

Сформульовано та розв'язано задачу оптимізації ступеню засульфачування розсолу з гідромінеральної сировини морського походження у виробництві соди кальцинованої. Наведено експрес-рівняння для розрахунку оптимального коефіцієнту метаморфізації в залежності від концентрації іону магнію у сирому розсолі

Ключові слова: гідромінеральна сировина, сирій розсіл, коефіцієнт метаморфізації, оптимізація

Сформулирована и решена задача оптимизации степени засульфачивания сырого рассола из гидроминерального сырья морского происхождения в производстве соды кальцинированной. Приведено экспресс-уравнение для расчета оптимального коэффициента метаморфизации в зависимости от концентрации иона магния в сыром рассоле

Ключевые слова: гидроминеральное сырье, сырой рассол, коэффициент метаморфизации, оптимизация

The problem of optimization degree of crude brine sulfating from hydromineral raw material of marine origin in soda ash manufacture is formulated and solved. The express-equation developed for calculation of optimum metamorphization coefficient as a function of concentration of magnesium ion in crude brine

Key words: hydromineral raw material, a crude brine, metamorphization coefficient, optimization

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ЗАСУЛЬФАЧИВАНИЯ СЫРОГО РАССОЛА ИЗ ГИДРО- МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

З.А. Малакей

Заведующая отделом

Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии (НИОХИМ)
ул. Мироносицкая, 25, г. Харьков, Украина, 61002
Контактный тел. (057) 707-26-28
E-mail: soda@niochim.kharkov.ua

Введение

Исследования относятся к области технологии неорганических веществ.

Характерным примером гидроминерального сырья морского происхождения является рапа Западного Сиваша – залива Азовского моря, которая используется в качестве сырья для получения сырого рассола в производстве соды кальцинированной в ОАО «Крымский содовый завод».

Сырой рассол получают геотехнологическим способом [1], содержание примесей в нем изменяется в зависимости от состава рапы, климатических характеристик года, других факторов, и характеризуется массовой концентрацией, кг/м³: иона Ca²⁺ 0,6–0,7 (0,6–0,7 н.д.)¹, иона Mg²⁺ 1,4–2,5 (2,3–4,0 н.д.), иона

¹В скобках приводится выражение концентрации, принятое в содовой промышленности, – в нормальных делениях. Нормальное деление соответствует концентрации вещества в растворе, при которой объем 1 дм³ раствора содержит количество растворенного вещества, равное 1/20 моль вещества-эквивалента.

SO₄²⁻ 3,7–9,6 (1,5–4,0 н.д.). Очистка сырого рассола от примесей осуществляется двухстадийным известково-содовым способом [2]. При этом сырой рассол перед его очисткой с целью подвергают предварительному засульфачиванию путем ввода в рассол Na₂SO₄, что позволяет уменьшить количество соды, необходимое для очистки от ионов кальция [3]. Кроме того, прием засульфачивания позволяет повысить степень использования натрия из хлоридно-натриевого сырья [4].

Разработка оптимальной степени засульфачивания

Для оценки степени засульфачивания используется коэффициент метаморфизации, который характеризует отношение массовых концентраций сульфата магния и хлорида магния K_M в сыром рассоле:

$$K_M = \frac{m_{MgSO_4}}{m_{MgCl_2}} = \frac{m_{SO_4^{2-}} - m_{Ca^{2+}}}{m_{Mg^{2+}} - m_{SO_4^{2-}} + m_{Ca^{2+}}} \quad (1)$$

где m – массовая концентрация соответствующего компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для природной Сивашской рапы коэффициент метаморфизации составляет $K_M = 0,6-0,7$ [5]. Степень засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, величина постоянная и зависит от многих факторов. Так, для условий Крымского содового завода коэффициент метаморфизации сырого рассола в течение всего периода эксплуатации изменялся в достаточно широком диапазоне: от 1 до 15, что объясняется отсутствием однозначных рекомендаций. При минимальной степени засульфачивания сырого рассола ($K_M = 0,6-0,7$) расход соды на очистку рассола – максимален. При максимальном засульфачивании сырого рассола, то есть при полной метаморфизации MgCl_2 в MgSO_4 ($K_M \rightarrow \infty$), расход соды – минимален.

