

УДК 661.424.661.41

М.В. Солонинка¹, І.Ю. Костів¹, Я.М. Тиховецький² Одержання із природного галіту водного розчину натрій хлориду для електролізу

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

²ТОВ «Карпатнафтохім» м. Калуш.
Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Наведено результати досліджень процесу розчинення галіту Домбровського кар'єру у воді. Встановлено, що за масового співвідношення галіту і води 1 : 4, розміру частинок галіту меншого 5 мм, температури 20 °С і часу 10 хв. розчиняється 77,5 % NaCl і утворюється розчин з концентрацією, г/л : 310 NaCl, 0,77 Ca⁺², 0,33 Mg⁺², 2,85 SO₄⁻², 0,80 K⁺, придатний для тонкого очищення і електролітичного одержання каустичної соди і хлору.

Ключові слова: галіт, розчинення, галітовий розчин.

M.V. Solonyinka¹, I.J. Kostiv¹, Y.M. Tyhovecky² The producing process of sodium chloride aqueous solutions from the natural halite for the electrolysis

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²«Karpatnaftohim» Kalush
The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of the research of the process of the dissolving of halite from the Dombrovsky quarry in the water are given. It proved that the sizes of the halite units less than 5 ml are dissolved under the temperature of 20 degrees above zero by Celsius and the time of 10 minutes 77,5 % are dissolved and the solution of with the concentration of gr/l: 310 NaCl, 0,77 Ca⁺², 0,33 Mg⁺², 2,85 SO₄⁻², 0,80 K⁺, made. This solution is suitable for the subtle purification and the electrolyte receiving of the caustic soda.

Key words : halite, dissolving, halite solution.

Стаття постуила до редакції 11.09.2008; прийнята до друку 14.10.2008.

Вступ

Сировиною для виробництва хлору і каустичної соди на ЗАТ «Лукоор», м. Калуш є кам'яна сіль з Солотвинського солерудника і ВО «Артемсіль» (м. Артемівськ Донецька обл.). Значна віддаленість джерел сировини потребує витрат на транспортування, що збільшує її вартість і знижує техніко-економічні показники виробництва. Сировиною для електролізу може

бути також соляна ропа, технічна сіль, природні росоли [1], галітові поклади Домбровського кар'єру.

Результати аналізу проб кам'яної солі з бурових свердловин Домбровського кар'єру, розташованих на глибині 80-100 м пластами по 2 м представлені в табл. 1.

Дані табл. 1 свідчать про те, що зразки галітової породи забруднені домішками калійних і магнієвих солей, які ускладнюють процес тонкого очищення галітового розчину, і що найбільш

перспективними для перероблення є пласти в зоні бурових свердловин 2, 6 з високим вмістом галіту і мольним співвідношенням $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$, а також низьким вмістом нерозчинного залишку.

I. Експериментальна частина

Механізм розчинення у воді твердих речовин складний [2]. При розчиненні кристалів полярні молекули води, які оточують йони кристалічної ґратки галіту, зменшують силу взаємодії між

цими частинками, сприяють їхньому вивільненню з решітки в розчин. Процес розчинення кам'яної солі у воді протікає у три стадії [3]:

- руйнування кристалічної ґратки солі молекулами розчинника;
- гідратація йонів;
- проникнення гідратованих йонів в глибину розчину.

Найповільнішою стадією процесу є руйнування кристалічної ґратки солі, яке залежить від активності і віддалі молекул розчинника.

