

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИИ ЖЖЕНОЙ, БАЗИРУЮЩЕЕСЯ НА КОМПЛЕКСНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БУРЛИНСКОГО ОЗЕРА

Свит Т.Ф., Зацепин В.В., Гончарова Т.В.

В работе приведены результаты изучения возможности применения промышленного способа получения жжёной магнезии из рапы Бурлинского озера. Показано, что состав рапы озера и климатические условия Алтайского края позволяют организовать на солепромысле, кроме производства пищевой соли, получение мирабилита и жжёной магнезии. Производство последней может быть осуществлено содовым способом путём осаждения основной соли карбоната магния с последующей её сушкой и прокалкой [1]. Для осаждения магния, вместо кальцинированной соды, может быть использована более дешёвая природная кристаллическая сода (натрон) Михайловского месторождения.

Ключевые слова: жжёная магнезия, минеральные соли

ВВЕДЕНИЕ

Особенность рассматриваемого варианта получения жжёной магнезии заключается в осаждении основной соли карбоната магния натрономиз предварительно сгущенных хлормagneиевых рассолов, полученных путём направленной бассейновой переработки летней рапы озера Бурлинского и извлечения из неё, кроме пищевой соли, природного сульфата натрия в виде мирабилита. Получаемые в результате концентрированные хлормagneиевые рассолы по химическому составу отличаются высокой стабильностью в течение года.

В результате испарения воды из рапы и кристаллизации солей в садочных бассейнах образуются концентрированные хлормagneиевые рассолы, содержание хлорида магния в которых значительно превышает исходные. Это позволяет в процессе последующей заводской переработки сгущенных хлормagneиевых рассолов достичь высокие технико-экономические показатели производства различных соединений магния (оксида, гидроксида, карбоната и основного карбоната магния, бишофита и продуктов его переработки, магнезиальных вяжущих веществ и строительных материалов на их основе).

Рассматриваемая схема комплексной переработки рапы озера Бурлинского не исключает возможности потребления дешёвого природного сырья, сосредоточенного в рапе и донных отложениях многочисленных минеральных озёр Кулундинской степи, и в подземных рассолах. В частности, подземные рассолы, обнаруженные Нерудной экспедицией ЗСГУ (1961 г.) поблизости от Бурлинского озера, успешно могут быть использованы

для производства жжёной магнезии, о чём свидетельствуют исследования В.Г. Эдигера с сотрудниками [2]. Авторы отмечают, что по всем показателям (мощности залегания, области распространения, солевому составу и сумме солей) подземные рассолы удовлетворяют требованиям промышленности. Комплексная разработка их не представляет серьёзного затруднения, так как рассолы залегают не небольшой глубине и могут откачиваться через закладываемые на определённом расстоянии скважины.

Бассейновые методы переработки рапы достаточно хорошо разработаны теоретически [1,3] и успешно освоены практически на многих отечественных и зарубежных предприятиях. Применительно к Бурлинскому месторождению требуется лишь детальная проработка этих вопросов с учётом местных условий и требований к заводской переработке хлормagneиевых рассолов.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения из сгущенных хлормagneиевых рассолов лёгких сортов жжёной магнезии, отвечающей требованиям ГОСТ 844-79. В связи с использованием в качестве сырья природных рассолов (в отличие от действующих производств), необходимо определить оптимальные параметры и объёмы получения заданных продуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ СГУЩЕННЫХ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАССОЛОВ

Предлагаемый вариант производства жжёной магнезии отличается от способа, действующего в промышленности, использованием хлормagneиевых рассолов, полученных в процессе переработки летней рапы в

ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИИ ЖЖЕНОЙ, БАЗИРУЮЩЕЕСЯ НА КОМПЛЕКСНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БУРЛИНСКОГО ОЗЕРА

опытно-промышленных бассейнах, сооружённых на Бурлинском озере в 2011-2012 годах. Цель проводимого исследования - обоснование экономической эффективности комплексного извлечения из рапы озера на Бурлинском солепромысле пищевой соли, природного сульфата натрия и получение в результате более концентрированных по содержанию $MgCl_2$ рассолов. Это позволит улучшить технико-экономические показатели производства жжёной магнезии по сравнению с действующим производством.