Однако, при повышении степени засульфачивания рассола, как следует из данных, приведенных в [6], отмечается увеличение концентрации иона SO_4 в очищенном рассоле до 2 н.д. Ионы SO_4^{2-} являются нежелательной примесью в очищенном рассоле, так как осложняют процесс регенерации аммиака из фильтровой жидкости образованием на внутренних поверхностях аппаратов и трубопроводов гипсовых инкрустаций [7].

На рис. 1 приведен график изменения концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле и коэффициента метаморфизации сырого рассола, демонстрирующий их взаимосвязь.

Итак, с одной стороны, отказ от засульфачивания сырого рассола кажется простым и логичным способом снижения концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле.

С другой стороны, засульфачивание – необходимый прием, отказ от которого экономически неоправдан.

Следовательно, вопрос о необходимости разработки оптимальной степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша, является важным и актуальным с точки зрения как уменьшения расхода соды на очистку рассола и концентрации SO_4^{2-} в очищенном рассоле, так и повышения степени использования сырья.



Рис. 1. Изменение концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле и коэффициента метаморфизации сырого рассола в период 1985–2005 гг.

В ходе выполнения исследований была сформулирована и решена задача оптимизации степени засульфачивания сырого рассола. Цель оптимизации

– добиться минимального расхода соды на очистку сырого рассола при ограничении концентрации иона SO_4 в очищенном рассоле.

Ресурсом оптимизации (управляющим воздействием) является концентрация иона SO_4 в сыром рассоле, которая характеризует коэффициент метаморфизации.

Критерием оптимальности является уменьшение массы соды на получение 1 м^3 очищенного рассола менее 0,1 кг при увеличении коэффициента метаморфизации на единицу, при этом молярная концентрация ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле не должна превышать значения 1,8 н.д., что обусловлено резким увеличением количества инкрустаций на стенках оборудования отделения дистилляции [6].

В результате математической обработки данных, приведенных на рис. 1, получено уравнение:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{оч.р.}} = 0,14 \cdot \ln K_M + 1,52 \tag{2}$$

где $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{оч.р.}}$ – молярная концентрация эквивалентов ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле, н.д.;

K_M – коэффициент метаморфизации, безразмерная величина.

Разработан метод расчета количества соды для очистки рассола в зависимости от коэффициента метаморфизации и концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , который дает возможность определить этот показатель не на стадии очистки рассола, а заранее, на стадии получения и засульфачивания рассола.

Этот метод включает последовательные уравнения:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{с.р.}} = \frac{0,79 \cdot K_M \cdot (C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{с.р.}} + C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{с.р.}}) + C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{с.р.}}}{1 + 0,79 \cdot K_M} \tag{3}$$

$$H_{\text{соды}} = 2,65 \cdot (C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{с.р.}} + C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{с.р.}} - C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{с.р.}} + C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{оч.р.}} + 0,3) \cdot 1,07 \tag{4}$$

где C – молярная концентрация эквивалентов ионов соответствующего компонента (нижний индекс) в сыром (с.р.) или очищенном (оч.р.) рассоле (верхний индекс), н.д.;

0,79 – коэффициент пересчета K_M из массовых концентраций в молярные концентрации эквивалентов ионов;

$H_{\text{соды}}$ – масса соды на получение 1 м^3 очищенного рассола, кг;

2,65 – коэффициент пересчета молярной концентрации эквивалентов ионов CO_3^{2-} в массовую концентрацию Na_2CO_3 ;

0,3 – сумма молярных концентраций ионов OH^- и CO_3^{2-} в очищенном рассоле, для расчетов принимается постоянной величиной, н.д.;

1,07 – показатель, характеризующий потери очищенного рассола со шламом: объем сырого рассола, необходимый для получения 1 м^3 очищенного рассола, м^3 , для расчетов принимается постоянной величиной.

Структурная схема алгоритма расчета оптимального значения коэффициента метаморфизации сырого рассола для заданного значения концентрации иона магния в сыром рассоле приведена на рис. 2.

