

5-7-2020

PROCESSING LAKE KARAUMBET'S BRUSHES IN MAGNESIUM AND SODIUM CHLORIDE WITH THE PAST PRODUCTION OF CALCIUM SULPHATE AND CARBONATE

R R. Tojiev

Fergana polytechnic institute

H Ch Mirzakulov

Tashkent chemical and technological institute

O S. Boboqulova

Tashkent chemical and technological institute

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi>

Recommended Citation

Tojiev, R R.; Mirzakulov, H Ch; and Boboqulova, O S. (2020) "PROCESSING LAKE KARAUMBET'S BRUSHES IN MAGNESIUM AND SODIUM CHLORIDE WITH THE PAST PRODUCTION OF CALCIUM SULPHATE AND CARBONATE," *Scientific-technical journal*: Vol. 3 : Iss. 2 , Article 12.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol3/iss2/12>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific-technical journal by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

УДК 661.424.3

**PROCESSING LAKE KARAUMBET'S BRUSHES IN MAGNESIUM AND SODIUM
CHLORIDE WITH THE PAST PRODUCTION OF CALCIUM SULPHATE AND
CARBONATE**

R.R. Tojiev¹, H.Ch. Mirzakulov², O.S. Boboqulova²

¹Fergana polytechnic institute,

²Tashkent chemical and technological institute

**ПЕРЕРАБОТКА РАПЫ ОЗЕРА КАРАУМБЕТ В ХЛОРИДЫ МАГНИЯ И НАТРИЯ С
ПОПУТНЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФАТА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

Р.Р. Тожиев¹, Х.Ч. Мирзакулов², О.С. Бобоқулова²

¹Ферганский политехнический институт,

²Ташкентский химико-технологический институт

**КАРАУМБЕТ КЎЛИ РАПАСИНИ ҚАЙТА ИШЛАБ МАГНИЙ ВА НАТРИЙ
ХЛОРИДИ ОЛИШДА ҚЎШИМЧА РАВИШДА КАЛЬЦИЙ СУЛЬФАТИ ВА
КАРБОНАТИНИ ОЛИШ**

Р.Р. Тожиев¹, Х.Ч. Мирзакулов², О.С. Бобоқулова²

¹Фарғона политехника институти,

²Тошкент кимё-технология институти

***Abstract.** The article deals with the processes of sulfating and calcium dehydration using calcium chloride and calcined soda, which produce soda ash from Lake Karaumbet. Sodium and magnesium crystals were obtained by evaporating the purified brine. The technological mode of processing brine for bischofite with synthetic calcium sulfate, chalk and halite is recommended.*

Keywords: brine, distillation liquid, soda ash, gypsum, chalk, halite, bischofite.

***Аннотация.** В статье исследованы процессы обессульфачивания и обескальцинации рапы озера Караумбет с помощью хлорида кальция и кальцинированной соды содового производства. Путем упарки очищенной рапы получены кристаллы хлорида натрия и магния. Предложены нормы технологического режима переработки рапы на бишофит с попутным получением синтетического сульфата кальция, мела и галита.*

Ключевые слова: рапа, дистиллерная жидкость, кальцинированная сода, гипс, мел, галит, бишофит.

***Аннотация.** Мақолада Қараумбет кўли рапасини сода ишлаб чиқариши кальций хлориди ва кальцинацияланган сода ёрдамида сульфатсизлантириши ва кальцийсизлантириши жараёнлари тадқиқ этилган. Тозаланган рапани буглатиши йўли билан натрий ва магний кристаллари олинган. Рапани синтетик кальций сульфати, бўр ва галит олиши билан бирга бишофитга қайта ишлаш технологик режимининг меъёрлари тавсия қилинган.*

Таянч сўзлар: рапа, дистиллер суюқлиги, кальцинацияланган сода, гипс, бўр, галит, бишофит.

