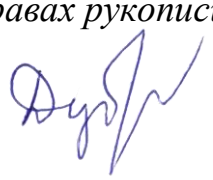
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



Дубровина Ксения Рудольфовна

Технология приготовления техногенных и природных рассолов хлорида натрия

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Хацринов А.И.

Казань – 2026 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 6
1 СВОЙСТВА РАССОЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ 12
1.1 Антропологическое воздействие промышленных стоков на окружающую среду и человека 12
1.2 Методы очистки промышленных стоков 14
1.3 Взаимная растворимость системы NaCl-NaOH 21
1.4 Методы очистки рассола хлорида натрия от примесей кальция и магния 23
1.4.1 Известково-содовый способ 23
1.4.2 Известково-сульфатный способ 28
1.4.3 Содово-каустический способ 29
1.4.4 Фосфатный метод очистки 30
1.5 Производства кальцинированной соды аммиачным способом 31
1.6 Оценка современного состояния и перспективы развития минерально-сырьевой базы России для производства кальцинированной соды 33
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ 37
2.1 Объекты исследования 37
2.2 Удаление нефтепродуктов и следов железа 41
2.3 Содово-каустический метод очистки 42
2.4 Содово-известковый метод очистки 44
2.5 Фосфатный метод очистки 44
2.6 Пробоподготовка каменной соли 45
2.7 Определение плотности рассола 47
2.8 Определение содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} 48
2.9 Анализ аммонизированного рассола перед карбонизацией 49
2.10 Определение содержания Na_2CO_3 в кальцинированной соды 52
2.11 Методика проведения химического анализа рассолов 53
2.12 Методика определения удельной поверхности и размера пор 53
2.13 Методика проведения рентгенофазового анализа 54

2.14 Методика термического анализа 54
3 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 56
3.1 Исследование состава и свойств пластовой воды 56
3.2 Удаление нефтепродуктов, следов железа и тяжелых металлов 57
3.3 Исследование сорбционных характеристик цеолит-кремнистых пород и угля 58
3.4. Удаление солей кальция, магния и других примесей 63
3.5 Концентрирование очищенного рассола 69
3.6 Аммонизация очищенного рассола 71
3.7 Карбонизация аммонизированного рассола 71
3.8 Кальцинация гидрокарбоната натрия 72
3.9 Блок-схема и лабораторная установка производства соды из пластовой воды 72
3.10 Способ получения синтетического диопсида из отходов после очистки рассола 78
3.11 Технологическая схема очистки пластовой воды в рассол для производства кальцинированной соды 80
4 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕЛОЧИ С УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 86
4.1 Исследование состава отработанной щелочи (раствора NaCl+NaOH) .. 86
4.2 Удаление нефтепродуктов 87
4.3 Возможность связывания продуктов улавливания хлороводорода каустической содой с целью получения кальцинированной соды аммиачным способом и товарного хлорида аммония 88
4.4 Очистка фильтровой жидкости с целью дальнейшего использования как товарный продукт – хлорид аммония 94
4.5 Возможность удаления 2% раствора щелочи прямой карбонизацией с целью выделения товарного хлорида натрия 96

4.6 Возможность возвращения в цикл улавливания хлороводорода каустической соды концентрированием его и полного выделения товарного хлорида натрия 100
4.7 Технологическая схема очистки и переработки отработанной щелочи в кальцинированную соду 106
5 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ КАМЕННОЙ СОЛИ 111
5.1 Вещественный состав и технологические свойства точечной пробы .. 111
5.2 Получение и очистка сырого рассола 113
5.3 Определение химического состава полученных сырых рассолов по нормируемым ТУ 2152-008-00204872-2021 показателям 117
5.4. Исследование осаждения кальция и магния из рассола каменной соли 118
5.5 Получение кальцинированной соды из каменной соли 123
5.6 Технологическая схема очистки сырого рассола фосфатным методом 126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 132
ПРИЛОЖЕНИЯ 144
Приложение 1. Состав пластовой воды 144
Приложение 2. Содержание нефтепродуктов в пластовой воде после адсорбции 146
Приложение 3. Состав очищенного рассола, полученного из пластовой воды 147
Приложение 4. Фазовый состав кальцинированной соды, полученной из пластовой воды 149
Приложение 5. Содержание ионов натрия в отработанной щелочи 150
Приложение 6. Содержание хлорид-ионов и сульфат-ионов в отработанной щелочи 151
Приложение 7. Содержание нефтепродуктов в отработанной щелочи до и после адсорбции 152

Приложение 8. Блок-схема очистки техногенных и природных рассолов с последующим переработкой в неорганические продукты 153
Приложение 9. Акт об использовании результатов диссертационного исследования 154
Приложение 10. Акт об использовании результатов диссертационного исследования 155

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях развитие химической и пищевой промышленности неразрывно связано с использованием рассолов, которые представляют собой важный технологический компонент в ряде производственных процессов. Рассолы широко используются в различных отраслях промышленности: в производстве хлора и каустической соды, кальцинированной соды, при добыче полезных ископаемых и опреснении воды. Однако природные и технологические рассолы содержат примеси — ионы кальция, магния, сульфаты, механические частицы и другие загрязнители, которые существенно осложняют их использование.

Актуальность темы диссертации

Традиционные методы очистки рассолов требуют значительных затрат на оборудование и реагенты. Внедрение ресурсосберегающих технологий позволяет снизить себестоимость продукции и уменьшить эксплуатационные расходы предприятий.

Современные производственные процессы предъявляют высокие требования к качеству используемых рассолов. Наличие примесей может негативно влиять на качество конечного продукта. Поэтому разработка технологий, обеспечивающих высокую степень очистки рассолов, является необходимым условием для поддержания высоких стандартов качества продукции.

С увеличением объемов продукции химической технологии количество и область промышленных стоков, содержащих хлорид натрия, расширяются и требуют новых подходов очистки от десятка сопутствующих веществ и примесей. В связи с этим необходимо разрабатывать новые методы очистки рассолов хлорида натрия.

Применение новых методов и материалов в процессе очистки рассолов открывает перспективы для повышения эффективности и производительности процессов очистки. Исследование и внедрение таких инноваций способствует технологическому прогрессу и улучшению производственных процессов.

Разработка эффективных, ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий очистки рассолов является актуальной задачей, решение которой позволит повысить качество продукции и расход реагентов, уменьшить количество промышленных отходов и экологическую нагрузку, приготавливать рассолы из альтернативных источников сырья.

Если исторически основными потребителями рассолов были предприятия хлорной и содовой промышленности, где требовалась глубокая очистка от ионов кальция, магния и других примесей, то сегодня география их применения значительно расширилась.

Степень разработанности темы исследования

Технология приготовления очистки рассолов выступает в качестве одного из ключевых направлений обеспечения экологической безопасности и повышения эффективности использования ресурсов в промышленности.

Тема технологии приготовления и очистки рассолов характеризуется высоким уровнем разработанности классических методов и активным развитием новых подходов, обусловленных ужесточением экологических требований и необходимостью переработки высокоминерализованных сточных вод. Можно выделить два основных пласта знаний: фундаментальные основы, заложенные еще в середине XX века, и современные инновационные решения, направленные на глубокое концентрирование и ресурсосбережение.

Значительный вклад в разработку теоретических и прикладных аспектов данной области внесли такие отечественные ученые, как Фурман А.А., Крашенинников С.А., Заболотная Н.В., Пинаев Г. Ф., Кашкарова З.А., Вильсон Е.В., Малакай З. А.

Достижения мировой науки и практики в данной области характеризуются переходом от отдельных стадий очистки к созданию интегрированных, энергоэффективных и безотходных технологических цепочек. Ключевыми трендами являются применение мембранных процессов (NF, RO, MD) для концентрирования и разделения, использование ионообменных смол для финишной доочистки, внедрение электродиализа для

селективного извлечения компонентов и активное использование возобновляемой энергии (солнечной) и физических полей (ультразвук, плазма) для интенсификации процессов.

Цель работы: научное обоснование и разработка технологии очистки техногенных и природных рассолов от органических и неорганических примесей.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- физико-химическое исследование состава и технологических характеристик техногенных рассолов и каменной соли;
- разработка способа очистки сырого рассола от нефтепродуктов;
- разработка способа удаления солей жесткости и мешающих примесей с проработкой возможных вариантов утилизации получаемых твёрдых отходов в минеральные удобрения;
- разработка технологических схем получения очищенного рассола.

Объектами исследования являлись пластовая вода нефтяных месторождений, отработанные растворы щелочи с установки каталитической изомеризации, каменная соль.

Научная новизна работы

1. Установлена зависимость влияния температурного режима (ниже 20 °С) на степень очистки рассола, полученного из пластовых вод, от ионов кальция и магния. Экспериментально доказано, что снижение температуры до 12 °С обеспечивает практически полное удаление Mg^{2+} (с 0,65 % до 0 %) и снижение содержания Ca^{2+} с 2,81 % до 0,02 %.

2. Экспериментально установлены закономерности сорбции нефтепродуктов и ионов железа из техногенных рассолов на бинарной сорбционной системе (цеолит – активированный уголь). Установлены соотношения адсорбентов для загрузки - цеолит : активированный уголь : цеолит как 5:1:3.

3. При переработке отработанных растворов щелочи с установки каталитической изомеризации установлено оптимальное соотношение между

твердым гидроксидом натрия и отработанной щелочи, при котором происходит извлечение хлорида натрия из отработанных растворов щелочи в виде твердой фазы. Оно составляет Т:Ж=1:2,5.

4. Для галита Кайрагановского месторождения разработана методика приготовления рассола. Установлены оптимальные параметры приготовления рассола: размер частиц менее 1,25 мм; температура 80^0С; соотношение Т:Ж=1:3, так как при этом соотношении можно получить насыщенный рассол с максимальным содержанием хлорида натрия и минимальным содержанием примесей.

Теоретическая и практическая значимость

1. Расширены теоретические подходы к теории адсорбции в части сорбции соединений тяжелых металлов при использовании в качестве адсорбента смеси активированного угля марки БАУ-А и цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения.

2. Предложен способ переработки техногенных рассолов (пластовая воды, отработанные растворы щелочи) в кальцинированную соду.

3. Предложен способ получения синтетического диопсида с использованием отходов очистки рассола для производства кальцинированной соды.

4. Предложена технология очистки сырого рассола, полученного из каменной соли, от примесей кальция и магния фосфатным методом. Отходы очистки предложено применять в производстве минеральных удобрений.

Методология и методы исследования

Методология и методы проведённых исследований основаны на анализе известных научно-технических достижений и на опубликованных материалах, позволяющих сформулировать эффективное направление работы. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных, сертифицированных приборов и методов анализа: оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография,

титриметрия, флуориметрия, количественный рентгенофазный анализ**,** низкотемпературная газовая адсорбции (волюмометрический) на анализаторе удельной поверхности и размеров пор ТОР 200, метод термического анализа.

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (г. Москва, 2025); XXIV международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023); международной конференция «Плаксинские чтения – 2026» (г. Екатеринбург, 2025); международной конференции «XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» (Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024); всероссийской научно-практической конференции «Передовые инженерные решения в нефтепереработке и нефтехимии – 2025» (г. Уфа, 2025).

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается значительным объемом обработанного материала лабораторных исследований, а также подтверждается публикациями в конференциях и журналах рекомендованных ВАК Российской Федерации. Данные экспериментальных исследований получены в результате многократных измерений с последующей обработкой методами математической статистики. Воспроизводимость результатов не выходит за пределы допустимых погрешностей.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Научно-обоснованный подход к получению рассолов из пластовых вод для получения кальцинированной соды, основанной на удаление нефтепродуктов, а также солей жесткости.

2. Подход к получению рассолов из отработанных растворов щелочи с установки каталитической изомеризации для получения кальцинированной соды, основанной на удалении нефтепродуктов.

3. Подход к подготовке и очистке рассола из каменной соли месторождения Республики Башкортостан для получения кальцинированной соды, основанной на удалении солей жесткости.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач научной работы, в экспериментальном проведении исследовании и выявлении закономерностей процесса очистки рассолов, синтеза кальцинированной соды и научном обосновании технологических решений по переработке техногенных рассолов в кальцинированную соду и хлорид натрия.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 12 печатных работ, из которых 6 научных статей в изданиях рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 6 тезисов докладов.

Объём и структура работы

Диссертационная работа объёмом 155 страниц, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений, содержит 34 рисунка, 36 таблицы, библиографический список включает 102 источник, 10 приложений.

Работы выполнялись на кафедре технологии неорганических веществ и материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ в период с 2021 по 2026 года.

Автор выражает благодарность за консультативную помощь при написании работы к.т.н, доценту Шакирову Тимуру Рустамовичу и ст. преподавателю Сулеймановой Алсу Зулькарнаеновне; за консультации и обсуждении результатов к.х.н., доценту Водопьяновой Светлане Витальевне.

1 СВОЙСТВА РАССОЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1 Антропологическое воздействие промышленных стоков на окружающую среду и человека

Нарушение экологического равновесия происходит в результате вмешательства человека. Водные ресурсы на поверхности классифицируются как загрязненные, когда их химический состав или физические характеристики претерпевают изменения из-за прямого или опосредованного влияния промышленной и коммунальной деятельности людей. Это приводит к тому, что вода становится непригодной либо ограниченно пригодной для использования [1].

Классификация промышленных сточных вод:

1. Сточные воды, содержащие неорганические примеси со специфической токсичностью, образуются на содовых и сернокислотных заводах, а также на предприятиях чёрной металлургии.

2. Сточные воды, содержащие неорганические примеси, не обладающие специфическими токсическими свойствами, образуются на углеобогатительных и рудообогатительных фабриках при переработке кварцевых и марганцевых руд.

3. Сточные воды, содержащие органические примеси со специфическими токсическими свойствами (химические, нефтеперерабатывающие предприятия, производств основного органического и нефтехимического синтеза).

4. Сточные воды, содержащие органические примеси без специфических токсических свойств (картофеле-крахмальные, сахарные заводы) [2-5].

Сравнительная характеристика предприятий

Сточные воды фармацевтических производств образуют две группы:

1. Стоки технологических процессов (50 - 91200 м^3 на тонну готового продукта).

2. Стоки вспомогательных производств (от 10 до 40 % от количества сточных вод первой группы).

В качестве основного метода очистки стоков фармацевтической промышленности применяется биологическая очистка, проводимая на аэротенках и биофильтрах.

Сточные воды заводов по производству минеральных удобрений.

Состав сточных вод, образующихся при производстве минеральных удобрений, зависит от вида исходного сырья, применяемой технологии, а также состава промежуточных продуктов и готовой продукции. Как правило, производственные сточные воды таких предприятий содержат фторид-ионы, фосфаты (в пересчёте на фосфор), сульфат-ионы, ионы аммония, нитрат-ионы и хлорид-ионы [6].

Сточные воды гальванического производства. Основным загрязняющим компонентом сточных вод, образующихся в гальваническом производстве, выступают тяжёлые металлы. По своему составу такие стоки принято разделять на четыре категории: *кислые стоки* (HCl, H_2SO_4, иногда HNO_3 и H_3PO_4, соли Fe); *щелочные стоки* (масла и нефтепродукты, взвешенные вещества, гидроксиды, карбонаты, ортофосфаты, метасиликаты натрия); *цианистые стоки* (цианиды тяжелых металлов); *хромсодержащие стоки* (хром (VI)).

Использование химических реагентов в процессе очистки стоков гальванических цехов обеспечивает извлечение ионов тяжёлых металлов из раствора [7, 8].

Сточные воды нефтехимической промышленности. Среди загрязнителей поверхностных вод нефтепродукты занимают одно из ведущих мест по степени распространённости и уровню опасности. Нефть и её производные представляют собой многокомпонентную, гетерогенную смесь, включающую низко- и высокомолекулярные алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды (предельные и непредельные), а также

кислород-, азот- и серосодержащие соединения и ненасыщенные гетероциклические компоненты (смолы, ангидриды, асфальтеновые кислоты).

Значительные объёмы нефтепродуктов попадают в поверхностные воды при транспортировке нефти водным транспортом, вместе со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, а также с хозяйственно-бытовыми стоками.

При наличии нефтепродуктов вода приобретает специфические вкус и запах, меняет свою окраску и pH, а также утрачивает способность к нормальному газообмену с атмосферой.

Очистка стоков осуществляется в три этапа:

1. Механическая очистка - удаление твердых и жидких грубодисперсных примесей.
2. Физико-химическая очистка – нейтрализация сточных вод, обезвреживание сернисто-щелочных вод и удаление коллоидных частиц.
3. Биологическая очистка и доочистка сточных вод [9-11].

1.2 Методы очистки промышленных стоков

Технологическая схема очистки сточных вод должна обеспечивать снижение сбросов в водоем до минимума, повторное применение очищенной воды в производстве и оборотном водоснабжении, а также наиболее полное использование ценных компонентов, извлекаемых из стоков.

Адсорбция на твердых сорбентах. Среди методов очистки сточных вод именно адсорбционный считается наиболее эффективным - он даёт возможность удалить из жидкости практически все примеси. Сущность данного метода заключается в избирательном поглощении молекул загрязнителей, происходящем под действием силового поля пор адсорбирующего материала.

В процессе адсорбции из растворов удаляются преимущественно молекулы органических соединений, а также коллоидные частицы и мелкодисперсные взвеси.

К преимуществам данного метода относятся высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также возможность возврата этих веществ в производство.

Эффективность адсорбционной очистки обусловлена химической природой адсорбента, величиной и доступностью его адсорбционной поверхности, химическим строением вещества и его состоянием в растворе, и составляет 80–95% [12-14].

Адсорбция активированными углями. Среди всех известных адсорбирующих материалов как природного происхождения, так и синтетических - активированный уголь занимает лидирующие позиции по степени востребованности. Гидрофобный характер поверхности в сочетании с её значительной площадью обеспечивает высокую эффективность удаления загрязняющих веществ, что и обусловило широкое применение данного материала в водоочистке.

В зависимости от преобладающего размера пор активные угли условно разделяют на крупнопористые, мелкопористые и со смешанными порами (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Характеристика пористости активных углей

Параметры	Виды пор		
	Макропоры	Переходные	Микропоры
Эффект. радиус, мм	$>2\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-7}$ - $2\cdot10^{-4}$	$<1{,}6\cdot10^{-7}$
Уд. Поверхность, $м^2/г$	0,5 - 2	20 - 70	400 – 900

Ключевую роль в формировании удельной поверхности и адсорбционной эффективности играют микропоры, поскольку размер молекул адсорбируемых веществ из раствора не превышает 10 А. Макропоры и

переходные поры выполняют роль каналов для транспортировки веществ, тогда как ключевым технологическим показателем углей служит их сорбционная ёмкость, которая напрямую обусловлена степенью заполнения микропористого пространства [15-19].

