УДК 66.047.45.661.2/6.001.2

Ю.Й. Ятчишин, Б.Є. Ковальчук, Н.Ю. Вронська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

ФРАКЦІЙНА (СЕЛЕКТИВНА) КРИСТАЛІЗАЦІЯ МІРАБІЛІТУ ТА ХЛОРИДУ НАТРІЮ З РОЗЧИНІВ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ ВОДНО-СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ (Na_2SO_4-NaCl-H_2O)

© Ятчишин Ю.Й., Ковальчук Б.Є., Вронська Н.Ю., 2008

Зроблено теоретичний аналіз оптимальних умов кристалізації мірабіліту із розсолів та побудовані математичні моделі трикомпонентної (водно-сольової системи) ВСС (Na_2SO_4-NaCl-H_2O).

In the article we considered the theoretical analysis of optimum terms of mirabilit crystallization from brines and built the mathematical models of three-component water-salt system (Na_2SO_4-NaCl-H_2O).

Постановка проблеми. Завдання стосовно вилучення мірабіліту із розсолів (питання, на які потрібно і можна знайти відповіді на основі аналізу рівноважних станів розсолів як багатокомпонентної водно-сольової системи) – встановлення орієнтовного (оцінкового) значення оптимальної температури, до якої потрібно охолоджувати розчин, щоб отримати з нього максимальний вихід (масу) кристалів мірабіліту. Це завдання можна розв’язати:

а) числовими (комп’ютерними) експериментами на модельній системі Na_2SO_4-NaCl-H_2O;

б) фізичними експериментами з розсолом, відібраним у шламосховищы, утвореним з відходів переробки полімінеральних руд.

Мета роботи: 1) обґрунтування оптимального режиму перероблення розсолів з метою виділення мірабіліту шляхом виморожування; на першому етапі – для використання в пілотному проекті, а загалом – для отримання висновків та рекомендацій, що можуть стосуватись організації гнучкого технологічного процесу (керуючі параметри якого автоматично змінюються залежно від складу розсолу, що поступає на перероблення); 2) аналіз передумов та можливостей багатостадійного комплексного перероблення розсолів, у якому виділення мірабіліту є лише однією із стадій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Очевидно (а це підтверджують і літературні дані), що вихід мірабіліту у процесі охолоджувальної кристалізації залежить від температури та хімічного складу розчину. Менш очевидним може виявитись вплив вмісту води у розчині. Опосередковану інформацію щодо цього маємо з практики вилучення мірабіліту із його розчину з хлоридом натрію: за даними авторів монографії [1], хлорид-сульфатні розчини натрію із солевмістом, який перевищує деяке критичне значення, перед охолоджувальною кристалізацією потрібно розбавляти водою, щоб уникнути забруднення кристалічного продукту (мірабіліту) хлоридом натрію. Основна причина такого забруднення обумовлена тим, що до складу одного моля мірабіліту входить 10 молей води; внаслідок кристалізації мірабіліту концентрація хлориду натрію у розчині зростає і може перевищити рівноважну, що й призводить до його виділення у тверду фазу.

Правомірність використання трикомпонентної системи Na_2SO_4-NaCl-H_2O для аналізу процесів у водно-сольових системах типу морської обґрунтовується практикою аналогічних досліджень, а саме – процесів, які перебігають в полі кристалізації мірабіліту [1]. Крім того, саме перероблення розчинів цієї системи є однією з екологічних проблем содового виробництва. Враховуючи цю обставину, ми розглянемо усе найістотніше, що стосується повної утилізації соляних компонентів натрій-хлорид-сульфатних розчинів.

За основу візьмемо середній склад маточного розчину виробництва хлору: 22–22,5 % NaCl; 6–7 % Na_2SO_4; 0,5–1,5 NaOH (концентрації виражені у відсотках маси компонентів). Оскільки “на деяких вітчизняних заводах збагачені сульфатні розчини скидають (в каналізацію)” [1, 2], ми, орієнтуючись на безвідходні технології, розглянемо можливість та варіанти повного розділення цього розчину на чисті інгридієнти – NaCl та Na_2SO_4, які мають самостійну цінність. NaOH з розгляду виключимо, оскільки

шляхом кислотної нейтралізації розчину його можна перевести у хлорид або сульфат натрію. Зауважимо, що у цитованій вище монографії розглядається виділення із зворотного розчину лише сульфату натрію, для чого використовують два способи. Перший – випарювання “збагаченого розчину”, внаслідок чого з нього виділяється 30–35 % від загального вмісту сульфату натрію. За другим способом розчин охолоджується у вакуум-кристалізаторах до температур, близьких до нуля, внаслідок чого у тверду фазу виділяється глауберова сіль – мірабіліт ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$); в такий спосіб виділяється 80–90 % сульфату натрію, що міститься в початковому розчині [1].

