

М.В. Солонинка<sup>1</sup>, І.Ю. Костів<sup>1,3</sup>, Я.М. Тиховецький<sup>2</sup>

## Очищення розчину натрій хлориду від домішок

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>ТОВ «Карпатнафтохім» м. Калуш.

<sup>3</sup>Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Приведені результати дослідження процесу очищення галітового розчину від домішок магнію «вапняним молоком» і розчином NaOH. Визначені умови для встановлення оптимального співвідношення йонів  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Mg}^{2+}$ , необхідного в процесі тонкого очищення розчину від домішок  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  для мембранної технології виробництва каустичної соди і хлору.

**Ключові слова:** галітовий розчин, очищення, домішки.

M.V. Solonynka<sup>1</sup>, I.J. Kostiv<sup>1,3</sup>, Y.M. Tyhovecky<sup>2</sup>

## The purification of sodium chloride solution from mixtures

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>«Karpatnaftohim» Kalush

<sup>3</sup>The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of the research of process of halite solution purification from magnesium admixtures using lime milk and NaOH solution are given. Conditions for determining of optimal alignment  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Mg}^{2+}$  to diaphragm technology of caustic soda and chlorine production are determined.

**Key words:** halite solution, purification, admixtures.

Стаття поступила до редакції 24.09.2008; прийнята до друку 24.10.2008.

### Вступ

В Домбровському кар'єрі ДП «Калійний завод» ВАТ «Оріана» знаходиться ділянка галітової породи із запасом сировини 32 млн. т. Вона розвідана шляхом пробурювання шести свердловин із сіткою 200 x 200 м на всю товщину соляного пласта (80 – 100 м). Середній склад галіту із рудного тіла на підставі аналізу відібраних проб з кожної свердловини (з кернів через кожні 2 м) становить (мас.%): NaCl – 84,30; K – 0,38; Mg – 0,23; Ca – 0,64;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,29; нерозчинний залишок (НЗ) – 12,16. Ця сировина не використовується для електролітичного одержання каустичної соди і хлору через підвищений вміст домішок солей магнію.

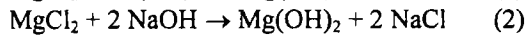
Лабораторні дослідження зразків та промислові випробування технології переробки

руди показали придатність одержаних розсолів для виробництва каустичної соди і хлору електролітичним методом після їх попереднього очищення від домішок магнію і глинистого мулу. Близький до насичення розсол, отриманий з галітової породи Домбровського кар'єру, має концентрацію домішок йонів  $\text{Ca}^{2+}$  – 0,77;  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,33;  $\text{K}^+$  – 0,8;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,85 і натрій хлориду 308-310 г/дм<sup>3</sup> за максимально можливою 317 г/дм<sup>3</sup> [1]. Співвідношення між концентраціями йонів  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Mg}^{2+}$  в ньому становить 2,33 і не відповідає регламентному, яке становить 5 – 18 [2].

Мета роботи полягала в дослідженні процесу очищення галітового розчину від домішок магнію «вапняним молоком» та розчином NaOH.

## I. Експериментальна частина

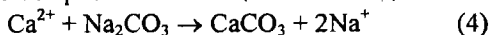
Підвищена концентрація йонів  $Mg^{2+}$  в розсолі, одержаному із сировини Домбровського кар'єру, для діафрагмового електролізу зумовлює необхідність попереднього очищення [3] для доведення співвідношення  $Mg^{2+} : Ca^{2+}$  до регламентного. Для очищення розсолу від магнію використовують «вапняне молоко» або розчин лугу, при цьому відбуваються наступні реакції :



За реакцією (1) в розчині разом із зв'язуванням йонів  $Mg^{2+}$  зростає концентрація йонів  $Ca^{2+}$ , які частково вступають у реакцію з йонами  $SO_4^{2-}$ .



Осадження залишкових йонів  $Ca^{2+}$  здійснюється розчином кальцинованої соди.



На стадії тонкого очищення в результаті реакції (2) і (4) утворюється осад, який за співвідношення між концентраціями йонів  $Ca^{2+} : Mg^{2+} = 5-18$  утворює агрегати і краще осідає.

Для встановлення оптимального співвідношення між йонами  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  вивчено умови доведення розчину натрій хлориду із сировини Домбровського кар'єру до складу, придатного для тонкого очищення і наступного електролізу. Галітовий розчин готували із галітової руди Домбровського кар'єру і води у співвідношенні, встановленому раніше.

Дослідження проводили в термостатованому двостінному скляному реакторі діаметром  $d=100$  мм зі сферичним днищем і мішалкою діаметром  $d=40$  мм, яка оберталась від електродвигуна. Для приготування галітового розчину брали 200 г галітової руди,  $0,560 \text{ дм}^3$  води і розчиняли протягом 10 хв. за температури  $20^\circ\text{C}$ . До одержаного мутного розчину додавали 4,0 – 6,0 г «вапняного молока», 10 мл розчину ПАА і відстоювали. Відбирали проби освітленого розчину і визначали в них концентрацію йонів  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  комплексометричним методом,  $SO_4^{2-}$  – ваговим [4] та йонів  $Na^+$  – методом полум'яної фотометрії [5].