Промышленные отходы, осадки и шламы также служат сырьём для производства углей, которые находят широкое применение наряду с традиционными марками. Газовые угли, среди которых выделяют АГ-2, СКТ, БАУ и КАД, а также осветляющие древесные угли марок АБ, МД и АР-3 подбираются исходя из конкретной сферы использования.

Для эффективной очистки природных и сточных вод к активированным углям предъявляется целый комплекс технических требований. В частности, материал должен выдерживать многократные циклы регенерации без существенной потери своих свойств. Немаловажную роль играет и гранулометрический состав, который должен находиться в строго определённых пределах, а каталитическая активность по отношению к различным химическим реакциям сведена к минимуму. Кроме того, уголь должен хорошо смачиваться водой и обладать высокой устойчивостью к истиранию. Существенным условием является также наличие достаточно крупных пор, благодаря которым внутренняя поверхность материала остаётся доступной для молекул сложного строения. Наконец, при проведении регенерации адсорбированных веществ уголь не должен оказывать чрезмерного удерживающего воздействия на извлекаемые компоненты [20-22].

Реактивация активных углей. Как показывает зарубежная и отечественная практика, при использовании природных вод во многих случаях целесообразно применять сорбционную очистку на активных углях.

Известно несколько методов реактивации активных углей. Самыми распространенными среди них считаются химический и термический методы:

- химический метод - обработка сорбента растворами кислот (соляной, серной), щелочей или солей. Поскольку при такой обработке поглотительная способность углей восстанавливается не более чем на 50–60%, для более

полного восстановления адсорбционных свойств химическую реактивацию сочетают с термической;

- термическая реактивация обработка углей при высоких температурах (800-950°С) в атмосфере перегретого водяного пара или инертного газа. При воздействии высоких температур адсорбированные органические вещества удаляются из углей и окисляются до газообразных соединений.

В отечественной практике для термической реактивации активных углей широко применяются вращающиеся барабанные печи. Реактивация обеспечивает восстановление сорбционной ёмкости угля до 80–100% от исходной. Так, применение термической реактивации угля на станции производительностью 10–20 тыс. м³/сут. позволяет снизить себестоимость сорбционной очистки в 4–8 раз [23-25].

Ионный обмен. Получение очищенной воды, равно как и предварительная подготовка к этому процессу, невозможны без использования ключевых стадий обработки. Среди них особое место занимает метод ионного обмена - технология, позволяющая эффективно извлекать из воды как положительно, так и отрицательно заряженные частицы.

Катионообменные смолы имеют функциональные группы, способные обменивать положительные ионы, тогда как анионообменные – отрицательные (рис. 1.1):

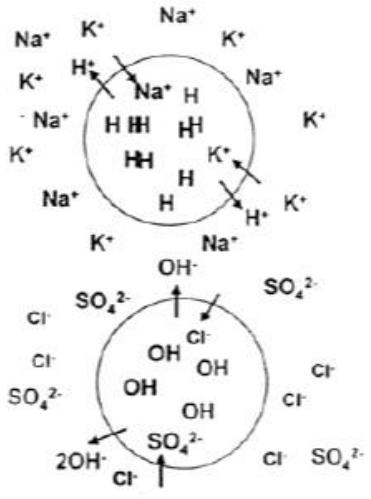


Рисунок 1.1 – Принцип ионного обмена

К достоинствам ионитов следует отнести также:

- селективность ионитов;

- возможность целенаправленного синтеза;

- механическая, химическая, термическая и радиационная устойчивость;

- высокая обменная способность и хорошие регенерационные качества.

Среди ключевых направлений практического использования ионообменных смол сегодня особо выделяются два. Первое связано с удалением солей и других растворённых примесей из воды, её обессоливанием и подготовкой к применению в промышленных процессах. Второе направление охватывает обработку производственных сточных вод: в рамках этого процесса осуществляется как извлечение и концентрирование полезных или опасных веществ, так и нейтрализация самих стоков.

Ионный обмен относится к числу широко применяемых и перспективных физико-химических методов рекуперации [26-29].

Отстаивание. Разделение неоднородных систем под действием силы тяжести на составные части (сплошную и дисперсную) проводят при сравнительно малых линейных скоростях потоков. Определяющими параметрами процесса служат скорость осаждения, время пребывания системы в аппарате и размер получаемых фракций. Осаждение может протекать также и под действием центробежных сил.

Отстаивание нередко применяют как первичный процесс разделения, стараясь удалить из сплошной фазы как можно больше вещества.

Отстаивание дисперсной фазы и жидкостей осуществляется в аппаратах, которые называют отстойниками или сгустителями.

Помимо отстойников для механической очистки воды чаще всего применяют осветлители, нефте- и смололовушки [6, 30-31].

Фильтрование. Фильтрованием называют разделение суспензий и газовых взвесей с помощью пористых перегородок, задерживающих твёрдую фазу и пропускающих сплошную. Движение жидкости через пористые грунты в естественных условиях именуют фильтрацией. К фильтрованию прибегают,

когда взвешенные частицы осаждаются слишком медленно либо когда требуется выделить твёрдую фазу с минимальным содержанием жидкости.

Каркасно-засыпные фильтры (КЗФ) — это эффективное решение для очистки промышленных сточных вод. Они объединяют свойства крупнозернистых и мелкозернистых загрузок, что позволяет достигать высокой степени очистки при относительно низких затратах на промывку [32, 33].

Каркасно-засыпные фильтры (КЗФ) по конструкции представляют собой двухслойный фильтр с нисходящим потоком воды (рис. 1.2).

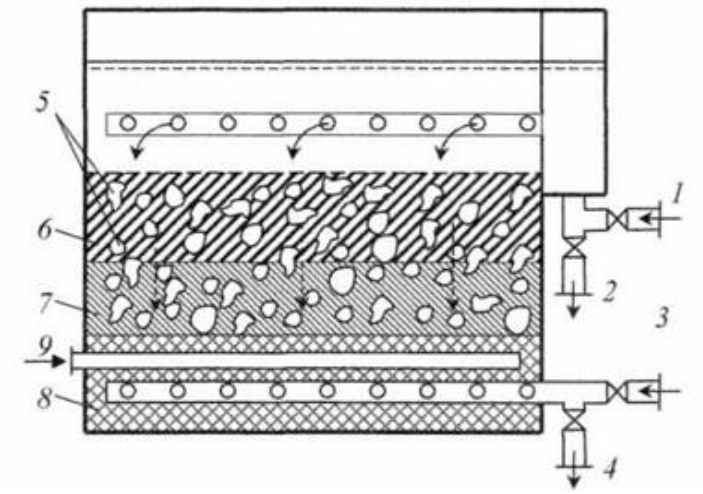


Рисунок 1.2 - Каркасно-засыпной фильтр: 1 – подвод воды; 2 – отвод промывной воды; 3 – подача промывной воды; 4 – отвод фильтрата; 5 – гравийный каркас; 6 и 7 – крупно- и мелкозернистая загрузка; 8 – поддерживающий слой; 9 – подача воздуха

Нижние слои фильтра отвечают за доочистку воды, тогда как первичное удаление загрязнений происходит при прохождении жидкости через каркасный слой. В качестве каркасного материала используется гравий либо щебень с фракциями от 40 до 60 мм, а роль засыпки выполняет кварцевый песок с зернистостью 0,8–1 мм. Именно такое сочетание компонентов определяет принцип работы каркасно-засыпного фильтра.

Использование контактной коагуляции в каркасно-засыпных фильтрах открывает возможность снизить содержание нефтепродуктов до 1-1,5 мг/л и взвешенных веществ до 3 мг/л, не снижая при этом скорость фильтрования.

Помимо этого, данный тип фильтров демонстрирует устойчивые показатели водоочистки даже в условиях значительных изменений как состава, так и объёма поступающей воды.

Продолжительность фильтроцикла составляет 20 ч [34-37].

Центрифугирование. Наиболее эффективным способом отделения жидкостей от дисперсной фазы считается центрифугирование. Под ним понимают разделение неоднородных систем, в частности эмульсий и суспензий, в поле центробежных сил с применением сплошных или непроницаемых для жидкости перегородок. В аппаратах со сплошными стенками суспензии и эмульсии разделяют по принципу отстаивания, где силу тяжести заменяет центробежная сила. В аппаратах с проницаемыми стенками разделение суспензий идёт по принципу фильтрования, а вместо разности давлений действует центробежная сила.

С физической точки зрения разделение неоднородных систем центрифугированием можно рассматривать как свободное или стеснённое осаждение взвешенных частиц в жидкости под действием центробежного силового поля. Взвешенные частицы бывают твёрдыми или жидкими. В первом случае процесс ведут в центрифугах, во втором в сепараторах [38-41].

Мембранные технологии на стадии предочистки исходной воды. Принцип мембранной очистки воды заключается в создании разделительного барьера (мембранного фильтра) между двумя фазами одной жидкости.

Мембранные процессы, широко используемые в очистке воды, заключаются в пропускании исходной воды через полупроницаемую мембрану.

Под действием приложенного давления молекулы воды и часть растворённых веществ, размер которых меньше диаметра пор мембраны, проникают сквозь неё, а остальные примеси задерживаются. Пройдя через мембрану, исходная вода разделяется на два потока: фильтрат (очищенная вода) и концентрат (сконцентрированный раствор примесей). Фильтрат направляют потребителю, концентрат сбрасывают в дренаж [42-44].

1.3 Взаимная растворимость системы NaCl-NaOH

В химической промышленности существует проблема утилизации абгазного хлористого водорода, получаемых в качестве вторичного продукта при нефтехимическом и неорганическом синтезе. Электролизный метод получения каустической соды, конверсионная переработка хлоридов натрия и калия, а также окисление винилхлорида в ходе производства бензинов - всё это процессы, в результате которых происходит масштабное выделение паров хлористого водорода.

Для нейтрализации выбросов хлористого водорода разработаны многочисленные способы по его очистке и регенерации. Наиболее распространенными методами улавливания газообразного хлороводорода является абсорбция водой с получением раствора соляной кислоты, абсорбция растворами (KOH, NaOH, NH_4OH, Na_2CO_3) и адсорбция цеолита с пропиткой сульфата меди. Большинство химических производств использует раствор каустической соды для нейтрализации газообразного хлороводорода.

В ходе нейтрализации паров хлористого водорода с водным раствором каустической соды образуются растворы хлорида натрия с остаточным содержанием гидроксида натрия. При сбросе такого раствора в водоемы образуются сточные воды, содержащие большое количество хлоридов с щелочной реакцией среды, пагубно влияющие на состояние окружающей среды.

Наиболее экономически и экологически целесообразным является переработка отработанной щелочи в товарные неорганические продукты. Согласно проведенному патентному поиску и анализу опубликованных материалов авторами выделяются следующие варианты переработки: электролизный способ с получением гипохлорита натрия, декантация с получением твердой пищевой соли и раствора каустической соды, использование как сырье для производства кальцинированной соды. Авторы данной работы уделили внимание варианту переработки декантацией [45].

Декантация – это разделение посредством перевода гомогенной системы в гетерогенную с выведением одного из компонентов из системы в виде твердой фазы. Система, состоящая из NaCl и NaOH имеет характерную особенность в виде равновесной ионизации. В водном растворе нет молекул хлорида натрия, а содержаться Na^+ и Cl^-, нет молекул гидроксида натрия, но только Na^+ и OH^-. Раствор полностью ионизирован и в растворе непрерывно проявляются межионные притяжения и отталкивания:

$$NaCl + NaOH = Na^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \quad (1.1)$$

При изменении pH раствора соотношение ионов и молекул также изменяется, вследствие чего можно способом декантации выделить вещество в виде твердой фазы. Для осуществления данного процесса на практике необходимо проанализировать диаграмму растворимости поваренной соли в растворе каустической соды при различной его концентрации (рис. 1.3).

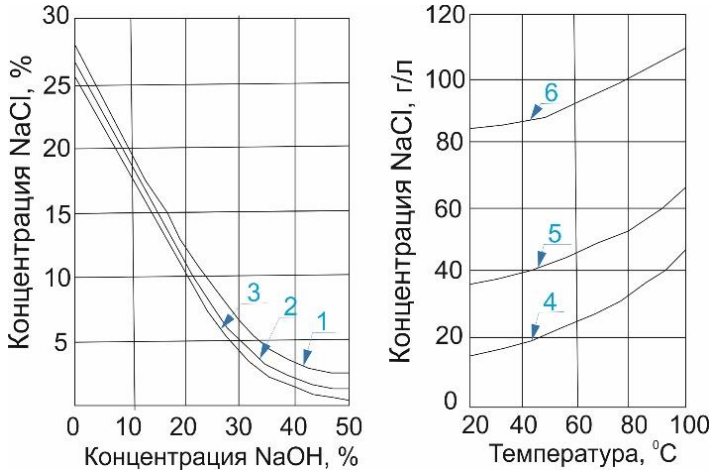


Рисунок 1.3 – Растворимость NaCl в растворе NaOH различной концентрации: 1, 2, 3 – при 20^0C; при 60^0C; при 100^0C; 4 – в 26 % растворе NaOH; 5 - в 34 % растворе NaOH; 6 - в 48 % растворе NaOH.

Растворимость хлорида натрия снижается по мере увеличения содержания гидроксида натрия в растворе, что обусловливает постепенное уменьшение концентрации NaCl в процессе упаривания. Как только раствор достигает насыщения по хлориду натрия, дальнейшее удаление влаги из щелоков системы NaCl – NaOH приводит к росту исключительно концентрации щёлочи. Первоначально же, на начальном этапе испарения

воды, происходит увеличение концентрации NaCl вплоть до достижения точки насыщения.

Кристаллы NaCl, образующиеся в процессе охлаждения и выпаривания, отделяются от раствора посредством центрифугирования. Следует отметить, что понижение температуры способствует уменьшению растворимости хлорида натрия в щелочных растворах, что обусловливает необходимость концентрирования растворов каустической соды с последующим их охлаждением для достижения максимально полного осаждения соли. В ходе переработки отработанных щелоков системы NaCl – NaOH методом упаривания одновременно решаются две задачи: удаляется излишняя влага и происходит осаждение значительной части хлорида натрия в кристаллическом виде [46, 47].

1.4 Методы очистки рассола хлорида натрия от примесей кальция и магния

Соли кальция и магния среди всех примесей, присутствующих в необработанном рассоле, являются наиболее значимыми с точки зрения их воздействия на содовое производство. Для удаления данных примесей в промышленных условиях используются преимущественно три метода: известково-содовый, содово-каустический и известково-сульфатный - все они основаны на принципе осаждения нежелательных компонентов.

1.4.1 Известково-содовый способ

При использовании известково-содового метода получаемые осадки характеризуются более высокой скоростью осаждения и лучшим отстаиванием по сравнению с содово-каустическим методом. Для удаления из воды сульфатных и хлоридных соединений магния и кальция в данном методе применяются два реагента: известь и кальцинированная сода.

В процессе осаждения магния и кальция протекают следующие реакции:

$$MgCl_2+Ca(OH)_2= Mg(OH)_2+CaCl_2 \quad (1.2)$$

$$MgSO_4+Ca(OH)_2= Mg(OH)_2+CaSO_4 \quad (1.3)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_2 + 2H_2O \quad (1.4)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl \quad (1.5)$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2Na_2SO_4 \quad (1.6)$$

Для удаления солей кальция используют соду, а солей магния – известковое молоко. При этом ионы Ca^{2+} осаждаются в виде $CaCO_3$, а ионы Mg^{2+} - в виде $Mg(OH)_2$, растворимость которых в концентрированном рассоле (310 г/л NaCl) и при избытке соответствующих осадителей весьма мала (табл. 1.2).

В таблице 1.2 показана растворимость $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ в рассоле.

Таблица 1.2 - Растворимость $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ в рассоле в присутствии различного количества Na_2CO_3 и NaOH

Содержание Na_2CO_3		Растворимость $CaCO_3$, мг/л	Содержание NaOH[1]		Растворимость $Mg(OH)_2$, мг/л
г/л	н.д.[2]		г/л	н.д.	
0,00	0,00	59,30	0,00	0,000	9,0
0,26	0,10	9,00	0,05	0,025	1,5
0,40	0,15	6,00	0,10	0,050	1,4
0,53	0,20	5,00	0,20	0,100	0,0
0,66	0,25	4,75	-	-	-
0,80	0,30	4,25	-	-	-

[1]Количество NaOH эквивалентно количеству добавляемого известкового молока.

[2]н.д. – «нормальные деления» - единица концентрации, равная 1/20 моль-экв/л и традиционно используемая в технологии содовых продуктов.

Для приготовления содового раствора в очищенном рассоле растворяют кальцинированную соду, доводя концентрацию Na_2CO_3 до показателя 60—70 г/л. Что касается известкового молока, его получают путём разведения концентрированных суспензий очищенным рассолом таким образом, чтобы итоговое содержание CaO составляло около 100 г/л. [48]. При предварительном смешении реактивов сначала протекает каустификация соды:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH \quad (1.7)$$

Соли магния вступают в реакцию с едким натром, который образуется в ходе процесса. Чтобы каустификация прошла в полном объёме, необходимо

выдержать температурный режим в диапазоне 30-40°С и перемешивать соду на протяжении получаса.

Порядок введения реагентов играет ключевую роль в случае их поочерёдного добавления. Когда концентрация ионов кальция высока, а магния крайне мало, порядка 0,05—0,06 г/л, оба реагента предварительно соединяют между собой и лишь после этого вносят в рассол.

Если же магний присутствует в умеренных количествах, около 0,3-0,4 г/л, а соотношение Mg^{2+}: Ca^{2+} не превышает примерно 0,2 - процедура выглядит иначе: вначале рассол соединяют с содовым раствором, и только потом вводят известковое молоко.

В ситуации, когда рассол характеризуется значительным содержанием ионов Mg^{2+} свыше 1 г/л при соотношении Mg^{2+} : Ca^{2+} близком к единице, первым в рассол добавляют известковое молоко. После его тщательного перемешивания вносят содовый раствор. Подобная последовательность позволяет сформировать осадок, который хорошо поддаётся отстаиванию [49, 50].

