

Калчаева Б.Ш.

ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ СОЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОКСИДА БАРИЯ

Kalchaeva B.Sh.

PURIFICATION OF TURUL SALT WITH THE BARIUM HYDROXIDE USE

УДК: 541. 88. 66. 01

Исследованы возможности очистки природной соли Джелды-Суйского месторождения от присутствующих примесных сульфат-иона и ионов кальция, магния. Показано, что разработанный баритовый метод очистки природной соли по эффективности не уступает содово-каустическому методу. Оптимальное весовое соотношение иона бария к сульфат-иону в растворе составляет 1,36:1. Установлено, что очистку рассола лучше провести при температуре выше 70 °С.

The possibilities of Dzheldy-Sui deposit natural salt purification from present sulphate ions and calcium and magnesium ions impurities were investigated. It is shown that the developed barite method of natural salt purification natural possesses same effectiveness as «caustic soda» method. Optimal weight ratio of barium ions to sulfate ion in solution is 1.36:1. It was established that the purification of brine conducted better at temperatures above 70°C.

Во многих соледобывающих странах большая часть природных солей, используемых в качестве сырья для производства кальцинированной соды, хлора и каустической соды, перерабатывается в виде поваренной соли (хлорида натрия). Одним из важнейших этапов получения хлорида натрия из соляной породы является очистка от присутствующих примесных ионов, таких как ионы кальция, магния и сульфат-ионы, а также глинистых включений, представленных алюмосиликатами.

В практике рассолоочистки в зависимости от концентрации примесей в основном применяют содово-каустический, известково-содовый и известково-сульфатно-содовый способы [1-3]. В существующих методах солеочистки имеются недостатки, заключающиеся в относительно длительной продолжительности технологического цикла очистки, включающего в себя несколько стадий процесса таких как фильтрация, образование гипсовых инкрустаций на стенках смесителей и трубопроводах за счет образовавшихся осадков сульфата и карбоната кальция, применение дорогостоящих коагулянтов. Поэтому совершенствование способов очистки природной соли и нахождение более рентабельных реактивов-осадителей является важной задачей.

В данной работе исследована возможность осаждения примесных сульфат-ионов из солевого раствора с применением гидроксида бария.

Объектом исследования выбрана соляная порода Джелды-Суйского месторождения следующего состава: Ca(HCO₃)₂ – 1,49%, CaSO₄– 7,81%, MgSO₄– 2,37%, Na₂SO₄– 10,23%, NaCl – 56,54%. Нерастворимый в воде остаток – 21,64%.

Приготовлен солевой раствор соляной породы Джелды-Суйского месторождения по

методике, описанной в работе [4]. Оптимальным условием выщелачивания исследуемой соляной породы является соотношение Т : Ж = 1 : 6, температура выщелачивания 45°С и продолжительность перемешивания 45 мин.

В выщелоченном солевом растворе содержание катионов и анионов составляло: Ca²⁺–0,39%, Mg²⁺– 0,058%, HCO₃–0,30%, SO₄²⁻–7,38% и Cl–28,68%.

Для определения содержания примесных ионов кальция и магния в солевом растворе до и после очистки применяли комплексонометрический метод, а сульфат-иона– весовой метод [5].

В технологии очистки рассола важно определить требуемое и допустимое количество осадителя для достижения очистки, соответствующей предъявляемым требованиям для примесных ионов. Кроме того, необходимо учитывать, что по стандарту поваренной соли не допускается присутствие иона бария. Поэтому проведено исследование по установлению оптимального количества гидроксида бария для осаждения сульфат-иона.

Результаты очистки рассола от примесных ионов в зависимости вводимого содержания иона бария (табл.1) показывают, что при использовании гидроксида бария как реагента-осадителя в очистке рассола от примесных ионов оптимальное соотношение иона бария к сульфат-иону в растворе должно составлять 1,36:1. При этом содержание иона бария в растворе не обнаруживается и сульфат-ионы уменьшаются от 7,38 до 0,61%.

Следует отметить, что наряду с выводом сульфат-ионов из раствора происходит одновременное очищение рассола от ионов кальция и магния. Так при оптимальном содержании гидроксида бария (при весовом соотношении иона бария к сульфат-иону 1,36:1) в растворе количество ионов кальция и магния снижается в 10,8 и 14 раз, соответственно, по сравнению с неочищенным рассолом.

Таблица 1

Влияние концентрации иона бария в растворе на остаточное содержание примесных ионов в очищенном рассоле

Соотношение Ba ²⁺ : SO ₄ ²⁻	Содержание ионов, вес. %			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺
1,43:1	0,032	0,0042	0,42	0,44
1,36:1	0,036	0,0041	0,61	не обн.
1,27:1	0,043	0,0044	0,83	не обн.
1,09:1	0,043	0,0047	1,81	не обн.

Примечание: не обн. – не обнаруживается

Проводили экспериментальные работы по осаждению примесных ионов из рассола при

температурах 40, 50, 60, 70, 80°С с целью выбора температурного режима очистки рассола при применении гидроксида бария.

В табл.2 представлены результаты химического анализа состава солевого раствора, очищенного гидроксидом бария при различных температурах.

