат" основан на переработке погребённых рассолов, добываемых в Кургузульской бухте. В начале 90-х годов прошлого века ежегодная добыча рассолов, обеспечивавшая выпуск 250 тыс. тонн заводского сульфата натрия и от 90 тыс. т до 100 тыс. т природного сульфата натрия достигала 12,1 млн. м³.

Переработка маточных рассолов сульфатного производства позволяла получать до 100 тыс. т в год бишофита, 40 тыс. т в год природного эпсомита и некоторые другие малотоннажные солепродукты.

Эксплуатационные скважины для добычи погребенных рассолов месторождения Кургузульской бухты были заложены в 50-х годах прошлого века на расстоянии от 1,5 км до 2,0 км от коренного берега в той части погребенного соляного пласта, где он из глауберитового переходит в галит-глауберитовый. Мощность рассолопроводимой части соляного пласта в месте заложения эксплуатационных скважин изменяется от 3,6 м (скважина 5э) до 5,15 м (скважина 2э). Фильтрационные свойства соляного пласта на участке рапозабора (коэффициент фильтрации – около 5000 м в сут [1]) позволяли откачивать одной скважиной диаметром 700 мм до 700 м³ в час рассолов при понижении уровня на 2 метра.

Свободный сток морской каспийской воды в залив, начавшийся в 1992 году, привел к затоплению и выходу из строя сложившейся системы рассолодобычи. По нашей оценке в районе бывшего рассолозабора (скважины 1э-5э - 8э) слой поверхностной рапы может достигать 3 метров. Современный рассолозабор был организован в 1995 году примерно в 4 км к юго-западу от прежнего в 1,2 км от коренного берега – рисунок 1.

Еще в 50-60 годы прошлого века на поверхности Кургузульской бухты залегали современные (по геологическому возрасту) отложения смешанных солей, которые в последующие годы растворились за счет атмосферных осадков и сдвинулись в акваторию залива.

В настоящее время в геологическом строении южной части Кургузульской бухты принимают участие (сверху вниз) новокаспийские, верхнехвалынские и бакинские озерные соляные отложения. Продольный разрез отложений Кургузульской бухты показан на рисунке 2. Новокаспийские отложения, залегающие на поверхности Кургузульской бухты, представлены гипсом, гипсово-карбонатными илами и гипсовыми песками серого, темно-серого до черного цвета. На участке Кургузульской бухты к югу от бывшего Карасукутского канала мощность новокаспийских отложений достигает 6 метров. В верхней части илы и до затопления бухты были насыщены рапой и имели текучую консистенцию. С глубиной илы становятся пластичными, а затем плотными. По данным института ВОДГЕО коэффициент фильтрации илов изменяется от $2,15 \cdot 10^{-4}$ м в сут. до $1,47 \cdot 10^{-3}$ м в сут. Мучнистые гипсы практически водоупорны. В толще иловых отложений на глубине 1,5 – 3 метра от поверхности земли отмечаются прослой гипсового песка мощностью до 0,5 метра.