Температурный режим очистки рассола в содовом производстве предполагает отсутствие нагрева, однако нижний допустимый порог составляет 12°С, падение температуры ниже этой отметки существенно замедляет процесс осаждения шлама. После прохождения стадии осветления в рассоле остаётся от 50 до 100 мг/л нерастворённых частиц, если пересчитывать их содержание на $CaCO_3$ [51].

Осадки $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, которые образуются при рассолоочистке, заряжены противоположно, поэтому их совместное присутствие и взаимодействие должны ускорять агрегацию и осаждение (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Влияние соотношения Ca^{2+} : Mg^{2+} на скорость осаждения и степень уплотнения осадка

Ca^{2+} : Mg^{2+}	Содержание в суспензии, н.д.	Скорость осаждения, мм/мин	Скорость осаждения, мм/мин	Объем шлама, % от начального, через		
	Mg^{2+}	Ca^{2+}		2 ч	3 ч	24 ч
-	0,0	2,0	0,70	62,7	35,7	0,6
9	0,2	1,8	25,60	3,0	1,8	1,0
3	0,5	1,5	15,58	3,0	2,0	1,4
1	1,0	1,0	5,50	4,7	4,0	2,6
1 : 3	1,5	0,5	2,98	11,7	10,0	4,2
1 : 9	1,8	0,2	2,40	15,8	12,7	5,7
0	2,0	0,0	1,04	47,8	26,8	10,7

Как следует из таблицы 1.3, для достижения высоких скоростей осаждения содержание ионов Ca^{2+} в сыром рассоле в 3–9 раз превышать содержание ионов Mg^{2+}. При этом достигается и высокая степень уплотнения осадка, а значит, снижаются потери очищенного рассола с удаляемым шламом. С ростом содержания в рассоле солей магния образующиеся хлопья становятся прочнее и труднее разрушаются, поэтому объем шлама из таких хлопьев увеличивается. Поэтому $Ca(OH)_2$ выгодно применять для очистки рассолов, богатых магнием: при удалении Mg^{2+} ионы Ca^{2+} из извести в итоге переходят в $CaCO_3$, повышая соотношение Ca^{2+} : Mg^{2+} в суспензии [52, 53].

При значительной концентрации ионов магния в растворе процесс осаждения замедляется, в связи с чем температурный режим очистки подбирается с учётом данного фактора. Так, повышенное содержание Mg^{2+} требует проведения очистки при температуре порядка 20°С, тогда как низкое его количество позволяет снизить температуру до 12°С. В целом допустимый диапазон температур рассола в ходе очистного процесса составляет от 12 до 20°С.

На кинетику осаждения влияет интенсивность перемешивания первичной суспензии. Перемешивание следует прекратить к началу

хлопьеобразования — в противном случае процесс формирования хлопьев и консолидированное осаждение нарушаются.

На кинетику осаждения солей и уплотнение шлама заметно влияет и порядок введения осадительных реагентов в сырой рассол, особенно при известково-содовой очистке. Чтобы хлопья осаждались консолидированно, $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ должны осаждаться одновременно: скорость образования цементирующего коагулянта $Mg(OH)_2$ не должна уступать скорости образования $CaCO_3$.

Чтобы получить очищенный рассол с минимальным содержанием ионов кальция и магния, необходимо поддерживать некоторый избыток Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$, который регламентируется содержанием ионов CO_3^{2-} и OH^-.

Чтобы получить рассол высокого качества при минимальном расходе реагентов и максимальной производительности отделения, необходимо соблюдать нормы технологического режима:

- **Содовый раствор, разбавленный очищенным рассолом:**
  - общая щелочность 22-25 н. д.
  - содержание хлоридов 92-94 н. д.
- **Известковое молоко разбавленное:**
  - содержание $CaO_{акт}$ 60-80 н. д.
- **Сырой рассол из резервуара:**
  - плотность (отн.) 1,2 г/см^3
  - содержание Ca^{2+} не более 2,0 н.д.; Mg^{2+} не более 0,5 н.д.; SO_4^{2-} не более 1,7 н.д.; Cl^- не менее 1,5 н.д.
- **Рассол из реактора:**
  - содержание OH^- 0,05-0,10 н.д.; CO_3^{2-} 0,20-0,30 н.д.
- **Очищенный рассол из резервуара:**
  - плотность (отн.) 1,999-1,2000 г/см^3
  - содержание Ca^{2+} не более 0,05 н.д.; Mg^{2+} не более 0,05 н.д.; Na_2CO_3 не более 0,25-0,30 н.д.; NaOH не более 0,07-0,08 н.д.; Cl^- 104-106 н.д.
  - температура 12-22 °C

- прозрачность не более 35 мг/л [54, 55].

1.4.2 Известково-сульфатный способ

Двухэтапный процесс лежит в основе данного метода очистки рассола. На завершающем этапе сода применяется для нейтрализации сульфата кальция, который сохранился в растворе. Первоначально же известь совместно с сульфатом натрия обеспечивают выведение из рассола магниевых солей, а также значительной части соединений кальция.

На первой стадии очистки сульфата натрия реагирует гидроокисью кальция происходит каустификация:

$$Na_2SO_4+Ca(OH)_2=2NaOH+CaSO_4 \quad (1.8)$$

Полученный NaOH вступает в следующие реакции:

$$MgCl_2+2NaOH=Mg(OH)_2+2NaCl \quad (1.9)$$

$$MgSO_4+2NaOH=Mg(OH)_2+Na_2SO_4 \quad (1.10)$$

$$Ca(HCO_3)_2+2NaOH= CaCO_3+Na_2CO_3+2H_2O \quad (1.11)$$

Сульфат натрия далее осаждает часть солей кальция:

$$CaCl_2+ Na_2SO_4= CaSO_4+2NaCl \quad (1.12)$$

На второй стадии сода реагирует с оставшимся в растворе сульфатом кальция [48, 55]:

$$CaSO_4+ Na_2CO_3= CaCO_3+ Na_2SO_4 \quad (1.13)$$

Температурный режим, продолжительность и интенсивность перемешивания оказывают существенное влияние на процесс осаждения шлама - и тому есть весомые причины. Дело в том, что формирующийся осадок не отличается однородностью своего состава, а его характеристики во многом определяются конкретными условиями протекания реакции. Так, кальциевый сульфат может кристаллизоваться в нескольких различных формах: двуводного кристаллогидрата $CaSO_4\cdot 2H_2O$, известного как гипс, полугидрата $CaSO_4\cdot 1/2H_2O$, а также безводного ангидрита $CaSO_4$. Не менее сложным поведением отличается и гидроокись магния: в процессе осаждения она нередко образует основные соли вида Mg(OH)Cl, а также способна

формировать комплексные соединения совместно с кальцием. Совокупность всех этих факторов и обусловливает высокую чувствительность процесса шламообразования к внешним условиям [56, 57].

1.4.3 Содово-каустический способ

В хлорной промышленности для очистки рассола часто применяют содово-каустический метод. В этом процессе ключевую роль играет щёлочь, которая остаётся как побочный продукт после обратного процесса соли в выпарных установках. Сода используется для осаждения кальция, тогда как едкий натр выполняет две задачи: он удаляет магний из рассола и превращает бикарбонаты в карбонаты. Химические реакции протекают по уравнениям (1.5), (1.6), (1.9), (1.10) и (1.11) [51].

Хлопьеобразование наглядно описывают седиментационные кривые, построенные по данным наблюдений за скоростью перемещения границы твёрдой фазы.

Отстаивание суспензии проходит четыре стадии (рисунок 1.4).

Стадия индукции процесса седиментации (участок I на рисунке 1.3) заканчивается, когда образуются крупные хлопья. В этот период суспензия отстаивается медленно, а осветлённый слой занимает не более 10% общей высоты слоя суспензии. Время, необходимое для завершения процесса хлопьеобразования, колеблется от нескольких до сотен минут в зависимости от состава суспензии и условий осаждения.

Когда крупные хлопья сформировались, они начинают быстро оседать (участок II на рисунке 1.4). В этот период скорость отстаивания максимальна и в условиях данного опыта постоянна. Постепенно хлопья соприкасаются всё плотнее и образуют единую структуру (участок III на рисунке 1.4). Далее следует стадия уплотнения шлама под влиянием силы тяжести (участок IV на рисунке 1.4).

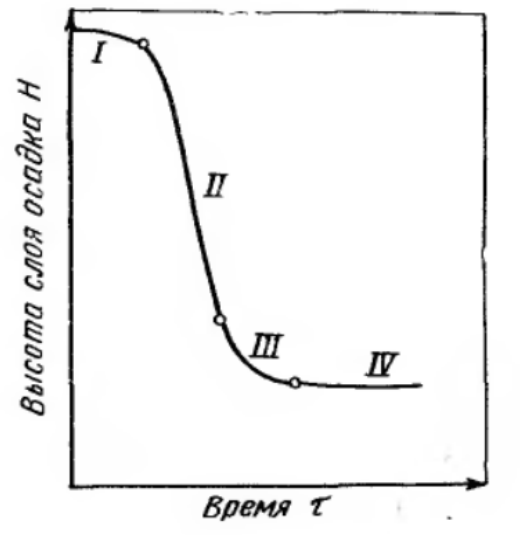


Рисунок 1.4 – Стадии отстаивания суспензии: I – период индукции; II – стадия быстрого оседания хлопьев; III – стадия структурообразования; IV – стадия уплотнения шлама

По виду седиментационной кривой можно судить о способности суспензии к хлопьеобразованию: слабо заметный перегиб на участке I—II говорит о замедленном разрыве структуры на хлопья, а наклон и высота участка IV отражают ход уплотнения шлама [47, 48].

Как показывает практика рассолоочистки, для полного удаления примесей магния и кальция хватает избытка 0,3—0,5 г/л Na_2CO_3 и 0,05—0,1 г/л NaOH. В очищенном рассоле при этом сохраняется 4—6 мг/л ионов кальция и следы магния [48, 58].

1.4.4 Фосфатный метод очистки

Фосфатный метод очистки применяют для удаления из рассола примесей ионов кальция (Ca^{2+}) и (Mg^{2+}), которые мешают дальнейшим технологическим процессам.

В основе метода лежит химическая реакция осаждения: фосфаты связывают ионы кальция и магния в нерастворимые соединения, которые затем удаляют из раствора. В качестве реагента обычно выступает фосфат натрия (Na_3PO_4) или другие фосфатные реагенты.

Основные реакции:

1. Осаждение кальция:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow \quad (1.14)$$

Образуется нерастворимый фосфат кальция, который выпадает в осадок.

2. Осаждение магния:

$$3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow \quad (1.15)$$

Аналогично образуется фосфат магния, также нерастворимый в воде [29, 48, 59].

Преимуществами данного метода очистки являются высокая степень очистки от Ca^{2+} и Mg^{2+}, относительно низкие капитальные затраты на оборудование, простота реагентов и их хранение.

Также имеются и недостатки метода: образование большого объема шлама, требующего утилизации; риск остаточного содержания фосфатов в рассоле (может влиять на последующие процессы); необходимость контроля pH и дозы реагента; загрязнение окружающей среды фосфатами при непрерывной утилизации отходов [59, 60].

1.5 Производства кальцинированной соды аммиачным способом

Среди продукции химической промышленности кальцинированная сода занимает одно из важнейших мест.

В настоящее время в мировой практике чаще всего используют четыре способа получения кальцинированной соды из природного сырья:

– аммиачный способ;

– из природной соды;

– из нефелинового сырья;

– карбонизацией гидроксида натрия.

Помимо получения карбонатов натрия из природного сырья, существуют процессы получения соды синтетическим путем из различных балансных химических продуктов, в частности щелочных стоков производства капролактама [61, 62].

Аммиачный способ (метод Сольве)

Процесс Сольве также известен, как аммиачно-содовый способ. Был разработан бельгийцем Эрнестом Сольве в 1861 году. Этот процесс более экономически выгоден и менее вредит окружающей среде.

Однако только в 1865 г. бельгийскому инженеру Э. Сольве удалось осуществить его в производственном масштабе (10 т соды в сутки) в условиях, приемлемых с экономической точки зрения. Схема и аппаратура были настолько продуманными и совершенными, что в принципе они остались почти неизменными до сих пор.

Аммиачный способ утвердился в России, когда в 1883 г. фирмой "Сольве" был построен содовый завод в Березниках на базе Соликамского месторождения поваренной соли. В 1893 г. построен второй — Донецкий содовый завод, а в 1899 г. еще один — в Славянске. Эти три завода давали в год 160 тыс. т соды [63-65].

Этот способ является ведущим для получения кальцинированной соды в России и других странах.

Основным сырьем в производстве кальцинированной соды являются известняк и раствор поваренной соли. Аммиак служит важнейшим вспомогательным веществом, в состав готовой соды не входит. Необходимую для производства соды кальцинированной известь и диоксид углерода (CO_2) получают путем обжига карбонатного сырья – известняка, основной частью которого является $CaCO_3$ – карбонат кальция или углекислый кальций. Перед загрузкой в печь карбонатное сырье смешивают с топливом – коксом или антрацитом в определенном соотношении [66-69].

Хлорид натрия вступает в реакцию с гидрокарбонатом аммония, вследствие чего образуются два продукта: хлорид аммония и гидрокарбонат натрия. Именно на этом химическом взаимодействии строится аммиачный метод производства кальцинированной соды.

Выпадение осадка гидрокарбоната натрия происходит в момент насыщения раствора диоксидом углерода. При этом технологически процесс

организован таким образом, что в близкий к насыщению раствор хлорида натрия последовательно добавляют два компонента: вначале аммиак, а затем уже углекислый газ.

Кальцинированную соду Na_2CO_3 получают прокаливанием осадка технического бикарбоната натрия $NaHCO_3$, образованного при взаимодействии растворенных в воде бикарбоната аммония NH_4HCO_3 и поваренной соли NaCl [55, 70].

Процесс получения кальцинированной соды можно представить уравнениями:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (1.16)$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (1.17)$$

$$CaCO_3(тв.) \rightarrow CaO(тв.) + CO_2\uparrow \quad (1.18)$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2 \quad (1.19)$$

Этот способ получения соды имеет ряд преимуществ: более высокое качество получаемого продукта; непрерывность процесса; лучшие условия труда и меньший расход рабочей силы; меньший расход тепла, а следовательно, и топлива; возможность применения растворов NaCl более дешевых, чем твердая поваренная соль, необходимая при способе Леблана. В целом «аммиачная» сода получалась более дешевой и лучшего качества [71-75].

1.6 Оценка современного состояния и перспективы развития минерально-сырьевой базы России для производства кальцинированной соды

Мировое производство кальцинированной соды, включая природную (преимущественно троны и натрона) в 2007 г. оценивалось в 47,6 млн.т. Первое место занимает Китай. Его доля составила 35 %, США – 30,5 %, России – 5,9 %, Индии – 5,8 %, Украины – 2 %.

Мировое потребление кальцинированной соды оценивалось на 2007 г. в 44 млн.т в год. В 2010 г. уровень годового потребления составит порядка 50

млн.т. Усредненная структура мирового потребления кальцинированной соды характеризуется следующими данными (%): стекольная промышленность – 48, химическая промышленность – 24, производство мыла и чистящих средств – 14, целлюлозно-бумажная промышленность – 4 и другие потребители – 10. Из общего объема потребления кальцинированной соды в стекольной промышленности наибольшую долю занимает выпуск стеклянной тары – 49 %, листового стекла – 35 %, стекловолокна и волокна специального назначения – по 8 % [76-78].

Структура потребления в России несколько отличная (%): стекольная промышленность – 24; цветная металлургия, машиностроение и металлообработка – 25; химическая и нефтехимическая промышленность – 19,8; целлюлозно-бумажная – 13,7 %, пищевая промышленность – 2,8; другие – 14,7.

Основной объем синтетической кальцинированной соды производится в Приволжском ФО (76 %) на двух предприятиях химической промышленности: ОАО «Сода» в Р.Башкортостан (1680 тыс.т) и ОАО «Березниковский содовый завод» в Пермском крае (479 тыс.т). Производственные мощности обоих предприятий задействованы на 75-80 %.

ОАО «Сода» и ОАО «Березниковский содовый завод» для производства кальцинированной соды используют главным образом поваренную (каменную соль – NaCl) и химически чистые известняки [79-82].

Стерлитамакское ОАО «Сода» эксплуатирует Яр-Бишкадакское месторождение каменной соли (лицензия УФА 01878ТЭ) методом подземного выщелачивания. Разведанные запасы по $A+B+C_1$ составляют 2182,5 млн.т, в том числе на эксплуатируемом Правобережном участке – 963,0 млн.т, оцененные по C_2 – 330,5 млн.т. Обеспеченность современной добычи (3,6 млн.т), а с учетом потерь в недрах (0,75 млн.т) составляет только на Правобережном участке около 220 лет, а проектной мощности – 6,05 млн.т с учетом потерь – 160 лет [83-84].

Запасы каменной соли резервного Левобережного участка ($A+B+C_1$) в объеме 1219,4 млн.т находятся в нераспределенном фонде недр.

Производство кальцинированной соды на ОАО «Березниковском содовом заводе» (в том числе и по методу электролитического (мембранного) разложения) полностью базируется на хлорнатриевых рассолах, получаемых в качестве отходов галургического производства калийных удобрений ОАО «Уралкалий» на Быгельско-Троицком участке (БКРУ-IV). Годовая добыча хлористого натрия в 2008 г. составляла здесь около 7 млн.т.[85].

В отличие от электролизной (мембранной) технологии производства кальцинированной соды, применяемой на «Березниковском содовом заводе», на ОАО «Сода» используется аммиачный способ (т.н. способ Солье).

Крупными резервными месторождениями поваренной соли для химической промышленности (включая содопродукты) являются в Северо-Западном ФО – Гусевское (Калининградская обл.), в Южном ФО – Шедокское (Краснодарский край), в Центральном ФО – Новомосковское (Тульская обл.) [86-89].

Заключение по главе 1:

Промышленные сточные воды являются сложными многокомпонентными системами, содержащими взвешенные вещества, нефтепродукты, органические соединения, соли и тяжёлые металлы. Их очистка требует многоступенчатых схем, сочетающих механические, физико-химические и биологические методы. Выбор конкретной схемы определяется составом стока, требованиями к качеству очищенной воды и экономическими факторами.