## II. Результати та обговорення

З домішок, які містяться в галітовому розсолі, найбільший вплив на електроліз мають солі кальцію і магнію, які попадають в розсіл із галіту. До регламентованих домішок розсолу відносяться також йони сульфатів і домішки нерозчинного залишку.

Результати дослідів із застосуванням для зв'язування частини йонів  $Mg^{2+}$  вапняного молока показано на рис. 1.

Очищення розсолу від магнію вапняним молоком призводить одночасно до збільшення

концентрації йонів кальцію, які взаємодіють із сульфатами за реакцією (3). Після осадження гіпсу концентрація йонів  $Ca^{2+}$  зростає, що потребує додаткової витрати розчину кальцинованої соди. Оптимальні умови для осадження йонів магнію досягаються за витрат «вапняного молока» 4,2 г на 400 мл галітового розчину, при цьому у розчині встановлюється величина  $pH=10$  і масове співвідношення  $Ca : Mg = 16$ , як показано на рис. 2.

У результаті реакції утворюється суспензія, яка повільно освітлюється, а осад слабо ущільнюється. Результати досліджень показали, що на кожних 0,1%  $Mg^{2+}$  розчину, який осаджується, об'єм згущеного осаду становить 9 – 10% від об'єму початкового розчину (значна частина утворюється за рахунок твердих частинок непрореагованого вапняного молока). Із осадом також втрачається частина розчину. Крім того виникають труднощі утилізації чи захоронення цього осаду. Використовуючи розчин каустичної соди, буде утворюватись менша кількість осаду і зменшиться втрата розчину. За технологією виробництва хлору і каустичної соди мембранним методом [2] концентрація йонів кальцію в розсолі перед тонким очищенням повинна становити не більше  $0,8 \text{ г/дм}^3$ , йонів магнію – не більше  $0,1 \text{ г/дм}^3$ , і відповідно їх співвідношення – 8 : 1.

Використання розчину каустичної соди дозволяє регулювати співвідношення між концентраціями йонів  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$  осадженням частини йонів  $Mg^{2+}$ . Для досліджень готували розчин  $NaOH$  з концентрацією 20 (мас.%) із реактивного  $NaOH$ . Результати дослідів із застосуванням розчину  $NaOH$  для осадження йонів  $Mg^{2+}$  показано на рис. 3.

Співвідношення йонів магнію і кальцію в розсолі при додаванні розчину лугу показано на рис. 4.

Як показали одержані результати, осадження частини йонів магнію з галітового розчину додаванням до нього 10 мл 20% розчину лугу забезпечує співвідношення  $Ca^{2+} : Mg^{2+} = 8,0$ . Концентрація йонів магнію знижується до  $0,1 \text{ г/дм}^3$ , а йонів кальцію не змінюється і становить  $0,8 \text{ г/дм}^3$ .

Як лужний реагент у виробництві каустичної соди і хлору можна використати зворотну сіль після випарювання електролітичних лугів, яка містить міжкристальний розчин лугу. В результаті досліджень встановлено також залежність між величиною  $pH$  розчину і кінцевою концентрацією йонів магнію.

Таким чином, осадження розчином лугу частини домішок магнію з галітового розчину дозволяє одержати розчин, склад якого відповідає вимогам регламенту виробництва каустичної соди і хлору мембранним методом, і забезпечити виробництво власною сировиною – галітовою рудою Домбровського кар'єру.

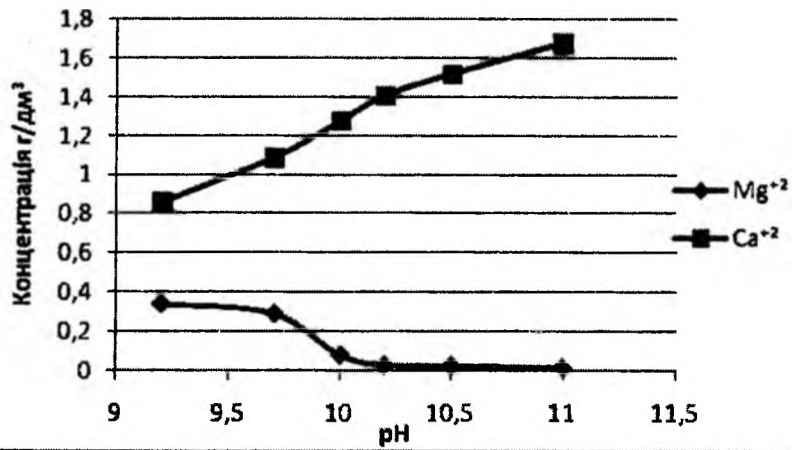


Рис.1. Залежність концентрації йонів магнію і кальцію в галітовому розсолі від рН, при осадженні «вапняним молоком» (1-Mg<sup>2+</sup>, 2-Ca<sup>2+</sup>).