Для уяснения особенностей обсуждаемого вопроса на диаграмме, изображающей взаимную водную систему солей $2Na^+, Mg^{2+} // 2Cl^-, SO_4^{2-}$ при $25^\circ C$ и минус $10^\circ C$ (рисунок 1), приведён график, характеризующий ход лучей кристаллизации солей, выделяющихся из рапы озера Бурлинского в процессе переработки её в садочных бассейнах.

Солевой состав летней рапы озера на диаграмме изображается точкой *a*.

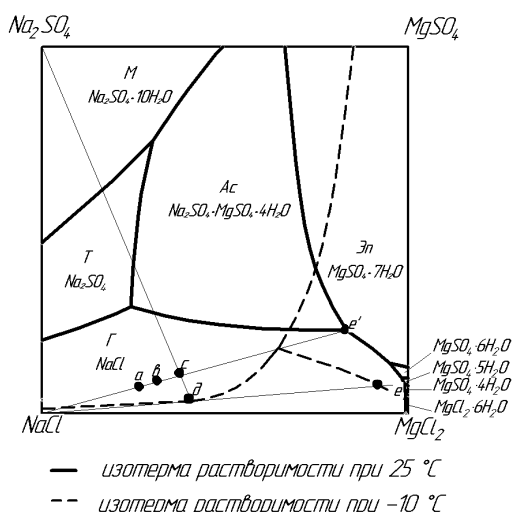


Рисунок 1 – Изображение процессов дробной кристаллизации солей.

В процессе испарения воды и дробной кристаллизации солей в бассейнах он изменяется в соответствии с линией *авсде*. Сначала выделяются в твёрдую фазу гипс и кальцит, а когда достигается насыщение по хлориду натрия (точка *в*), из рапы в галитовом садочном бассейне выделяется до 25 % всего количества $NaCl$. По окончании летнего испарительного сезона маточные рассолы, изображаемые точкой *с*, перекачиваются в бассейн для политермической кристаллизации мирабилита, и в зимнее время, когда температура рассолов понижается до минус $10^\circ C$ –минус $15^\circ C$, из них выделяется мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Перед началом нового испарительного сезона рассолы, изображае-

мые точкой *d*, перекачиваются во 2-й галитовый бассейн, где дополнительно кристаллизуется ещё 60 % галита. Почти полностью обессульфаченные сгущённые маточные рассолы (состава *е*), концентрация $MgCl_2$ в которых достигает 20 % - 25 %, направляются на заводскую переработку.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали промышленные хлормagneиные рассолы двух составов, полученных в соответствии с описанной схемой в процессе последовательного двухгодичного сгущения рапы Бурлинского озера.

Рассол №1 отобран после кристаллизации галита в 1-м галитовом бассейне (точка *с* на рисунке 1), рассол №2 отобран после осаждения галита во 2-м галитовом бассейне (точка *е*).

В исследуемых рассолах определяли содержание HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} и H_2O в соответствии со стандартной методикой [4]. Содержание Na^+ находили расчётным путём. Кроме того, определяли плотность рассолов и сухой остаток. Ниже приведён химический состав рассолов (в масс. %).

Рассол №1: 3,442 % Na^+ , 1,528 % Mg^{2+} , 0,017 % Ca^{2+} , 0,071 % HCO_3^- , 8,429 % Cl^- , 1,753 % SO_4^{2-} , 0,068 % Br^- , 84,763 % H_2O ; плотность рассола 1117 кг/м^3 .

Рассол №2: 1,488 % Na^+ , 6,349 % Mg^{2+} , 0,022 % Ca^{2+} , 0,073 % HCO_3^- , 18,536 % Cl^- , 2,934 % SO_4^{2-} , 0,250 % Br^- , 70,348 % H_2O ; плотность рассола 1264 кг/м^3 .

Солевой состав рассолов, соответственно: 0,058 % $CaSO_4$, 2,614 % Na_2SO_4 , 5,986 % $MgCl_2$, 6,547 % $NaCl$, 0,088 % $NaBr$ и 0,075 % $CaSO_4$, 4,345 % Na_2SO_4 , 24,871 % $MgCl_2$, 0,023 % $NaCl$, 0,322 % $NaBr$.

Осадителем ионов магния из исследуемых рассолов служила кальцинированная сода реактивной квалификации (марки ч.д.а.), из которой готовили растворы, содержащие 10 % и 25 % Na_2CO_3 .

На лабораторной установке, состоящей из реактора с мешалкой, помещённого в термостат, двух перистальтических насосов, обеспечивающих постоянную скорость подачи в реактор смешиваемых растворов (содового и хлормagneиного), получали основной карбонат магния (ОКМ).