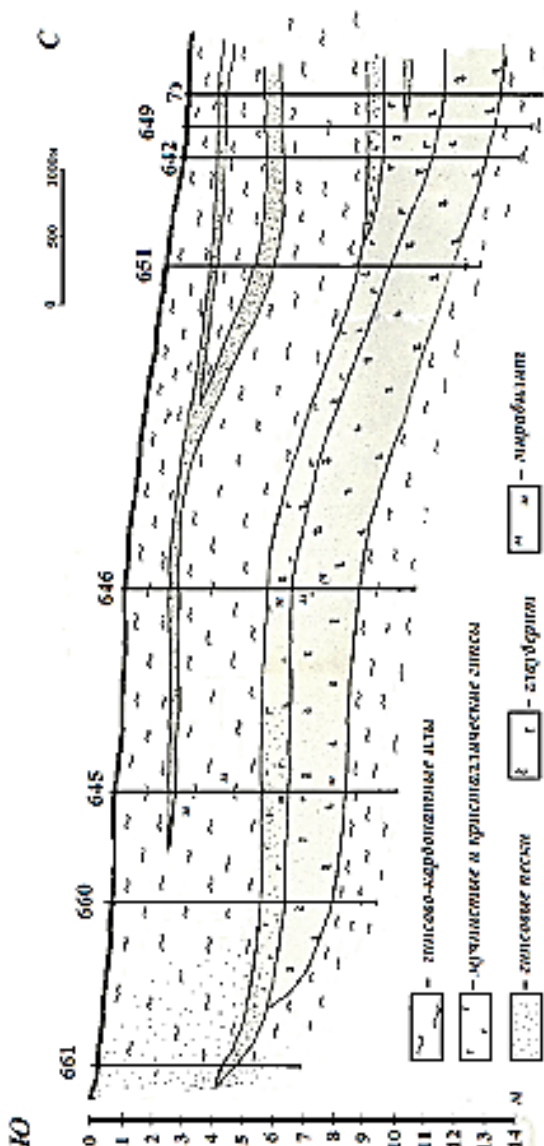


Рис.2 Геологический разрез южной части Кургузульской бухты, по данным Госгорхимпроектина (1949-1955) и ВНИИГ (1955, 1986-1989гг.)

В прибрежных участках бухты илы замещаются водоносными гипсовыми песками, коэффициент фильтрации которых (0,2 –2,0) м в сут.

Верхнехвалынские отложения представлены солями, гипсовыми песками и гипсово-карбонатными илами. Соляные отложения, получившие название второго соляного пласта достигают мощности до 20 метров и широко распространены на площади залива. Соляной пласт на большей части залива представлен глауберитом ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), галитом (NaCl) и астраханитом ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Общий объём солей второго пласта залива Кара-Богаз-Гол оценивается $42,7 \text{ км}^3$ [1].

В пределах южной части Кургузульской бухты – района, расположенного южнее Карасукутского канала (т.е. район современного рассолозабора – скважины 13, 14, 15, 16), соляной пласт представлен лишь глауберитом, мощность которого не превышает 2,5 метра. Цвет глауберита изменяется от мутно-белого до темно-зеленого, объемная масса – от $1,87 \text{ т/м}^3$ до $2,7 \text{ т/м}^3$. Поровое

пространство глауберита иногда заполнено мирабилитом. Пористость глауберитовых отложений в этой части пласта в целом ниже, чем пористость глауберитовых отложений в районе бывшего рассолозабора и Сартасского залива, составляя в среднем 12 % и изменяясь от 3 % до 27 %. Отмечается, что пористость глауберитовых отложений увеличивается как к кровле, так и к подошве залежи [2].

В кровле соляного пласта залегает прослой гипсовых песков с включениями кристаллов мирабилита и прослойками мучнистого гипса. В подошве глауберитового соляного пласта в пределах южной части Кургузульской бухты залегают гипсово-карбонатные илы и гипсы мощностью до 1,2 м. К коренным берегам иловые отложения замещаются гипсовыми песками и песчаниками.

Пористые соляные отложения (пласт глауберита и гипсовые песчаные отложения в кровле и подошве пласта) содержат рассолы, которые формируют напорный горизонт. Уровни рассолов горизонта до затопления бухты устанавливались на 0,3-1,0 метра ниже поверхности земли (5,8 – 7,3) м в системе отметок ГГИ (Государственного Геологического Института). Общий уклон пьезометрической поверхности был направлен в сторону открытой части бухты. Следует отметить, что влияния откачек рассолов, производившихся на рассолозаборе на уровенный режим второго горизонта на участке южнее Карасукутского канала практически не сказывался. По данным буровых работ 1952-1955 г.г. в районе бывших карасукутских садочных бассейнов пласт глауберита содержит значительное количество карбонатных глин [3].

Качество межкристалльных рассолов соляного пласта южной части Кургузульской бухты по выходу мирабилита – основной технологической характеристике – очень высокое. На рисунке 3 представлена схема распределения линий равного выхода мирабилита из рассолов при охлаждении их до 0 °С по данным опробования, проведенного летом 1987 года. Как видно из приведенного рисунка, из 1 м³ рассолов при охлаждении до 0 °С можно высаживать до 220 кг мирабилита.

Организацию рассолозабора в южной части Кургузульской бухты можно определить как аварийную. Для обеспечения сырьем (рассолами) при затоплении поверхностной рапой существующего рапозабора в насыпной дамбе были пробурены 5 скважин в мелководной части Кургузульской бухты (рисунок 1). Как показывает геологическое строение этой части бухты погребенный соляной пласт здесь незначительной мощности и ограничен по распространению. Фильтрационные характеристики соляного пласта в несколько раз ниже, чем на участке бывшего рассолозабора и, таким образом, дебиты рассолозаборных скважин (и суммарный дебит рассолозабора) будут так же в разы ниже.

