

И.Г. ВАЛЕЕВ, А.А. ЛУКЬЯНЧИКОВ, Е.К. ПАВЛОВА,
НИОХИМ, г. Харьков

ОСОБЕННОСТИ ГЕЛИОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЗБЫТКА ВОД ОЗЕРА КРАСНОЕ В ИСПАРИТЕЛЬНОМ БАССЕЙНЕ

Описано сезонні коливання рівня вод в випарному басейні площею 1200 га в літній і зимовий час. Проаналізовано коливання маси CaCl_2 в випарному басейні; спільна розчинність хлоридів кальцію, натрію і магнію, отримана за фактичними даними поточних аналітичних визначень складу рапи в випарному басейні і за допомогою діаграми розчинності в системі $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Показано можливість доведення одержуваних у випарному басейні концентрованих розчинів CaCl_2 до кондиційних значень за фізико-хімічними показниками згідно ГОСТ 450-77 "Хлористый кальций технический" за рахунок використання технологій довипаровування очищених і освітлених розчинів у випарних апаратах.

We describe the seasonal fluctuations in water level in the evaporation basin area of 1200 ha in summer and winter time.

Analyzed weight fluctuations CaCl_2 in evaporation ponds; the joint solubility of calcium chloride, sodium and magnesium, derived from the actual data of current analytical definitions of the brine in the evaporation basin and with the help of a chart solubility in the system $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

The possibility of bringing obtained in evaporation ponds of concentrated solutions of CaCl_2 to certified values for physical and chemical parameters in accordance with GOST 450-77 "Calcium chloride technical", using technologies reevaporation purified and clarified solutions in evaporators.

С 1974 года в накопителе-испарителе ОАО «Крымский содовый завод», организованном в северном отсеке озера Красное, накопились значительные объемы отходов содового производства, представленные растворами хлоридного типа с общим солесодержанием до 300 г/дм³.

С 1989 года производится эпизодический отвод избытка вод озера Красное в испарительный бассейн площадью 1200 га [1, 2].

Независимо от колебания уровня, сезонных процессов кристаллизации и растворения NaCl рапы, аккумулируемая в испарительном бассейне площадью 1200 гектаров, постоянно находится в насыщенном состоянии по NaCl .

Кристаллизация и растворение NaCl из рапы испарительного бассейна определяется динамическим сезонным равновесием в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Воды озера Красное в испарительный бассейн подавались в 1989, 1990, 1991, 1992, 1994, 2000, 2001, 2004, 2006, 2007, 2008 и 2009 годах.

Режимные наблюдения за гелиоконцентрированием ведутся с 1989 года.

Как в названные годы, так и в другие (без водоподачи), в испарительном бассейне наблюдалось сезонное колебание уровня вод.

В летний период этот уровень понижался за счет упарки, которая сопровождалась кристаллизацией NaCl и резким повышением концентрации CaCl₂.

В зимний период вследствие нагонных явлений со стороны Западного Сиваша, роста столба рапы у ограждающей дамбы и поднятия уровня грунтовых вод происходило повышение уровня вод в испарительном бассейне.

Максимальный уровень приходился на март – май.

Повышение уровня воды сопровождалось снижением концентрации CaCl₂ и растворением ранее кристаллизовавшегося NaCl.

Самые низкие концентрации CaCl₂ и самые высокие NaCl наблюдались в марте – мае.