В промышленности рассолы хлорида натрия чаще всего очищают известково-содовым методом. Он основан на том, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} выпадают в осадок в виде карбоната кальция и гидроксида магния. Также в некоторых технологиях очистки используют содово-каустический, известково-сульфатный и фосфатный методы очистки.

Аммиачный способ является доминирующей мировой технологией получения кальцинированной соды из рассолов хлорида натрия. С помощью данного способа можно получить дешевую и высокого качества соду.

Основное производство синтетической кальцинированной соды сосредоточено в Приволжском федеральном округе (76 %) на двух предприятиях — ОАО «Сода» (Башкортостан) и ОАО «Березниковский содовый завод» (Пермский край). Оба предприятия используют преимущественно в качестве основного сырья каменную соль.

Таким образом, целесообразным является проведение более детальных исследований новых методов очистки и переработки промышленных стоков, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являются:

1. Пластовая вода ПАО Татнефть им. В.Д.Шашина.

В пластовой воде с плотностью 1,1664 г/см^3 и pH 5,44 в большом количестве содержатся ионы Na^+. K^+, Cl^- при минерализации 247,3 г/дм^3.

Для определения состава пластовой воды применялись такие методики, как оптическая эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография, титриметрия и флуориметрия. В таблице 2.1 представлен состав пластовой воды, где указано свыше 30 различных компонентов. Согласно данным таблицы, в воде обнаружены высокие концентрации хлорид-ионов (151670 мг/дм^3), натрий-ионов (91866 мг/дм^3), кальций-ионов (16828 мг/дм^3) и магний-ионов (3555 мг/дм^3), наряду с незначительными примесями железа и нефтепродуктов [90].

Таблица 2.1 – Состав пластовой воды

№ п/п	***Определяемый компонент***	***Содержание мг/дм^3,***
1	Литий	3,67
2	Бериллий	0,067
3	Калий	1353
4	Натрий	91866
5	Магний	3555
6	Кальций	16828
7	Стронций	550
8	Железо общее	58
9	Алюминий	7,88
10	Марганец	5,11
11	Медь	5,61
12	Кобальт	0,131
13	Никель	19
14	Свинец	0,300
15	Цинк	6,71
16	Кадмий	0,059
17	Хром	3,74
18	Селен	2,18

Продолжение табл. 2.1

19	Молибден	0,043
20	Барий	17
21	Мышьяк	3,75
22	Сурьма	0,033
23	Хлорид	151670
24	Сульфат	237
25	Бромид	823
26	Иодид	43
27	Кремний	2,16
28	Бор	17
29	Ванадий	5,23
30	Гидрокарбонаты	76,25
31	Нефтепродукты	1,05

Более подробно исследование состава и свойств пластовой воды рассмотрено в подразделе 3.1.

2. Отработанные растворы щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».

Отработанная щелочь представляет собой прозрачную жидкость с плотностью 1,1640-1,2040 г/см^3 и pH 11,4-11,9 при температуре 25 ^{o}C, имеет ярко выраженный запах нефтепродуктов и твердый осадок после отстаивания.

Для установления состава отработанной щелочи применялись такие методы, как флуориметрия, фотометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография, титриметрия, осцилляционные и электрофоретические методы. Результаты исследования приведены в таблице 2.2. Согласно данным из этой таблицы, в использованной щелочи обнаружены значительные концентрации ионов натрия (130528 мг/дм^3) и ионов хлора (149368 мг/дм^3), а также небольшие количества нефтепродуктов.

Таблица 2.2 – Состав отработанной щелочи

№ п/п	***Определяемый компонент***	***Содержание, мг/дм^3***
1	Натрий	130528
2	Хлорид	149368
3	Сульфат	<1
4	Нефтепродукты	0,57±0,03

Более подробно исследование состава и свойств отработанной щелочи рассмотрено в подразделе 4.1.

3. Каменная соль «Карайгановского месторождения» Республики Башкортостан.

Химический состав точечных лабораторно-технологических проб по скважинам приведен в таблице 2.3. Исследования выполнены согласно следующей нормативно-технической документации: СТО 02069639.010- 2022, СТО 02069639.010-2022, НСАМ 520-АЭС/МС.

Таблица 2.3 – Химический состав технологических проб

№№ п/п	Номер пробы	H_2O 60^0C	ППП	Водная вытяжка, содержание, мг/кг									
				% масс,									мг/кг
				н,о,	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	CO_3^{2-}	HCO^{3-}	Fe
1	С-9/1Т	<0,05	0,17	1,15	57,28	2,98	1,24	0,01	37,11	0,05	<0,10	<0,10	0,50
2	С-10/1Т	<0,05	0,22	1,21	57,36	2,76	1,15	0,01	37,20	0,01	<0,10	<0,10	<0,1
3	С-10/2Т	<0,05	0,18	2,02	55,90	4,01	1,66	0,01	36,27	0,01	<0,10	<0,10	3,22
4	С-12/1Т	<0,05	0,12	2,20	57,82	1,86	0,78	0,01	37,49	0,02	<0,10	<0,10	4,42
5	С-16/1Т	<0,05	0,15	3,44	54,79	4,30	1,79	0,01	35,55	0,01	<0,1	0,14	<0,1
6	С-18/1Т	<0,05	0,10	2,93	57,02	2,20	0,92	0,01	36,96	0,02	<0,10	<0,10	2,42
7	С-20/1Т	0,06	1,18	2,27	50,15	9,44	1,93	0,58	32,56	2,01	<0,1	<0,1	<0,1
8	С-20/2Т	<0,05	0,39	1,67	56,38	3,60	1,46	0,02	36,55	0,07	<0,1	<0,1	<0,1
9	С-13/1Т	<0,05	<0,10	1,50	58,47	1,38	0,59	0,01	37,89	0,03	<0,10	<0,10	<0,1
10	С-13/2Т	<0,05	0,35	4,66	55,54	2,40	1,00	0,02	35,97	0,02	<0,10	<0,10	<0,1
11	С-13/3Т	<0,05	<0,10	2,61	57,32	1,88	0,80	0,01	37,15	0,02	<0,10	<0,10	<0,1
12	С-11/1Т	<0,05	<0,10	4,66	55,76	2,36	1,02	0,02	36,08	0,05	<0,1	<0,10	7,33

Из таблицы 2.3 видно, что основными ионами в пробах являются натрий и хлорид ионы, а также присутствуют примеси кальция, магния и сульфат ионов.

Из проб, подготовлен водонерастворимый остаток. Химический состав водонерастворимого остатка определен согласно методикам ПСАМ 487-ХС, ПСАМ 118-Х НС АМ 120-Х, п. 9.1, НСАМ 230-Х, ГОСТ 21216, ГОСТ 5382 и приведен в таблице 2.4. Основными оксидами нерастворимого остатка являются CaO, SO_3, SiO_2.

Таблица 2.4 – Химический состав нерастворимого остатка технологических проб

№№ п/п	Номер пробы	Определяемый компонент, на абсолютно-сухую навеску, %														
		TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	S	CO_2	ППП
1	С-9/1 Т	0,02	0,01	0,11	0,02	2,49	0,83	39,37	0,19	0,11	0,50	<0,01	52,46	0,21	2,90	4,07
2	С-10/1Т	0,05	0,01	0,15	0,14	7,02	0,77	36,32	0,34	0,18	1,02	<0,01	50,62	0,26	3,58	1,62
3	С-10/2 Т	0,02	0,01	0,10	0,01	2,28	0,80	39,55	0,15	0,08	0,51	<0,01	52,85	0,19	3,07	3,95
4	С-12/1 Т	0,03	0,01	0,17	0,15	4,50	1,77	37,75	0,23	0,06	0,52	<0,10	47,52	0,09	5,45	6,83
5	С-16/1Т	0,02	0,01	0,31	0,17	2,83	0,94	39,16	0,20	0,23	0,44	<0,01	50,86	<0,05	3,66	4,82
6	С-18/1 Т	0,03	0,01	0,17	0,14	5,73	0,56	37,32	0,23	0,10	0,64	<0,10	52,13	0,10	1,30	2,87
7	С-20/1Т	0,06	0,02	1,40	0,89	5,93	11,89	24,37	0,43	0,37	1,21	0,01	38,15	0,28	2,62	14,62
8	С-20/2Т	0,03	0,01	0,01	0,08	2,80	5,84	35,04	0,20	0,16	0,71	<0,1	47,60	0,12	7,30	7,81
9	С-13/1 Т	0,02	0,01	0,10	0,10	2,42	0,62	39,72	0,21	0,07	0,49	0,06	54,27	<0,05	2,04	2,43
10	С-13/2 Т	0,03	0,01	0,31	0,05	2,26	1,47	39,16	0,31	0,08	0,53	0,05	52,34	<0,05	3,60	3,87
11	С-13/3 Т	0,02	<0,01	0,12	0,03	1,35	0,30	40,47	0,14	0,05	0,28	0,07	54,66	<0,05	2,06	3,00
12	С-11/1 Т	0,02	<0,01	<0,01	0,02	2,41	0,74	39,55	0,13	0,09	0,54	<0,01	53,21	2,90	2,15	2,90

Более подробно исследование состава и свойств отработанной щелочи рассмотрено в подразделе 5.1.

2.2 Удаление нефтепродуктов и следов железа

Очистка пластовой воды

Для очистки от нефтепродуктов и следов железа использовали каркасно-засыпные фильтры (КЗФ).

Схема лабораторной установки показана на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Установка для удаление нефтепродуктов и следов железа из пластовой воды

В качестве загрузки использовали цеолитсодержащую породу Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 1,5–3,0 мм и активированный уголь марки БАУ-А фракцией 2-3 мм, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающийся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов. Количество загрузки в массовом соотношении цеолит : активированный уголь : цеолит составляет 5:1:3.

Более подробно данный метод очистки рассмотрен в подразделе 3.2.

Очистка отработанной щелочи

Очистку от нефтепродуктов проводили адсорбционным методом, так как данный метод очистки является наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки от нефтепродуктов.

В качестве адсорбента использовали активированный уголь марки БАУ-А фракцией 2-3 мм, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающиеся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов.

Один килограмм угля способен очистить более 500 л отработанной щелочи.

Схема лабораторной установки показана на рисунке 2.2

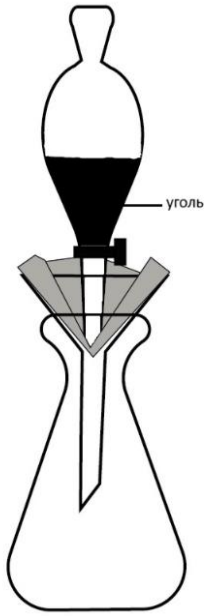


Рисунок 2.2 – Установка для удаление нефтепродуктов из отработанной щелочи

Более подробно данный метод очистки рассмотрен в подразделе 4.2.

2.3 Содово-каустический метод очистки

Данный метод заключается в последовательном введении в рассол реагентов, предварительно растворенных в очищенном рассоле. В отличие от традиционной схемы, где рассол сначала специально нагревают, здесь принудительный подогрев не требуется. Это связано с тем, что при растворении в рассоле Na_2CO_3 и NaOH выделяется тепло, за счет которого и происходит его нагрев.

Пример расчета реагентов

Вычислить расход кальцинированной соды и едкого натра, если адсорбированный рассол содержит 2,72%Ca^{2+}и 0,65%Mg^{2+}.

Проводим пересчет содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из процентов в г/л.

Ca^{2+}: $\frac{2,72}{(100-2,72)} = \frac{X}{1000}$ x = 27,96 г/л (2.1)

Mg^{2+}: $\frac{0,65}{(100-0,65)} = \frac{y}{1000}$ y = 6,53 г/л (2.2)

При расчете реагентов допускают, что соли кальция и магния в рассоле присутствуют в виде соединений $CaCO_3$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$. Поэтому при расчете необходимого количества реагентов для осаждения $CaCO_3$и $Mg(OH)_2$ в уравнении реакций подставляем по 3 моля Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Расход кальцинированной соды на осаждение Ca^{2+}согласно уравнению (2.3)

$$\underset{3x40}{3Ca^{2+}} + \underset{3x106}{3Na_2CO_3} = 3CaCO_3 + 6Na^+ \quad (2.3)$$

(27,96 над Ca^{2+}; 0,95*x над Na_2CO_3)

составит x=78 г на 1 л адсорбированного рассола.

Расход едкого натра на осаждение Mg^{2+}согласно уравнению

$$\underset{3x24}{3Mg^{2+}} + \underset{6x40}{6NaOH} = 6Na^+ + 3Mg(OH)_2 \quad (2.4)$$

(6,53 над Mg^{2+}; 0,95*y над $NaOH$)

составит y = 23 г на 1 л адсорбированного рассола

0,95 – содержание основного вещества в соде и едком натре (устанавливается лабораторным путем).*

Более подробно содово-каустический метод очистки рассмотрен в подразделе 3.4.

2.4 Содово-известковый метод очистки

Предлагаемый способ очистки основан на поочередной подаче в рассол реагентов, которые заранее растворяют в уже очищенном растворе. В отличие от традиционной технологии, где рассол перед обработкой специально нагревают, здесь такой принудительный подогрев не требуется. Это связано с тем, что при растворении в рассоле Na_2CO_3 и CaO выделяется тепло, за счет которого и происходит повышение температуры среды.

Для удаления солей кальция используют соду Na_2CO_3, при взаимодействии с которой протекают реакции:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl \quad (2.5)$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 \quad (2.6)$$

Таким образом, кальций осаждается из рассола в виде $CaCO_3$, растворимость которого в концентрированном рассоле при избытке осадителя соды мала (5 мг/л).

Для удаления из рассола магниевых солей в виде $Mg(OH)_2$, приготовили известковое молоко $Ca(OH)_2$. При этом протекали следующие реакции:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2 \quad (2.7)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \quad (2.8)$$

В ходе перемешивания образовывалась грубодисперсная взвесь, включающая гидроксид магния и карбонат кальция. После этого суспензию оставляли на сутки, чтобы она отстоялась и осветлилась, а затем раствор декантировали.

2.5 Фосфатный метод очистки

Метод основан на переводе ионов кальция и магния в нерастворимые фосфаты, которые выпадают в осадок и затем легко удаляются.

При добавлении в рассол фосфата натрия (Na_3PO_4) протекают следующие реакции:

Осаждение кальция:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow \quad (2.9)$$

Осаждение магния:

$$3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow \quad (2.10)$$

Для очистки рассола от примесей фосфатным методом был приготовлен насыщенный раствор соли концентрацией 310 г/л. Затем в насыщенный раствор добавили стехиометрическое количество фосфата натрия, чтобы осадить соли кальция и магния. Полученную смесь непрерывно перемешивали при температуре 50^0C в течение 25-30 минут. Полученную суспензию оставляют на 24 часа для отстаивания и осветления. Затем раствор декантируют.

2.6 Пробоподготовка каменной соли

Подготовка лабораторных проб проводилась по схеме, представленной на рисунке 2.3.

Предлабораторная подготовка проводилась с целью сокращения массы передаваемого в лабораторию материала с отобранных единиц-тысяч килограмм, до десятков-сотен (редко тысяч) грамм, достаточных для проведения аналитических работ. Для аналитических исследований конечной размерностью являлась 0,074 мм. Для технологических испытаний обработка проб производилась постадийно и состояла из пяти операций: 1) сушки; 2) дробления или измельчения; 3) грохочения или просеивания; 4) перемешивания и 5) сокращения проб. Последняя операция является основной, а первые четыре подготовительными.

Способ усреднения пробы методом кольца-конуса заключается в том, что измельченный материал насыпается в виде конуса, затем с помощью доски последовательно разворачивается в усеченный конус, далее в диск и кольцо, а затем из кольца вновь насыпается конус, и операция повторяется несколько раз.

Сокращение проб осуществляется квартованием после операции перемешивания методом «кольца и конуса». Материал пробы, развернутый в диск, специальной крестовиной или доской делится на четыре равные части,

из которых две противоположные отбрасываются, а оставшиеся смешиваются и направляются на следующую стадию обработки.

При пробоподготовке использовалось следующее оборудование:

- Настольная щековая дробилка JC6 специально предназначена для подготовки образцов в лабораториях. Это надежный, точный и умный прибор для измельчения крупных кусков исследуемого или измельчаемого материала в лабораторных условиях.
- Роторная ударная мельница CR200 позволяет эффективно измельчать материалы высокой или низкой твердости путем совместного воздействия ударных и сдвиговых усилий.
- Механическая ступки серии MG используются для измельчения, гомогенизации и смешивания различных твердых материалов в сухом/влажном виде или в состоянии криогенной заморозки с высокой воспроизводимостью качества выходного продукта.

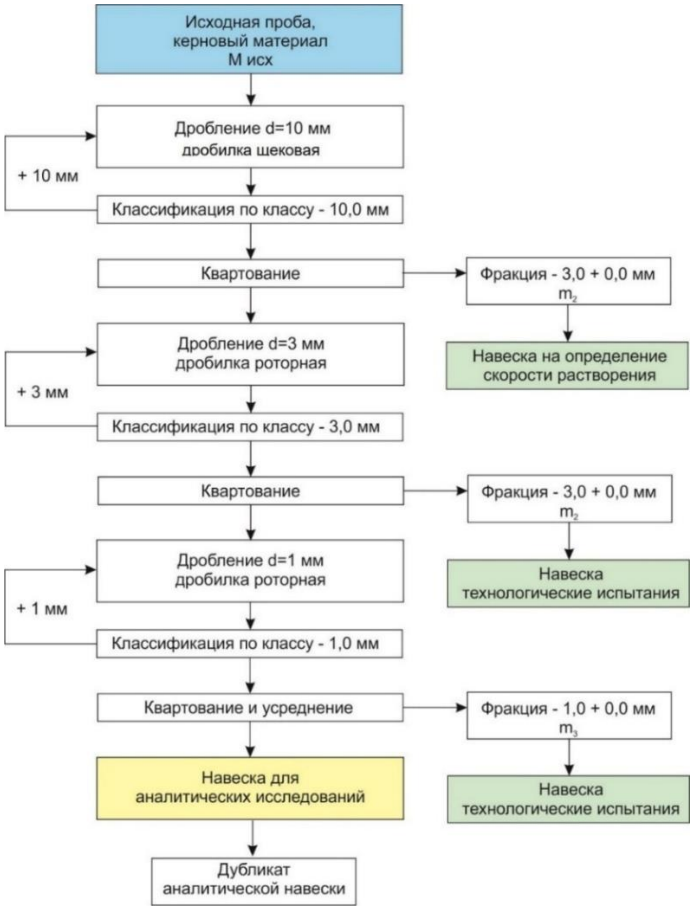


Рисунок 2.3 – Схема пробоподготовки точечных проб

2.7 Определение плотности рассола

Для быстрого определения плотности рассола использовали специальный прибор – плотномер (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 - Плотномер DMA 4501.

