

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Малакей Зоя Анатоліївна



УДК 661.422.2.005:661.321.3

**ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ РОЗСОЛУ
З ГІДРОМІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ МОРСЬКОГО ТА ОЗЕРНОГО
ПОХОДЖЕННЯ
У ВИРОБНИЦТВІ СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеню
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державному науково-дослідному та проектному інституті основної хімії (НІОХІМ) Міністерства промислової політики України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат технічних наук, професор
Молчанов Володимир Іванович,
Державний науково-дослідний та проектний інститут
основної хімії, м. Харків, науковий консультант

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапорев Валерій Павлович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», м. Харків, завідувач кафедри
хімічної техніки та промислової екології

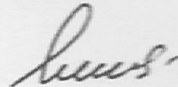
кандидат технічних наук
Костів Іван Юрійович,
Державне підприємство «Науково-дослідний інститут
галургії», м. Калуш, директор

Захист відбудеться «18» листопада 2010 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Автореферат розісланий 15 жовтня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г. М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сода кальцинована є одним з основних продуктів великотоннажних виробництв хімічної промисловості. Сировиною для її виробництва аміачним методом є карбонат кальцію та хлорид натрію. Для одержання соди кальцинованої використовують розчин хлориду натрію – сирий розсіл, який з метою попередження утворення інкрустацій устаткування та забруднення готового продукту очищають від іонів Mg^{2+} та Ca^{2+} гідроксидом кальцію та карбонатом натрію. Сирий розсіл отримують, як правило, шляхом підземного розчинення кам'яної солі. Однак запаси кам'яної солі поширені не повсюдно, тому виробництва соди кальцинованої, що створюються, вимушені використовувати для отримання сирого розсолу більш поширену, дешеву та поновлювану з часом гідромінеральну сировину морського або озерного походження.

Розсоли з сировини морського походження характеризуються високою порівняно з розсолами з кам'яної солі масовою концентрацією домішок, $кг/м^3$: Mg^{2+} – 1,4–2,4; SO_4^{2-} – 3,7–9,6, що призводить до значного зростання витрат реагентів для очищення, зокрема, на отримання 1 тис. тонн соди кальцинованої витрачається 40–50 тонн продукту. Характерним прикладом содового виробництва, що використовує гідромінеральну сировину морського походження – природну ропу Сивашу, затоки Азовського моря – є ВАТ «Кримський содовий завод» (м. Красноперекопськ). В зв'язку з високим вмістом іонів Mg^{2+} очищення сирого розсолу ведеться у дві стадії та з попереднім засульфачуванням – додаванням до нього розчину сульфату натрію. Цей прийом дозволяє зменшити витрати соди кальцинованої на очищення, але при цьому має місце небажане зростання масової концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі від 3,7 до 4,8 $г/дм^3$, що призводить до значного зростання маси інкрустацій устаткування відділення регенерації аміаку.

Розсоли з сировини озерного походження характеризуються перемінним складом протягом року та, як правило, таким співвідношенням іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} , що не забезпечує необхідного ступеню очищення при використанні технологій, розроблених для розсолу з кам'яної солі або морського походження.

Таким чином, напрямок досліджень щодо вдосконалення технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження з метою зменшення витрат реагентів на очищення, зменшення маси інкрустацій та щодо розроблення технології очищення розсолу з сировини озерного походження, що створює можливість використання нових родовищ у виробництві соди кальцинованої, є актуальним та визначив тему дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі соди та содопродуктів НІОХІМ. Здобувач як виконавець окремих етапів брала участь у виконанні господарчих науково-дослідних робіт: «Розроблення та освоєння вдосконаленої технології очищення сирого розсолу від іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} у ВАТ «Кримський содовий завод» (м. Красноперекопськ), «Розроблення горного відводу північного відсіку озера Красного під техногенне родовище корисних копалин» (ДР № 0104U001271,

ВАТ «Кримський содовий завод», м. Красноперекопськ), «Розроблення робочого проекту виробництва кальцинованої соди» (ТОВ «Казсода», м. Павлодар, Республіка Казахстан).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є вдосконалення технології очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження та розробка нової технології у разі використання сировини озерного походження у виробництві соди кальцинованої.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

визначити причини підвищеного відносно розчинності CaSO_4 в розсолі вмісту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі з гідромінеральної сировини морського походження;

виконати термодинамічний аналіз реакцій очищення від іонів Mg^{2+} розсолу з гідромінеральної сировини морського походження, провести дослідження процесу очищення розсолу з метою зменшення концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі та запропонувати технологічну схему процесу;

обґрунтувати критерій оптимальності та запропонувати спосіб розрахунку оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження;

встановити склад сирого розсолу з гідромінеральної сировини окремих родовищ озерного походження, провести дослідження процесу його очищення від домішок та запропонувати технологічну схему процесу.

Об'єкт дослідження – технологія очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси, пов'язані з осадженням іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} та SO_4^{2-} , розділенням суспензій, що утворюються в процесі очищення сирого розсолу.

Методи дослідження. При виконанні експериментальних досліджень визначення фізико-хімічних показників зразків солі озерного походження проводили у відповідності до ДСТУ 4886.1:2007-ДСТУ 4886.24:2007. Концентрацію іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} у сирому розсолі, Cl^- у сирому та очищеному розсолі, CO_3^{2-} та OH^- у складі реагентів для очищення – титриметричним методом. Концентрацію іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} в очищеному розсолі – фотоколориметричним, SO_4^{2-} у сирому та очищеному розсолі – гравіметричним методами. рН розчинів визначали потенціометричним методом. Концентрації іонів K^+ , Fe^{3+} у сирому та очищеному розсолах визначали атомно-адсорбційним методом. Швидкість розділення суспензій визначали седиментаційним методом та методом Дорра. Статистичну обробку даних експериментальних досліджень виконували за допомогою методів математичної статистики із застосуванням програм Excel та Statistica.

Наукова новизна отриманих результатів:

- запропоновано для визначення ступеню засульфачування використовувати співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі. Вперше встановлено залежність концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі від співвідношення масових концентра-

цій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі з гідромінеральної сировини морського походження;

- теоретично обґрунтована та експериментально доведена технологічна доцільність додавання гідроксиду кальцію в процес очищення у декілька прийомів, що дозволяє за рахунок зменшення перенасичення розсолу відносно сульфату кальцію отримати очищений розсіл з масовою концентрацією іонів SO_4^{2-} не більш $3,1 \text{ кг/м}^3$;

- вперше запропоновано спосіб визначення оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} в ньому, що дозволяє мінімізувати витрати соди на очищення розсолу та обмежити концентрацію іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі (патент № 68117 України);

- визначено хімічний склад гідромінеральної сировини окремих родовищ озерного походження для виробництва соди кальцинованої та встановлено, що одержуваний сирий розсіл характеризується перемінним складом протягом року, а також таким співвідношенням концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, що не забезпечує необхідного ступеню очищення розсолу при використанні існуючих технологій. Встановлено, що швидкість розділення суспензії очищення не перевищує $0,1 \text{ м/год.}$ та що процес розділення є неконсолідованим;

- розроблено та теоретично обґрунтовано технологічний прийом, що дозволяє використовувати гідромінеральну сировину озерного походження як сировинне джерело для виробництва соди кальцинованої, який включає зміну співвідношення масових концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сирому розсолі шляхом додаткового введення іонів кальцію. Встановлено та експериментально доведено, що мінімально необхідне співвідношення масових концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сирому розсолі становить від 1,3 до 1,6.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної промисловості полягає у вдосконаленні технології очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження та розробці технології очищення розсолу з сировини озерного походження.