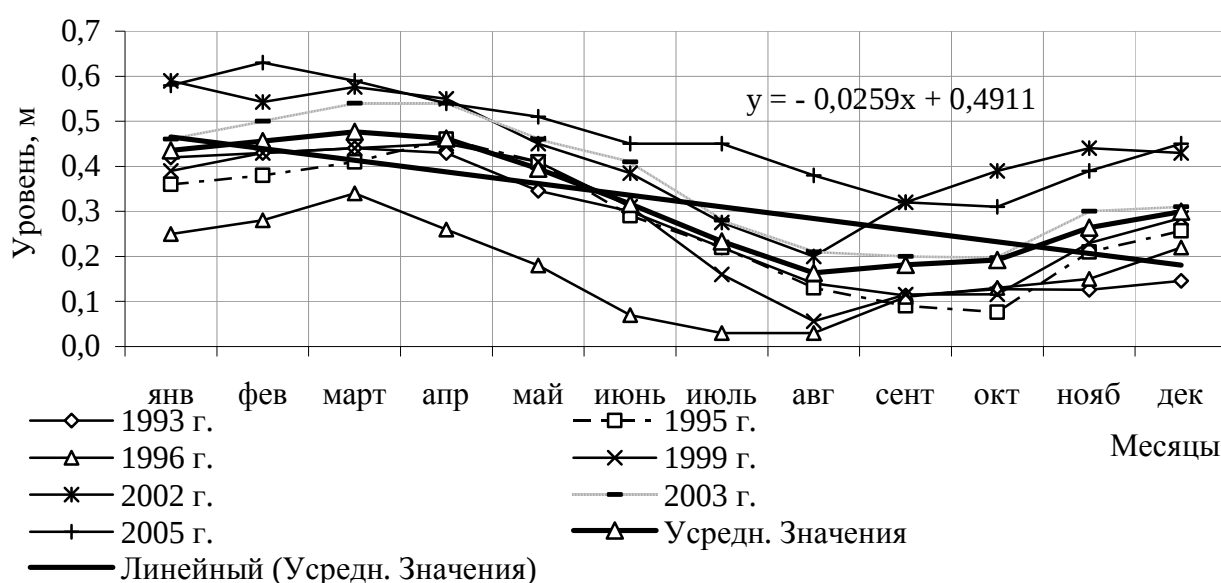


Рис. 1. Изменения уровня жидкости в испарительном бассейне площадью 1200 га без водоподачи из озера Красное (в годы 1993, 1995, 1996, 1999, 2002, 2003, 2005)

Как видно из диаграмм рис. 1 и 2, амплитуда колебаний уровня жидкости в большей степени зависит от сезонных сгонно-нагонных явлений Западного Сиваша и в меньшей от испарения и осадков. Условно можно считать, что испарения и осадки фактически не сказываются на характере сезонных колебаний.

