

**ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИШОФИТА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЕГО ИЗ РАПЫ ОЗЕР КАРАУМБЕТ И
БАРСАКЕЛЬМЕС**

Тожиев Рустам Расулович

доктор (DSc) по техническим наукам, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: Rustamjontojiyev658@gmail.com

Жураев Абдулазиз Илхомжон ўғли

Ассистент кафедры “Химической технологии”, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: abdulazizjurayev8209@gmail.com

Юсупов Илесбек Усмонбек ўғли

Магистрант кафедры “Химической технологии”, Ферганский политехнический
институт, Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ilyosbekyusupov872@mail.com

Абдухфмидов Абдусамад ўғли

Магистрант кафедры “Химической технологии”, Ферганский политехнический
институт, Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: abdusamadabdulxamidov3710@mail.com

Аннотация

Результаты химического анализа показали, что основными компонентами рапы озёр Барсакельмес и Караумбет являются катионы натрия, магния, анионы хлора и сульфатов. Кальций и железо практически отсутствуют. Солеосодержание в рапе составляет от 30 до 42%. Химический состав рапы месторождения Барсакельмес заметно отличается от состава рапы месторождения Караумбет тем, что содержит больше ионов натрия и хлора. А рапа месторождения Караумбет имеет более высокое содержание магния и сульфат ионов. Показано, что рапа месторождения Караумбет содержит больше солей магния и меньше солей натрия, что хорошо согласуется со справочными данными по изучению растворимости в системы Na^+ , Mg^{2+} // SO_4^{2-} , Cl^- – H_2O . Суммарное солеосодержание рапы Караумбет примерно в 1,2 раза выше, чем рапы Барсакельмес, но при этом содержание NaCl на 4-5 % ниже, что свидетельствует о том, что из рапы Караумбет значительная часть NaCl выделена уже в осадок и этот процесс продолжается.

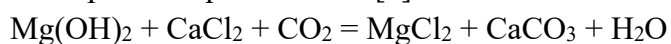
Ключевые слова: дефолиант, хлората магния, соляной кислоте, хлористый магний, извлечения брома, калия и кальция, бишофита, Караумбет, рапы Барсакельмес.

Введение

В мире главная перспектива развития сельского хозяйства связана с повышением урожайности и качества за счет внедрения новейших технологий обработки почвы и выращивания сельхоз культур, созданием высокоурожайных сортов технических культур и конечно, применения комплексных мер, включающих применение минеральных удобрений, средств защиты растений, дефолиантов и др. препаратов. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание разработке новых, высокоэффективных, безопасных видов дефолиантов для хлопчатника. Большинство новых дефолиантов основано на применении хлората магния. Сырьём для производства последнего является хлористый магний.

Материалы и методы

Хлористый магний получают из морской воды, без ее предварительного концентрирования и садки NaCl, непосредственно осаждением гидроксида магния известковым молоком и растворением его в соляной кислоте. Осадок (кек), содержащий ~25 % Mg(OH)₂, смешивают с разбавленным раствором MgCl₂ и нейтрализуют соляной кислотой [1]. Полученный раствор, содержащий ~15 % MgCl₂, выпаривают. Этот способ позволяет получать Mg(OH)₂, а затем и хлористый магний, не содержащие соединений бора, которые не осаждаются при больших значениях pH. Хлористый магний, перерабатываемый на металлический магний, не должен содержать больше 0,001 % бора. Источником хлора для перевода суспензии Mg(OH)₂ в MgCl₂ может служить раствор CaCl₂ – дешевый отход содового производства. Суспензию Mg(OH)₂ в растворе CaCl₂ подвергают карбонизации [2].



После отделения осадка получается раствор, содержащий около 10 % MgCl₂ и некоторое количество NaCl, KCl и CaCl₂. При выпаривании раствора до 35 % MgCl₂ основная часть NaCl выкристаллизовывается и отделяется [3].

Производство хлористого магния (MgCl₂·6H₂O) из морской воды, рапы озер и лиманов осуществляют после садки солей и извлечения брома, кальция и железа [4].