Изучены два режима осаждения ОКМ:

1) с предварительным получением затравочных кристаллов; 2) осаждение ОКМ без затравки.

Количество содового раствора во всех опытах составляло 100 – 110 мл. Дополнительно к этому количеству добавляли избы-

ток кальцинированной соды (10 %) для поддержания pH среды в процессе синтеза ОКМ на уровне 8,8-9,2.

Для получения затравки 50 мл содового раствора нагревали в реакторе до заданной температуры синтеза и к нему медленно, при непрерывно работающей мешалке, приливали исследуемый рассол в течение определённого времени. С изменением времени подачи рассола (в пределах от 11 до 216 минут), скорость смешения растворов изменялась от 16,67 до 0,3 мл/мин. Образовавшуюся суспензию ОКМ выдерживали в термостате при включённой мешалке ещё 20 минут и к ней одновременно приливали оставшиеся количества реагентов со скоростью 0,9 мл/мин. По окончании процесса содержимое реактора выдерживали при работающей мешалке ещё 15 - 20 минут, после чего суспензию фильтровали, осадок промывали обесоленной водой с температурой 80 °С до отрицательной реакции на ионы сульфата и хлорида, сушили при температуре 105 °С до постоянного веса (для определения влажности осадка) и прокаливали в муфеле при температуре 600 °С.

При осаждении ОКМ без затравки заданные количества реагентов смешивали одновременно.

В ходе эксперимента температура осаждения ОКМ (t) менялась от 15 °С до 90 °С. Концентрация содового раствора в большинстве опытов составляла 10 % и только в отдельных случаях её повышали до 25 %.

В ходе работы измеряли время фильтрации и промывки осадка ($\tau_{\text{фит}} \tau_{\text{пр}}$), скорость сгущения суспензии ОКМ ($V_{\text{ос}}$), влажность после промывки (w), объём воды (V), необходимой для отмывки ОКМ от ионов Cl^- и SO_4^{2-} , массу ОКМ ($m_{\text{ос}}$) и конечного продукта (жжёной магнезии) ($m_{\text{п}}$), а также состав продукта.

Для определения скорости осаждения суспензии часть её заливали в мерный цилиндр, через определённое время замеряли высоту уплотнённой части осадка и вычисляли среднее значение скорости его осаждения в см/мин.

Готовый продукт анализировали в соответствии с ГОСТ 844-79 на содержание оксидов магния, кальция, железа и определяли насыпную плотность. В нескольких случаях при разделении суспензии ОКМ анализировали фильтрат и промывные воды.

Результаты исследования приведены в таблицах 1-3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Таблица 1 – Результаты синтеза ОКМ

t синтеза, °С	$V_{\text{ос}}$, см/мин	$\tau_{\text{ф}}$, мин	$m_{\text{ос}}$, г	w, %
Синтез ОКМ с затравкой (рассол №2)				
90	-	1,83	45,03	9,55
70	0,1	1,95	43,10	4,89
60	-	3,04	43,13	12,87
50	0,07	1,57	54,98	4,99
40	0,32	0,70	55,92	5,32
35	0,40	2,00	47,11	2,14
25	0,55	1,90	49,45	3,68
15	0,49	4,05	56,61	5,18
Синтез ОКМ без затравки (рассол №1)				
70	-	1,0	45,55	5,40
Синтез ОКМ без затравки (рассол №2)				
25 ¹	1,05	11,07	61,90	6,61
25 ²	1,25	4,36	52,73	4,21
25 ⁴	3,4	128,0	78,96	9,40
70 ¹	2,93	2,30	42,87	2,01
70 ²	0,76	0,98	33,92	4,26
70 ³	0,82	1,12	45,55	5,40

Таблица 2 – Характеристика продукта

t синтеза, °С	Содержание, %		$m_{\text{п}}$, г	Выход MgO, %
	MgO	CaO		
Синтез ОКМ с затравкой (рассол №2)				
90	92,47	0,53	4,47	89,86
70	95,22	0,46	4,35	90,00
60	90,78	0,43	3,59	70,85
50	92,90	0,50	3,52	71,08
40	93,26	0,51	3,76	76,23
35	94,12	0,41	3,59	73,45
25	91,24	0,50	3,74	74,18
15	91,68	0,39	3,31	65,97
Синтез ОКМ без затравки (рассол №1)				
70	91,84	0,36	1,88	93,53
Синтез ОКМ без затравки (рассол №2)				
25 ¹	81,53	0,40	3,25	57,60
25 ²	90,25	0,54	3,23	63,37
25 ⁴	86,70	0,46	3,91	73,70
70 ¹	90,06	0,47	3,33	65,19
70 ²	90,73	0,29	2,61	51,48
70 ³	91,84	0,36	2,88	57,49