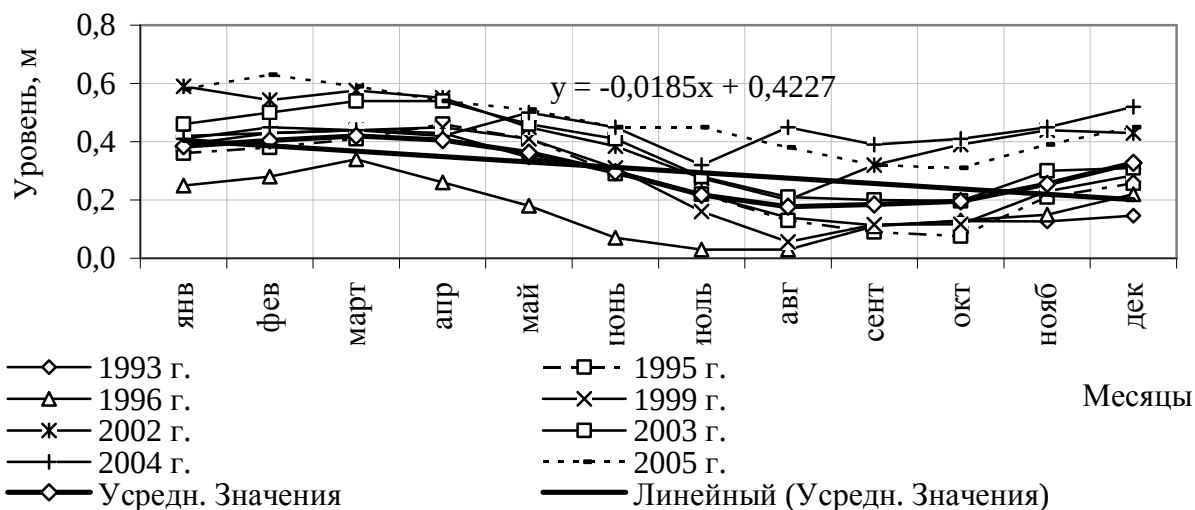


Рис. 2. Изменения уровня жидкости в испарительном бассейне площадью 1200 га без водоподачи из озера Красное, исправленного на осадки и испарения текущего месяца (в годы 1993, 1995, 1996, 1999, 2002, 2003, 2005)

Уравнения линейной регрессии колебания уровня вод по месяцам года имеют вид:

– для фактического уровня

$$y = -0,0259x + 0,4911;$$

– для исправленного на осадки

$$y = -0,0185x + 0,4227.$$

Сезонное колебание уровня напрямую связано с колебанием массы солей, в том числе и CaCl_2 в аккумулируемой рапе испарительного бассейна.

В летний период масса CaCl_2 может уменьшаться за счёт водопонижения и инфильтрации рапы в ил испарительного бассейна.

Зимой масса CaCl_2 восстанавливается в результате поднятия уровня грунтовых вод и вытеснения в испарительный бассейн ранее поступившей в илы рапы.

Колебания массы CaCl_2 в испарительном бассейне (в отдельные годы) наглядно иллюстрируются на рис. 3.

Совместная растворимость хлоридов кальция, натрия и магния, полученная по фактическим данным текущих аналитических определений состава

рапы в испарительном бассейне за 2002 год и с помощью диаграммы растворимости в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, показана на рис. 4.

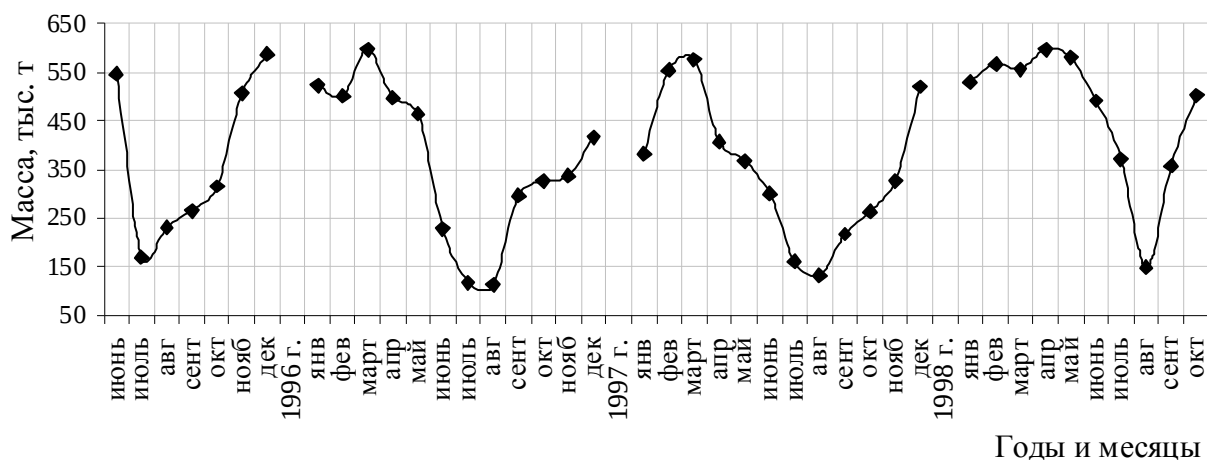


Рис. 3. Изменение массы CaCl_2 в испарительном бассейне 1200 га за 1995 – 1998 гг