Оптимізація ступеню засульфачування сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження дозволяє мінімізувати витрати соди кальцинованої на очищення розсолу, запобігати додатковим виробничим витратам під час процесу засульфачування, а також дає можливість отримувати очищений розсіл з масовою концентрацією іонів SO_4^{2-} не більш $4,3 \text{ кг/м}^3$. Спосіб одержання розсолу з гідромінеральної сировини морського походження з використанням експрес-залежності для визначення квазіоптимального співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі впроваджено у ВАТ «Кримський содовий завод».

Розроблена технологія очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження, що включає додавання гідроксиду кальцію у декілька прийомів, дозволяє без додаткових інвестицій зменшити витрати соди кальцинованої на очищення розсолу не менш ніж на 20 %, а також зменшити масу інкрустацій сульфату кальцію, що утворюється на поверхні технологічного устаткування відділення регенерації аміаку.

Впровадження розробленої технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини

озерного походження створює можливість її використання у виробництві соди кальцинованої, сприяє розширенню сировинної бази, дозволяє скоротити не менш ніж у 2 рази витрати на додаткове устаткування у порівнянні з існуючими технологіями. Результати досліджень використано у робочому проекті виробництва соди кальцинованої потужністю 400 тис. тонн у рік ТОВ «Казсода» (Республіка Казахстан), пуск якого планується у 2012 р.

Особистий внесок здобувача. Всі основні положення дисертаційної роботи, що винесено до захисту, отримано безпосередньо здобувачем. Серед них: постановка задач, дослідження причин підвищеного вмісту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі з гідромінеральної сировини морського походження, розроблення методу розрахунку оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу; проведення термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень процесу очищення розсолу з сировини морського походження; дослідження складу гідромінеральної сировини окремих родовищ озерного походження, експериментальні дослідження процесу очищення розсолу; обґрунтування прийому регулювання співвідношення іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ у сирому розсолі.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: XII Міжнародній науково-технічній конференції «Екологія та здоров'я людини. Охорона водного та повітряного басейну. Утилізація відходів» (м. Бердянськ, 2004 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье» (м. Белгород, 2004 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (м. Кемерово, 2004 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, у тому числі: 8 статей у фахових виданнях ВАК України, 2 патенти України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків, 7 додатків. Повний обсяг дисертації складає 190 сторінок, із них: 30 рисунків та 19 таблиць за текстом, список використаних літературних джерел із 144 найменувань на 19 сторінках, додатки на 33 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, показано наукове та практичне значення отриманих результатів. Сформульована мета досліджень і визначено напрямки її досягнення, наведено загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто характеристику гідромінеральної сировини, що використовується у виробництві соди кальцинованої. Сирий розсіл з гідромінеральної сировини морського походження характеризується високою масовою концентрацією іонів, $\text{кг}/\text{м}^3$: Mg^{2+} 1,4–2,4, SO_4^{2-} 1,4–9,6, Ca^{2+} 0,5–0,7, а сирий розсіл з сировини озерного походження – Mg^{2+} 0,6–1,4, SO_4^{2-} 1,4–3,7, Ca^{2+} 0,5–0,6, а також співвідношенням масових концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, яке дорівнює 0,5–1,0 (на відміну від оптимального, яке за літературними даними складає 3,3–13,2, або 2–8,

якщо концентрації наведено у н.д.*). Показано, що існуючих даних щодо досліджень процесу очищення розсолу з сировини озерного походження у виробництві соди кальцинованої недостатньо. Тому дослідження, спрямовані на вивчення процесу очищення розсолу з саме такої сировини є актуальними.

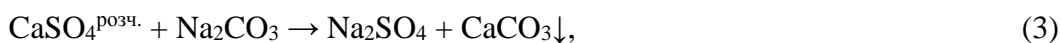
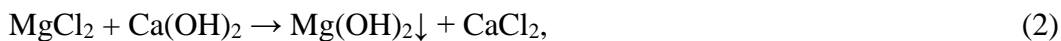
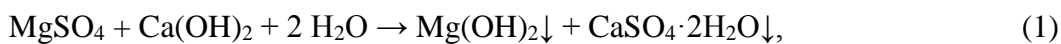
Проведено аналіз способів очищення розсолу від іонів SO_4^{2-} , показано ефективність використання у виробництві соди кальцинованої очищеного розсолу з масовою концентрацією цих іонів, що не перевищує $4,3 \text{ кг/м}^3$ (1,8 н.д.). Розглянуто переваги та встановлено основні недоліки способів очищення розсолу від іонів SO_4^{2-} , які реалізуються шляхом іонного обміну, нанофільтраційного розділення на мембранах, за допомогою введення поверхнево-активних речовин або способів, що вимагають підвищення температур. Наведено аналіз літературних даних щодо розчинності CaSO_4 у розсолі, що відповідає масовій концентрації іонів SO_4^{2-} $3,4\text{--}3,9 \text{ кг/м}^3$ (1,4–1,6 н.д.). Показано, що очищений розсіл з гідромінеральної сировини морського походження характеризується масовою концентрацією SO_4^{2-} $4,3\text{--}4,8 \text{ кг/м}^3$ (1,8–2,0 н.д.), яка значно перевищує розчинність CaSO_4 у розсолі. Тому дослідження, спрямовані на зменшення концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі з гідромінеральної сировини морського походження, є також актуальними.

Таким чином, визначено напрямок наукових досліджень дисертаційної роботи – вдосконалити технологію очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження та розробити технологію очищення при використанні сировини озерного походження у виробництві соди кальцинованої.

У другому розділі наведено результати теоретичних досліджень процесу очищення розсолу з гідромінеральної сировини.

Стосовно сировини морського походження проведено дослідження причин підвищеної концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі та розроблено способи її зменшення як на стадії одержання, так і в процесі очищення сирого розсолу.

Відповідно до існуючої технології, очищення сирого розсолу ведеться у дві стадії: на першій, згідно хімічних реакцій (1, 2) – від іонів Mg^{2+} , на другій, згідно реакцій (3, 4) – від іонів Ca^{2+} :



Крім того, на стадії одержання сирого розсолу використовується прийом засульфачування – введення розчину сульфату натрію у сирій розсіл. Його використання дозволяє на стадії очищення сирого розсолу зменшити витрати соди кальцинованої на 25–30 % та підви-

* Нормальне ділення – спеціальна одиниця виміру концентрації, прийнята у виробництві соди кальцинованої. Відповідає концентрації речовини в розчині, при якій 1 дм^3 розчину включає кількість розчиненої речовини, що дорівнює 1/20 молю речовини-еквіваленту

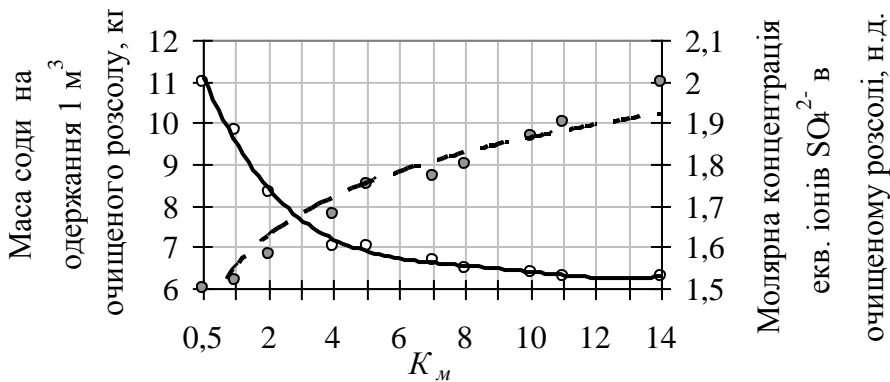
щити ступінь використання NaCl з гідромінеральної сировини на 1,7–2,8 % в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} . Зменшення витрат соди має місце на другій стадії очищення за рахунок значно меншої розчинності гіпсу у порівнянні з хлоридом кальцію.