Отже, проведемо за допомогою моделюючої програми числові експерименти з початковим розчином, концентрації сольових компонентів у якому такі: Na_2SO_4 – 0,0850 кг/кг води; NaCl – 0,3300 кг/кг води. Цікавим аспектом дослідження варіантів безвідходної утилізації сольових компонентів стічних вод содового виробництва (СВСВ) є визначення необхідності і оптимального ступеня її розбавлення чистою водою (або малоконцентрованим маточним розчином), необхідного для отримання шляхом виморожування чистого кристалічного продукту – мірабіліту.

У вибраному для експериментів діапазоні температур у цій водно-сольовій системі можуть існувати чотири мінерали: хлорид натрію – NaCl; дигідрат – $NaCl \cdot 2H_2O$; сульфат натрію безводний (тенардит) – Na_2SO_4; десятиводний кристалогідрат – глауберова сіль (мірабіліт) – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Моделі міжфазової рівноваги з розчином усіх мінералів цієї ВСС у вигляді квадратичної форми (1):

$$\sum a_{ij} x_i x_j = 0 . \qquad (1)$$

Моделі (табл. 1) побудовані за розробленою нами методикою на основі довідкових експериментальних даних [3].

Таблиця 1

Матриці квадратичних форм моделей політермічної міжфазової рівноваги у ВСС Na_2SO_4-NaCl-H_2O

a_{i0} (H_2O)	a_{i1} (Na_2SO_4)	a_{i2} (NaCl)	a_{i3} (t,^{0}C)
Тенардит (Na_2SO_4)			
5,3953129E-01	-5,0000000E-01	-1,0094962E+00	-6,3221276E-04
-5,0000000E-01	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00
-1,0094962E+00	0,0000000E+00	2,0630613E+00	1,3171452E-03
-6,3221276E-04	0,0000000E+00	1,3171452E-03	2,5040583E-06
Мірабіліт ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)			
4,4839392E-02	-5,0000000E-01	-1,6749602E-01	8,0792520E-04
-5,0000000E-01	0,0000000E+00	2,2140622E-01	1,2412321E-02
-1,6749602E-01	2,2140622E-01	7,1510167E-01	-5,8621884E-04
8,0792520E-04	1,2412321E-02	-5,8621884E-04	3,2991127E-05
Галіт (NaCl)			
3,5955411E-01	-3,5622158E-01	-5,0000000E-01	1,3923845E-04
-3,5622158E-01	2,8434701E+00	0,0000000E+00	1,5358124E-03
-5,0000000E-01	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00
1,3923845E-04	1,5358124E-03	0,0000000E+00	-3,5069930E-07
Дигідрат ($NaCl \cdot 2H_2O$)			
3,6038608E-01	-9,9557223E-01	-5,0000000E-01	1,5053810E-03
-9,9557223E-01	8,1889255E+01	0,0000000E+00	-5,4207878E-02
-5,0000000E-01	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00
1,5053810E-03	-5,4207878E-02	0,0000000E+00	9,5619640E-06

