
Неорганічна хімія

Іван Костів, Ольга Хацевич

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНОГО БІШОФІТУ ВІД СУЛЬФАТІВ У МЕТАСТАБІЛЬНИХ УМОВАХ

Вступ

Розчин природного бішофіту Дніпровсько-Донецької западини містить до 1,2 % йонів SO_4^{2-} із Полтавської і до 1,8 % із Ніжинської площі покладів. Поклади бішофіту залегають у вигляді лінзовидних пластів. За попередніми підрахунками, запаси бішофіту тільки на території Ніжина становлять 1,34 млрд. т і Полтавської - 6 млрд.т. Добувають бішофітовий розчин шляхом подачі в свердловину води і циркулювання розчину до досягнення концентрації 28-30 % [1, с.4]. Великі кількості бішофітових розчинів видобувають у Голландії з концентраціями до 32 % MgCl_2 та 0,25 % йонів SO_4^{2-} , та на Волгоградському родовищі (з концентраціями 32 % MgCl_2 та 0,3 % йонів SO_4^{2-}), природний бішофіт, кристалічний вигляді видобувають у Китаї, який містить біля 98 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і менше 0,1 % йонів Ca^{2+} . Отже, із відомих покладів бішофітових руд тільки в Україні вони мають значний вміст сульфатних мінералів у вигляді кізериту $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – інші бішофітові породи містять домішки кальцій хлориду.

Основними багатотонажними споживачами магній хлориду є виробництва металічного магнію і магній оксиду. У меншій мірі він використовується для виготовлення магнезійного цементу, для боротьби з пилоутворення і обледеніння, в гірничих та дорожніх роботах, як дефоліант, бальнеологічний препарат тощо.

Найвищі вимоги до якості магній хлориду ставлять виробництва металічного магнію і магній оксиду. Для виробництва металічного магнію сировина повинна містити менше 0,04 % йонів SO_4^{2-} , а для магній оксиду – не вище 0,7 % йонів Ca^{2+} .

В процесі переробки полімінералів калійних руд утворюються вихідні хлормagneїєві розчини, на яких працював єдиний в Україні

Магнієвий завод в Калуші. Очищення магнійхлоридної сировини від сульфат-йонів здійснюють шляхом їх осадження розчином кальцій хлориду і наступним випарюванням. Після обробки розчину магній хлориду кальційного виробництва розчином CaCl_2 , знесульфачений розчин містить 0,12-0,15 % йонів SO_4^{2-} [2, с.5]. Наступним випарюванням у прямооточній двохкорпусній вакуум-випарній установці (ЗВУ) концентрацію йонів SO_4^{2-} знижують до 0,07 %.

Багаторічний досвід випарювання розчинів кальційних виробників показує, що концентрацію до 0,07 % SO_4^{2-} досягають при концентрації 22 % MgCl_2 і 10 % CaCl_2 . Такі розчини, які використовують у виробництві магнію, є недостатньо очищеними від йонів SO_4^{2-} , а для виробництва магній оксиду ці розчини теж є малопридатні через високий вміст домішок йонів Ca^{2+} . Концентрація йонів Ca^{2+} в розчині при цьому досягала 3,6 %. Вміст сульфат-йонів знижується за рахунок висолоюючої дії великого надлишку CaCl_2 .

Відомо [3, с.351], що розчинність гіпсу в магнійхлоридних розчинах зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації MgCl_2 і має максимум при концентрації 120 г/л розчину MgCl_2 і температурі 60⁰С [3, с.351]. В розчинах NaCl і KCl розчинність гіпсу має максимум при концентрації 140 і 130 г/л розчину відповідно. Ці домішки в розчинах магній хлориду також спричиняють зниження розчинності гіпсу.

Експериментальна частина

Дослідження процесу очищення здійснювали на лабораторних установках в ізотермічному режимі. Вихідним для дослідження брали розчин природного бішофіту Східно – Полтавської площі покладів такого складу: 0,13 % K^+ ; 7,38 % Mg^{2+} ; 0,43 % Na^+ ; 21,55 % Cl^- ; 1,04 % SO_4^{2-} ; 69,47 % H_2O .