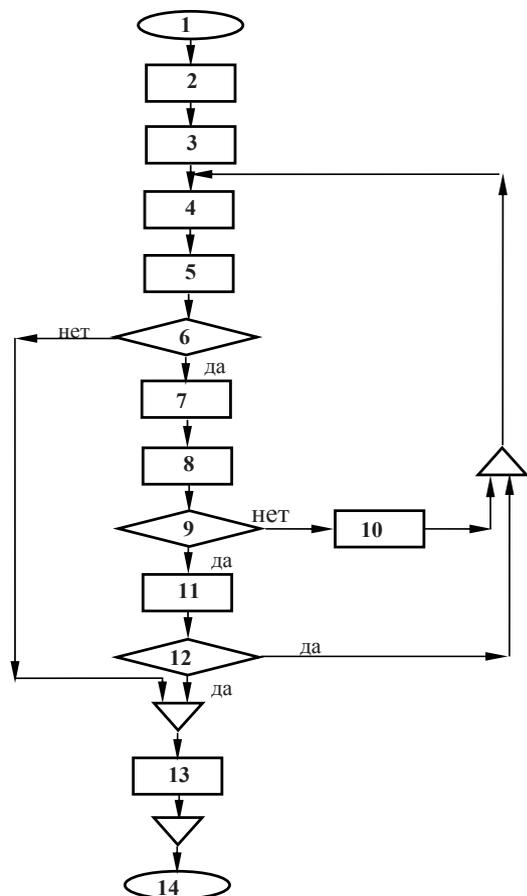


Рис. 2. Структурная схема алгоритма расчета оптимального коэффициента метаморфизации

Описание блок-схемы:

1. Введение значений концентрации $C_{Ca^{2+}}^{c.p.}$ и $C_{Mg^{2+}}^{c.p.}$.
2. Задается первое значение $K_M^1 = 0,8$, которое соответствует степени засульфачивания природной рапы Сиваша.
3. Первый шаг $i = 1$.
4. Рассчитывается концентрация $C_{SO_4^{2-}}^{c.p.}$ по формуле (3) при заданном K_M^i .
5. Рассчитывается концентрация $C_{SO_4^{2-}}^{оч.р.}$ по формуле (2).
6. Производится сравнение $C_{SO_4^{2-}}^{оч.р.} \leq 1,8$ н.д. Если нет, то расчет закончен, переход к блоку 13.
7. Если да, то рассчитывается масса соды кальцинированной на получение 1 м^3 очищенного рассола $N_{\text{соды}}^i$ по формуле (4).
8. $K_M^i = K_M^{i-1} + 1$.
9. Производится сравнение $K_M^i > 2$.
10. Если нет, то $K_M^i = 1$ и переход к блоку 4.
11. Если да, то $K_M = K_M^{i-1} + 1$.
12. Производится сравнение $N_{\text{соды}}^i - N_{\text{соды}}^{i-1} \leq 0,1$. Если нет, то переход к блоку 4.
13. Если да, то расчет закончен.
14. Оптимальным значением коэффициента метаморфизации для заданных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} принимается последнее значение K_M^{i-1} , которое соответствует ограничению по блоку 6 или 12.

В соответствии с этим алгоритмом была разработана программа для расчета процесса оптимального

засульфачивания при фиксированных молярных концентрациях ионов Mg^{2+} от 2,0 до 3,6 н.д., Ca^{2+} 0,6 н.д.

Программа разработана с помощью инструментария:

- 1) язык программирования - C#,
- 2) Интегрированная среда разработки IDE - Microsoft visual studio 2008,
- 3) платформа - .Net,
- 4) были использованы библиотеки - .Net Framework 2.0.

С помощью разработанной программы были выполнены расчеты, результаты которых представлены на рис. 3.

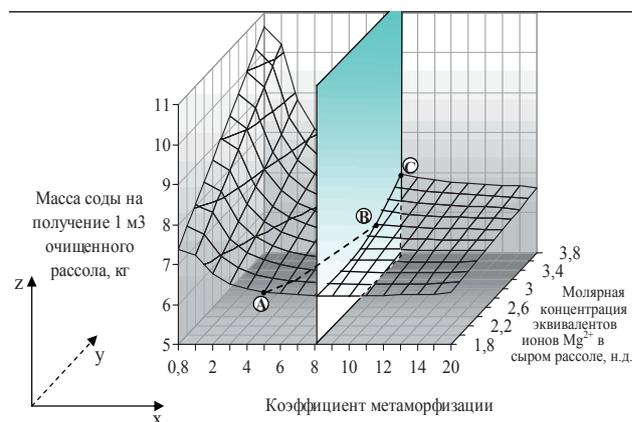


Рис. 3. Диаграмма изменения массы соды на получение очищенного рассола (ось z) в зависимости от коэффициента метаморфизации (ось x) и концентрации ионов Mg^{2+} (ось y)

Предельному значению концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле отвечает значение коэффициента метаморфизации 8, что представлено на рис. 3 вертикальной плоскостью. Результаты расчетов расхода соды на очистку рассола при разных концентрациях ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} представлены поверхностью.