Производство магния и его соединений с каждым годом растет и расширяются области их применения. Пригодные для производства ископаемые соединения магния – карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), магнезит ($MgCO_3$) и доломит ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Основными продуктами их переработки являются оксид магния (MgO – магнезия), гидроксид магния ($Mg(OH)_2$ – брусит) и хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – бишофит). $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ широко

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

применяется в химической промышленности (для производства дефолианта хлопчатника – хлората магния, магниезальных удобрений, фунгицидов) [1-4], энергетике (присадка к высокосернистым мазутам, сжигаемым ТЭЦ) и текстильной промышленности (для пропитки деревянных конструкций с целью придания им огнестойкости) [5], строительстве (низкотемпературное изготовление цементов) [7;8], медицине (бальнеотерапевтическое средство) [9].

Годовая потребность АО «Farg'onazot» в бишофите (сырья для производства хлората магния путем его конверсии «мокрым способом» с хлоратом натрия) составляет 30 тыс. тонн. Потребность строительной промышленности в бишофите или оксиде магния составляет 20 тыс. т в год. Несмотря на большую потребность в соединениях магния в Узбекистане и наличия мощной сырьевой базы их не производят, а завозят из России (Волгоградское месторождение).

В рапах озер Караумбет и Барсакельмес, расположенных вблизи Кунградского содового завода (Республика Каракалпакстан), а также смешанных солях озера Караумбет сосредоточены огромные запасы солей магния хлоридно-сульфатного типа. Образование смешанных солей (твердой фазы) следует рассматривать как высохшие в озере образования солей в результате многолетнего испарения воды.

Геологами установлено, что сухие смешанные соли месторождения Караумбет пригодны для получения поваренной соли, сульфата натрия и бишофита. Утвержденные запасы озера Караумбет оцениваются в 700 тыс. т $MgCl_2$ или 295 тыс. т MgO . Из них 626 тыс. т $MgCl_2$ находится в сухих смешанных солях, а 74 тыс. т в рапе. Запасы солей магния в рапе озера Барсакельмес оцениваются в количестве 2470 тыс. т $MgCl_2$ или 1040 тыс. т MgO [10].

Солесодержание в рапе Караумбет составляет около 40%. В табл. 1 приведены химические и солевые составы рапы месторождения Караумбет, отобранных из разных точек (проба №1 – с места добычи $NaCl$, проба №2 – зона смешанных солей, где осуществлялась добыча $NaCl$, проба №3 и 4 – котлован-1 и 2 – где планируется отбор рапы и откачка на завод).

Мы исходили из того, что в растворе весь Na^+ находится в виде $NaCl$, оставшейся хлор в виде $MgCl_2$. А сульфат иона связана в виде $MgSO_4$. Для выделения хлорида магния в первую необходимо избавиться от сульфатных ионов, препятствующих прямому использованию рапы для получения вышеуказанных солей.

Таблица 1

Состав рапы озера Караумбет (Каракалпакстан)

№ пробы	Ионный состав, масс. %					Солевой состав, масс. %		
	Na^+	Mg^{2+}	MgO	Cl^-	SO_4^{2-}	$NaCl$	$MgCl_2$	$MgSO_4$
1	8,01	3,27	5,42	17,7	6,66	20,3	6,2	8,3
2	6,61	3,78	6,27	18,9	6,59	16,8	8,3	8,2
3	8,82	2,74	4,55	18,2	4,14	22,4	6,7	5,2
4	8,95	2,80	4,64	15,6	4,28	22,7	6,7	5,4

Процесс переработки рапы озера Караумбет на хлориды натрия и магния с попутным получением гипса и мела состоит из следующих стадий:

- удаление сульфатных ионов из рапы кальциевыми солями;
- отделение осадка гипса методом фильтрацией;
- удаление остаточных ионов кальция из обессульфаченного раствора содовым минералом;
- отделение осадка мела методом фильтрацией;
- первичная и глубокая упарка раствора рапы с получением кристаллов хлорида натрия;