Прежде чем приступать к измерениям, выполнили проверку по в воде, чтобы убедиться в точности прибора, после чего просушивали измерительную ячейку. Затем задавали настройки измерения: выбрали методику измерения («универсальные жидкости и газы»), указали дополнительную информацию об измерениях (название образца). При необходимости подготавливали образец. Далее вводили образец с помощью шприца с наконечником Люэра: подсоединяли заполненный образцом шприц к переходнику с наконечником Люэра для резьбы UNF ¼ дюйма (рисунок 1, цифра 4), находящемуся в держателе шприца либо установленному непосредственно в переходник ввода образцов на приборе, после чего медленно и равномерно надавливали на поршень шприца, пока из переходника для вывода образцов не выходила капля. На время измерения шприц оставляли в положении ввода, а ввод дополнительно проверяли визуально с помощью встроенной камеры прямой трансляции (U-View™). Затем нажимали на экране кнопку «Измерение», дожидались окончания измерения и записывали результат. По завершении очищали и сушили измерительную ячейку.

2.8 Определение содержания ионов Ca^{2+}и Mg^{2+}

Из методов определения Ca^{2+} и Mg^{2+} наибольшее применение в рассольных цехах находит трилонометрический (комплексонометрический) метод.

Данный метод определения Ca^{2+} и Mg^{2+} использовали для анализа пластовой воды и рассолов, полученных из каменной соли.

Аппаратура, материалы

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью не более 0,2 мг.

Пипетки стеклянные вместимостью 20 $см^3$, 10 $см^3$, 5$см^3$.

Колба мерная вместимостью 500 $см^3$.

Колба коническая вместимостью 250 $см^3$.

Бюретка вместимостью 50 $см^3$.

10% КОН; 0,05Н раствор трилона Б; аммиачно-буферный раствор.

Индикаторы – мурексид, хромоген темно-синий.

Проведение испытания

Определение содержания Ca^{2+}

20 мл рассола взвешивали на аналитических весах (m) и помещали в мерную колбу на 500 мл ($V_к$). Объем раствора доводили до метки водой.

Для определения Ca^{2+} из мерной колбы отбирали пипеткой 10 мл раствора ($V_п$) и переносили в коническую колбу. Добавляли 90 мл дистиллированной воды, затем 2-3 мл 10% КОН, немного мурексида (до ярко-розовой окраски раствора) и титровали 0,05 Н раствором трилона Б до перехода окраски в сине-сиреневый цвет. По окончании титровании отмечали объем V_1 трилона Б с точностью ±0,05.

Определение содержания Mg^{2+}

На определение оксида магния из мерной колбы, откуда был взят раствор, предназначенный для определения Ca^{2+}, отбирали пипеткой 10 мл

раствора ($V_п$) и переносили в коническую колбу. Добавляли 10 мл аммиачно-буферного раствора и 80 мл дистиллированной воды, немного индикатора хромогена темно-синего (до малиново-красной окраски раствора). Интенсивно перемешивая, медленно титровали раствором трилоном Б до перехода раствора в синюю окраску. Объем трилона Б, пошедший на титрование, обозначают V_2.

Обработка результатов

Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+}определяли по формулам:

$$Ca^{2+} = \frac{V_1 \cdot T_{CaO} \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V_n}, \% \quad (2.11)$$

$$Mg^{2+} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot T_{MgO} \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V_n}, \% \quad (2.12)$$

где – V_1– объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы с индикатором мурексидом, мл;

V_2 – объем трилона Б пошедшее на титрованиепробы с индикатором хромоген темно-синий, мл;

T_{CaO} и T_{MgO} – титр 1М раствора титранта (трилона Б), выраженный в г-экв. соответственно Ca^{2+} и Mg^{2+} (0,0020 и 0,0012 соответственно);

m – масса навески анализируемого рассола, г;

V_n – аликвотная часть исследуемого рассола (объем пипетки), мл.

2.9 Анализ аммонизированного рассола перед карбонизацией

Аппаратура, материалы

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью не более 0,2 мг.

Пипетки стеклянные вместимостью 5 $см^3$.

Колба мерная вместимостью 100 $см^3$.

Бюретка вместимостью 50 $см^3$.

HNO_3разбавленная 1:6; КОН (1:6); 0,1 Н $C_4H_4O_2$; K_2CrO_4; 0,1 Н $AgNO_3$.

Индикатор – фенолфталеин.

Проведение испытания

Определение хлор-иона (метод Мора)

5 мл аммонизированного рассола переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили объем до метки. Отбирали 5 мл разбавленного аммонизированного рассола в коническую колбу. Для нейтрализации по фенолфталеину добавляли несколько капель азотной кислоты (1:6). Затем добавляли несколько капель КОН (1:6) для создания щелочной среды и вновь нейтрализовали 0,1Н уксусной кислотой до исчезновения окраски фенолфталеина. Добавив еще несколько капель уксусной кислоты и 3–4 капли хромовокислого калия, слабокислый аммонизированный рассол титровали 0,1Н $AgNO_3$.

Обработка результатов

Концентрация хлор-иона рассчитывали по формуле, н.д.:

$$[Cl^-] = \frac{V \cdot K \cdot 100 \cdot 0{,}1 \cdot 20}{d \cdot 5} = \frac{V \cdot K \cdot 40}{d} \quad (2.13)$$

где: V – объем 0,1 Н $AgNO_3$пошедший на титрование, см^3;

K – поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора $AgNO_3$ к точно 0,1Н;

100 – объем мерной колбы, см^3;

0,1 – нормальность раствора азотнокислого серебра, Н;

20 – коэффициент перевода результата расчета из г-экв/л в нормальные деления;

d – количество исходного раствора, см^3;

5 – количество пробы для анализа, см^3.

Концентрация хлористого натрия вычисляли по формуле

$$[NaCl] = [Cl^-] \cdot \frac{58{,}5}{20}, \quad (2.14)$$

где: $[Cl^-]$ – концентрация хлор-иона, н.д.;

58 – г-экв хлористого натрия;

20 – коэффициент для перевода нормального деления, г/л.

Определение «прямого титра»

Аппаратура, материалы

Пипетки стеклянные вместимостью 5 см^3, 10 см^3.

Колба мерная вместимостью 100 см^3.

Бюретка вместимостью 50 см^3.

0,1 Н HCl.

Индикатор – метиловый оранжевый.

Проведение испытания

Пипеткой отобрали 5 мл анализируемой жидкости в мерную колбу на 100 мл, довели до метки дистиллированной водой, тщательно перемешали. 10 мл раствора отобрали в коническую колбу, добавили туда 2-3 капли метилового оранжевого и титровали 0,1 Н раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в розовую.

Обработка результатов

Содержание свободного и полусвязанного аммиака вычисляли по формуле, г/л:

$$G_{NH3} = \frac{V \cdot 0{,}0017 \cdot K \cdot 100 \cdot 1000}{5 \cdot 20} = V \cdot 1{,}7 \cdot K \qquad (2.15)$$

или

$$G_{NH3} = \frac{G_{NH3} \cdot 20}{17} \qquad (2.16)$$

где *V*– объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, см^3;

0,0017 – масса аммиака, эквивалентная массе соляной кислоты, содержащейся в 1 см^3 0,1 Н раствора соляной кислоты;

К – поправочный коэффициент для приведения нормальности раствора соляной кислоты точно к 0,1 Н;

20 – коэффициент для перевода нормального деления в г/л и наоборот;

17– г-экв. аммиака.

2.10 Определение содержания Na_2CO_3 в кальцинированной соды

Аппаратура, материалы

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью не более 0,2 мг.

Фарфоровый тигель.

Колба коническая вместимостью 250 см^3.

Бюретка вместимостью 50 см^3.

0,1Н HCl.

Индикатор – метилоранж.

Проведение испытания

Определение потерь при прокаливании (ППП) в кальцинированной соде

2–3 г кальцинированной соды взвешивали с точность 1 мг. Помещали в предварительно взвешенный фарфоровый тигель и прокаливали при 500^{o}С до постоянной массы.

Определение Na_2CO_3

2–3 г предварительно прокаленной кальцинированной соды взвешивали (результат в граммах записывали с точностью до четвертого десятичного знака), помещали в коническую колбу вместимостью 250 см^3, растворяли в 50 см^3 дистиллированной воды. Добавляли несколько капель индикатора метилоранжа и титровали 1Н раствором HCl до перехода желтой окраски в оранжево-красную.

Обработка результатов

ППП вычисляли по формуле, %

$$ППП = (m_2 – m_1) \cdot 100/m, \quad (2.17)$$

где: m_1 и m_2–масса тигля с навеской до и после прокаливания, г;

m – навеска соды, г.

Содержание Na_2CO_3 (%) определяли в процентах по формуле:

$$Na_2CO_3=\frac{V \cdot K \cdot M \cdot Э \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad (2.18)$$

где V – объем 0,1Н HCl, пошедший на титрование,см^3;

K – поправочный коэффициент кислоты;

M – молярность кислоты;

$Э$ – масса 1 г-экв Na_2CO_3, г (Э=53).

2.11 Методика проведения химического анализа рассолов

Химический анализ получаемых рассолов включал в себя определение катионов K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} - методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр OPTIMA 4300 DV) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Elan-9000). Исследуемую пробу в обоих методах вводят, в источник излучения, где происходит испускание характеристического излучения, регистрируемое на детекторе, определяющий их количество.

2.12 Методика определения удельной поверхности и размера пор

Адсорбционные свойства угля и ЦКП определяли с использованием анализатора удельной поверхности и размеров пор TOP 200. Образец предварительно дегазируют в вакууме или потоке инертного газа при температуре 150–350 °C для удаления адсорбированной влаги и газов. Точную навеску образца (обычно 0,1–1 г в зависимости от ожидаемой удельной поверхности) помещают в стеклянную ампулу и устанавливают на порт анализа. Анализ проводят методом низкотемпературной физической адсорбции азота (N_2) при 77 К или других газов (Ar, CO_2, Kr) в зависимости от типа исследуемых пор. Измеряют изотермы адсорбции-десорбции в диапазоне относительных давлений p/p_0 от 0,001 до 0,995, регистрируя количество адсорбированного газа при заданных давлениях. Удельную поверхность рассчитывают по методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Распределение пор по размерам определяют методом BJH (Баррета–Джойнера–Халенды) для мезопор или DFT/NLDFT для микропор.

2.13 Методика проведения рентгенофазового анализа

Полученные в работе образцы соды исследовались для определения фазового состава на Дифрактометре D8 Advance. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. Рентгенограмма расшифровывалась с помощью базы данных JSPDS.

2.14 Методика термического анализа

Термический анализ цеолитсодержащей породы проводили на термоанализаторе STA 3000. Образец цеолитсодержащей породы измельчают до порошкообразного состояния и отбирают навеску массой 5–15 мг, взвешивая её с точностью до 0,01 мг. Анализ проводят в корундовых (Al_2O_3) тиглях; в качестве тигля сравнения используют пустой тигель того же типа. Съёмку ведут в интервале температур от комнатной до 1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере инертного газа (N_2 или Ar) с расходом около 100 мл/мин. В ходе эксперимента одновременно регистрируют кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) либо дифференциального термического анализа (ДТА). Полученные данные позволяют оценить потерю массы в интервалах удаления адсорбированной влаги (до 100 °C), дегидратации цеолитов (100–350 °C) и разложения карбонатов (550–800 °C).

Заключение по главе 2:

Исследован состав и свойства пластовой воды, отработанной щелочи и каменной соли. В пластовой воде в большом количестве содержатся хлорид-ионы (151670 мг/дм^3), натрия-ионы (91866 мг/дм^3), кальций ионы (16828 мг/дм^3) и магний ионы (3555 мг/дм^3), а также присутствуют следы железа (58 мг/дм^3) и нефтепродуктов (1,05 мг/дм^3). В отработанной щелочи присутствуют натрий ионы (130528 мг/дм^3), хлорид ионы (149368 мг/дм^3) и сульфат ионы (<1 мг/дм^3), а также нефтепродукты (0,57 мг/дм^3). В технологических пробах каменной соли, согласно результатам химического анализа, водная вытяжка

содержит преимущественно ионы натрия и хлорида, а также заметные количества ионов кальция, магния и сульфата. В составе нерастворимого остатка таких проб в значительных концентрациях обнаруживаются SiO_2, MgO и CaO. Рассмотрены методы очистки пластовой воды от нефтепродуктов и следов железа, а также удаления нефтепродуктов из отработанной щелочи. Приведены методики очистки сырого рассола от солей кальция и магния содово-каустическим, содово-известковым и фосфатным методами очистки. Представлена схема пробоподготовки точечных проб каменной соли для получения из них сырого рассола.

3 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

3.1 Исследование состава и свойств пластовой воды

Объектом исследования являлась пластовая вода ПАО Татнефть им. В.Д.Шашина.

Согласно протоколу анализа на ионный состав (Протокол качества воды №280 от 04.10.2021 г. отдела исследований и промысловой подготовки нефти, газа и воды ПАО «Татнефть им. В.Д.Шашина) в данной пластовой воде с плотностью 1,1664 г/см^3 и pH 5,44 в большом количестве содержатся ионы Na^+. K^+, Cl^- при минерализации 247,3 г/дм^3. Данный состав по своим свойствам можно отнести к рассолам. С учётом этого было решено рассматривать данную пластовую воду как исходный рассол и подвергать её очистке для последующего применения в производстве технической кальцинированной соды. Для приготовления образцов соды использована пластовая вода, предоставленная институтом ТатНИПИнефть. Пластовая вода имеет ярко выраженный запах нефтепродуктов.

Состав пластовой воды приведен в таблице 2.1 и в Приложении 1. Из данных таблицы следует, что в исследуемой воде выявлено более 30 различных компонентов. Наибольшую долю среди них составляют ионы хлора (151670 мг/л), далее по содержанию идут ионы натрия (91866 мг/л). Третье место занимают ионы кальция, концентрация которых достигает 16826 мг/л. Существенными также являются содержания ионов магния (3555 мг/л) и калия (1353 мг/л). При получении чистой соды все ионы, за исключением натрия и хлора, являются нежелательными примесями, поэтому на стадии очистки рассола их необходимо удалить [90]. В результате очищенный рассол должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 3.1.

В первую очередь необходимо удалить нефтепродукты из рассола. Сотрудники института ТатНИПИнефть провели предварительную очистку, но содержание нефтепродуктов осталось достаточно высоким и составило 1,05

мг/л (таблица 2.1).

Таблица 3.1. – Требуемый состав очищенного рассола.

Наименование компонента	Содержание, н.д.
CO_3^{2-}	0,22–0,34
OH^-	0,02–0,08
Ca^{2+}	не более 0,02
Mg^{2+}	не более 0,007
Температура рассола	12–22°С

3.2 Удаление нефтепродуктов, следов железа и тяжелых металлов

В подготовленной пластовой воде содержание нефтепродуктов составило 1,05 мг/л, а ионов железа 58 мг/л. Поэтому было решено использовать для очистки от нефтепродуктов и следов железа каркасно-засыпные фильтры (КЗФ). В качестве загрузки использовали цеолитсодержащую породу Татарско-Шатрашанского месторождения фракции 1,5–3,0 мм и активированный уголь марки БАУ-А, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающиеся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов. Количество загрузки в массовом соотношении цеолит : активированный уголь : цеолит составило 5:1:3. Один килограмм угля способен очистить более 200 кг пластовой воды. По цеолитсодержащей породе это соотношение меньше. 1 кг цеолитсодержащей породы способен очистить более 60 кг пластовой воды.

К завершению пропускной способности относили момент, когда адсорбированный рассол приобретал бледно-желтый оттенок из-за «проскока» небольших количеств ионов железа (III). Это явление хорошо заметно по появлению осадка железа при фильтрации через сухой фильтр.

После пропускания рассола через слой цеолитов и активированного угля содержание нефтепродуктов снизилось более чем в 30 раз и достигло 0,034 мг/л. Содержание ионов железа после адсорбции составило <0,01 мг/дм^3 (Приложение 2 и 3), также снизилось содержание тяжелых металлов [91-94].

3.3 Исследование сорбционных характеристик цеолит-кремнистых пород и угля

Химический состав определен с использованием системы капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ-205», титрованием и гравиметрическими методами.

Химический состав цеолитсодержащей кремнистой породы (ЦКП) представлен: SiO_2-52,92%, Al_2O_3-4,16%, Fe_2O_3-1,70%, MnO-0,01%, CaO-16,31%, MgO-0,79%, Na_2O-0,05%, K_2O-0,85%, TiO_2-0,26%, ППП-22,59%.

Химический состав активированного угля: SiO_2-3,12%, Al_2O_3-4,02%, Fe_2O_3-3,75%, CaO-4,12%, MgO-5,06%.

Минералогический состав определен методом рентгенографического количественного фазового состава с использованием порошкового дифрактометра Адвин. Минералогический состав ЦКП представлен следующим составом (% масс.): ОКТ (опал-кристобалит-тридимитовая фаза)-47; цеолит-19,8; глинистые минералы:9,3; кальцит: 21,8; обломочный кварцевый материал: 2,3; ОКТ+цеолит+монтмориллонит: 71,5; ОКБ+цеолит: 66,8. Минеральный состав активированного угля (% масс.): углерод 60-80%; летучие вещества 0,7-7,0%; зола 2-25%.

Физико-механические параметры и адсорбционно-структурные параметры ЦКП и активированного угля представлены в таблице 3.3.

Адсорбционные свойства угля и ЦКП определяли с использованием анализатора удельной поверхности и размеров пор ТОР 200 (Altamira instruments). Перед началом испытаний, проведена дегазация в течение 8 часов при температуре 300^0C.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.2. Согласно результатам измерений, общая поверхность по БЭТ для ЦКП составила 67,76 м²/г при суммарном объёме пор 0,40 см³/г и среднем размере пор 9,70 нм. Для активированного угля эти параметры были значительно выше: 708,61 м²/г, 0,87 см³/г и 12,75 нм соответственно.