Осадження сульфат – йонів здійснювали 24,42 %-им розчином CaCl_2 в двостінному гермостатованому реакторі з мішалкою при температурі 90±0,1⁰С. Знесульфачений розчин відділяли від гіпсу і випарювали в ізотермічних умовах. У процесі випарювання відбирали проміжні і кінцеві проби рідких фаз і аналізували їх на вміст йонів: K^+ ; Na^+ - полуменево-фотометричним, Mg^{2+} і Ca^{2+} - комплексонометричним, Cl^- - меркуриметричним, SO_4^{2-} - гравіметричним методами. Температури випарювання змінювали в різних дослідах від 60 ± 0,5 до 135 ± 0,5⁰С.

Процес знесульфачення схематично можна зобразити так:



1. В першій серії дослідів для знесульфачення взяли 100 % CaCl_2 від стехіометричного співвідношення. В наступних дослідах знесульфачування проводили з надлишком осаджувача, а саме: 105, 110, 120, 130, 150, 200, 275 %. Результати, що отримані при знесульфаченні бішофітового розчину, занесені в табл. 1.

З табл. 1 видно, що, збільшуючи кількість введеного кальцій хлориду від 100 до 275 % можна досягнути зменшення концентрації SO_4^{2-} -йонів від 0,35 % до 0,09 %. Але при цьому зростає концентрація Ca^{2+} -йонів від 0,12 % при введени 100 % осаджувача і до 0,62 % (при введени 275 % CaCl_2 від стехіометричного співвідношення).

Зменшення концентрації сульфат-йонів введенням розчину осаджувача з надлишком пояснюється пониженням розчинності гіпсу (CaSO_4), чому сприяє висолююча дія однойменного йону, тобто Ca^{2+} . Проте введенням надлишкової кількості CaCl_2 , як видно з табл.1, не можливо досягнути зниження концентрації сульфат-йонів до 0,07 %. Крім того в розчині зростає концентрація йонів кальцію, що є небажаним для подальшої технологічної переробки. Отже, при проведенні першої серії дослідів бажаних результатів не досягнуто.

Таблиця 1

Результати дослідження при знесульфачуванні бішофітового розчину

Концентрація CaCl_2 , (%) від стехіометрич. співвідно-шення)	Склад знесульфачених розчинів (%)						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
0	0,13	7,35		0,43	21,55	1,04	69,47
100	0,12	7,20	0,12	0,46	21,84	0,35	69,91
105	0,11	7,30	0,12	0,42	22,05	0,29	69,71
110	0,11	7,22	0,12	0,52	22,08	0,25	69,70
115	0,11	7,19	0,12	0,68	22,17	0,24	69,49
120	0,11	7,22	0,13	0,66	22,25	0,23	69,40
130	0,11	7,06	0,24	0,68	22,02	0,18	69,71
150	0,12	7,02	0,31	0,20	21,85	0,16	69,99
200	0,12	6,85	0,30	0,74	21,70	0,10	70,27
275	0,11	6,17	0,62	0,27	21,29	0,09	70,85

Збільшивши кількість CaCl_2 можна досягнути вмісту SO_4^{2-} до 0,07 % за аналогією з діючим виробництвом, але такого завдання в цих дослідах

не було поставлено, бо необхідно було вивчити розчини з низькою концентрацією йонів SO_4^{2-} і Ca^{2+} .

2. В другій серії дослідів знесульфачені розчини з різними надлишками осаджувача відділяли від осаду гіпсу і випарювали в ізотермічних умовах. В процесі випарювання відбирали проби рідких фаз при різних ступенях випарювання та аналізували їх. За ступінь випарювання α приймали співвідношення маси випареної води до маси вихідного розчину. Отримані результати занесені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, концентрація йонів SO_4^{2-} у випареному розчині залежить від ступеня випарювання. Дослідні дані показують, що зі збільшенням α , концентрація сульфат-йонів знижується. Максимальна концентрація сульфат-йонів спостерігається при випарюванні розчину знесульфаченого 200 % CaCl_2 . Тут спостерігається зниження концентрації SO_4^{2-} до 0,04 % та зростання концентрації Ca^{2+} -йонів до 0,65 % при ступені випарювання 21,6 %. Позитивні результати отримані при випарюванні розчину знесульфаченого 150 % CaCl_2 від стехіометричного співвідношення. З табл. 2 видно, що при $\alpha = 7,3$ % концентрація SO_4^{2-} дорівнює 0,16 %, а Ca^{2+} - 0,28 %, а при $\alpha = 22$ % концентрація SO_4^{2-} -йону знижується до 0,05 %, а концентрація Ca^{2+} зростає до 0,28 %. Випарювання знесульфачених розчинів можна досягнути значного зниження концентрації SO_4^{2-} -йонів при збільшенні концентрації йонів Ca^{2+} в бішофітовому розчині на величину меншу, ніж у виробничих розчинах.