Таблиця 1

Результати аналізу проб кам'яної солі з бурових свердловин Домбровського кар'єру

Компоненти	№ свердловини					
	1	2	3	4	5	6
	Інтервал, м					
	12-74	16-70	8-50	23-77	30-80	21-81
NaCl	84,30	88,10	82,70	83,00	84,20	86,90
Ca^{+2}	0,73	0,66	0,80	0,75	0,66	0,60
Mg^{+2}	0,33	0,23	0,22	0,16	0,17	0,18
Співвідношення молей $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$	1,45	1,74	2,20	2,84	2,35	2,02
K^{+}	0,58	0,57	0,40	0,29	0,27	0,36
SO_4^{-2}	2,61	2,41	2,40	2,42	2,34	2,19
H_2O	2,80	2,07	2,18	1,48	1,86	2,07
Нерозчинний залишок	8,70	6,00	11,30	11,4	10,50	7,70

Тому, важливим фактором є концентрація розчиненої речовини, температура та інтенсивність перемішування [3]. Згідно з теорією конвективної дифузії біля поверхні, яка піддається процесам розчинення, утворюється граничний шар, у межах якого перенесення речовини здійснюється як за рахунок дифузії, так і за рахунок руху рідини. При збільшенні інтенсивності перемішування зменшується гальмівний вплив третьої стадії.

Дослідження проводили з метою вивчення умов одержання розчину натрій хлориду, придатного для тонкого очищення і наступного електролізу.

Процес розчинення проводили в термостатованому двостінному скляному реакторі зі сферичним днищем діаметром $d=100$ мм і мішалкою діаметром $d=40$ мм, яка оберталась від електродвигуна, швидкість змінювалась за допомогою лабораторного автотрансформатора. Для лабораторних досліджень використовувалися відібрані із Домбровського кар'єру зразки галітової породи, подрібнені до розміру 5 мм складу, мас. % : 89,90 NaCl ; 0,63 Ca^{+2} ; 0,13 Mg^{+2} ; 2,06 SO_4^{-2} ; 0,25 K^{+} . Зразки вагою по 400 г розчиняли в 1 дм^3 води. У відібраних пробах визначали вміст йонів Mg^{+2} , Ca^{+2} , комплексометричним методом, SO_4^{-2} ваговим [4] та йонів K^{+} і Na^{+} методом полуменевої фотометрії

[5].

Дослідження проводили за температури 10⁰С, 20⁰С, швидкості обертання мішалки 2,5 об./с і тривалості процесу 3, 6, 10, 20, 30 хв.

II. Результати та обговорення

Результати лабораторних досліджень показали, що за тривалості процесу розчинення 10 хв утворюється розчин із концентрацією NaCl 310,0 г/л і далі вона не збільшується, а йони Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , K^{+} продовжують переходити в розчин і при збільшенні тривалості розчинення до 20 і 30 хв. У табл. 2 наведені склад розчину в г/дм^3 і в табл. 3 – ступінь переходу компонентів галітової породи в розчин.

Результати лабораторних досліджень показали, що процес розчинення галіту практично завершується за $t=20$ ⁰С, $n=2,5$ об./с, протягом 10 хв., а збільшення його призводить до продовження розчинення домішок. Одержані експериментальні дані обробляли за відомим кінетичним рівнянням розчинення Щукарева [6]:

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot S (C_s - C), \quad (1)$$

яке після інтегрування за умови сталого об'єму розчину і відомої величини поверхні розчинення S набуває вигляду :

$$\ln \frac{C_s}{C_s - C} = K \cdot S \cdot \tau, \quad (2)$$

де C – концентрація розчиненої речовини в розчині в момент часу τ ; C_s – концентрація насичення; S – площа поверхні речовини, що розчиняється; K – константа швидкості розчинення.

Константу швидкості розчинення галіту у воді розраховували за формулою:

$$K = \frac{\ln \frac{C_s}{C_s - C}}{S \cdot \tau}. \quad (3)$$

В процесі розчинення галіту у воді за температури 10°C константа швидкості розчинення становить $1,8 \cdot 10^{-4}$, а за температури 20°C – $2,1 \cdot 10^{-4}$. Температурний коефіцієнт швидкості розчинення становить 1,17. Отже, виходячи з цих даних, процес розчинення галіту у воді можна вважати дифузійним.