Примечание - Скорость смешения реагентов, мл/мин: ¹0,3; ²0,9; ³3,4, ⁴16,67 мл/мин

Данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что качественные показатели жжёной магнезии в большинстве случаев соответствуют ГОСТ 844-79, согласно которому массовая доля оксида магния должна составлять не менее 90 %, а оксида кальция – не более 2,5 %.

Анализ полученных образцов оксида магния на содержание железа показал, что количество его в пересчёте на оксид железа имеет значения в пределах 0,017 %– 0,018 %

ПРОИЗВОДСТВО МАГНЕЗИИ ЖЖЕНОЙ, БАЗИРУЮЩЕЕСЯ НА КОМПЛЕКСНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БУРЛИНСКОГО ОЗЕРА

(по ГОСТ 844-79 – не более 0,1). Насыпная плотность оксида магния изменялась в пределах 0,20 – 0,27 г/см³ (по ГОСТ– не более 0,45). Полученные образцы жжёной магнезии удовлетворяют стандарту также по содержанию других примесей.

Выход продукта, полученного прокалкой основного карбоната магния, имеет наибольшее значение, когда осаждение ОКМ проводится в интервале температур 70 °С-и 90 °С (из рассолов № 2). Выход продукта при осаждении ОКМ магния из рассолов №1 без заправки при температуре 70 °С больше, он составил 93,53 %.

Таблица 3 – Результаты исследования процессов фильтрации и промывки ОКМ

t синтеза, °С	990	70	50	25
τ _ф , мин.	1,83	1,95	1,57	1,90
τ _{пр} , мин.	13,5	3,8	14,2	23,2
V, мл	950	700	1000	3000

Из таблицы 3 видно, что время фильтрации осадка во всех случаях примерно одинаковое, а время промывки и объём воды, необходимой для отмывки осадка от примесей хлорида и сульфата, имеют наименьшие значения, если осаждение ОКМ проводится при температуре 70 °С.

Таким образом, результаты исследования показали, что процесс осаждения ОКМ из сгущённой рапы озера Бурлинского более эффективно протекает при 70 °С. При этой температуре образуется осадок, легко промываемый небольшим количеством воды. Это свидетельствует об образовании наиболее крупных кристаллов, в меньшей степени захватывающих примеси.

На рисунках 2, 3, 4 приведены фотографии исследуемых проб осадков ОКМ, полученные при увеличении под микроскопом. По снимкам видно, что осадки, синтезированные при разных температурах, отличаются друг от друга, во-первых, размером частиц (рисунки 2 и 3), во-вторых, формой кристаллов (рисунок 4). Игольчатая структура кристаллов свойственна осадкам, полученным в процессе осаждения при температурах ниже 50 °С. По-видимому, осадки, полученные при разных температурах, различаются между собой и химическим составом.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БРОМА И БИШОФИТА ИЗ СГУЩЁННОЙ РАПЫ БУРЛИНСКОГО ОЗЕРА

Сгущённые хлормagneйевые рассолы могут быть использованы в качестве сырья в производстве брома. Расчёты авторов [3] на

примере смешанной рапы трёх озёр (Б. Яровое, Бурлинское, М. Яровое) убедительно доказали, что эффективность извлечения брома из сгущённых рассолов в десятки раз выше эффективности извлечения брома из рапы озера Б. Яровое, на базе которого в 60-70 годах прошлого столетия существовало производство брома (и аналогичное на Кучукском сульфатном заводе). Эффективность извлечения брома из сгущённой рапы озера Бурлинского должна быть ещё выше, так как содержание брома в исходной рапе в 4 раза превышает содержания его в озере Б.Яровом. Однако, учитывая малый объём рапы в озере Бурлинском в настоящее время, следует подчеркнуть, что организация промышленного производства брома будет целесообразной только при вовлечении в сферу производства дополнительных сырьевых ресурсов других минеральных озёр, например, Б.Ярового и М. Ярового, расположенных вблизи озера Бурлинского [3].