Откачка межкристалльных рассолов второго соляного пласта на начальном ее этапе будет отбирать межкристалльные высококачественные рассолы, объём которых на участке пласта южнее карасукутского канала оценивается 3-4 млн. м³. Затем, с увеличением депрессионной воронки, активизируется приток грунтовых вод прибрежных отложений бухты. Приток рассолов второго горизонта со стороны открытой части бухты затруднен. Это определяется как снижением отметок залегания водоупора и соляного пласта в сторону открытой части бухты, так и отмеченным буровыми работами 1950-х годов выклиниванием глауберитового пласта в восточной части бывших карасукутских садочных бассейнов. Грунтовые воды отложений обрамления бухты, проходя через глауберитовые отложения и выщелачивая SO₄-Na его составляющую, а также мирабилит порового пространства и прослойки мирабилита, на начальном этапе эксплуатации рапозабора будут обеспечивать также высокое качество ("выход мирабилита") откачиваемых рассолов. Но большие объ-

ёмы откачек (и малое время взаимодействия порода-вода), а также прогрессирующее увеличение фильтрационных способностей выщелачиваемых глауберитовых пород, приведут к снижению качества откачиваемых рассолов. Их общая минерализация будет снижаться, хотя фигуративные точки состава некоторое время могут оставаться без изменений. Наглядным представлением описанным выше процессам является изменение состава рассолов, откаченных скважинами № 13, 14, 15. На рисунке 4 показано изменение положения фигуративных точек состава на взаимной 4-х компонентной диаграмме, их водности по Иенке. На рисунке 5 представлено изменение расчетного выхода мирабилита при охлаждении рассолов до 0 °С. Данные для расчета взяты из [4]. Как видно из диаграммы, фигуративные точки летнего состава откачиваемых рассолов изменяются от начала откачки в 1995 году с понижением доли сульфат-иона и увеличением водности, которую выражают отношением молей H_2O на 100 эквивалентов солей. График изменения выхода мирабилита указывает на снижение качества рассолов по этому показателю почти в 2 раза.

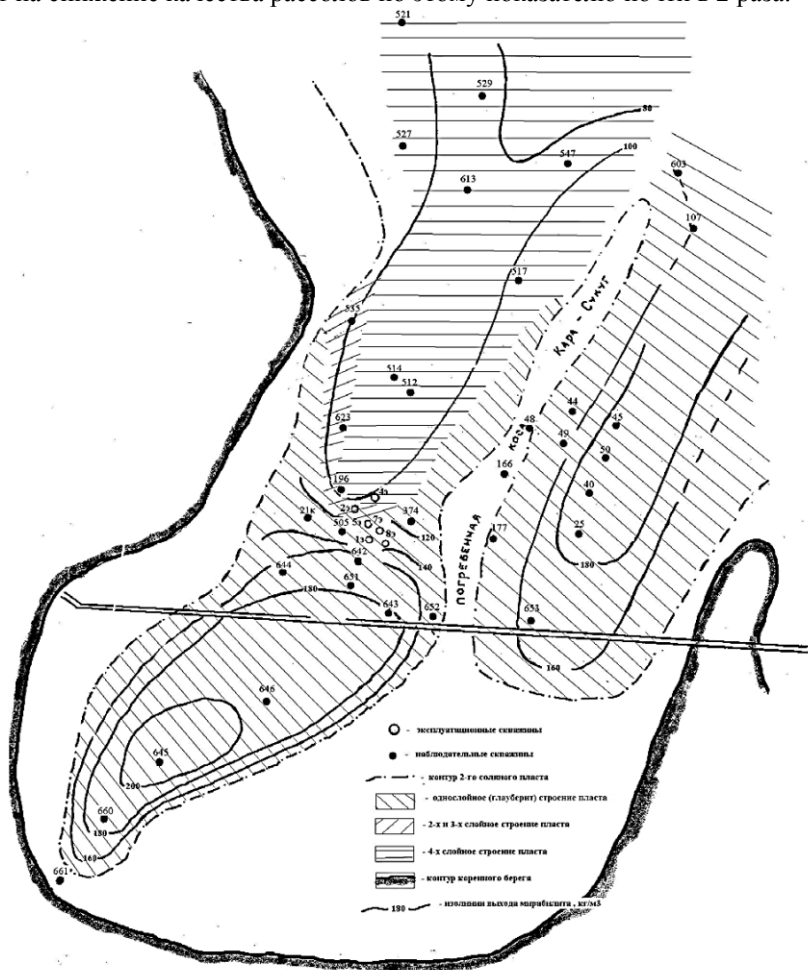


Рис. 3 Схема линий равного выхода мирабилита из рассолов II горизонта на лето 1987 года погребенных рассолов этого участка месторождения до организации их откачки (1989 г)