Але у виробничих умовах в зв'язку з відсутністю науково-обґрунтованих рекомендацій щодо ступеню засульфачування має місце значне зростання масової концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі до 4,3–4,8 кг/м³ (1,8–2,0 н.д.). Тому була поставлена задача оптимізувати ступінь засульфачування сирого розсолу.

Запропоновано для визначення ступеню засульфачування використовувати співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі

$$K_M = \frac{m_{MgSO_4}}{m_{MgCl_2}} = \frac{m_{SO_4^{2-}} - m_{Ca^{2+}}}{m_{Mg^{2+}} - m_{SO_4^{2-}} + m_{Ca^{2+}}}, \quad (5)$$

де K_M – співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі; m – масова



концентрація відповідного компонента, кг/м³.

Для сирого розсолу з масовою концентрацією іонів Mg^{2+} 2,0 кг/м³ (3,3 н.д.) та Ca^{2+} 0,6 кг/м³ (0,6 н.д.), проведено аналіз змінення концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі та маси соди, що витрачається на очищення розсолу, від співвідношення масових концентрацій

$MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі (рис. 1).

Наведені дані свідчать, що із зростанням співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі має місце зменшення витрат соди на очищення, але при цьому зростає концентрація іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі.

Встановлено залежність концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі від співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі

$$C_{SO_4}^{оч.р.} = 0,14 \cdot \ln K_M + 1,52, \quad (6)$$

де $C_{SO_4}^{оч.р.}$ – молярна концентрація еквіваленту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі, н.д.

Ця та всі наступні залежності, встановлені в роботі, одержано за допомогою методів математичної обробки даних. Методом кореляційного аналізу встановлено адекватність ви-
найдених залежностей.

Обґрунтовано критерій оптимальності для оптимізації ступеню засульфачування як мінімізація маси соди на очищення розсолу при дотриманні наступних умов: зменшення маси соди для отримання 1 м³ очищеного розсолу менш ніж на 0,1 кг при зростанні співвідношення масових концентрацій MgSO₄/MgCl₂ у сирому розсолі на одиницю при обмеженні молярної концентрації еквіваленту іонів SO₄²⁻ в очищеному розсолі порогом 1,8 н. д.

Поріг концентрації іонів SO₄²⁻ прийнято на основі даних щодо залежності терміну ро-

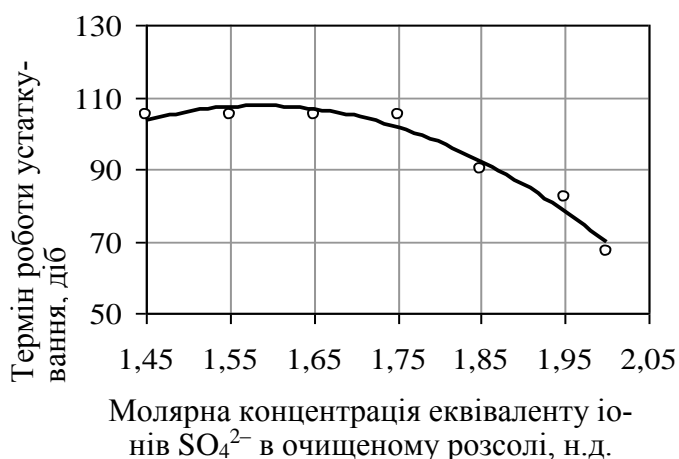


Рис. 2. Термін роботи устаткування регенерації аміаку між зупинками для очищення в залежності від концентрації іонів SO₄²⁻ в очищеному розсолі

боти устаткування регенерації аміаку між зупинками для очищення від інкрустацій, наведених на рис. 2.

Зростання молярної концентрації еквіваленту іонів SO₄²⁻ в очищеному розсолі з 1,8 до 2,0 н.д. призводить до зменшення терміну експлуатації устаткування між зупинками для очищення на 35 % за рахунок збільшення маси інкрустацій.

Процес засульфачування здійснюється на стадії отримання сирого розсолу, а ефект від цього процесу досягається на стадії очищення розсолу за рахунок зменшення витрат

соди. Тому було розроблено метод розрахунку витрат соди для очищення розсолу в залежності від співвідношення масових концентрацій MgSO₄/MgCl₂ у сирому розсолі та концентрацій іонів Ca²⁺ та Mg²⁺, який дає можливість визначити цей показник заздалегідь, на стадії одержання розсолу. Метод включає послідовне використання залежностей (6, 7, 8):

$$C_{SO_4^{2-}}^{c.p.} = \frac{0,79 \cdot K_m \cdot (C_{Mg^{2+}}^{c.p.} + C_{Ca^{2+}}^{c.p.}) + C_{Ca^{2+}}^{c.p.}}{1 + 0,79 \cdot K_m}, \quad (7)$$

$$H_{соду} = 2,65 \cdot (C_{Ca^{2+}}^{c.p.} + C_{Mg^{2+}}^{c.p.} - C_{SO_4^{2-}}^{c.p.} + C_{SO_4^{2-}}^{оч.p.} + 0,3) \cdot 1,07, \quad (8)$$

де C – молярна концентрація еквіваленту іонів (нижній індекс) у сирому (с.р.) або очищеному (оч.р.) розсолі (верхній індекс), н.д.; 0,79 – коефіцієнт перерахунку K_m з масових концентрацій компонентів у молярні концентрації еквівалентів іонів; $H_{соду}$ – маса соди кальцинованої на отримання 1 м³ очищеного розсолу, кг; 2,65 – коефіцієнт перерахунку молярної концентрації еквіваленту іонів CO₃²⁻ у масову концентрацію Na₂CO₃; 0,3 – сума молярних концент-

рацій еквівалентів іонів OH^- та CO_3^{2-} в очищеному розсолі, для розрахунків приймається сталою величиною, н.д.; 1,07 – показник, що характеризує втрати очищеного розсолу зі шламом: об'єм сирого розсолу, необхідний для одержання 1 м^3 очищеного розсолу, м^3 , для розрахунків приймається сталою величиною.