Отже, випарювання знесульфачених розчинів дає кращі результати, ніж лише процес знесульфачення.

Таблиця 2

Результати досліджень при випарюванні знесульфачених бішофітових розчинів

Концентрація CaCl_2 (%)	Ступінь випарювання (%)	Склад рідких фаз, мас. %						
		K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	7,5	0,11	7,98	0,13	0,85	24,67	0,35	65,91
	15,1	0,13	8,51	0,13	0,66	25,94	0,35	64,28
	18,8	0,13	8,63	0,11	0,66	26,28	0,31	63,88
	22,6	0,13	9,52	0,10	0,45	28,58	0,23	60,99
	25,6	0,16	9,61	0,09	0,42	28,82	0,23	60,67

Продовження табл.2

105	7,5	0,13	7,74	0,14	0,46	23,46	0,27	67,80
	15,0	0,16	8,57	0,15	0,35	25,78	0,23	64,76
	18,7	0,18	9,04	0,22	0,17	27,04	0,19	63,16
	22,5	0,19	9,51	0,24	0,14	28,42	0,18	61,32
	25,2	0,22	9,63	0,15	0,06	28,49	0,17	61,28
110	7,4	0,16	7,73	0,29	0,33	23,67	0,27	67,50
	11,2	0,17	8,15	0,15	0,32	24,53	0,21	66,47
	14,9	0,20	8,56	0,14	0,19	25,59	0,16	65,16
	18,6	0,18	8,91	0,18	0,01	26,38	0,15	64,19
	22,3	0,21	9,38	0,24	0,14	28,09	0,14	61,80
25,3	0,22	9,47	0,23	0,01	28,16	0,11	61,80	
115	7,4	0,13	7,70	0,17	0,50	23,51	0,20	67,79
	14,9	0,14	8,59	0,20	0,32	25,91	0,17	64,67
	18,9	0,14	8,96	0,19	0,19	26,79	0,14	63,59
	22,3	0,16	9,46	0,22	0,22	28,39	0,12	61,43
	25,3	0,19	9,55	0,19	0,16	28,52	0,12	61,27
120	7,4	0,14	7,91	0,22	0,47	24,17	0,21	66,88
	11,1	0,14	8,10	0,24	0,43	24,72	0,16	66,21
	15,1	0,15	8,51	0,17	0,50	25,94	0,12	64,61
	18,5	0,16	8,97	0,28	0,24	27,12	0,10	63,13
	22,3	0,17	9,41	0,26	0,16	28,25	0,09	61,63
25,2	0,18	9,89	0,23	0,39	29,85	0,08	59,38	
130	7,4	0,11	7,65	0,22	0,73	23,81	0,18	67,30
	11,1	0,12	8,02	0,22	0,70	24,84	0,18	65,92
	14,8	0,13	8,54	0,22	0,51	26,10	0,16	64,34
	18,5	0,13	8,75	0,38	0,66	27,28	0,10	62,70
	22,2	0,12	9,39	0,20	0,36	28,38	0,09	61,43
150	7,3	0,11	7,63	0,28	0,90	24,14	0,16	66,78
	11,0	0,13	8,00	0,28	0,52	24,67	0,13	66,27
	14,6	0,14	8,36	0,28	0,73	26,09	0,09	67,31
	18,3	0,14	8,81	0,27	0,47	27,01	0,07	63,23
	22,0	0,16	9,27	0,28	0,60	28,59	0,05	61,05
200	7,2	0,13	7,41	0,34	0,59	23,20	0,08	68,25
	10,8	0,14	7,89	0,34	0,56	24,57	0,07	66,43
	14,4	0,14	8,15	0,69	0,46	25,37	0,06	65,79
	18,0	0,15	8,55	0,60	0,40	26,75	0,05	63,50
	21,6	0,16	9,07	0,65	0,07	27,85	0,04	62,16

3. Для збільшення висолоюючої дії на гіпс у третій стадії дослідів додавали до розчинів перед випарюванням відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, KCl та KCl+NaCl. До бішофітового розчину, знесульфаченого 150 % CaCl₂ від стехіометричного співвідношення, додавали KCl, отриману суміш випарювали, при цьому відбирали проміжні і кінцеві проби рідких фаз, визначаючи вміст йонів. Отримані результати занесли в табл. 3.