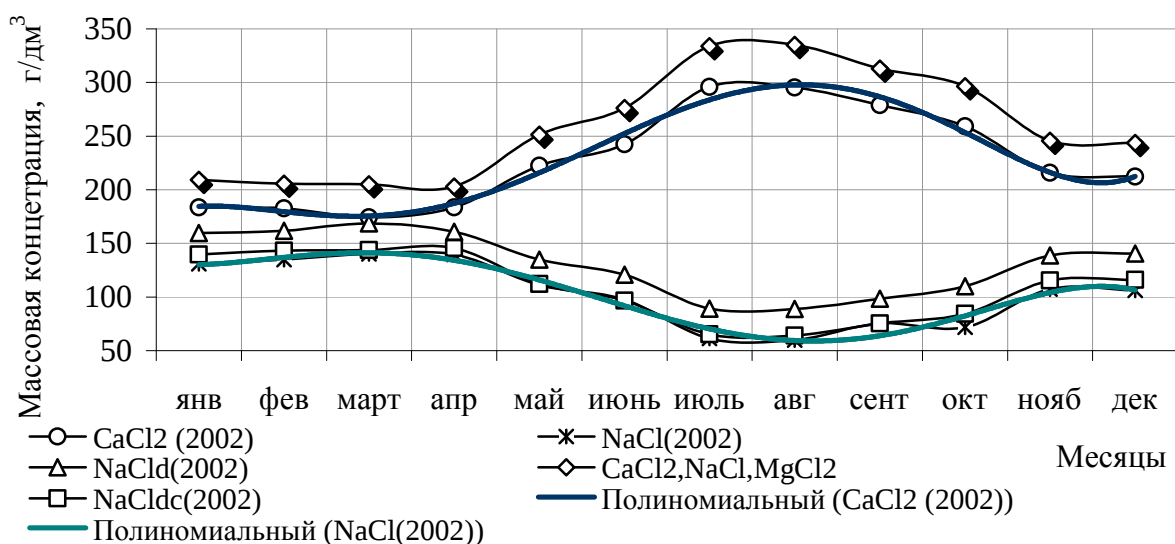


Рис. 4. Совместная растворимость хлоридов кальция и натрия в испарительном бассейне площадью 1200 га за 2002 год, полученная по результатам химопределений и диаграмме растворимости

Для сравнения на рис. 5 даны средние изменения концентраций хлоридов кальция и натрия в испарительном ,бассейне пл. 1200 гектар за 1993, 1995, 1996, 1999, 2002 и 2003 годы.

Максимальные массовые концентрации CaCl_2 и, соответственно, минимальные концентрации NaCl в рапе испарительного бассейна площадью 1200

га, в основном, приходились на июль-сентябрь. Плотность такой рапы равнялась 1,29 – 1,36 кг/дм³, а массовая доля CaCl₂ составляла 23 – 32 % [2].