Розроблено алгоритм та комп'ютерну програму розрахунку оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу з молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} від 2,0 до 3,6 н.д. та Ca^{2+} 0,6 н.д. За допомогою розробленої програми було виконано розрахунки та побудовано об'ємну діаграму залежності витрат соди на очищення сирого розсолу від концент-

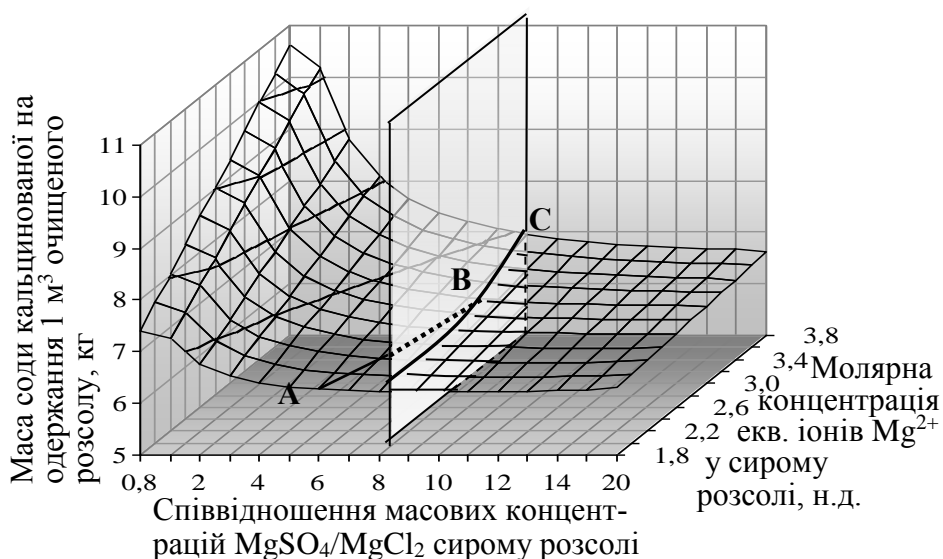


Рис. 3. Об'ємна діаграма залежності витрат соди на очищення сирого розсолу від концентрації іонів Mg^{2+} та співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі

ношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ значення 8, що представлено на рис. 3 вертикальною площиною. Результати розрахунків витрат соди на очищення розсолу при різних концентраціях іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} представлені поверхнею. З метою оперативного керування процесом засульфачування сирого розсолу розроблено експрес-залежність для розрахунку квазіоптимального співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі у виробничих умовах

$$K_m^{opt} = 4,42 \cdot m_{\text{Mg}^{2+}} - 0,29 = 2,69 \cdot C_{\text{Mg}^{2+}} - 0,29. \quad (9)$$

Оптимальні значення співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі знаходяться на ламаній лінії ABC. На промені AB інструментом для прийняття рішення є зменшення маси соди, на промені BC – зростання концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі.

Таким чином, на стадії одержання сирого розсолу з сировини морського походження оптимізація ступеню засульфачування дозволяє мінімізувати витрати соди на очищення та отримати очищений розсіл з молярною концентрацією еквіваленту іонів SO_4^{2-} не більш ніж 1,8 н.д.

рації іонів Mg^{2+} в розсолі та співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі (рис. 3). Граничному значенню концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі 1,8 н.д. відповідає співвід-

Наведено результати теоретичних досліджень щодо вдосконалення технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження.

Встановлена причина підвищеної концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі в порівнянні з розчинністю гіпсу, яка полягає в утворенні стійкого перенасичення розсолу після очищення його від домішок магнію відносно CaSO_4 , що утворюється внаслідок зменшення розчинності гіпсу у присутності іонів Ca^{2+} . Для визначення термодинамічної вірогідності і напряму протікання реакцій, що мають місце під час очищення розсолу від іонів Mg^{2+} , виконані розрахунки енергії Гіббсу, результати яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Термодинамічні оцінки реакцій очищення розсолу від іонів Mg^{2+}

№	Хімічна реакція	Енергія Гіббсу, ΔG , кДж/моль	Константа рівноваги
1	$\text{MgSO}_4^{\text{P}} + \text{Ca}(\text{OH})_2^{\text{P}} + 2\text{H}_2\text{O}^{\text{P}} = \text{Mg}(\text{OH})_2^{\text{TB}} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{TB}}$	- 89,50	$1,13 \cdot 10^{17}$
2	$\text{MgCl}_2^{\text{P}} + \text{Ca}(\text{OH})_2^{\text{P}} = \text{Mg}(\text{OH})_2^{\text{TB}} + \text{CaCl}_2^{\text{P}}$	- 63,47	$1,17 \cdot 10^{12}$
3	$\text{MgSO}_4^{\text{P}} + \text{CaCl}_2^{\text{P}} + 2\text{H}_2\text{O}^{\text{P}} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{TB}} + \text{MgCl}_2^{\text{P}}$	-26,03	$4,01 \cdot 10^4$

Аналіз даних показує, що більшою вірогідністю протікання за одних і тих же умов характеризується перша реакція, яка призводить до одночасного утворення двох малорозчинних сполук – гідроксиду магнію і гіпсу.

Теоретично обґрунтовано гіпотезу щодо можливого зниження концентрації SO_4^{2-} в очищеному розсолі, яка полягає в тому, що якщо створити умови для досягнення максимально можливого ступеню перенасичення розсолу відносно CaSO_4 , то розчин буде ближче до початку масової кристалізації. Крім того, внаслідок зростання маси речовини, що кристалізується, зростає швидкість кристалізації. За умови введення активної затравки у перенасичений відносно сульфату кальцію розсіл та з урахуванням того, що іони Ca^{2+} , що переходять у розсіл згідно реакції (2) сприяють зменшенню розчинності CaSO_4 , та відведення шламу можна очікувати, що перенасичення розсолу буде знято швидше.

Спосіб реалізується шляхом додавання суспензії гідроксиду кальцію на очищення від іонів Mg^{2+} у два прийоми, активною затравкою є свіжоосаджений гідроксид магнію за умови відведення шламу, що утворюється після першого додавання реагенту.

Підприємства з виробництва соди кальцинованої використовують, як правило, сировину лише одного родовища. Одним з винятків є ТОВ «Казода», яке планує використовувати гідромінеральну сировину озерного походження одночасно з кількох родовищ. Було визначено хімічний склад сировини, проведено аналіз технології збагачення солі, розраховано склад сирого розсолу при одночасному використанні кількох родовищ та з урахуванням частки кожного з них (табл. 2).

Встановлено, що сирій розсіл характеризується співвідношенням молярних концентрацій еквівалентів іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 0,6–1,7 та перемінним складом протягом року. Швидкість розділення суспензії, що утворюється під час очищення розсолу зі значенням цього співвід-

ношення 0,6, не перевищує 0,1 м/год., характер розділення суспензії – неконсолідований, ступінь очищення розсолу не відповідає вимогам виробництва соди кальцинованої.

Таблиця 2

**Склад сирого розсолу при одночасному використанні родовищ
озерного походження**

Компонент	Родовище					З трьох родовищ
	Великий Калкаман		Жамантуз		Еспетуз	
	Середній склад	Після збагачення	Середній склад	Після збагачення	Середній склад (без збагачення)	
Молярна концентрація еквівалентів іонів, н.д.						
Cl ⁻	105,95	105,95	105,95	105,95	105,95	105,95
Ca ²⁺	0,58	0,64	0,64	0,51	0,58	0,56
Mg ²⁺	0,95	0,10	0,37	0,31	0,98	0,93
SO ₄ ²⁻	1,51	1,62	1,53	1,64	1,69	1,65
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0,6	6,4	1,7	1,6	0,6	0,6

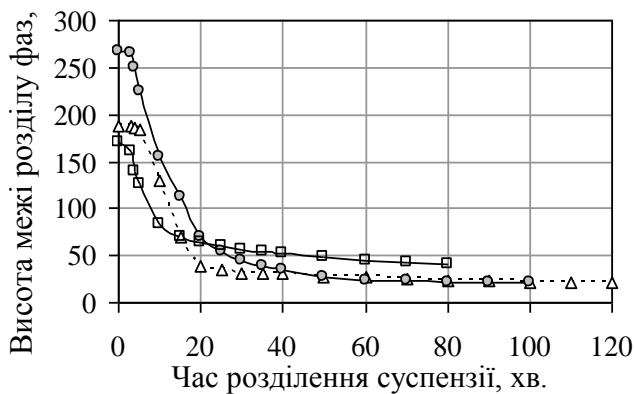


Рис. 4. Залежність висоти межі розділу фаз від часу розділення суспензії при ступені очищення від іонів Mg²⁺ 60–65 %