Таблица 3.2 - Физико-механические параметры и адсорбционно-структурные параметры ЦКП и активированного угля

Параметр	ЦКП	Активированный уголь
площадь поверхности, $м^2/г$	67,76	708,61
массовая доля влаги, %	2,00	5,00
объемно-насыпная плотность, $г/см^3$	0,77	0,50
истинная плотность, $г/см^3$	2,30	1,12
объем пор по парам бензола, $см^3/г$	0,26	0,48
средний диаметр пор, нм	9,70	12,75
суммарный объем пор, $см^3/г$	0,40	0,87
пористость, %	46,60	15-74
предельный адсорбционный объем по парам воды, $см^3/г$	0,09	0,52
микропористость, %	14,77	15,47
сумма мезо-макропор, $см^3/г$	0,16	0,41
виброизнос, %	1,90	2,10
водостойкость, %	99,70	99,80
усилие на одну гранулу, кг	5,24	2,06
индекс механической прочности на раздавливание, $кг/м^2$	40,71	16,44

Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов, цеолиты подвергали активации. Рассматривали кислотную, щелочную, термическую и механохимическую способы активации. Выбор пал на термическую активацию. После активации увидели, что, цеолиты стали проявлять уникальные свойства: возросла гидрофобность, повысилась сорбционная активность.

Наибольшая селективность проявилась при обработке цеолита хлоридом натрия в щелочной среде, с последующей регенерацией гипохлоритом натрия, что позволяет восстанавливать ионообменную способность на 90%.

Химические методы активации отличаются использованием химических кислот или щелочей, что влечет за собой образование стоков. Наиболее оптимальным методом активации является термическая обработка.

Для удаления адсорбционной воды была проведена термическая активация при температуре 250^0C, продолжительностью 4 ч. Условия термической обработки выбраны исходя из данных термограммы, представленной на рисунке 3.1.

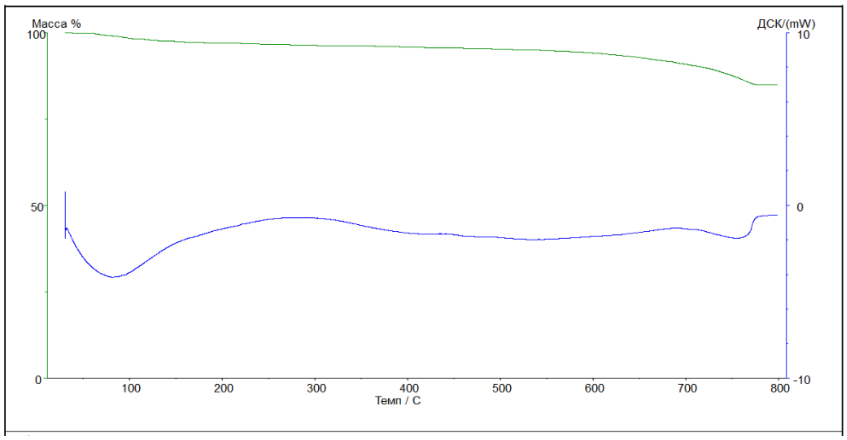


Рисунок 3.1 – Термограмма цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения (скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух)

Большинство работ свидетельствуют о том, что цеолиты проявляют сильное сродство к ионам тяжелых металлов (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}). Перечисленные катионы эффективно извлекаются цеолитами из сточных вод промышленных предприятий. Цеолиты регенерируют растворами кислоты или щелочи.

Для определения возможности использования ЦКП для очистки воды проведены эксперименты визуальной оценки на адсорбции метиленового голубого, концентрации 3 мг/см^3. После суток нахождения индикатора в растворах, содержащих адсорбционные материалы (ЦКП и активированного угля) изменилась прозрачность раствора индикатора. Наблюдался явный эффект осветления раствора у активированного угля и менее явный эффект

осветления раствора ЦКП, который доказывает адсорбционные свойства цеолитсодержащей кремнистой породы.

При количественном определении сорбционных свойств ЦКП и активированного угля загрязнителей сточных вод химических производств наблюдается явное превосходство.

Сорбционные характеристики ЦКП и активированного угля представлены в таблице 3.3. Согласно данным таблицы 3.3, ЦКП и активированный уголь проявляют различную сорбционную активность по отношению к исследованным загрязнителям. ЦКП характеризуется более высокой степенью очистки от аммиака (73%), железа (99,9%) и свинца (99,9%). По сорбции бора оба материала показали сопоставимые результаты 71% и 72% соответственно. В то же время активированный уголь несколько превосходит ЦКП по очистке от меди (78%) и фосфатов (71%).

Таблица 3.3 – Сорбционные характеристики ЦКП и активированного угля

Загрязнители	Степень очистки (% масс.)	
	ЦКП	Активированный уголь
аммиак	73	32
бор	71	72
железо	99,9	70
медь	72	78
свинец	99,9	90
фосфаты	66	71

По результатам исследований установлено, что в процессе водоочистки в очищаемом продукте понижается концентрация хлоридов и фторидов, удаляются соли жесткости, повышается pH. Цеолитсодержащая карбонатная порода Татарско-Шатрашанского месторождения (Республика Татарстан)

после активации рекомендуется к использованию в качестве сорбента для очистки сточных вод. Экспериментальные исследования показали, что ЦКП позволяет извлекать канцерогенные вещества и токсичных соединения в сточных водах: хлора на 55%, фенола на 73%, железа и свинца более 99%, меди на 72%, кадмия на 42%, цинка на 23% и хрома на 71%.

Несмотря на небольшие отклонения по физико-механическим и адсорбционно-структурным параметрам ЦКП не уступает представленным в работе аналогом - активированным углем, а по некоторым показателям превосходит их. Полученный термоактивированный продукт фракции 2 мм на основе цеолитсодержащей кремнистой породы Татарско-Шатрашанского месторождения с показателями пористости 46,6%, микропористости 17,77%, суммы мезо- и макропор 0,162 $см^3/г$, прочностью на раздавливание 40,71 $кг/м^2$, а также при испытаниях полученного адсорбента на растворе-индикаторе визуально определенным (по осветлению раствора) адсорбционным свойствам может быть использован в качестве адсорбента при очистки сточных вод.

Минеральный состав представлен опал-кристобалит-тридимитовой фазой, цеолитом и глинистыми минералами. Удельная поверхность достаточно развитая и составляет 67,76 $м^2/г$, поры представлены мезопористой структурой со средним размером 9,7 нм. Природные цеолиты нуждаются в предварительной активации для раскрытия удельной поверхности и повышения сорбционных характеристик. Наиболее оптимальным способом активации в работе была выбрана термическая обработка при $t=250^0C$ в течение 4-х часов. Термоактивированный продукт на основе цеолитсодержащей кремнистой породы Татарско-Шатрашанского месторождения позволяет извлекать канцерогенные вещества и токсичные соединения из промышленных стоков: хлора на 55%, фенола на 73%, железа и свинца более 99%, меди на 72%, кадмия на 42%, цинка на 23% и хрома на 71%.

Регенерацию цеолита рекомендуется проводить в растворе гипохлорита натрия.

Природные сорбенты в виде цеолитов показывают большую перспективность в процессах очистки воды от ионно-растворенных веществ. Дешевизна сырья, широкая селективность и возможность регенерации позволяет применять природные цеолиты для очистки бытовых и промышленных сточных вод от тяжелых металлов и вредных компонентов.

Применение цеолитов на предприятиях химической промышленности при очистке сточных вод очевидно, как по показателям сорбционной очистки, так и по ресурсным показателям (запасы цеолитов оценены несколькими млрд. тонн) [95].

3.4. Удаление солей кальция, магния и других примесей

После стадии адсорбции сырой рассол анализировали на содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и определяли его плотность. Данные анализов использовали для расчета необходимого количества реагентов очистки.

В сыром рассоле присутствуют соли кальция и магния. Если их не удалить перед началом производства соды, то во время поглощения аммиака и углекислого газа образуются малорастворимые осадки, такие как $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $NaCl \cdot Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$, $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3$ и другие. Это может вызвать засорение оборудования, труб и загрязнение конечного продукта – соды.

В данной работе использовалось несколько методов очистки. Проводились эксперименты по очистке рассола с использованием содово-известкового «сухого» метода, при котором в исходный рассол добавлялись необходимые реагенты без предварительного их растворения. Также использовался содово-известковый «мокрый» метод, предусматривающий последовательное добавление реагентов, растворенных заранее в очищенном рассоле.

Анализ полученного продукта из рассола, очищенного этими способами, показал, что был получен не целевой продукт – кальцит, причиной этого послужило высокое содержание ионов кальция и магния в очищенном рассоле.

Исследования показали, что использование *содово-каустического «мокрого»* позволяет наиболее эффективно удалить кальций и магний из пластовой воды, полностью очищая рассол от этих ионов.

Для удаления солей кальция использовали соду Na_2CO_3, при взаимодействии с которой протекали реакции:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl \quad (3.1)$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 \quad (3.2)$$

В результате, кальций осаждался из рассола в виде $CaCO_3$, растворимость которого в концентрированном рассоле при избытке осадителя соды мала (5 мг/л).

Для удаления из рассола магниевых солей в виде $Mg(OH)_2$ использовали NaOH. При этом протекали следующие реакции:

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl \quad (3.3)$$

$$MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 \quad (3.4)$$

Наиболее медленная стадия процесса очистки рассола – отстой выпавшей твердой фазы или осветление рассола от выпавших в осадок примесей. Характер оседания твердых частиц суспензий может быть разным: свободным и совместным. При свободном оседании каждая частица падает со скоростью, зависящей от ее размера: чем меньше частица, тем медленнее она оседает. Поэтому при свободном отстое не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией. При очистке рассола образующиеся кристаллы $CaCO_3$ имеют размер 5-10 мкм, в то время как частицы $Mg(OH)_2$ имеют размер несколько сотых долей микрона. Быстрое оседание таких мелких частиц возможно лишь при совместном отстое. В этом случае отдельные мелкие и крупные частицы объединяются в агрегаты и оседают совместно с большой скоростью.

Очередность подачи реагентов определяли по содержанию ионов кальция и магния в рассоле. Поэтому с учетом соотношения ионов магния и кальция в пластовой воде (3,49 г/л и 15,30 г/л соответственно) Mg^{2+}/Ca^{2+}=0,2. Первым добавляли содовую суспензию, после чего незамедлительно вводили раствор едкого натра. Взаимодействие компонентов приводило к формированию грубодисперсной фазы, включающей карбонат кальция и гидроксид магния. Полученную суспензию оставляли на 12-14 ч для отстаивания и осветления. По завершении процесса был получен рассол с концентрацией в диапазоне 217–233 г/л, в котором ионы магния и кальция полностью отсутствовали.

После стадии адсорбции сырой рассол анализировали на содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и определяли его плотность. Данные анализов использовали для расчета необходимого количества реагентов очистки (подраздел 2.3).

Таким образом, для очистки 1 $дм^3$ адсорбированного рассола требуется 78 г соды и 23 г едкого натра.

Корректировка расчета реагентов проводилась индивидуально для каждой новой порции адсорбированного раствора после проведения анализа на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} [90, 91].

В таблице 3.4 отражены данные о том, как температура влияет на остаточное содержание ионов кальция и магния в рассоле, полученном из пластовых вод нефтяных месторождений. Сопоставление остаточного содержания ионов кальция и магния в рассоле при различных температурах показывает, что температура ниже 20°C существенно влияет на процесс очистки. При температуре 12°C содержание ионов кальция снижается с 2,81% до 0,02%, а ионов магния — с 0,65% до 0%.

Эффективность очистки указывает на то, что более низкие температуры могут способствовать более эффективному удалению ионов кальция и магния из рассола.

Таблица 3.4 - Влияние температуры на процесс получения очищенного рассола

Температура, °С	Рассол техногенный				Рассол природный			
	Содержание Ca^{2+} в рассоле, %		Содержание Mg^{2+} в рассоле, %		Содержание Ca^{2+} в рассоле, %		Содержание Mg^{2+} в рассоле, %	
	До	После	До	После	До	После	До	После
12	2,81	0,020	0,65	0	0,79	0,007	0,17	*
20		0,021		0,011		0,009		*
45		0,043		0,014		0,019		0,001
75		0,064		0,026		0,007		0,001

Примечание: * - ион не обнаружен, значение ниже порога обнаружения

В работе проведено изучение перехода ионов кальция и магния из рассола в твердую фазу суспензии. Зависимость концентрации ионов кальция и магния в очищенном рассоле от продолжительности отстаивания суспензии отражена в таблице 3.5 и на рисунке 3.2.

Таблица 3.5 - Зависимость очистки солей кальция и магния от времени при комнатной температуре

Время	30 мин	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	24 ч
Кальций (%)	1,03	0,6	0,57	0,25	0,18	0,09	0
Магний (%)	0,4	0,35	0,15	0,14	0,13	0,04	0

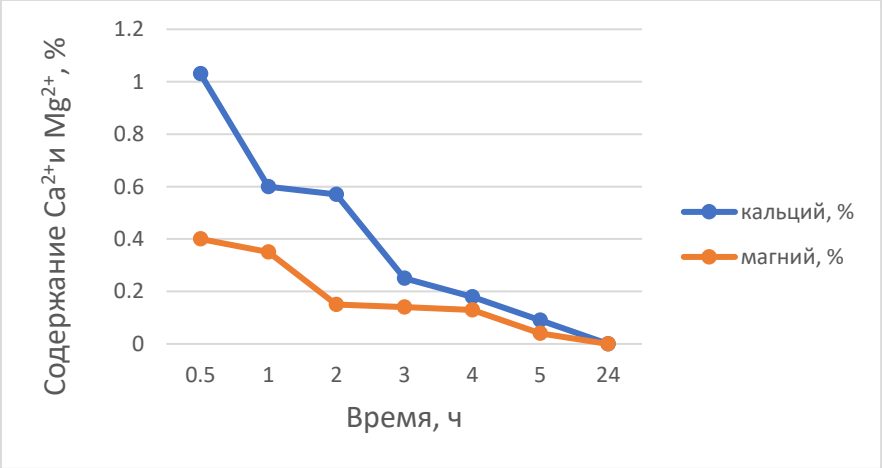


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания ионов кальция и магния в очищенном рассоле от времени отстаивания суспензии.

Как видно из таблицы 3.5 и рисунка 3.2, содержание солей кальция и магния в очищенном рассоле снижается до нуля после отстаивания суспензии, полученной в результате добавления реагентов для очистки, в течение суток [96, 97].

Учитывая все вышесказанное, очистку рассола осуществляли по следующей схеме (рисунок 3.3): адсорбция сырого рассола; подготовка реагентов; смешивание соды с очищенным рассолом; смешивание едкого натра с очищенным рассолом; смешивание адсорбированного рассола с реагентами; осветление и отстаивание очищенного рассола; фильтрация очищенного рассола.

После стадии фильтрации очищенный рассол повторно анализировали на содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и определяли его плотность с целью проверки на соответствие требованиям чистоты рассола для дальнейшего использования в производстве соды.

Для получения соды из пластовой воды необходимо, чтобы в очищенном рассоле содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}было сведено к нулю. Очищенный рассол использовали для получения соды, а также для подготовки реагентов на очистку рассола. Состав очищенного рассола приведен в Приложении 3.

Образующийся после фильтрации очищенного рассола шлам можно использовать как добавку в производстве керамических материалов.

Описание блок-схемы очистки рассола:

1. Адсорбция сырого рассола. Очистку рассола от следов нефтепродуктов и железа проводили пропусканием сырого рассола через слой адсорбентов – цеолит (260 г)-уголь (50 г)-цеолит (120 г). Определяли плотность и анализировали на Ca^{2+} и Mg^{2+} адсорбированный рассол.

2. Подготовка реагентов. Истирали Na_2CO_3 и прокаливали в муфельной печи при 500ºС в течении одного часа. Проводили расчет реагентов для очистки. Приготовили содовую суспензию с использованием очищенного рассола и раствор едкого натра, растворив его очищенным рассолом.

3. Смешивание адсорбированного рассола с приготовленными реагентами. Сначала вводили содовую суспензию, а затем сразу же раствор едкого натра.

4. Осветление и отстаивание очищенного рассола. Оставляли отстаиваться рассол в течении 12-14 часов.

5. Фильтрация очищенного рассола

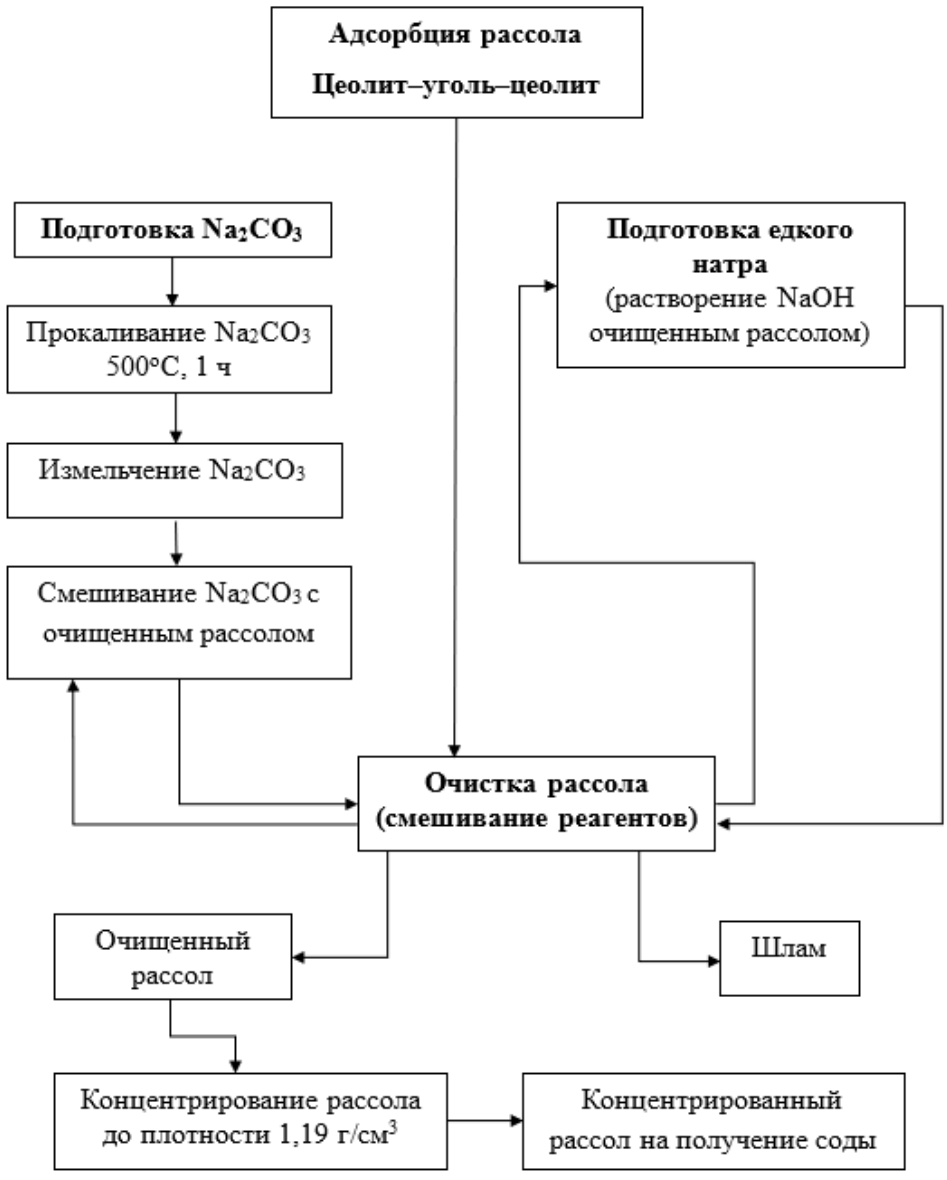


Рисунок 3.3 – Блок-схема очистки рассола, полученного из пластовой воды

3.5 Концентрирование очищенного рассола

После очистки рассол направляли на стадию концентрирования с целью доведения концентрации NaCl до необходимых значений (310 г/л).