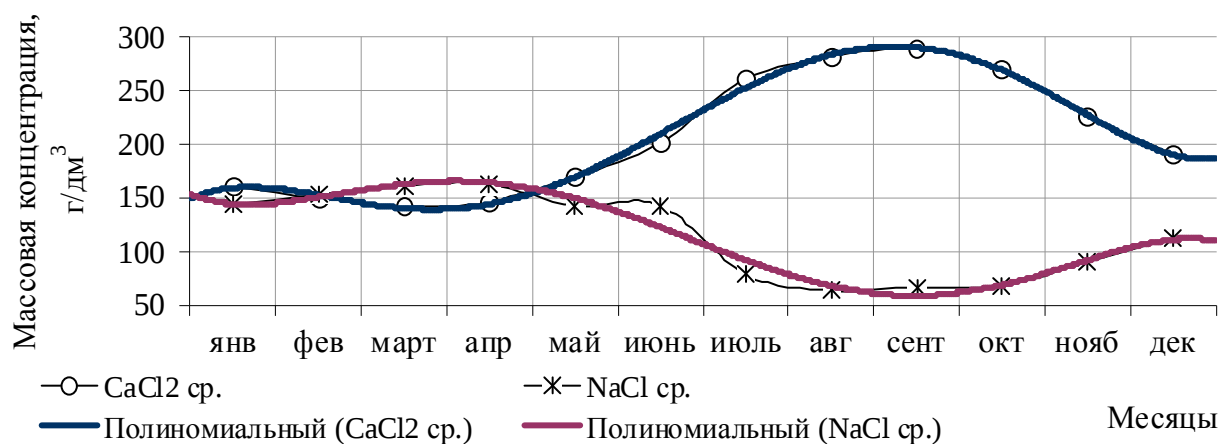


Рис. 5. Средние изменения концентраций хлоридов кальция и натрия в испарительном бассейне площадью 1200 га за годы без водоподачи из озера Красное

Ниже в таблице приведены химические составы, упаренных в испарительном бассейне площадью 1200 га растворов.

Таблица

Химические составы максимально упаренных растворов в испарительном бассейне площадью 1200 га

Солевой состав		Массовая концентрация компонентов, в г/дм ³					
		2003 г. сент.	2004 г. март	2007 г. март	2007 г. сент.	2009 г. март	2009 г. август
CaCl ₂		364,07	191,95	177,88	400,13	221,35	430,63
NaCl		47,64	131,17	127,48	20,61	104,83	19,96
MgCl ₂		49,61	26,59	28,58	46,28	23,10	44,68
CaSO ₄		0,41	0,21	0,28	1,34	0,21	0,28
Σ солей		461,7	349,92	334,22	473,87	349,49	495,36
Плотность, т/м ³		1,32	1,25	1,23	1,34	1,25	1,36
Массовая доля	CaCl ₂ , %	15,36	27,43	14,37	29,66	17,67	31,59
	прочих хлоридов, в т.ч. MgCl ₂ , %	12,62 (2,13)	7,32 (3,74)	12,61 (2,31)	4,96 (3,43)	10,20 (1,83)	4,72 (3,28)

По состоянию на сентябрь 2003 года объём аккумулируемой рапы в испарительном бассейне площадью 1200 га составлял 1,4 млн м³.

К марту 2004 года уровень рапы в бассейне поднялся, её объём, соответственно, увеличился до 3,0 млн м³, а массовая доля CaCl₂ снизилась с 23,62 до 13,88 %.

При этом имело место и некоторое восстановление массы CaCl₂ за счёт поднятия уровня грунтовых вод и вытеснения в испарительный бассейн ранее поступившей в ил рапы.

Выводы.

Получаемые в испарительном бассейне концентрированные растворы CaCl₂ могут быть доведены до кондиционных значений по физико-химическим показателям согласно ГОСТ 450-77 “Хлористый кальций технический”.

Названный ГОСТ нормирует массовую долю CaCl₂ в жидком продукте не менее 35 %.

Наряду с этим в жидком хлористом кальции, изготавливаемом в течение года по безупрочному методу, допускается массовая доля CaCl₂ не менее 32 %, а в продукте, получаемом другими способами в период с октября по апрель (включительно), массовая доля CaCl₂ должна быть не менее 30 %.

Массовая доля прочих хлоридов, в том числе MgCl₂ (в пересчете на NaCl) не должна превышать 3 %, а массовая доля нерастворимого в воде остатка – 0,15 %.

Доведение концентрированных растворов, аккумулируемых в испарительном бассейне площадью 1200 га, до требований ГОСТа может быть обеспечено за счёт использования известных технологий – доупаривания очищенных и осветленных растворов в выпарных аппаратах.

Список литературы: 1. Кодекс Украины «О недрах». Ведомость. Ст. 340. – 1994. – № 36. – 25 с.
2. Понизовский А.М. Соляные ресурсы Крыма / А.М. Понизовский. – Симферополь: Крым, 1965. – 263 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10