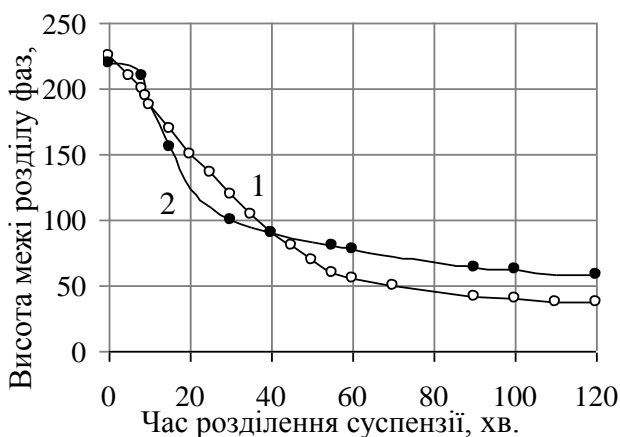


Рис. 5. Залежність висоти межі розділу фаз від часу розділення суспензії при ступені очищення від іонів Mg²⁺ 75 %:
1—очищення від іонів Mg²⁺ на 75%;
2—очищення від іонів Mg²⁺ та Ca²⁺ на 100 %

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень з вдосконалення технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження. Експериментально підтверджено гіпотезу щодо можливого зниження концентрації іонів SO₄²⁻ в очищеному розсолі. Спосіб зниження перенасичення розсолу відносно CaSO₄ реалізується шляхом додавання суспензії гідроксиду кальцію на очищення від іонів Mg²⁺ у декілька прийомів. Дослідження було проведено з розсолем, що характеризувався молярними концентраціями еквівалентів іонів, н. д.: Cl⁻ –102,6; Mg²⁺ – 4,3; Ca²⁺ – 0,6; SO₄²⁻ – 2,9.

На рис. 4 наведено залежність висоти межі розділу фаз від часу розділення суспензії при очищенні від іонів Mg²⁺ на 60–65 %. Швидкість розділення суспензії очищення розсолу після першого прийому додавання гідроксиду кальцію

становить 0,4 м/год., але під час очищення від залишкового Mg^{2+} має місце неконсолідований розділ суспензії, що призведе до необхідності встановлення додаткового відстійника.

Експериментально встановлено, що у перший прийом необхідно додавати гідроксид кальцію у кількості, що забезпечує очищення від магнію на 75–80 % (рис. 5), при цьому швидкість розділення суспензії очищення від іону Mg^{2+} становить 0,2 м/год. Розділення суспензії від залишку іонів Mg^{2+} та від Ca^{2+} характеризується швидкістю 0,4 м/год.

Встановлено, що зниження молярної концентрації еквіваленту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі відносно сирого розсолу складає від 42 до 57 %. В середньому в експериментах молярна концентрація еквіваленту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі склала 1,3 н. д. Результати досліджень щодо процесу очищення розсолу з сировини морського походження переконливо свідчать про те, що запропонований спосіб може знайти своє технологічне втілення.

Проведено експериментальні дослідження процесу очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини озерного походження. Для цього шляхом розчинення зразків природної солі вищеназваних озер (табл. 2) було одержано 5 зразків сирого розсолу з молярною концентрацією домішок іонів Ca^{2+} від 0,67 до 1,13 н. д., Mg^{2+} від 0,13 до 1,36 н.д., SO_4^{2-} від 1,11 до 1,37 н.д., співвідношення молярних концентрацій еквівалентів іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} від 0,8 до 8,3.

На рис. 6 наведено дані щодо змінення часі висоти межі розділу фаз суспензії очищення розсолу в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} в сирому розсолі та від типу рідини, використаної для гасіння оксиду кальцію.

Для очищення сирого розсолу з молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} від 0,8 до 1,3 н.д. використання суспензії гідроксиду кальцію, що одержано шляхом гасіння сирим

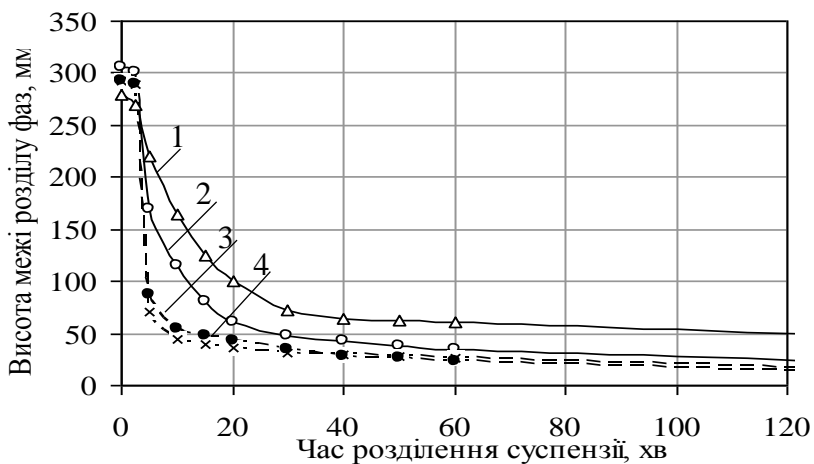


Рис. 6. Залежність висоти межі розділу фаз суспензії очищення від часу при умовах експерименту:

Рідина для гасіння оксиду кальцію:

1, 3 – вода; 2, 4 – сирий розсіл;

Молярна концентрація екв. іонів Mg^{2+} у сирому розсолі:

1, 2 – 1,3 н.д., 3, 4 – 0,4 н.д.

щеного шламу.

розсолу, призводить до збільшення швидкості осадження твердої фази на 0,1–0,2 м/ч, зменшення об'ємної частки згущеного шламу на 20–24 %. Для очищення сирого розсолу з молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} менш 0,5 н.д. спосіб одержання суспензії гідроксиду кальцію практично не впливає на швидкість осадження твердої фази та об'ємну частку згущеного шламу.

Дослідження процесу очищення розсолу в залежності від способу додавання реагентів показали, що для розсолу з молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} від 0,3 до 1,3 н. д. може бути рекомендовано послідовне додавання спочатку суспензії гідроксиду кальцію, а потім – розчину соди. При цьому встановлено, що має місце консолідований розділ фаз, швидкість розділення суспензії складає 0,7–0,8 м/год.

Встановлено залежність висоти межі розділу фаз від часу розділення суспензії для розсолу з гідромінеральної сировини озера походження, що характеризується молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} від 0,8 до 1,3 н. д.

$$h = 409,8 \cdot t^{-0,58}, \quad (10)$$

та менш 0,5 н.д.

$$h = 397,6 \cdot t^{-0,48}, \quad (11)$$

де h – висота межі розділу фаз, мм, t – час від початку розділення суспензії, хв.

Для очищення розсолу з молярною концентрацією еквіваленту іонів Mg^{2+} менш 0,3 н. д. рекомендується використовувати попередньо змішані реагенти для осадження (так званий каустифікований розчин). Швидкість розділення суспензії складає 2,5 м/год.

Розділення суспензії очищення сирого розсолу із співвідношенням молярних концентрацій еквівалентів іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} 0,6 має неконсолідований характер. Швидкість розділення, що встановлена за методом Дорра, складає 0,1 м/год. Проведені дослідження показали, що найменшим значенням співвідношення молярних концентрацій еквівалентів іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} , що забезпечує швидкість розділення суспензії не менш ніж 0,3 м/год., є значення 0,8. Це дозволило запропонувати прийом, що включає зміну співвідношення концентрацій іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} в сирому розсолі шляхом додавання іону кальцію з дистилерною рідиною до мінімально необхідного значення, що становить від 1,3 до 1,6 при використанні для його розрахунку масових концентрацій та 0,8–1,0 – при використанні молярних концентрацій. Цей прийом дозволяє ефективно використовувати гідромінеральну сировину озера походження для виробництва соди кальцинованої.