Таблица 2

Влияние температуры на степень очистки рассола от примесных ионов

Температуры раствора, °С	Остаточное содержание ионов в растворе, вес., %		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
40	0,220	0,0097	2,92
50	0,140	0,0087	1,88
60	0,060	0,0072	0,85
70	0,036	0,0042	0,68
80	0,036	0,0041	0,61

Из сопоставления остаточного содержания примесных ионов в растворе очищенного при различных температурах (табл. 2) видно, что температура выше 60 °С оказывает заметное влияние на процесс очистки рассола. Так при 70 °С остаточное содержание иона кальция уменьшается от 0,39 до 0,036 % (в 10,8 раза), иона магния от 0,058 до 0,0042% (в 14 раза) и сульфат-иона от 7,38 до 0,68 % (в 10,8 раза).

Таким образом, гидроксид бария в очищаемый рассол прибавляется в количестве несколько меньшем, чем требуется по стехиометрическому расчету. Оптимальное весовое соотношение иона бария к сульфат-иону составляет 1,36:1. Процесс очистки примесных ионов лучше проводить при температуре выше 70°С.

Для сравнения эффективности предлагаемого метода очистки проводились исследования по удалению примесных сульфат-ионов из солевого раствора применением хлорида бария, описанные в работе [3].

Способ очистки солевого раствора от примесных ионов с применением хлорида бария включает в себя следующие стадии технологического цикла:

- измельчение породы и просеивание;
- выщелачивание природной соли;
- отделение нерастворимого остатка от солевого раствора;
- осаждение сульфат-иона из горячего солевого раствора путем добавления хлорида бария в количестве несколько меньшем, чем требуется по стехиометрическому расчету;
- отделение солевого раствора от образовавшегося осадка сульфата бария;
- осаждение ионов магния и кальция (при температуре 50-60°С) при последовательном добавлении сначала раствора гидроксида натрия, а затем карбоната натрия;

– отделение образовавшихся осадков гидроксида магния и карбоната кальция из солевого раствора;

– нейтрализация солевого раствора соляной кислотой до Рн = 6 – 7;

– упаривание солевого раствора и сушка очищенного хлорида натрия.

Предлагаемый способ очистки солевого раствора с применением гидроксида бария состоит из следующих технологических циклов:

- измельчение породы и просеивание;
- выщелачивание природной соли с водой;
- отделение нерастворимого в воде остатка и глинистых включений от солевого раствора;
- добавление к горячему солевому раствору (при температуре 60-70°С) при интенсивном перемешивании расчетное количество гидроксида бария;
- отделение образовавшихся осадков от солевого раствора;
- нейтрализация очищенного раствора хлорида натрия до рН=6-7 раствором соляной кислоты;
- упаривание раствора и сушка хлорида натрия.

Очистка солевого раствора от примесных ионов с применением гидроксида бария производилась следующим образом. К выщелоченному горячему раствору при интенсивном перемешивании прибавляли расчетное количество гидроксида бария (оптимальное соотношение иона бария к сульфат-иону в растворе должно составлять 1,36:1). Смесь перемешивали и выдерживали при температуре 70°С в течение 10-15 мин для укрупнения образовавшихся осадков. Путем фильтрования отделяли солевой раствор от осадков и нейтрализовали очищенный рассол соляной кислотой до рН=6-7 выпаривали и сушили при 105°С.

В табл.3 приведены экспериментальные данные по определению содержания ионов кальция и магния, а также сульфат-ионов очищенной поваренной соли, полученной на основе соляной породы Джелды-Суйского месторождения.

Таблица 3

Содержание примесных ионов поваренной соли до и после ее очистки

Примесные ионы	Содержание ионов в растворе, %		
	До очистки	После очистки	
		Содово-каустический	Баритовый
Ca ²⁺	0,39	0,031	0,054
Mg ²⁺	0,058	отсутст.	0,0061
SO ₄ ²⁻	7,38	0,75	0,81

Примечание: отсутст.– отсутствует

Из приведенных данных следует, что по содержанию остаточных примесных ионов баритовый способ очистки практически не уступает по своим показателям содово-каустическому.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что баритовый способ очистки природной соли способствует одновременному осаждению примесных ионов кальция, магния и сульфат-иона, что значительно уменьшает количество используемых реактивов, сокращает продолжительность процесса очистки технологического цикла, снижает затраты энергетических ресурсов и исключает использование ядовитого хлорида бария.

Литература:

1. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. – М.:Химия, 1966. –232с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей. –Л.: Химия, 1974 (ч.1). –792с.
3. Фурман А.А., Бельда М.П., Соколов И.В. Поваренная соль, производство и применение в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. –271с.
4. Кочкорова З.Б., Калчаева Б.Ш., Сулайманкулов К.С., Сатывалдиев А.С. К вопросу о технологии очистки природной соли // Наука и новые технологии, 2011, № 6. – С.71-72.
5. Методы анализа рассолов и солей /Под ред. Ю.В. Марачевского, Е.М. Петровой.– М.: Химия, 1964.–404с.

Рецензент: к.х.н., доцент Абдулазизов Т.А.