Предложено [5] рассолы обрабатывать непосредственно известняком с последующим осаждением гидроксида магния и затем карбонизировать образующуюся пульпу. Гидроксид магния отделяют от маточного раствора, содержащего хлориды натрия, калия и кальция, и вновь распульповывают в маточном растворе с последующей карбонизацией полученной пульпы до остаточного содержания в растворе до 3,0 г/л хлорида кальция, а образовавшийся карбонат кальция отделяют и перерабатывают на негашеную известь и газообразный диоксид углерода.

Разработан [6] способ получения из рассола кристаллического бишофита, раствор которого в рабочей емкости подвергают первичному нагреву до температуры 95-105 °С в зависимости от эндотермической характеристики (природы) при давлении не выше атмосферного.

Нагретый бишофит дополнительно кратковременно подогревают путем контакта его с теплообменной поверхностью, а именно с вращающимся в полости рабочей емкости и

частично погруженным в бишофит барабаном, нагретым до температуры выше температуры плавления бишофита, которая в зависимости от эндотермической характеристики последнего составляет от 105 до 117 °С.

При этом на поверхности непрерывно вращающегося барабана, являющейся зоной кристаллизации, происходит активная кристаллизация соли бишофита из его рассола, которые удаляют, например посредством скребка.

Выделение бишофита из хлормагниевого рассола включает стадии упаривания рассола до концентрации, соответствующей насыщению по бишофиту при 25-30 °С, отделение хлористого натрия и карналлита при охлаждении рассола, упаривание рассола при 110-135 °С, отделение кизерита и выделение из обессульфаченного рассола бишофита [7]. От ранее известных методов отличается тем, что, упаривание рассола при 110-135 °С ведут до концентрации хлористого магния 36-42 мас.%, а отделение кизерита от раствора ведут после осаждения и выделения хлористого натрия и карналлита отстаиванием рассола при скорости слива 0,1-0,3 м³/м² ч. Затем обессульфаченный рассол охлаждают до 50-80 °С и продукт отделяют.

Аналогичная технология предложена британскими учеными, отличающаяся применением обогащенного хлоридом магния раствора, полученного из морской воды [8].

Другой способ предусматривает переработку растворов, содержащих хлориды и сульфаты натрия, калия и магния путем выпарки, отделения хлорида натрия, упаривания маточного раствора, отделение каинита, обессульфачивание и выпарку маточного раствора, отделение твердого остатка, двухстадийную промывку твердого остатка водой, причем на первую стадию добавляют воду в количестве 6-15% от массы твердого остатка, отделяют маточный раствор и направляют его на стадию обессульфачивания, к образовавшемуся остатку добавляют воду в количестве 15-30% от его массы, отделяют раствор с каинитом, добавляют к смеси исходный раствор в массовом соотношении 6:1-3:1 при температуре 65-80 °С отделяют раствор, содержащий хлориды калия и магния [9]. Независимо от способа получения щелок, содержащий MgCl₂ и некоторое количество различных примесей, выпаривают. Выпаренный щелок разливают в тару, где он при охлаждении закристаллизовывается в твердую массу – MgCl₂·6H₂O. [10].

Для получения MgCl₂, не содержащего CaCl₂, рекомендуют [11] производить карбонизацию доломитового молока, полученного гашением обожженного доломита раствором NH₄Cl, взятым в количестве, необходимом для обменного разложения половины окислов доломита. При карбонизации в осадок выделяется основная двойная углекислая соль кальция и магния CaCO₃·Mg(OH)₂, а в растворе остается MgCl₂. Осадок также обрабатывают раствором NH₄Cl для перевода Mg(OH)₂ в MgCl₂. Возможно использовать для регенерации аммиака в содовом производстве вместо известкового молока доломитовое молоко, с образованием при этом MgCl₂ [12].

Для разделения MgCl₂ от LiCl морской воды для высаливания использовали HCl [13,14]. Результаты показали, что HCl можно использовать как средство высаливания хлористого магния из растворов, что подтвердили проведенные опытные испытания.

Немецкие исследователи разработали способы переработки карналлита на хлорид магния [15,16].