В четвертому розділі на основі виконаних досліджень (розділи 2–3) наведені розроблені технологічні схеми очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського та озера походження.

Для очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження запропоновано вдосконалену технологію, що включає послідовне додавання суспензії гідроксиду кальцію у два прийоми з виведенням шламу після першого. Технологія може бути реалізована на основі існуючого двохстадійного способу очищення розсолу та не потребує додаткового габаритного устаткування. Очищення розсолу від іонів Mg^{2+} після першого додавання суспензії гідроксиду кальцію складає 75–80 % та відбувається послідовно у реакторі та відстійнику першої стадії. Розсіл після відстійника з молярною концентрацією еквіваленту іонів SO_4^{2-} 1,8–2,0 н.д. та Mg^{2+} 0,4–0,6 н.д. подається на очищення від залишку іонів Mg^{2+} у

змішувач, в якому відбувається процес зняття перенасичення розсолу відносно CaSO_4 . Далі суспензія відповідно до існуючої технології подається у реактор та відстійник другої стадії для очищення від іонів Ca^{2+} , при цьому молярна концентрація еквіваленту іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі складе 1,3–1,5 н.д.

Запропонована вдосконалена технологія призводить до зменшення витрат соди кальцинованої для одержання 1 м^3 очищеного розсолу на 1,4 кг за рахунок зменшення концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі, що при об'ємі виробництва соди кальцинованої у ВАТ «Кримський содовий завод» 730 тис. т/рік дозволить отримати економічний ефект не менш 5,8 млн. грн. у рік. Впровадження технології дозволить отримати додатковий ефект на стадії дистиляції за рахунок зменшення маси інкрустацій устаткування.

Спосіб одержання розсолу з гідромінеральної сировини морського походження, що включає оптимізацію співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі, впроваджено у ВАТ «Кримський содовий завод». Технічна новизна розробки щодо очищення розсолу з сировини морського походження захищена двома патентами України на винахід № 61142 та № 68117.

Для очищення сирого розсолу з гідромінеральної сировини озерного походження, що характеризується далеким від оптимального співвідношенням концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сирому розсолі та перемінним складом протягом року, запропоновано універсальну технологічну схему (рис. 7).

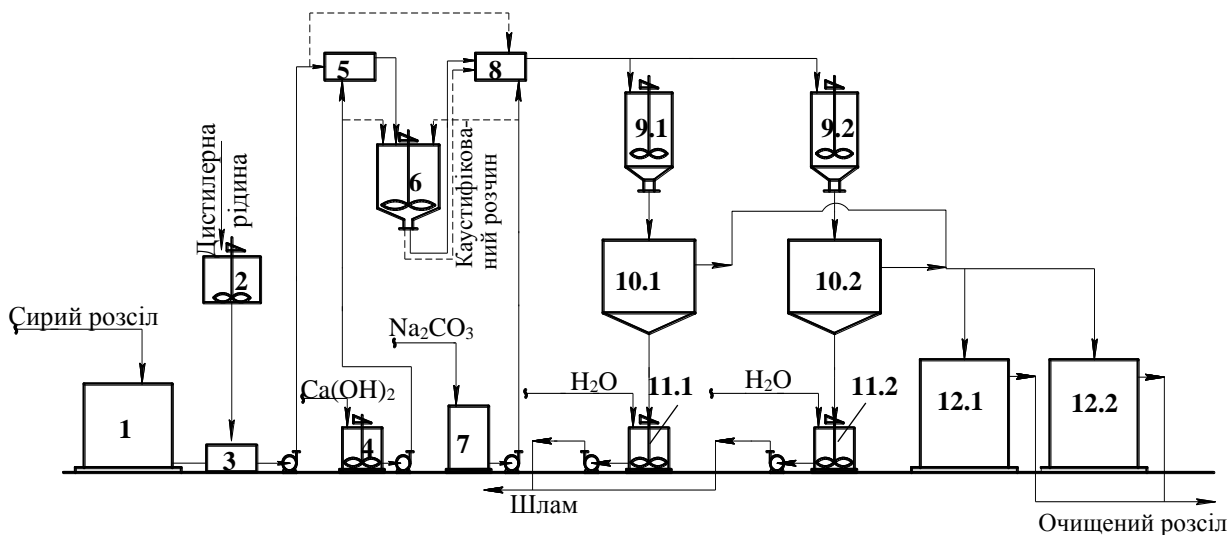


Рис. 7. Технологічна схема очищення розсолу з гідромінеральної сировини озерного походження:

1 – резервуар сирого розсолу; 2 – ємність для дистилерної рідини; 3 – змішувач сирого розсолу та дистилерної рідини; 4 – ємність для суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 5 – змішувач сирого розсолу і суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 6 – реактор або каустифікатор; 7 – ємність для розчину Na_2CO_3 ; 8 – змішувач суспензії з розчином Na_2CO_3 або розсолу з каустифікованим розчином; 9.1, 9.2 – реактори; 10.1, 10.2 – відстійники; 11.1, 11.2 – ємності для шлам; 12.1, 12.2 – резервуари очищеного розсолу

Технологічна схема включає нові технічні рішення, а саме:

- Змінення співвідношення концентрацій іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в сирому розсолі шляхом додавання іонів кальцію з дистилерною рідиною у мінімально необхідній для цього кількості. Цей спосіб запобігає встановленню додаткового великогабаритного устаткування – двох відстійників та двох реакторів.

- З метою зменшення втрат солі шлам очищення розсолу після додавання до нього оборотної води подається у відділення розчинення солі, де одержувана суспензія розділяється, а розсіл використовується для розчинення солі. Цей спосіб дозволяє зменшити втрати солі не менш ніж на 20 тис. тонн у рік.

- З урахуванням перемінного протягом року хімічного складу солі і, відповідно, сирого розсолу така схема дозволяє без додаткового устаткування вести процес очищення розсолу як шляхом послідовного додавання реагентів, так і каустифікованим розчином. При цьому у першому випадку у реакторі 6 проходить процес очищення від іонів Mg^{2+} , у другому випадку – в ньому здійснюється процес каустифікації реагентів для очищення (на рис. 7 позначення пунктиром).

Запропонована технологія сприяє розширенню сировинної бази виробництва соди кальцинованої. При виробництві соди кальцинованої у ТОВ «Казода» 400 тис. т/рік використання розробленої технології призводить до зменшення інвестицій на 1,3 млн. \$ за рахунок скорочення капітальних витрат, а також до зменшення виробничої собівартості соди кальцинованої на 0,87 \$/т у порівнянні зі схемою без запропонованих рішень.

У додатках наведено результати розрахунків співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі та маси реагентів для очищення розсолу з ропи Сивашу за період 1994–2005 рр., а також акти впровадження результатів дослідження та розрахунки економічного ефекту.