В содовой промышленности для измерения концентрации растворов применяется особая система единиц - нормальные деления (н.д.). Одно нормальное деление составляет 1/20 часть концентрации, выраженной в г-экв/л. Таким образом, если рассол содержит 310 г/л, то содержание (C_{NaCl}) в н.д. находят следующим образом:

$$C_{NaCl} = \frac{NaCl\ (г/л)}{Э_{NaCl}} \cdot 20, \qquad (3.5)$$

т.е. $C_{NaCl} = \frac{310}{58,5} \cdot 20 = 106$

где $Э_{NaCl}$ – грамм-эквивалент хлористого натрия

Концентрацию NaCl в рассоле контролировали измерением его плотности.

Концентрирование рассола проводили выпариванием на 25–30% от первоначального объема. Упаривание рассола до указанной плотности проводили при температуре не выше 80°С.

Например, при первоначальном объеме рассола 250 мл, его упаривали до 170–175 мл (в среднем на 30%). Длительность выпаривания зависит от первоначальной плотности очищенного рассола и требует постоянной корректировки. В результате упаривания наблюдалось выделение кристаллического NaCl, т.к. при плотности рассола выше 1,19 г/см^3 он становится перенасыщенным. Упаривание необходимо проводить, до начала выпадения кристаллов NaCl, так как в процессе получения соды они остаются в соде и ухудшают ее качество.

При расчете использовали таблицы плотности растворов хлористого натрия при 20°С и относительной плотности d_4^t (таблица 3.6 и 3.7).

Таблица 3.6 – Плотность раствора хлористого натрия при 20°С

Плотность, г/см^3	Содержание NaCl			Плотность, г/см^3	Содержание NaCl	
	г/100 г	г/л			г/100 г	г/л
1,005	1	10,1		1,109	15	166
1,013	2	20,3		1,116	16	179
1,020	3	30,6		1,124	17	191
1,027	4	41,1		1,132	18	204
1,034	5	51,7		1,140	19	217
1,041	6	62,5		1,148	20	230
1,049	7	73,4		1,156	21	243
1,056	8	84,5		1,164	22	256
1,063	9	95,6		1,172	23	270
1,071	10	107,1		1,180	24	283
1,078	11	118		1,189	25	297
1,086	12	130		1,197	26	311
1,093	13	142		1,2	26,4	318
1,101	14	154				

Таблица 3.7 – Относительная плотность d_4^t растворов NaCl

Содержание NaCl, вес.%	Температура									
	0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
1	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,98	0,97
2	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00	0,99	0,97
4	1,03	1,03	1,03	1,03	1,02	1,02	1,02	1,01	1,00	0,99
6	1,05	1,04	1,04	1,04	1,04	1,03	1,03	1,02	1,01	1,02
8	1,06	1,06	1,06	1,05	1,05	1,05	1,04	1,04	1,03	1,01
10	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,06	1,06	1,05	1,04	1,03
12	1,09	1,09	1,06	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,05	1,04
14	1,11	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09	1,09	1,08	1,07	1,06
16	1,12	1,112	1,12	1,11	1,11	1,11	1,10	1,10	1,08	1,07
18	1,14	1,14	1,13	1,13	1,13	1,12	1,12	1,11	1,10	1,09
20	1,16	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1,13	1,13	1,11	1,10
22	1,17	1,17	1,16	1,16	1,16	1,15	1,15	1,14	1,13	1,12
24	1,19	1,19	1,18	1,18	1,18	1,17	1,16	1,16	1,15	1,13
26	1,21	1,20	1,20	1,19	1,19	1,19	1,18	1,17	1,16	1,15

3.6 Аммонизация очищенного рассола

В технологии соды рассол, содержащий 305–310 г/л хлористого натрия, насыщают аммиаком до концентрации 85 г/л NH_3.

В лабораторных условиях аммиак вводится в виде аммиачной воды, содержащей 25% NH_3. Это приводит к дополнительному разбавлению рассола и снижению его концентрации. Учитывая вышесказанное, проводилась корректировка расхода аммиачной воды в зависимости от концентрации рассола.

Экспериментально установлено, что для получения аммонизированного рассола с содержанием 85 г/л NH_3 необходимо к 2 объемам рассола концентрацией 310 г/л ввести 1 объем 25% аммиачный воды. Аммонизацию проводили при температуре концентрирования 80°С. После введения аммиачной воды в рассол происходило растворение выпавшего в осадок хлорида натрия после концентрирования рассола, и он становился прозрачным.

Перед карбонизацией аммонизированный рассол проверяли на содержание NaCl и «прямого титра».

3.7 Карбонизация аммонизированного рассола

Перед карбонизацией аммонизированный рассол анализировали на содержание NaCl и «прямого титра», что необходимо для корректировки концентрации хлорида натрия и аммиака.

После аммонизации рассол насыщали диоксидом углерода. В карбонизатор (реакционная колба) наливали аммонизированный рассол и пропускали диоксид углерода из баллона, содержащего 99,9% CO_2. При этом засекали время начала карбонизации.

Процесс карбонизации продолжался в течение 5–6 ч при температуре 32–36°С. При этом постоянного подвода тепла не надо, так как при карбонизации происходит выделение тепла, и рабочая масса постоянно подогревается теплом реакции карбонизации. Через 3–3,5 ч

аммонизированный рассол начинал мутнеть, что говорит о начале образования гидрокарбоната натрия. Карбонизацию останавливали по истечении еще 2–3х ч.

Полученный гидрокарбонат натрия занимал весь объем реактора. После выпадения осадка гидрокарбоната натрия раствор охлаждали (желательно до 10^{o}C) льдом, оставляли на некоторое время для осаждения осадка гидрокарбоната и отфильтровывали. Осадок гидрокарбоната натрия направляли на кальцинацию. Отфильтрованный раствор (фильтровую жидкость) направляли на получение маржинальных продуктов.

3.8 Кальцинация гидрокарбоната натрия

Процесс кальцинации полученного гидрокарбоната натрия проводили в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре от 200^{o}C до 250^{o}C в течение 2–3 часов. Полученную соду анализировали на содержание в ней карбоната натрия и «потерь при прокаливании».

В результате получены образцы соды чистотой 99 %, соответствующие ГОСТ 5100-85 (Приложение 4).

3.9 Блок-схема и лабораторная установка производства соды из пластовой воды

Лабораторная установка получения кальцинированной соды из пластовой воды представлена на рисунке 3.4.

Описание технологии получения кальцинированной соды из пластовой воды лабораторным способом:

Очищенный рассол выпаривали на 25–30% от первоначального объема до плотности 1,19 г/см^3 с целью увеличения концентрации рассола (305-310 г/л).

Для получения аммонизированного рассола 85 г/л NH_3 необходимо к 2 объемам рассола концентрацией 310 г/л ввести 1 объем 25% аммиачный воды. Аммонизацию проводили при температуре концентрирования 80^{o}C.

В реакционную колбу 1 (рис. 3.4) наливали аммонизированный рассол и закрывали пробкой, через которую пропускали барботер, подводящий углекислый газ. Начинали пропускать углекислый газ. Подача диоксида углерода осуществляется путем открытия запорной арматуры на баллоне 2. Далее посредством регулировочного крана задается необходимая интенсивность потока газа, исключающая разбрызгивание жидкости. Карбонизацию проводили в течение 3–5 часов при температуре 32–36 °С.

По завершении карбонизации производили отключение подачи газа — закрывали кран и вентиль на баллоне с CO_2 1. Выпавший осадок $NaHCO_3$ отделяли методом вакуумной фильтрации через бумажный фильтр на воронке Бюхнера, собирая фильтрат в сухой приемник, после чего промывали 2–3 порциями охлажденной дистиллированной воды. Далее осадок помещали в фарфоровую чашу и подвергали кальцинации в сушильном шкафу при 200 °С на протяжении 2–3 часов. В полученном продукте определяли количественное содержание карбоната и гидрокарбоната натрия.

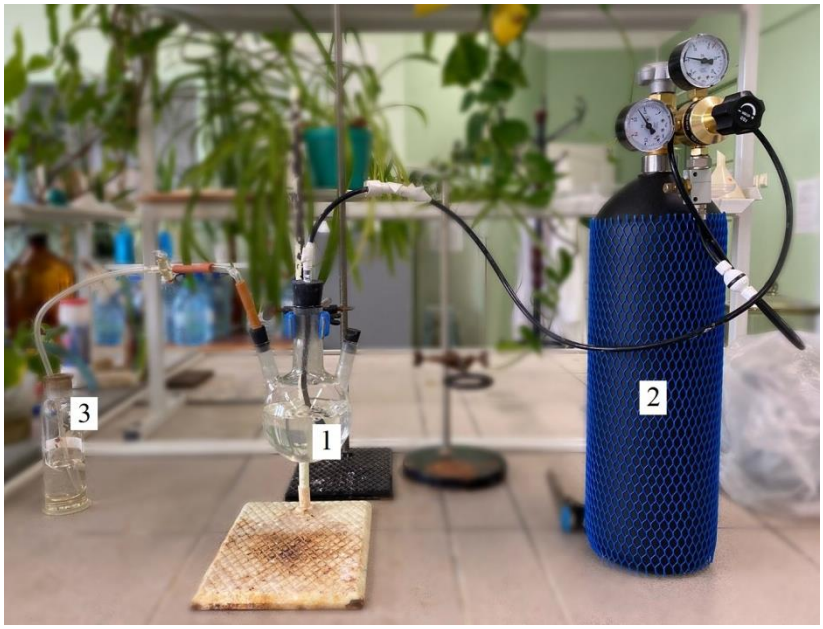


Рисунок 3.4 - лабораторная установка получения кальцинированной соды из пластовой воды: 1- круглодонная реакционная колба, 2- баллон с CO_2, 3 - сборник избытка углекислого газа

Проведенные лабораторные исследования по поиску условий использования пластовой воды позволили предложить следующую схему производства кальцинированной соды (рисунок 3.5).

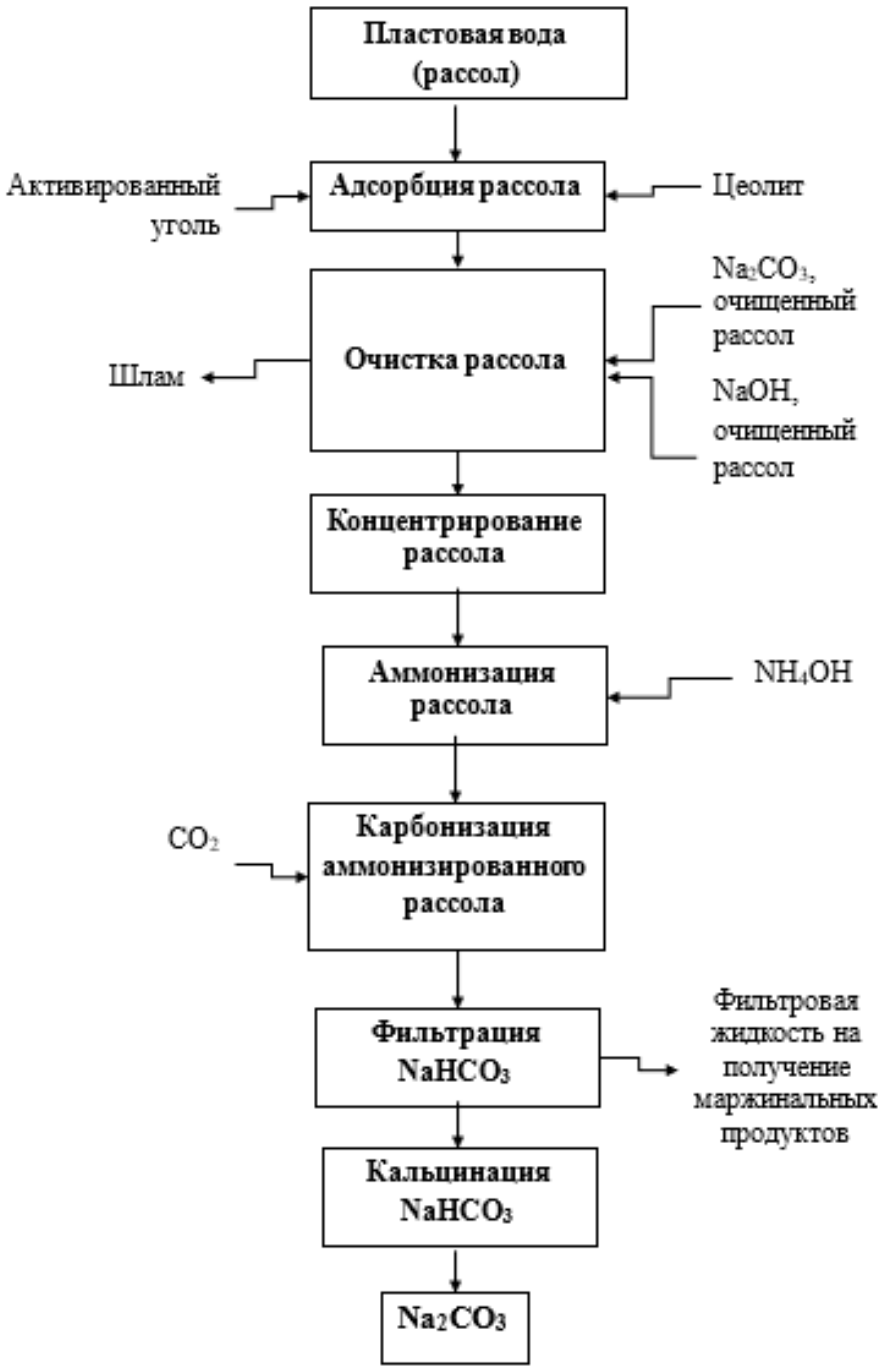


Рисунок 3.5 – Блок-схема производства кальцинированной соды из пластовой воды

Результаты экспериментов и их обсуждения

Очистка рассола

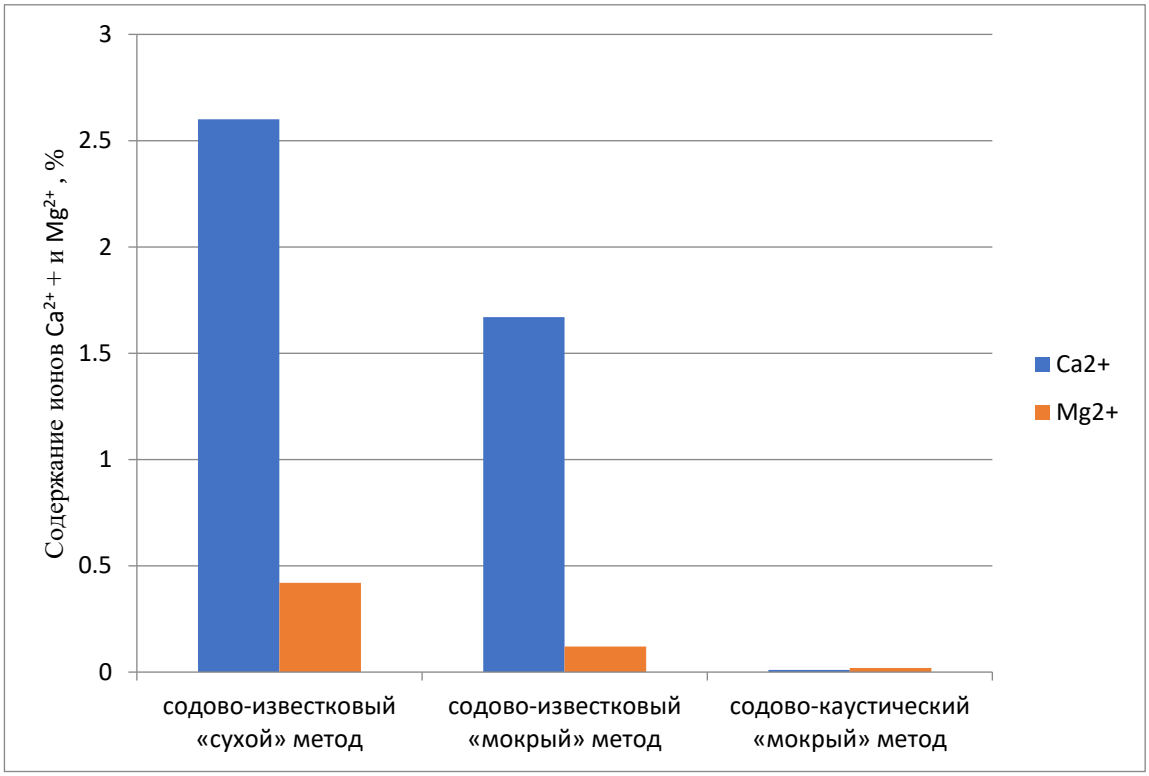


Рисунок 3.6 – Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} при различных методах очистки рассола

По результатам, представленным на рисунке 3.6, можно сделать вывод, что для удаления солей кальция и магния из данной пластовой воды наиболее эффективным оказался содово-каустический «мокрый» способ. Именно он позволил практически полностью исключить присутствие ионов кальция и магния в рассоле. В то время как, после очистки адсорбированного рассола содово-известковым *«сухим»* и *«мокрым»* методами содержание ионов кальция и магния в рассоле осталось достаточно высоким, что в дальнейшем осложняет процесс получения соды.