С целью оперативного управления процессом засульфачивания сырого рассола разработано экспресс-уравнение для расчета оптимального коэффициента метаморфизации в производственных условиях в зависимости от концентрации иона магния в сыром рассоле:

$$K_M = 4,42 \cdot m_{Mg^{2+}} - 0,29 = 2,69 \cdot C_{Mg^{2+}} - 0,29 \quad (5)$$

Оптимальные значения коэффициента метаморфизации находятся на ломаной линии ABC. На луче AB инструментом для принятия решения является уменьшение массы соды на очистку, на луче BC – рост концентрации ионов SO_4^{2-} в очищенном рассоле.

Выводы

Таким образом, решена задача оптимизации степени засульфачивания рассола. Полученные в ходе исследования математические модели дают возможность вести процесс очистки рассола в оптимальном технологическом режиме, который минимизирует расход соды на очистку рассола, способствует уменьшению концентрации иона SO_4 в очищенном рассоле, что со-

действует уменьшению инкрустирования оборудования.

На способ получения рассола из гидроминерального сырья морского происхождения, который включает в себя способ расчета оптимального значения коэффициента метаморфизации, получен патент Украины [8]. Способ внедрен в производстве ОАО «Крымский содовый завод».

Литература

1. Зозуля А. Ф. Технология производства сырого рассола для получения кальцинированной соды из рапы Сиваша / А. Ф. Зозуля, И. С. Заразилов, Л. В. Одаренко, Л. В. Зиньковская, З. А. Малакей, Н. В. Марков // Сборник научных трудов Харьковского Государственного научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ). Серия : «Химия и технология производств основной химической промышленности». – Х., 2001. – Т. 52. – С. 36–42.
2. Молчанов В. И. О необходимости регулирования степени засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша для производства соды кальцинированной / В. И. Молчанов, З. А. Малакей, И. С. Заразилов // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Серия : Химия, химические технологии и экология. – Х., 2003. – Т. 1. – Вып. 11. – С. 93 – 98. – Библиогр.: с. 98.
3. Малакей З. А. Степень засульфачивания сырого рассола, получаемого из рапы Сиваша для производства соды кальцинированной / З. А. Малакей // Вестник Белгородского Государственного Технологического Университета им. В. Г. Шухова «БГТУ им. В. Г. Шухова». Материалы II Международной научно-практической конференции «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». – Белгород, 2004. – № 8. – С. 110–113. – Библиогр.: с. 113.
4. Малакей З. А. О комплексном использовании рапы Сиваша в производстве соды кальцинированной // Сборник научных трудов XII международной научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», Бердянск, 7–11 июня 2004 г. – Харьков, 2004. – Т. I. – С. 181–184.
5. Понизовский А. Соляные ресурсы Крыма / А. Понизовский. – Симферополь : Крым, 1965. – 163 с. – Библиогр.: с. 150–161.
6. Малакей З. А. Содовое виробництво: причини підвищеного вмісту SO₄²⁻ в очищеному розсолі / В. І. Молчанов, З. А. Малакей та ін. // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 6. – С. 30-33. – Библиогр.: с. 33.
7. Крашенинников С. А. Технология соды : учебное пособие для вузов / С. А. Крашенинников. – [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. – М. : Химия, 1988. – 304 с.: ил. – Библиогр.: с. 260–272
8. Пат. 68117 UA, МПК7 C 01 D 3/14, C 01 D 7/00. Спосіб одержання очищеного розсолу з морської ропи / Молчанов В. І. Заразілов І. С., Малакей З. А., Зуєв С. М., Яцишин В. А., Хомова Г. Д. ; заявник та власник охоронного документа Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії, Відкрите акціонерне товариство «Кримський содовий завод». – № 2003109168 ; заявл. 10.10.2003 ; опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7.