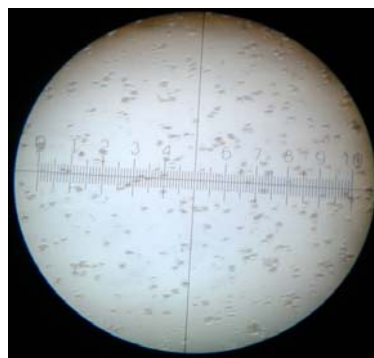


Рисунок 2 – Фотография осадков, полученных в процессе осаждения из хлормagneйевых рассолов при температуре осаждения, 90 °С.



Рисунок 3 – Фотография осадков, полученных в процессе осаждения из хлормagneйевых рассолов при температуре осаждения 70 °С.

Сгущённая рапы озера Бурлинского пригодна также для производства бишофита путём выпаривания её, однако требует больших энергетических затрат и сложной технологии,

связанной с необходимостью введения дополнительных стадий полного высаливания галита, а также выделения примесей сульфатных солей, фильтрации и промывки.

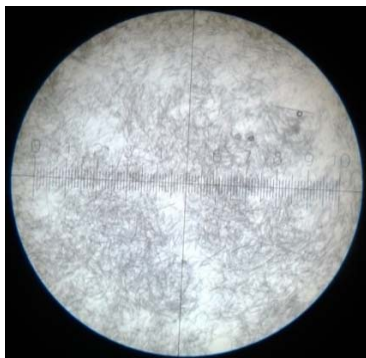


Рисунок 4 – Фотография осадков, полученных в процессе осаждения из хлормagneиeвых рассолов при температуре осаждения 25°C.

Сгущённые рассолы можно использовать и для получения магнезиальных вяжущих (типа цемента Сореля) в качестве затворителя каустического магнезита (или доломита). Возможным способом получения магнезиальных вяжущих и строительных материалов на их основе является также применения гидролиза бишофита, протекающего в процессе дегидратации хлормagneиeвых рассолов (например, в распылительных сушилках) с образованием продуктов неполного гидролиза хлорида магния. Наши исследования показали, что затворение водой продуктов неполного гидролиза (при мольном соотношении $MgO:MgCl_2=2,5-4,0$) обеспечивает получение магнезиальных вяжущих, по прочности превосходящих вяжущие, получаемые по существующей технологии из каустического магнезита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты экспериментального исследования процессов получения лёгких сортов жжёной магнезии содовым способом, за-

ключающемся в осаждении из природных хлормagneиeвых (сгущенных) рассолов озера Бурлинского основного карбоната магния с последующей его фильтрацией, промывкой, сушкой и прокалкой, показали, что качество получаемого продукта, независимо от состава исследуемого сырья и условий проведения процессов, отвечает требованиям ГОСТ 844-79.

2. Оптимальными условиями получения относительно крупного осадка ОКМ, хорошо фильтрующего и легко отмывающегося от примесей небольшим количеством воды, являются температура синтеза ОКМ 70 °С, а также типичные условия, обеспечивающие преимущественный рост зародышей кристаллов (медленное смешение реагентов, обязательный порядок подачи хлормagneиeвого рассола к предварительно нагретому содовому раствору и др.).

3. Выход продукта (в расчёте на MgO) при оптимальных условиях ведения процесса осаждения составляет около 90 %- 93,5 %. Расход сгущенных хлормagneиeвых рассолов на получение 1 т стандартной жжёной магнезии составляет: рассола № 1 – 38 т (34 м³); рассола № 2 – 9,5 т (7,5 м³).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч.1, изд. 3-е.-Л.: Химия, 1974.-792 с.
2. Николаева С.А., Пашинин Н.И., Эдигер В.Г. Перспективы комплексной переработки подземных магниевых хлоридных рассолов района озера Малиновое. Труды АлтПИ им. И. И. Ползунова, выпуск 17. Барнаул 1972 – С. 36 – 66.
3. В.Г. Эдигер, Н.И.Пашинин. Разработка метода комплексного использования и составление постоянных кондиций на соляное сырьё месторождений: Б. Яровое, Бурлинское, М. Яровое. Отчёт о научно-исследовательской работе.- Барнаул, 1972.- 182 с.
4. Методы анализа рассолов и солей / под ред. Ю.В. Морачевского и Е.М. Петровой. Тр. ВНИИ галургии. М.-Л.: Химия, 1965.- 403 с.