Таблиця 3

Випарювання розчину знесульфаченого 150 % CaCl₂ і насиченого KCl

Ступінь випарювання α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
0	1,58	6,78	0,31	0,53	22,42	0,14	68,26
3,6	1,60	7,04	0,28	0,58	23,29	0,13	67,08
7,2	1,68	7,36	0,33	0,41	24,11	0,12	65,99
10,7	1,73	7,66	0,31	0,46	25,09	0,11	64,64
14,4	1,20	8,07	0,40	0,49	26,02	0,09	63,73
18,0	0,81	8,54	0,33	0,40	26,79	0,07	63,06
Після охолодження випареного розчину :							
	0,13	9,17	0,35	0,23	27,81	0,06	62,25

З табл. 3 видно, що концентрація йонів SO₄²⁻ знижується від 0,13 % (при ступені випарювання 3,6 %) і до 0,07 % (при ступені випарювання 18 %), але при цьому в розчині різко збільшується концентрація K⁺-йонів до 1,6 % при $\alpha = 3,6$ % і до 0,81 % при $\alpha = 18$. При охолодженні випареного розчину концентрація K⁺ знижується до 0,13 %, Ca²⁺ - до 0,35 %, а SO₄²⁻ - до 0,06 % за рахунок кристалізації солей.

4 Наступну серію досліджень проводили, використовуючи знесульфачений розчин 150 % CaCl₂, до якого додавали NaCl+KCl і випарювали. При випарюванні теж відбирали проміжні і кінцеву проби, аналізували їх на вміст йонів. Отримані дані занесені в табл. 4. З табл. 4 видно, що вміст сульфат-йонів знижується при випарюванні від 0,13 % (при $\alpha=7,2$) до 0,05 % (при $\alpha=21,6$ %).

Також був проведений дослід з введенням у розчин знесульфачений 150 % CaCl₂ відпрацьованого електроліту магнієвого виробництва. Склад електроліту такий: 25 % NaCl, 70 % KCl, 3 % CaCl₂, 1-2 % MgCl₂, до 1 %

нерозчинних дошок. При використанні цього електроліту та при випарюванні до $\alpha = 25$ % вдалося досягнути практично повного знесульфачення розчину. Та концентрація іонів Ca^{2+} в цьому розчині зросла до 1,47 %. Тому і цей підхід до очищення бішофітових розчинів не є ефективним.

Таблиця 4

Випарювання розчину, знесульфаченого 150 % CaCl_2 і насиченого $\text{NaCl}+\text{KCl}$

Ступінь випарювання α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
0	1,51	6,74	0,26	1,02	22,95	0,16	67,36
7,2	1,57	7,41	0,26	0,84	24,70	0,13	65,09
10,7	1,69	7,75	0,27	0,82	25,79	0,11	63,57
14,4	1,13	8,25	0,32	0,58	26,47	0,09	63,16
18,0	1,71	8,65	0,34	0,33	26,93	0,07	62,97
21,6	0,13	9,17	0,35	0,23	27,81	0,05	62,26

Ще одну серію досліджень проводили, використовуючи знесульфачений 200 % CaCl_2 розчин, в який теж ввели $\text{KCl}+\text{NaCl}$ і випарили. Отримані при цьому результати занесені в табл. 5

Як видно з табл. 5 вміст сульфат-іонів ще до випарювання розчину знизився до 0,09 %, а при випарюванні до $\alpha = 21,6$ % концентрація SO_4^{2-} зменшилася до 0,04 %. Зменшення концентрації SO_4^{2-} іонів при введенні KCl , або $\text{KCl}+\text{NaCl}$ чи електроліту, пояснюється тим, що розчин стає насиченим, а як відомо в насичених розчинах розчинність гіпсу падає і він переходить в осад. Саме це сприяє зниженню концентрації сульфат-іонів в розчинах, в які вводили електроліт, або хлориди.