Вывод

На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется разработкам технологии получения чистых солей оксида магния с вовлечением в производство имеющихся сырьевых источников, рассолов соляных озер, морской воды, природных залежей. В этом аспекте важной задачей является разработка технологии получения хлористого магния из раны озер Караумбет и Барсакельмес.

Использованная литература:

1. Патент № 2198842 (РФ). МКИ С 01F5/02. Способ получения оксида магния. Войтович В.А., Зеллев И.А., Канагин О.В., Симрин Г.В., Часовских В.И. - Заявл. 05.03.2001. Оpubл. 20.02.2003.
2. Lallemand M., Watelle-Marion G.// Compt. rend. 1987. Vol. 265. N12.-p. 627.
3. Струлец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий Б.С. Металлургия магния. М.: Госметаллургиздат. -1970. – 340 с.
4. А.с. N 227703 (ЧССР). Очистка растворов хлорида магния./Бумбалек В., Норак В., Проклеска Ф.,Плиесовский Я., Сотек П., Сехнолек Ф. Заявл. 03.10.80. Оpubл. 15.05.1986.
5. Патент № 2051865. (РФ). Способ получения бишофита. С01F5/30. Коцупало Н.П., Белых В.Д. - Заявл. 20.08.92. Оpubл. 10.01.1996.
6. Патент № 2320540. РФ. МПК С 01F5/30, В 01D9/02. Способ получения кристаллического бишафита из рассола. Салех А.И., Грицишин А.М. - Заявл. 17.11.2006. Оpubл. 27.03.2008.
7. А.С. СССР № 963954, Кл.С01F 5/30. Способ выделения бишофита из хлормagneиных растворов. В.И. Ермошенко, Е.Е. Фроловский, А.Б. Здановский. – Оpubл. 07.10.82. Бюл. № 37.
8. Патент № 239678 Великобритании. Раствор, обогащенный хлоридом магния и полученный из морской воды. Алтманн Т., Кекни К., Атенбороуг А. Заявл. 30.11.2002; Оpubл. 30.11.2002.
9. А.С.№ 929556 (SU). М.Кл³ С 01 D 3/04, С 01 F 5/30. Способ переработки растворов, содержащих хлориды и сульфаты натрия, калия и магния. Д.В. Гребенюк, И.И. Слюзар, И.М. Окрепкий, В.В. Лавров и др. Оpubл. 23.05.1982. Бюл. № 19.
10. Спирин Н.С., Бедюх М.А.// Сб. «Вопросы производства калийных удобрений». М.: - Химия 1984. с.42.
11. Дзенс-Литовский А.И. Соляные озера СССР и их минеральные богатства. - М.: Недра. 1978. -119 с.
12. Михайлов Ф.К., Гинзбург Д.М. Карбонизация доломитового молока раствором хлорида аммония // Труды НИОХИМ. -Харьков. -1977. т.10. с.39.
13. Зенг Д., Лю Х. Моделирование и прогноз диаграммы состояния растворимости для разделения MgCl₂ от LiCl морской воды, используя HCl как средство высаливания // Гидрометаллургия. 2007. N1/-с/ 21-31

14. Зенг Д. Применение фазовой диаграммы растворимости для разделения $MgCl_2$ и $LiCl$ с использованием HCl в качестве высаливателя. // гидрометаллургия. 2008. -№ 2. - с.15-22.
15. Хансон С., Мэрти Л.М. Восстановление хлористого магния от концентратов морской воды.// Индустрия и изделие. 1974.- № 8. -с. 779-790.
16. Патент № 211105 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von reinen Magnesiumchloridhydraten./ Scherrberg H., Ulrich W., Tober R., Staufenbiel W., Matern M. - Заявл. 29.10.1982. Оpubл. 04.07.1984.
17. Патент № 274018 (ГДР). Verfahren zur Gewinnung von KCl and $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ aus Carnallitischen Rohsalzen./ Emons H., Fanghane T., Volgt H., Lielenbalg G. - Заявл. 11.07.1988. Оpubл. 06.12.1989.