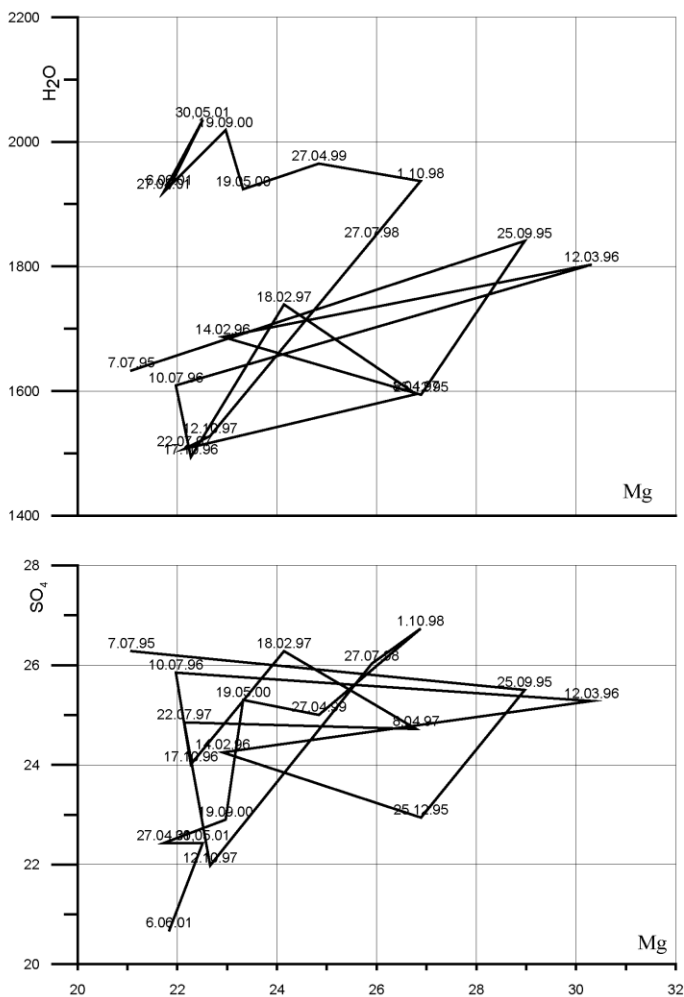


Рис. 4 Взаимная четырехкомпонентная диаграмма (фрагмент). Изменение состава откачиваемых погребенных рассолов в 1995-2001 гг. (цифры у точки - дата отбора проб)



Рис. 5 Характеристика качества погребенных рассолов, откачиваемых на месторождении в 1995-2001 годах.

Расчетный выход мирабилита при охлаждении рассолов до 0 °С:

1) – при исходной водности; 2) – при упаривании рассолов до оптимальной водности.

На диаграмме – рисунке 6 нанесены фигуративные точки состава откачиваемых рассолов (1995-2001 г.г.), межкристалльных погребенных рассолов этого участка месторождения до затопления его поверхностной рапой залива (1989 г.) и поверхностных рассолов залива у эксплуатационных скважин (2001 г). Поскольку фигуративные точки составов указанных рассолов лежат практически на одной прямой, можно утверждать, что состав откачиваемых рассолов формируется за счет смешения погребенных и поверхностных.

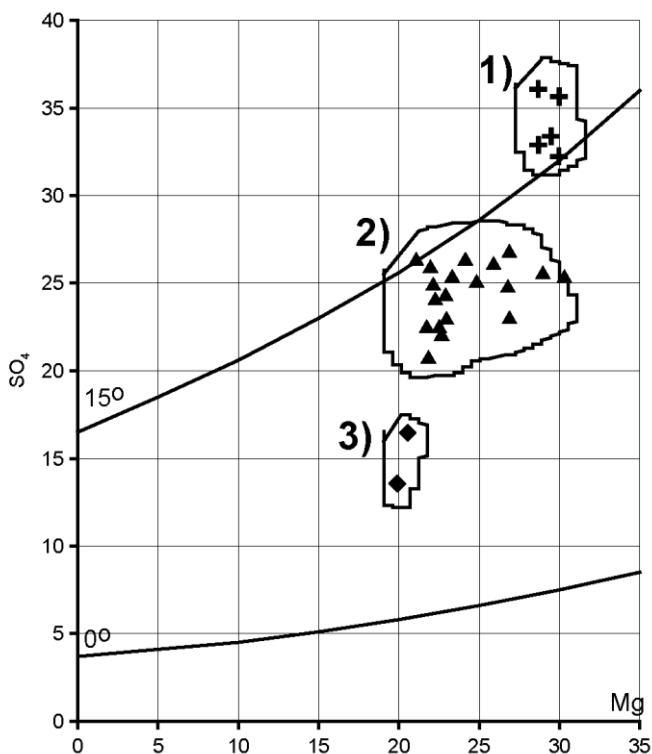


Рис. 6 Взаимная четырехкомпонентная диаграмма (фрагмент).