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

- отделение кристаллов хлорида натрия методом фильтрацией;
- охлаждение и кристаллизация шестиводного хлорида магния;
- отделение осадка хлорида магния и затаривание;

Для выделения из рапы хлоридов магния и натрия сначала необходимо избавиться от сульфатных ионов. Обессульфачивание рапы озер Караумбет осуществляли дистиллерной жидкостью (ДЖ) – отходом АО «Кунградский содовый завод». Её солевой состав выглядит

Таблица 2

Скорость фильтрации пульпы хлорида магния с осадком хлорида натрия

Соотношение Ж:Т	Температура, °С	Скорость фильтрации, кг/м ² ·ч		
		по пульпе	по осадку	по фильтрату
3:1	20	1808,1	451,8	1356,3
	40	2123,1	531,0	1592,1
	60	2358,9	589,5	1769,4
4:1	20	2343,6	468,9	1874,7
	40	2830,5	566,1	2264,4
	60	3033,0	506,6	2426,4
4,5:1	20	2876,4	518,4	2358,0
	40	3538,8	638,1	2900,7
	60	4246,2	765,9	3480,3

следующим образом: 8,41% CaCl₂, 5,54% NaCl и 0,04% MgSO₄, остальная вода.

В процессе обессульфачивания рапы с ДЖ происходит реакция:



Процесс обессульфачивания протекает достаточно легко. Так, при температуре 20°С и 105 %-ной норме ионов кальция ДЖ степень обессульфачивания рапы озера Караумбет достигает 92%. Дальнейшее увеличение нормы осадителя, естественно, приводит к повышению коэффициента осаждения сульфатного иона. Однако высокая норма приводит к значительному увеличению в растворе содержания СаО, что за собой влечет необходимости применения большого расхода карбоната натрия для её обескальцинации. Выбор 105 %-ной нормы вызвана также тем, что при её уменьшении снижается коэффициент осаждения SO₃. При этом гипс фильтруется достаточно хорошо (600-800 кг/м²·ч).

Таблица 3

Технические требования к хлориду магния (бишофит)

№	Наименование показателей	Норма
1	Внешний вид	Чешуйки от белого до светло-серого цвета с оттенками от желтого до светло-коричневого
2	Массовая доля ионов магния (Mg ²⁺), %, не менее	11,8
	В пересчете на MgCl ₂ ·6H ₂ O, %, не менее	97
3	Массовая доля хлористого кальция в пересчете на СаО, % не более	0,2
4	Массовая доля сульфат ионов (SO ₄ ²⁻), %, не более	1,1
5	Массовая доля ионов щелочных металлов (Na ⁺ и K ⁺), %, не более	0,8
6	Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,2

Таким образом, в зависимости от проб рапы Караумбет состав обессульфаченного раствора содержит около 7% MgCl₂, 14% NaCl, 0,4% CaCl₂ и 0,4% MgSO₄. Значит, при обессульфачивании степень осаждения сульфатных ионов недостаточно, к тому же в

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

растворе имеется остаточное количество ионы кальция. А с применением 100 %-ной нормы хлорида бария обеспечили сульфатные ионы удалялись нацело и осточное содержание SO_4 в очищенной рапе не превышает 0,001%.

Оптимальной нормой карбоната натрия для удаления ионов кальция из обессульфаченной рапы следует считать 100-105%, при котором степень обескальцинации превышает 60%. Дальнейшее повышение его нормы не приводит к снижению степени обескальцинации. Далее суспензия карбоната кальция (мела) сгущается и фильтруется. При этом скорость фильтрации по сухому осадку составляет (400-500 кг/м²·ч).

Так как, обессульфаченная и обескальцинированная рапа содержит значительное количество хлорида натрия её упарку проводили в двух ступенях при 105°C. На 1-ой стадии выпарки очищенной рапы с достижением Ж:Т = 3,9 : 1 обеспечивается удаление 45,6% H₂O, при котором концентрация хлорида магния повышается до 24%, а хлорида натрия снижается до 8%, за счет выпадения его в осадок (растворимость NaCl в 100г воде составляет при 20°C – 35,87г, при 80°C – 38,12г, MgCl₂ при 20°C – 54,5г, при 100°C – 73,0г). Кристаллы хлорида натрия легко отделяется методом фильтрования. При этом концентрация хлорида натрия снижается до 0,32%, а сульфата магния до 0,11%.