Таблиця 5

Випарювання розчину знесульфаченого 200 % CaCl_2 і насиченого $\text{KCl}+\text{NaCl}$

Ступінь випарювання, α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
0	1,43	6,80	0,32	0,94	20,75	0,09	70,47
7,2	1,74	7,29	0,35	0,87	24,74	0,08	64,93
10,7	1,72	7,56	0,40	0,88	25,62	0,07	63,76
14,4	1,42	8,03	0,42	0,43	26,08	0,07	63,56
18,0	0,96	8,42	0,43	0,29	26,58	0,05	63,27
21,6	0,50	8,81	0,48	0,42	27,60	0,04	62,15

3 При очищенні бішофітового розчину від залишкового вмісту сульфатів треба вибрати оптимальну температуру випарювання, при якій би проходило найповніше знесульфачення. Досліджуючи вплив температури випарювання на вміст сульфат-іонів, провели ще одну серію дослідів, використовуючи при цьому розчин знесульфачений 200 % CaCl_2 . Цей розчин випарювали до $\alpha = 21,6$ при 60, 80, 100, 115 °С. Стримані результати занесені в табл. 6.

Таблиця 6
Вплив температури випарювання на залишкову концентрацію SO_4^{2-}

Температура випарювання $t, ^\circ\text{C}$	Концентрація іонів С, %						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
60	0,41	8,085	0,42	0,35	27,29	0,07	63,37
80	0,50	8,810	0,48	0,42	27,60	0,04	62,15
100	0,68	8,79	0,51	0,59	27,73	0,03	61,67
115	0,75	8,70	0,56	0,64	27,94	0,02	61,39

Як видно з табл.6 при підвищенні температури випарювання вміст сульфат-іонів знижується від 0,07 % (при 60 °С) до 0,02 % (при 115 °С).

Отже, максимального очищення природних бішофітів від сульфат-іонів можна досягнути випарюванням при температурі 115 °С розчину знесульфаченого 200 % CaCl_2 до $\alpha = 21,6$.

Висновки

1. Зі збільшенням надлишку осаджувача (CaCl_2), на знесульфачення, від 0 до 275 %, залишкова концентрація сульфат-іонів знижується від 1,04 до 0,09 %.
2. Випарювання знесульфаченого розчину призводить до ще більшого зниження концентрації сульфат-іонів. І випарюваний розчин з більшим надлишком осаджувача має нижчу концентрацію сульфатів. Найнижчого вмісту іонів SO_4^{2-} досягається при обезсульфаченні розчину 200 % CaCl_2 та випарюванні до $\alpha = 21,6$ і рівне 0,04 %.
3. Введення в знесульфачуваний розчин KCl і NaCl не впливає на залишкову концентрацію сульфатів, а додавання електроліту призводить до значного зниження вмісту сульфат-іонів, аж до 0,02 %. Та при

використанні такого електроліту спостерігається значне зростання вмісту йонів Ca^{2+} , при $\alpha = 25$ рівний 1,47 %.

4. Підвищення температури випарювання знесульфаченого розчину веде до зниження концентрації SO_4^{2-} йонів, так при 60°C вміст сульфат-йонів рівний 0,07 %, а при 115°C – знижується до 0,02 %.

1. Проект дослідно-промислової експлуатації бішофітових свердловин Східно-Полтавської площі ДГП "Полтавнафтогазгеологія" // Звіт НДІ "Галургія". – Калуш, 1998. – С.5
2. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полимерных руд – К Техника, 1980 – 158с.
3. Штернин Е.Б. Растворимость гипса в водных растворах солей // Известия СФХА. – 1969. – Т XVII - № 1 -С 351.

Kostiv I., Chatsevuch O. The experiment of purification process of natural mineral (bishofit) from sulphates in changeable conditions The experiment of purification process of natural mineral (bishofit) from sulphates was carried out on the laboratory installation in the isothermal conditions. The process includes the bishofit purification from SO_4^{2-} with the solution of CaCl_2 when we can observe the separation of crystal gups and evaporation of clear solution. As a result we have got a solution of MgCl_2 with the concentration of 32–34 % and of SO_4^{2-} with the concentration of 0,04 % and less. Tabl.6, Litr. 3.