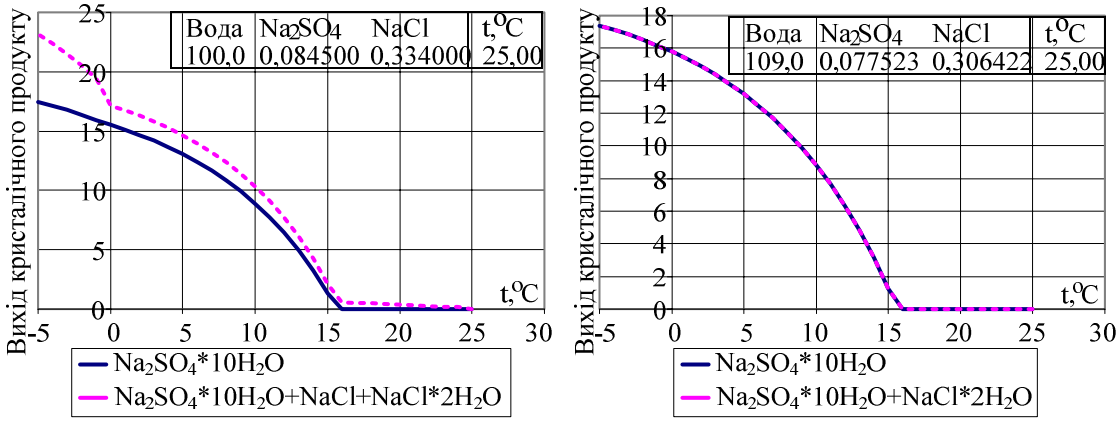
Таблиця 2

Матриця складу мінералів

ω_{i0} (H_2O)	ω_{i1} (Na_2SO_4)	ω_{i2} (NaCl)	Мінерали
1,000000	0,000000	0,000000	вода
0,000000	1,000000	0,000000	тенардит (Na_2SO_4)
0,558935	0,441065	0,000000	мірабіліт ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)
0,000000	0,000000	1,000000	галіт (NaCl)
0,381383	0,000000	0,618617	дигідрат ($NaCl \cdot 2H_2O$)

Селективне виділення у тверду фазу окремих сольових компонентів СВСВ можливе у двостадійному процесі: 1-й – ізогідрична охолоджувальна кристалізація мірабіліту; 2-й – високотемпературна випарювальна кристалізація галіту з отриманого на стадії 1 маточного розчину. За розробленою нами методикою розрахунку траєкторій процесів міжфазових перетворень у багатокомпонентних ВСС [4] цю задачу можна повністю розв'язати практично миттєво числовими експериментами на комп'ютері.

На рисунку зображено графічну інтерпретацію результатів числового аналізу стадій переробки СВСВ середнього складу (вираженого у кг солі/кг води): Na_2SO_4 = 0,085; NaCl = 0,330; t_0=25 ^{0}C. Під час його охолодження першим починає кристалізуватися NaCl уже за t=21 ^{0}C.; в підсумку кінцевий продукт (t_k= – 5 ^{0}C) в перерахунку на безводний Na_2SO_4 виявляється забрудненим хлоридом натрію, вміст якого становить 9,44 %. Числовими експериментами, змінною у яких була кількість води, що додавалась до СВСВ, встановлена її мінімальна кількість – 6,121 кг в розрахунку на 100 кг початкової води розчину, яка забезпечує виділення у кристалічний продукт чистого мірабіліту (рисунок *а* та *б*). Оптимальна температура охолодження для отримання чистого мірабіліту лежить в інтервалі температур від 0 до -1 ^{0}C. За нижчих температур починається кристалізація дигідрату, який має нижчу розчинність, ніж безводний хлорид натрію (рисунок *а*).



Вплив кінцевої температури охолоджувальної кристалізації стічної води содового виробництва на вихід і чистоту мірабіліту

Висновки. Комп'ютерний експеримент триває частки секунди, а результат виводиться практично миттєво. Підготовча робота потрібна, але вона пов'язана із створенням комп'ютерної бази даних (вводу з довідників експериментальної інформації про міжфазову рівновагу і відсіювання грубих промахів). Після створення такої бази даних і удосконалення математичної моделі й відповідного алгоритму ми матимемо надійний засіб для управління гнучким технологічним процесом переробки розсолів із змінним складом, що є звичним явищем в умовах, коли такі розсоли отримують із об'єктів, що зазнають впливу опадів і природного випаровування.

1. Фурман А.А., Бельды М.П., Соколов И.Д. Повареная соль. Производство и применение в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. – 321 с. 2. Бородулина Е.К., Горелова В.А., Фурман А.А. Технология проработки высококонцентрированных солевых растворов // Химическая промышленность. – 1970. – № 1. – С. 14–16. 3. Справочник экспериментальных данных о растворимости водно-солевых многокомпонентных систем / А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович. – Л.: Госхимиздат, 1953. – Т.1; 1954. – Т.2. 4. Ятчишин Ю.Й., Ковальчук Б.Є. Траєкторії елементарних галургійних процесів: ізотермічне випарювання і кристалізація в багатокомпонентних водносольових системах // Вісник Національного університету „Львівська політехніка" „Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2003. – № 458. – С. 213–219.