Таблица 4

Основные нормы технологического режима

№	Наименование показателей	Единицы измерения	Научно-обоснованные показатели
1	Расход рапы озера Караумбет	т/т гот. продук.	4,666
2	Расход дистиллерной жидкости	т/т гот. продук.	2,207
3	Сода кальцинированная	т/т гот. продук.	0,068
4	Вода техническая	т/т гот. продук.	1,119
5	Температура процесса обессульфачивания	°C	20-30
6	Мольное соотношение Ca^{2+}/SO_4^{2-}	-	1,00-1,05
7	Температура процесса отстаивания	°C	20-30
8	Продолжительность процесса отстаивания	мин	20-30
9	Скорость фильтрации сгущенной части гипса	кг/м ² ·ч	600-800
10	Температура процесса обескальцинации	°C	20-30
11	Мольное соотношение Ca^{2+}/CO_3^{2-}	-	1,00-1,05
12	Продолжительность процесса отстаивания	мин	90-120
13	Скорость фильтрации сгущенной части мела	кг/м ² ·ч	400-500
14	Температура процесса упарки 1-ой стадии	°C	104-108
15	Концентрация NaCl в растворе	% масс.	8-10
16	Концентрация MgCl ₂ в растворе	% масс.	21-24
17	Соотношение Ж:Т	-	(4-5) : 1
18	Скорость фильтрации суспензии NaCl	кг/м ² ·ч	800-100
19	Температура процесса упарки 2-ой стадии	°C	112-118
20	Концентрация NaCl в растворе	% масс.	0,05-0,15
21	Концентрация MgCl ₂ в растворе	% масс.	44-48
22	Соотношение Ж:Т	-	(4-5) : 1
23	Скорость фильтрации суспензии NaCl	кг/м ² ·ч	800-100

Фильтрат после 1-ой ступени в дальнейшем подвергли ко 2-ому ступени выпаривания (при 115°C) до степени удаления H₂O – 56,9%, в результате его чего соотношение Ж:Т достигло 4,9:1. В этом случае NaCl полностью кристаллизуется и отделяется от насыщенной суспензии MgCl₂ методом фильтрования. Концентрация последнего достигает уже 46%.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

Исследование процесса фильтрации пульпы, образующихся при выпарке раствора хлоридов натрия и магния, показали высокую скорость фильтрации (в качестве фильтровальной ткани применяли бельтинг) – табл. 2.

Выделяемый таким образом кристаллы бишофита содержит 0,09% NaCl, 0,03% CaCl₂, 0,03% MgSO₄ и 46,9% MgCl₂, что соответствует бишофиту с содержанием 97% гексагидрата хлорида магния. По содержанию примесей синтезируемый бишофит также отвечает требованиям ГОСТ 7759-73 (табл. 3).

Бишофит является сильногигроскопичным веществом, поэтому должен храниться только в затаренном виде. Хлорид натрия негигроскопичен, не пылит, в воде хорошо растворяется, поэтому он должен быть защищен от атмосферной влаги. Гипс и мел – негигроскопичные вещества, но они сильно пылят, поэтому они должны храниться на закрытых складах для защиты от ветра.

На основе комплекса выполненных исследований нами предложены основные нормы технологического режима переработки рапы озера Караумбет на бишофит с попутным получением синтетического сульфата кальция, свежесажженного мела и галита (табл. 4).

Примечание: при производстве 1 т бишофита дополнительно образуется 1,55 т хлорида натрия, 0,25 т химически осаждаемого гипса и 0,04 т химически осаждаемого гипса

Разработанные оптимальные режимы апробированы на опытно-промышленной установке АО «Farg'onazot». Нарботаны опытные партии бишофита. Результаты испытаний легли в основу создания технологической схемы и материального баланса производства бишофита. Научная новизна разработанного способа защищена патентом Республики Узбекистан [11].