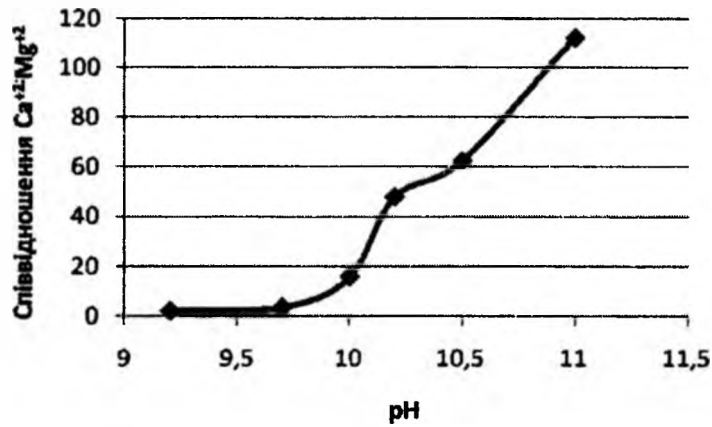


Рис.2. Залежність співвідношення йонів Ca<sup>2+</sup>: Mg<sup>2+</sup> від рН при осадженні «вапняним молоком».

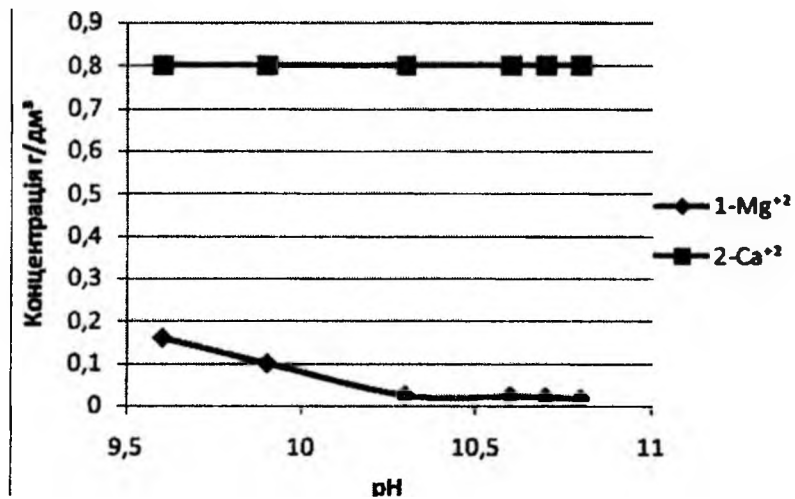


Рис.3. Залежність концентрації йонів магнію і кальцію в сирому розсолі від рН, при осадженні розчином NaOH (1-Mg<sup>2+</sup>, 2-Ca<sup>2+</sup>).

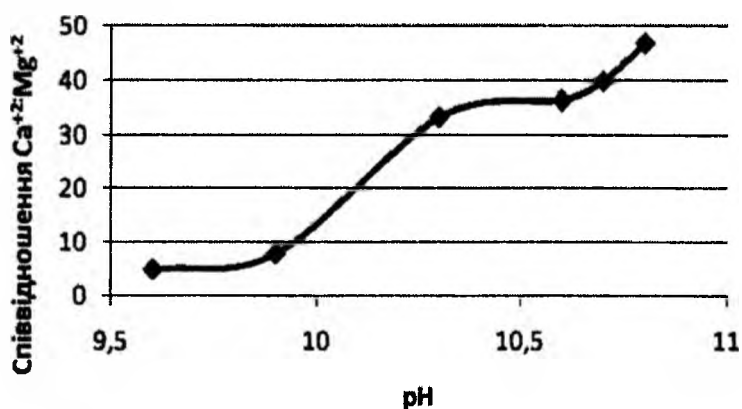


Рис.4. Залежність співвідношення йонів Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>2+</sup> від рН при осадженні розчином NaOH.

## Висновки

1. Осадження частини йонів магнію «вапняним молоком» призводить до підвищення концентрації йонів кальцію в розсолі, що зумовлює додаткові витрати кальцинованої соди для осадження їх надлишку. При цьому утворюється згущений осад, об'єм якого становить 9 - 10% від об'єму початкового

розчину, значна його частина – за рахунок твердих частинок непрореагованого «вапняного молока». Із осадом також втрачається частина розчину.

2. Використання для осадження частини йонів магнію з розсолу розчину луку дозволяє знизити їх концентрацію, при цьому можна встановити співвідношення Ca<sup>2+</sup> : Mg<sup>2+</sup> = 8,0 яке відповідає технологічному регламенту.

## Література

1. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. - М.: Химия, 1989. - 148 с.
2. Регламент виробництва хлору, каустичної соди мембранним методом. – Калуш, 2008. – 250 с.
3. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. - М.: Химия, 1966 г. - 232 с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. - М.: Химия, 1970. - 456 с.
5. Бабко А.К., Пятницкий И.В. - К.: «Вища школа», 1974. - 352 с.

*Солонинка М.В.* – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Костів І.Ю.* – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії»;

*Тиховецький Я.М.* – провідний фахівець технічного управління ТОВ «Карпатнафтохім».

## Рецензент

*Курта С.А.* – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.