Таблиця 2

Вплив тривалості процесу за швидкості обертання мішалки 2,5 об./с і різної температури на склад галітового розчину, г/дм³

Склад	Температура, °C	Тривалість, хв.				
		3	6	10	20	30
NaCl	20	296,6	308,3	310,0	310,0	310,0
	10	286,4	295,1	305,3	308,3	308,3
Ca ²⁺	20	0,56	0,65	0,77	0,95	1,00
	10	0,46	0,59	0,62	0,76	0,92
Mg ²⁺	20	0,24	0,28	0,33	0,35	0,45
	10	0,24	0,26	0,30	0,32	0,37
SO ₄ ²⁻	20	2,04	2,38	2,85	3,26	3,88
	10	1,10	1,36	1,60	2,27	3,43
K ⁺	20	0,64	0,70	0,80	1,04	1,00
	10	0,41	0,44	0,59	0,60	0,71

Таблиця 3

Вплив тривалості процесу на ступінь розчинення компонентів галітової породи за температури 20°C і швидкості обертання 2,5 об./с в %

Компоненти	Тривалість, хв.				
	3	6	10	20	30
NaCl	84,94	88,29	88,77	88,77	88,77
Ca ²⁺	0,16	0,19	0,22	0,27	0,29
Mg ²⁺	0,07	0,08	0,09	0,10	0,13
SO ₄ ²⁻	0,58	0,68	0,82	0,93	1,11
K ⁺	0,18	0,20	0,23	0,30	0,29

Щоб використати рівняння (2) для аналізу дослідних даних, розраховували зміну поверхні твердої фази в процесі розчинення. У розрахунках з певним наближенням приймали, що тверда фаза є монодисперсною, всі кристали якої кубічної форми із розміром ребра 2,5 мм. Загальну початкову поверхню розчинення S_n ($4423,9 \text{ см}^2$) знаходили сумуванням поверхонь окремих твердих частинок, вважаючи, що їх число n (11797) дорівнює відношенню початкового об'єму зразка до об'єму одної частинки. Крім того, приймали, що площа поверхні твердої фази S в процесі розчинення зменшується пропорційно до ступеня розчинення:

$$S = S_n(1 - X), \quad (4)$$

де S_n – початкова площа поверхні розчинення; X – ступінь розчинення

Результати розрахунків показали, що зі збільшенням часу швидкість розчинення не зменшується, хоча зменшується рушійна сила процесу. Це можна пояснити розколюванням частинок галіту в процесі розчинення на дрібніші і збільшення при цьому поверхні розчинення.

Використавши ці дані, обчислили період повного розчинення частинки величиною 5 мм:

$$\frac{74,5 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год.}}{2,17} = 34,33 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год} = 0,572 \text{ мм/хв.};$$

$$\tau = \frac{5}{0,572 \cdot 2} = 4,37 \text{ хв.}$$

Таким чином, повне розчинення галітової породи розміром менше 5 мм досягається за температури 20°C , швидкості обертання мішалки 2,5 об./хв. протягом 4,37 хв.

Висновки

Виконано аналіз зразків кам'яної солі з бурових свердловин № 1-6 Домбровського кар'єру на вміст основної речовини NaCl і домішок. Найбільш доцільним для добування і перероблення є пласти в зоні бурових свердловин № 2, 3, в яких вміст NaCl становить 84-88%. Результати досліджень процесу розчинення кам'яної солі у воді в лабораторних умовах

показали, що за температури 20 °С, тривалості процесу 10 хв., розміру частинок галіту 5 мм і співвідношення мас рідкої і твердої фаз 4 : 1 утворюється розчин із концентрацією, г/л: 310 NaCl; 0,77 Ca⁺²; 0,33 Mg⁺²; 2,85 SO₄⁻²; 0,80 K⁺; придатний для тонкого очищення і електролітичного одержання хлору і каустичної соди.

Література

1. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. - М.: Химия, 1989. - 148 с.
2. Астахов А. И., Касьяненко А. И. Химия – 5-е изд. Перераб. – К.: Выща шк., 1988. - 303 с.
3. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. - М.: Химия, 1966. - 232 с.
4. Унифицированные методы анализа вод/ Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973. - С. 171.
5. Скуг Д., УэстД. Основы аналитической химии: Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. - С. 399.
6. Галургия: Теория и практика/ Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983. - 368 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.