Таким образом, выполненными авторами научно-исследовательские работы позволяют комплексно перерабатывать солевые рассолы месторождений Каракалпакии и дистиллерной жидкости – отхода Кунградского содового завода, тем самым существенно расширить ассортимент химической продукции народнохозяйственного назначения. Научная проработка комплекса научных исследований дает хорошее основание для практического применения результатов в разработке гибкой технологической схемы получения бишофита – эффективного сырья для дефолиантов, минеральных удобрений и в целом является безотходной технологией производства.

Работа выполнялась в рамках инновационного проекта ИД-2-003 по теме: «Опытно-промышленное освоение производства хлорида натрия, сульфата натрия, хлорида магния и оксида магния из рапы озер Караумбет и Барсакельмес».

Литература

- [1]. А.с. № 1151507 SU, Кл. C01F5/30, A01№59/06. Способ получения дефолианта. Набиев М.Н., Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Мусаев Н.Ю., Акрамов Р.А и др. - Публ. 23.04.1985. - Бюлл. № 15.
- [2]. А.с. 185322 (ЧССР) МКИ СС1/00. Способ получения растворов азотных удобрений, содержащих магний и кальций. Р. Крејсі (Чехословакия). - РЖХим. 1981. 19Л145.
- [3]. Патент РФ. №2239968. МПК А 01 С 1/00. Способ предпосевной обработки семян овощных культур. В.В.Мелихов, А.А. Астахов, А.В. Ломтев, А.В. Маслов и др. Оpubл. 20.11.2011. Заявка №2003103825/12 от 10.02.2003.
- [4]. Филимонова Н.А., Фомичев В.Т. Получение фунгицидов на основе минерала бишофита. // Интернет-вестник ВолГАСУ. Политематическая серия. - 2010. - вып. 1(10). - www.vestnik.vgasu.ru
- [5]. Обзор рынка хлористого магния (бишофита) в СНГ. 5-ое издание. Москва. - 2014. - 140с. - www.infomine.ru/research/27/197.
- [6]. Недуев Ю.М. Магнийфосфатные вяжущие на основе природного бишофита для востребованных бетонов. // Бетон и железобетон в Украине. – Киев, 2010. - №4. - С. 12-14.
- [7]. Зырянова В.Н., Бердов Г.И., Верещагин В.И., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Композиционные магниезальные вяжущие и строительные материалы из природных высокоминерализованных поликомпонентных рассолов. // Известия ВУЗов. Строительство. – Новосибирск, 2014. - №2 (662). - С. 17-25.

CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY

- [8]. Vitor G. Domiciano, Jarem R. Garcia, Victor C. Pandolfelli. Water Corrosion Resistance of Metal Powders for Carbon-Containing Castables. // American Ceramic Society Bulletin. – USA, 2007. - N1 (86). - pp. 9401-9408.
- [9]. Сысуев Б.Б., Евсеева С.Б. Перспективы применения очищенного минерала бишофит Волгоградского месторождения в санаторно-курортной практике. // Курортная медицина. - 2017. - №2. - С. 80-82.
- [10]. Тожиев Р.Р. Разработка технологии получения бишофита из рапы озер Караумбет и Барсакельмес: Дисс. ... доктора философии (PhD). – ИОНХ АН РУз, Ташкент, 2017. – 109 с.
- [11]. Патент на изобретение №IAP 04356 UZ. Способ переработки природных рассолов, содержащих хлориды и сульфаты натрия и магния. / Туробжонов С.М., Мирзакулов Х.Ч., Асомов Д.Д., Халмуминов С.А., Кузнецова Ж.Н., Бардин С.В., Тожиев Р.Р., Джураева Г.Х. // Оpubл. 30.06.2011. – Бюлл. №3.