ВИСНОВКИ

У роботі вирішена науково-практична задача вдосконалення технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження, застосування якої у виробництві соди кальцинованої призведе до суттєвого зменшення маси реагентів для очищення, зниження концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі, та розроблена технологія очищення розсолу з сировини озерного походження. За результатами роботи зроблені висновки:

1. На основі аналізу даних щодо процесу очищення розсолу з сировини морського походження, що реалізується попереднім введенням в розсіл сульфату натрію з метою зменшення маси соди на очищення та шляхом додавання реагентів у дві стадії, встановлено, що концентрація іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі перевищує розчинність сульфату кальцію у розсолі та знаходиться у прямій логарифмічній залежності від співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ у сирому розсолі. Зростання концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі пояснюється утворенням стійкого перенасичення розсолу щодо CaSO_4 після очищення його від іонів Mg^{2+} , що призводить до додаткових витрат соди на другій стадії очи-

щення.

2. Проведено розрахунки енергії Гіббсу реакції очищення розсолу від іонів Mg^{2+} , які показали, що з більшою термодинамічною вірогідністю за одних і тих же умов протікає реакція взаємодії сульфату магнію з гідроксидом кальцію. Це дало можливість теоретично обґрунтувати та експериментально підтвердити ефективність способу зниження масової концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі з сировини морського походження до 3,1–3,6 кг/м³, що реалізується шляхом додавання гідроксиду кальцію на очищення від магнію у декілька прийомів та з відведенням шламу після першого додавання. Запропоновано вдосконалену технологію очищення розсолу з сировини морського походження, що не потребує додаткового устаткування.

3. Запропоновано з метою оцінювання ступеню засульфачування використовувати співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі. Обґрунтовано критерій оптимальності ступеню засульфачування розсолу, одержаного з гідромінеральної сировини морського походження, як мінімізація маси соди на очищення розсолу за умови обмеження концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі. Розроблено спосіб визначення оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} та SO_4^{2-} в ньому, виконані розрахунки оптимального ступеню засульфачування при масових концентраціях іонів Mg^{2+} від 1,3 до 2,3 кг/м³, Ca^{2+} 0,6 кг/м³. З метою оперативного керування процесом засульфачування у виробничих умовах розроблено експрес-залежність для розрахунку квазіоптимального співвідношення масових концентрацій $MgSO_4/MgCl_2$ у сирому розсолі в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} .

4. Проведено дослідження хімічного складу гідромінеральної сировини кількох родовищ озерного походження, визначено склад сирого розсолу за умови одночасного використання трьох окремих родовищ та встановлено, що розсіл характеризується перемінним протягом року співвідношенням масових концентрацій іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} від 1,0 до 10,5. Проведені експериментальні дослідження з розроблення технологічних основ використання такої сировини у виробництві соди кальцинованої. Встановлено вплив способу одержання реагентів для очищення, послідовності їх додавання у сирій розсіл на характер розділення суспензій. Визначено математичні залежності висоти межі розділу фаз суспензії очищення від часу розділення суспензії.

5. Запропоновано технологію очищення розсолу з гідромінеральної сировини озерного походження, що включає технологічний прийом змінення співвідношення масових концентрацій іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} в сирому розсолі шляхом додавання іонів кальцію з дистилерною рідиною. Встановлено та експериментально доведено, що мінімально необхідне співвідношення масових концентрацій іонів Ca^{2+}/Mg^{2+} в сирому розсолі становить від 1,3 до 1,6. Запропонований прийом дозволяє скоротити не менш ніж вдвічі додаткові витрати на великогабаритне устаткування у порівнянні з технологією без використання цього прийому, крім того, сприяє розширенню сировинної бази виробництва соди кальцинованої.

6. Результати наукових досліджень очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження використано у ВАТ «Кримський содовий завод» (Україна) з економічним ефектом 1,6 млн. грн. у рік, озерного походження – використано у робочому проекті ТОВ «Казсода» (Республіка Казахстан), що призводить до зменшення інвестицій на 1,3 млн. \$ та зменшення собівартості соди кальцинованої на 0,87 \$/т.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 трудов НИОХИМ. – Харьков, 2001. – Т. 72. – С. 36–42.

Здобувачем проведено аналіз вдосконалення способу здобуття сирого розсолу з гідромінеральної сировини морського походження – рапи Сивашу – шляхом використання прийому засульфачування.

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

Здобувачем встановлено, що основною причиною підвищеної концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі, одержаному з сировини морського походження, є підвищений ступінь засульфачування сирого розсолу.

3. 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 // Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2003. – № 11. – С. 93–98.

Здобувачем обґрунтовано необхідність розроблення оптимального ступеню засульфачування сирого розсолу.

4. Малакей З. А. Экспериментальные исследования по снижению содержания иона SO_4 в рассоле в процессе его химической очистки в производстве кальцинированной соды / З. А. Малакей, Л. В. Мешкова // Сборник трудов НИОХИМ. – Харьков, 2003. – Т. 73. – С. 66–72.

Здобувачем виконано розрахунки ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій очищення розсолу від іонів Mg^{2+} , проведені експериментальні дослідження щодо зменшення концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі.

5. Малакей З. А. Повышение степени использования извести в производстве очищенного рассола / З. А. Малакей, С. А. Петренко, В. В. Ермолаев // Сборник трудов НИОХИМ. – Харьков, 2005. – Т. 74. – С. 14–18.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо зменшення втрат гідроксиду кальцію під час очищення розсолу морського походження від іонів Mg^{2+} .

6. Малакей З. А. Анализ современного состояния проблемы очистки рассола от сульфа-

тов / З. А. Малакей // Сборник трудов НИОХИМ. – Харьков, 2007. – Т. 75. – С. 191–196.

7. Малакей З. А. Экспериментальные исследования по разработке ресурсосберегающей технологии очистки рассола из природного гидроминерального сырья / З. А. Малакей // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2009. – № 5/5 (41). – С. 25–28.

8. Малакей З. А. Влияние соотношения концентрации ионов кальция и магния в сыром рассоле на скорость осаждения шлама в процессе рассолоочистки / З. А. Малакей, В. И. Молчанов // Сборник трудов НИОХИМ. – Харьков, 2010. – Т. 76. – С. 62–69.

Здобувачем проведено аналіз літературних даних щодо впливу співвідношення концентрацій іонів $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сирому розсолі на швидкість розділення суспензії в процесі очищення розсолу.

9. Пат. 61142 України, МПК⁷ С 01 D 7/18. Спосіб зменшення швидкості утворення інкрустацій гіпсу в апаратах виробництва кальцинованої соди / Одаренко Л. В., Зуєв С. М., Заразілов І. С., Петренко С. О, Малакей З. А.; заявник НІОХІМ. – № 2000127288; заявл. 18.12.2000; опубл. 17.11.2003, Бюл. № 11.

Здобувачем обґрунтовано спосіб зменшення швидкості утворення інкрустацій гіпсу шляхом введення свіжоосажденного карбонату кальцію.

10. Пат. 68117 України, МПК⁷ С 01 D 3/14, С 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.; заявники НІОХІМ, ВАТ «Кримський содовий завод». – № 2003109168; заявл. 10.10.2003; опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7.

Здобувачем запропоновано експрес-залежність для розрахунку оптимального співвідношення масових концентрацій $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$.

11. 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». (14–16 апреля 2004 г., г. Белгород) – Белгород, 2004. – № 8. – ч. IV – С. 110–113.

12. Малакей З. А. Производство соды кальцинированной: разработка оптимальной степени засульфачивания рассола, получаемого из гидроминерального сырья // Труды научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты». (11–14 мая 2004 г., г. Кемерово). – Кемерово, 2004 г. – С. 65–68.

13. 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». (7–11 июня 2004 г., г. Бердянск). – Харьков, 2004. – Т. I. – С. 181–183.

Всі означені публікації містять результати, які одержано безпосередньо за участю здобувача, і відображають основні висновки та наукові положення дисертаційної роботи.