Составы поверхностных и погребенных рассолов на месторождении.

- 1) – погребенные рассолы скважин 660 и 645 в 1989 году;
- 2) – откачиваемые рассолы из скважин № 14, 15, 16 в 1996-2001 г.г.;
- 3) – поверхностные рассолы Кургузульской бухты пробы 2001 года.

Определение путей проникновения поверхностных рассолов в эксплуатируемый погребенный пласт (площадная фильтрация через прибрежные опесчаненные участки, гидрогеологические окна, техническое неполадки эксплуатационных скважин и т.д.) могут быть определены организацией сети наблюдательных скважин и проведением режимных наблюдений.

Таким образом, новый рассолозабор, организованный в южной части Кургузульской бухты как до ее затопления, так и в современных условиях не мог и не может считаться гарантированным источником стабильного сырья для производства сульфата натрия проектной мощности (200 тыс. т в год).

Теоретически возможно восстановление рассолозабора на его прежнем месте с откачкой погребенных рассолов из под слоя поверхностной рапы. Но это потребует значительных затрат на строительство искусственного острова рассолозаборной площадки, дорог, трасс рассолопроводов и защиту эксплуатационных скважин от поверхностных рассолов.

Альтернативой погребенным рассолам сегодня могут быть поверхностные рассолы залива.

Литература

1. Куриленко В.В. Современные бассейны эвапоритовой седиментации. / В.В.Куриленко; изд. Санкт-Петербургского университета, – Санкт-Петербург, 1997.
2. Разработать и выдать рекомендации по технологии добычи рассолов, обеспечивающей повышение качества на (10-15) % и степени извлечения из недр в 2-3 раза в ПО "Карабогазсульфат". Отчет ВНИИГ. – Ленинград, 1988.
3. Ванюкова Е.И., Подсчет запасов рассолов II горизонта Карабогазгола. / Е.И. Ванюкова, Г.А. Васильев, М.Ю. Гаркави, Л.В. Еловская // Отчет, том 1 и 2. – Бекдаш-Ленинград, 1955.
4. Техническое задание на проведение модернизации, реконструкции действующих производственных мощностей, восстановление сырьевой базы Производственного объединения "Карабогазсульфат" и комплексного освоения минерально-сырьевых ресурсов залива Карабогаз-Гол – пос. Бекдаш, Балканский вেলাят, 2001.

УДК 661.846.23:678.049.91

В.И. Алексеев, канд. техн. наук (ГУ «ННХИМ»); **А.В. Алексеев** (УкрНИИгаз)

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ ГИДРОКСИДА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕЦЕПТУРАХ ТРУДНОГОРЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Виконано огляд і аналіз різноманітних джерел інформації, що свідчать про тенденцію до заміни традиційних добавок-антипіренів в полімерні матеріали і кабельні пластикати, - зокрема на ефективніший компонент - високодисперсний мінерал брусит (природний магнію гідроксид) і синтезований $Mg(OH)_2$. Видається доцільним використання для цих цілей наявних розробок ДУ "ННХИМ" за технологією отримання нанодисперсного магнію гідроксиду на базі природної сировини України.

Выполнен обзор и анализ различных источников информации, свидетельствующих о тенденции к замене традиционных добавок-антипиренов в полимерные материалы и кабельные пластикаты - в частности на более эффективный компонент - высокодисперсный минерал брусит (природный магния гидроксид) и синтезированный $Mg(OH)_2$. Представляется целесообразным использование для этих целей имеющихся разработок ГУ «ННХИМ» по технологии получения нанодисперсного магния гидроксида на базе природного сырья Украины.

Survey and analysis of various information sources that show tendency to replace traditional antipyrine additives in polymer materials and cable plasticates by more effective materials such as superfine mineral brusite (natural magnesium hydroxide) and synthesized $Mg(OH)_2$. Processes for obtaining nano-dispersive mag-