Малакей З.А. Технологія очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського та озерного походження у виробництві соди кальцинованої. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2010.

Дисертація присвячена вдосконаленню технології очищення розсолу з гідромінеральної сировини морського походження та розробці нової технології у разі використання сировини озерного походження у виробництві соди кальцинованої.

При використанні сировини морського походження обґрунтовано та експериментально підтверджено спосіб зниження перенасичення розсолу відносно CaSO_4 шляхом додавання суспензії гідроксиду кальцію у декілька прийомів. Сформульовано та розв'язано задачу оптимізації ступеню засульфачування сирого розсолу, що дає можливість мінімізувати витрати соди на очищення розсолу з обмеженням концентрації іонів SO_4^{2-} в очищеному розсолі.

Проведено дослідження гідромінеральної сировини окремих родовищ озерного походження Республіки Казахстан. Запропоновано технологічний прийом, що дозволяє використовувати гідромінеральну сировину озерного походження для виробництва соди кальцинованої. Результати наукових досліджень очищення розсолу з гідромінеральної сировини використано у ВАТ «Кримський содовий завод» (Україна) та у робочому проєкті виробництва соди ТОВ «Казсода» (Республіка Казахстан).

Ключові слова: технологія, природна мінеральна сировина, розширення сировинної бази, сода кальцинована, очищення розсолу, розділення суспензії.

Малакей З. А. Технология очистки рассола из гидроминерального сырья морского и озерного происхождения в производстве соды кальцинированной. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010.

В работе решена важная научно-практическая задача усовершенствования технологии очистки рассола из гидроминерального сырья морского происхождения, использование которой позволит уменьшить массу реагентов для очистки, снизить концентрацию ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле, разработана технология очистки рассола из сырья озерного происхождения в производстве соды кальцинированной.

На основании анализа данных процесса очистки рассола из сырья морского происхождения, который реализуется с предварительным введением сульфата натрия с целью уменьшения массы соды на очистку и путем введения реагентов в две стадии, установлено, что концентрация ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле превышает растворимость сульфата кальция в рассоле и находится в прямой логарифмической зависимости от соотношения массовых

концентраций $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ в сыром рассоле. Увеличение концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле объясняется образованием устойчивого пересыщения рассола относительно CaSO_4 после очистки его от ионов Mg^{2+} , которое приводит к дополнительному расходу соды на второй стадии очистки и увеличению массы инкрузтаций оборудования.

Проведены расчеты энергии Гиббса реакций очистки рассола от ионов Mg^{2+} , которые показали, что с большей термодинамической вероятностью при одних и тех же условиях протекает реакция взаимодействия сульфата магния с гидроксидом кальция. Это дало возможность теоретически обосновать и экспериментально подтвердить способ снижения массовой концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле из сырья морского происхождения до $3,1\text{--}3,6 \text{ кг/м}^3$, который реализуется путем ввода гидроксида кальция на очистку от магния в несколько приемов с отведением шлама после первого введения. Предложена усовершенствованная технология очистки рассола из сырья морского происхождения, которая не требует дополнительного оборудования.

Предложено с целью оценки степени засульфачивания сырого рассола, полученного из гидроминерального сырья морского происхождения, использовать соотношение массовых концентраций $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ в сыром рассоле. Предложен критерий оптимальности степени засульфачивания – минимизация массы соды на очистку рассола при условии ограничения концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле. Оптимизация степени засульфачивания дает возможность минимизировать расход соды на очистку рассола с ограничением концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле. Разработан способ расчета оптимальной степени засульфачивания сырого рассола при массовых концентрациях ионов Mg^{2+} в сыром рассоле от $1,3$ до $2,3 \text{ кг/м}^3$, ионов Ca^{2+} $0,6 \text{ кг/м}^3$. С целью оперативного управления процессом засульфачивания в производственных условиях разработана экспресс-зависимость для расчета квазиоптимального соотношения массовых концентраций $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ в сыром рассоле от концентрации ионов Mg^{2+} .

Проведены исследования гидроминерального сырья отдельных месторождений озерного происхождения, установлен состав сырого рассола при условии одновременной эксплуатации трех месторождений Республики Казахстан. Установлено, что рассол характеризуется переменным в течение года соотношением массовых концентраций ионов $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ от $1,0$ до $10,5$. Проведены экспериментальные исследования по разработке технологических основ использования такого сырья в производстве соды кальцинированной. Установлено влияние способа получения реагентов для очистки, последовательности их введения в рассол на характер разделения суспензий и математические зависимости высоты границы раздела фаз суспензии очистки от времени разделения суспензии.

Предложена технология очистки рассола из гидроминерального сырья озерного происхождения, которая включает технологический прием изменения соотношения массовых концентраций ионов $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сыром рассоле путем введения иона кальция с дистиллерной жидкостью. Установлено и экспериментально доказано, что минимально необходимое соот

тально доказано, что минимально необходимое соотношение массовых концентраций ионов $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в сыром рассоле составляет от 1,3 до 1,6. Этот прием позволяет сократить не менее чем вдвое дополнительные расходы на крупногабаритное оборудование в сравнении со схемой без учета предлагаемых решений, кроме того, способствует расширению сырьевой базы производства соды кальцинированной.

Результаты исследований очистки рассола из гидроминерального сырья морского происхождения использованы в ОАО «Крымский содовый завод» (Украина) с экономическим эффектом 1,6 млн.грн. в год, озерного происхождения – в рабочем проекте ТОО «Казсода» (Республика Казахстан), что позволит уменьшить инвестиции на 1,3 млн.\$ в год и снизить себестоимость соды кальцинированной на 0,87 \$/т.

Техническая новизна разработки по очистке рассола из сырья морского происхождения защищена двумя патентами Украины на изобретение № 61142 и № 68117.

Ключевые слова: технология, природное минеральное сырье, расширение сырьевой базы, сода кальцинированная, очистка рассола, разделение суспензии.

Malakey Z.A. A purification process of brine from sea and lake bittern in soda ash plant. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Science (Technology) in Specialty 05.17.01 – Inorganic Chemicals Process Engineering. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2010.

The dissertation is devoted to development of a purification process of brine from sea and lake bittern in soda ash plant.

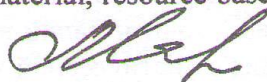
A technique was substantiated and confirmed experimentally for reduction of brine supersaturation relative to gypsum in a brine obtained from sea bittern by introduction of calcium hydroxide slurry in several batches.

A problem was formulated and solved for optimization of crude brine sulfatizing stage, thus permitting to minimize soda ash consumption in brine purification and to limit SO_4^{2-} ion content in purified brine. An algorithm proposed for calculation of optimal metamorphization factor, a program developed for solution of optimization problems under fixed Mg^{2+} ion content in crude brine in the range of 1,3 to 2,3 kg/m^3 .

Raw bitterns were studied from particular lake deposits in Republic of Kazakhstan, compositions of crude brines determined in case of simultaneous usage of three deposits and their peculiarities specified.

A process was proposed for purification of brine from sea and lake bittern without additional expense for large-scale equipment. The results of research of bittern brine purification were introduced at Crimean Soda Plant Company, Ukraine, and in detailed engineering of soda ash plant for Kazsoda LLC, Republic of Kazakhstan.

Keywords: technique, mineral raw material, resource base expansion, soda ash, brine purification, separation of slurries.



Відповідальний за випуск
ст. викладач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології
НТУ “ХП” Михайлова Є.О.

Підписано до друку 01.10.2010 р. Формат 60×90 1/16.
Папір офсетн. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 028384

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