Синтез соды

Результаты экспериментов по полученным образцам соды представлены в таблице 3.8 и Приложении 4.

Таблица 3.8 – Результаты экспериментов

Образец	Фазовый состав	Содержание, % масс.
T500	Na_2CO_3	85
	NaCl	15
T502	Na_2CO_3	97
	NaCl	3
T503	Na_2CO_3	98
	NaCl	2
T504	Na_2CO_3	99
	NaCl	1
T505	Na_2CO_3	96
	NaCl	4
T1004	Na_2CO_3	97
	NaCl	2
T1005	$NaHCO_3$	87
	NaCl	13

В качестве исходного сырья использовали рассол, предварительно выпаренный до плотности 1,19 г/см³, и 25%-ный водный раствор аммиака. В отдельных опытах для повышения концентрации хлорида натрия в раствор дополнительно вводили соль квалификации «чда». Карбонизацию проводили путём подачи углекислого газа из баллона, варьируя продолжительность барботирования от 2,5 до 6 часов.

Образец T500 готовили смешением 500 мл выпаренного рассола и 250 мл 25%-ного NH_4OH. После аммонизации анализировали состав раствора: содержание аммиака составило $G(NH_3)$ = 30,26 г/л, или 35,6 н.д., а концентрация хлорида натрия достигала 191,88 г/л. Карбонизацию вели в течение 5 ч, затем смесь охлаждали и отстаивали.

Образец T502 получали из 120 мл выпаренного рассола и 200 мл 25%-ного NH_4OH. Анализ аммонизированного рассола показал $G(NH_3)$ = 59,5 г/л,

или 70 н.д., при концентрации NaCl 260 г/л. Подачу диоксида углерода осуществляли 3 ч, после чего следовали охлаждение и отстаивание.

Образец Т503 приготавливали, растворяя в 250 мл рассола 20 г NaCl (ч.д.а.) для повышения концентрации, после чего добавляли 100 мл 25%-ного NH_4OH. Анализ аммонизированного рассола дал значения $G(NH_3)$ = 31,45 г/л, или 37 н.д., и [NaCl] = 272 г/л. По результатам анализа было решено дополнительно внести ещё 8 г NaCl (ч.д.а.) и 100 мл 25%-ного NH_4OH. Карбонизацию проводили 3 ч, затем смесь охлаждали и отстаивали.

Образец Т504 получали смешением 200 мл выпаренного рассола и 250 мл 25%-ного NH_4OH. Анализ аммонизированного рассола показал $G(NH_3)$ = 61,2 г/л, или 72 н.д., при [NaCl] = 245,7 г/л. После анализа в смесь дополнительно вводили 7 г NaCl (ч.д.а.) для повышения концентрации рассола и 38 мл 25%-ного NH_4OH; при повторном анализе зафиксированы $G(NH_3)$ = 69,36 г/л, или 81,6 н.д., и [NaCl] = 262 г/л. Подачу CO_2 осуществляли в течение 3 ч, после чего смесь охлаждали и отстаивали.

Образец Т505 готовили растворением в 100 мл рассола 14 г NaCl (ч.д.а.) с последующим добавлением 50 мл 25%-ного NH_4OH. Карбонизацию проводили 3 ч, затем смесь охлаждали и отстаивали.

Образец Т1004 приготавливали из 350 мл выпаренного рассола и 180 мл 25%-ного NH_4OH. Анализ аммонизированного рассола показал $G(NH_3)$ = 97,58 г/л, или 114,8 н.д., при [NaCl] = 297,18 г/л. Подачу CO_2 вели в течение 6 ч, после чего смесь охлаждали и отстаивали. Масса полученной соды составила 29 г.

Образец Т1005 получали аналогично Т1004 из 350 мл выпаренного рассола и 180 мл 25%-ного NH_4OH. Анализ аммонизированного рассола дал $G(NH_3)$ = 70 г/л, или 82,35 н.д., при [NaCl] = 234 г/л. Карбонизацию проводили 6 ч, затем смесь охлаждали и отстаивали. Масса полученной соды составила 41 г.

В результате полученных экспериментальных данных, можно сделать следующий вывод, что наиболее лучшими условиями для получения соды из пластовой воды являются следующие:

1. Очищенный рассол должен иметь плотность 1,19 $см^3/г$
2. Иметь температуру 80°С
3. Соотношение аммиачной воды и рассола 1:2
4. Наличие газосборника для сбора излишек CO_2
5. Установить такой расход углекислого газа, чтобы не было уноса брызг над поверхностью
6. За 10 минут до окончания синтеза начинать снижение температуры реакционной массы до +10-15°С.

3.10 Способ получения синтетического диопсида из отходов после очистки рассола

Диопсид характеризуется высокой твердостью, электрофизическими и прочностными характеристиками, а также кислотостойкостью. Ключевыми потребителями диопсида являются предприятия, производящие керамические строительные и полимерные материалы, в частности, бетона, динасовых огнеупоров и кварцевых наварок сталеплавильных печей. Ввиду наличия ионной электропроводности диопсид может применяться в производстве электронных компонентов в микроэлектронике. Этот минерал может быть эффективной основой биокерамики.

Для получения диопсида применяется несколько методов, в частности твердофазный синтез из оксидов, золь-гель процесс и метод совместного осаждения из водных растворов. Среди указанных подходов твердофазный синтез характеризуется наибольшей простотой аппаратурного оформления и минимальной стоимостью исходных реагентов, что обусловливает его широкое распространение.

Сущность способа заключается в следующем. Для получения диопсида в качестве источника аморфного диоксида кремния используется диатомит, который содержит 75-90% опала. Природные запасы диатомита в России оценены (около 3 млрд. тонн) и близостью минералогического и химического состава пород различных месторождений.

В качестве источника кальция предлагается использовать твердый отход производства кальцинированной соды (аммиачный метод), который имеет низкую стоимость и получается в больших количествах – 3-5 миллионов тонн в России ежегодно. При производстве 1 тонны товарной продукции образуется около 250-300 кг отходов. В настоящее время отход складируется в виде отвалов, что загрязняет окружающую среду. Грамотная утилизация этого побочного продукта может быть полезна в химической промышленности для решения экологических, технологических и экономических проблем.

Фазовый состав отхода производства кальцинированной соды (аммиачный метод) представлен (мас.%): галитом (NaCl) – 20, карбонатом кальция ($CaCO_3$) – 33, гидроксидом магния ($Mg(OH)_2$) – 47 (определено рентгено-графическим количественным фазовым анализом на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab), а элементный состав (мас.%): Ca – 33,4, Mg – 47,04, Na – 20,0 (ренгенофлюоресцентный анализ на спектрометре Clever C31).

Предложили следующий способ получения синтетического диопсида:

Использовали диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская область).

Отход соды предварительно отмывали водой от хлорида натрия до отрицательной реакции на хлорид ион 0,1 М раствором нитрата серебра и сушили в сушильном шкафу в течении 2 часов. Затем 47,5 г отхода содового производства и 47,5 г диатомита измельчали на лабораторно-дисковом истирателе до размера частиц 100 мкм и смешивали с 5 г порошка борной кислоты в ступке. Далее смесь переносили в корундовый тигель и помещали в муфельную печь, которую нагревали до 1100^{o}C со скоростью 8 град/мин (время разогрева 2 часа) и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. Отключали питание печи и полученный расплав охлаждали в печи. Затем полученный продукт измельчали до среднего размера частиц 100 мкм на дисковом истирателе.

В результате получили 90 г диопсида. Выход продукта составил 90%.

Полученный продукт исследовали рентгенографическим количественным фазовым анализом. Установлено, что полученный продукт имеет следующий фазовый состав (мас. %): диопсид – 90, вьюстит – 4, кварц – 2, оксид кальция –2 (рис. 3.7).

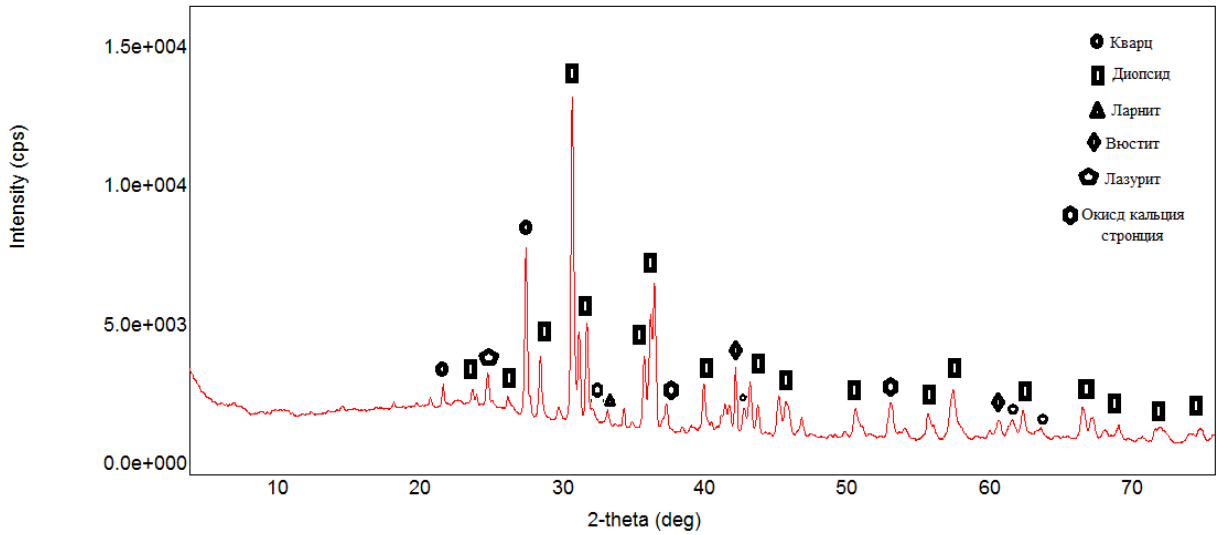


Рисунок 3.7 - Рентгенограмма диопсида полученного в лабораторных условиях

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать диопсид с использованием доступного сырья с одновременным решением экологической проблемы утилизации отхода производства кальцинированной соды. Использование твердых отходов производства соды в качестве сырья для получения диопсида способствует более устойчивому и экологически безопасному производству, помогает решать проблемы загрязнения окружающей среды. Кроме того, снижается зависимость от традиционных источников сырья, что важно в условиях растущего внимания к устойчивому развитию и рациональному использованию природных ресурсов.

3.11 Технологическая схема очистки пластовой воды в рассол для производства кальцинированной соды

Исходным сырьем для производства кальцинированной соды марки Б является пластовая вода, получаемая при нефтедобыче. В этой воде

присутствует много различных примесей (состав воды представлен ниже). Перед очисткой пластовой воды от ионов кальция и магния, необходимо удалить различные примеси и остатки нефтепродуктов.

Характеристика пластовой воды, мг/л:

Хлорид ионы – 151670

Натрий ионы – 91866

Ионы кальция – 16826

Ионы магния – 3555

Ионы калия – 1353

Нефтепродукты - 1,05

Для очистки пластовой воды от примесей и нефтепродуктов можно использовать каркасно-засыпные фильтры (КЗФ). В качестве загрузки использовали цеолитсодержащую породу Татарско-Шатрашанского месторождения фракцией 1,5-3,0 мм и активированный уголь марки БАУ-А, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающиеся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов. Количество загрузки в массовом соотношении цеолит : активированный уголь : цеолит составляет 5:1:3. Один кг угля способен очистить более 200 кг пластовой воды. По цеолитсодержащей породе это соотношение меньше. Один кг цеолитсодержащей породы способен очистить более 60 кг пластовой воды.

На рисунке 3.8 представлена технологическая схема очистки пластовой воды в рассол содово-каустическим способом.

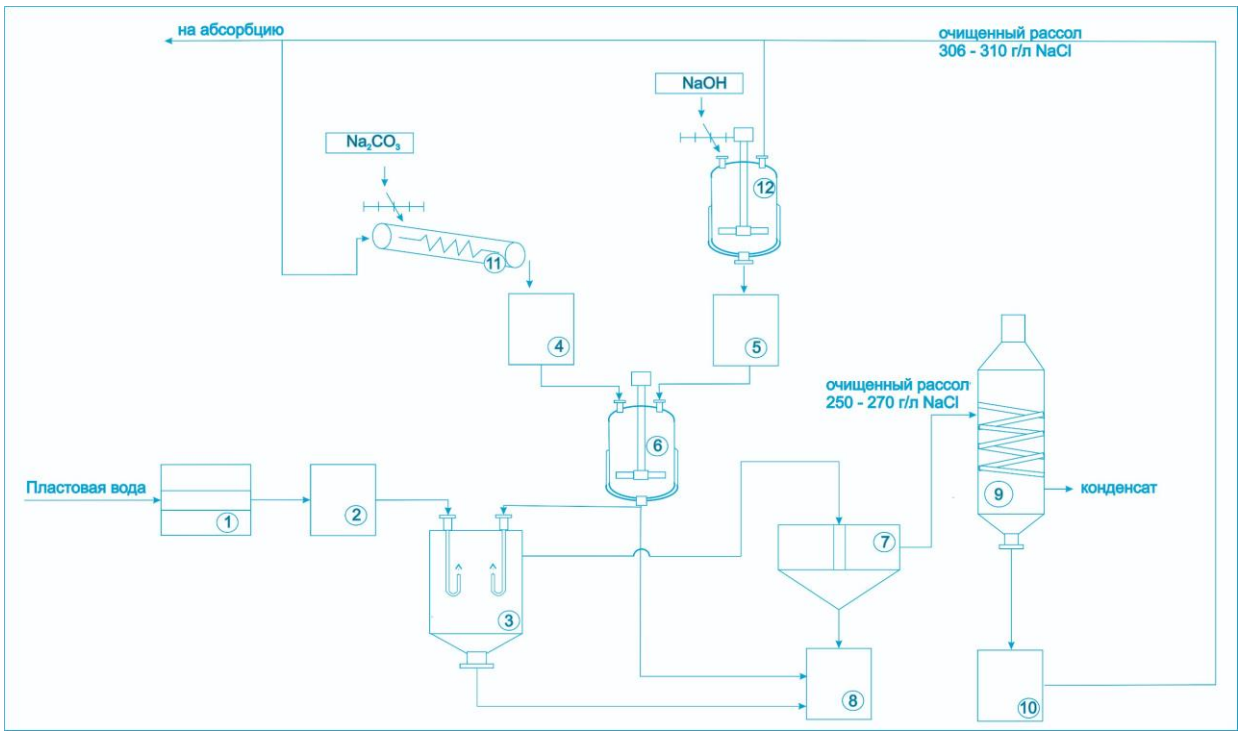


Рисунок 3.8 - Технологическая схема очистки пластовой воды в рассол содово-каустическим методом: 1 – фильтр; 2 – сборник очищенной пластовой воды; 3 – реактор; 4 - сборник содового раствора; 5 – сборник раствора NaOH; 6 – смеситель; 7 – отстойник; 8 – сборник шлама; 9 – выпарной аппарат; 10 – сборник очищенного рассола; 11 – шнековый растворитель; 12 – смеситель

Процесс очистки непрерывный, очистка производится содовым раствором (соотношение вода : сода составляет 3,6:1) и раствором гидроксида натрия (концентрация раствора гидроксида натрия составляет 19-22 г/л в зависимости от содержания ионов магния в отфильтрованном растворе).

Перед очисткой пластовой воды от ионов кальция и магния, необходимо удалить остатки нефтепродуктов. Пластовая вода из сборника пластовой воды направляется центробежным насосом на фильтр 1. Затем очищенная пластовая вода подается в сборник рассола 2.

Кальцинированная сода, необходимая для приготовления содового раствора, поступает из отделения содовых печей в бункер с конусным днищем. Из бункера сода шнековым питателем подается в шнек 11 для растворения. Количество подаваемой в шнек 11 соды регулируется числом оборотов винта шнека питателя.

В шнеке 11 кальцинированная сода при непрерывном перемешивании растворяется в подогретом очищенном рассоле, разбавленным конденсатом. Очищенный рассол для приготовления содового реагента поступает в трубчатый теплообменник, где подогревается паром давлением *0,15 МПа.* В теплое время года рассол не подогревается, так как его температура превышает 12^{o}C.

Подогретый рассол из теплообменника поступает в напорный бак постоянного уровня, откуда через регулятор подачи перетекает в шнек 11.

Содовый раствор, выходя из шнека *11,* фильтруется через сетку, освобождается от комков твердой соды и других твердых примесей и самотеком поступает в сборник содового раствора 4 откуда центробежным насосом подается в смеситель 6 расположенный в реакторном отделении.

Твердый гидроксид натрия подается в хранилище твердого гидроксида натрия, далее поступает в смеситель 12. В смесителе 12 из твердого гидроксида натрия и дозированно подаваемого через регулятор очищенного рассола готовят раствор NaOH с концентрацией 19–22 г/л. Точное значение подбирают в зависимости от содержания ионов магния в отфильтрованном растворе. После приготовления полученный раствор гидроксида натрия самотеком направляется в сборник раствора NaOH 5.

Из сборника 5 раствор NaOH подается плунжерным насосом в смеситель 6, в котором осуществляется предварительное смешение раствора NaOH с содовым раствором. Образовавшаяся смесь направляется в реактор 3.

Сырой рассол (очищенная пластовая вода) из сборника сырого рассола 2, расположенного вне цеха, центробежным насосом подается в реактор 3, где смешивается с реагентами для очистки.

Реактор 3 не имеет мешалки, и перемешивание в нем рассола с реактивами происходит только за счет живой силы струи, вытекающей из раструба U-образной трубы.

Открытый конец U-образной трубы имеет раструб и погружен на глубину 1,5 м от поверхности жидкости, находящейся в реакторе. Такое

расположение U-образной трубы должно обеспечить достаточное перемешивание жидкости, находящейся в верхней части реактора. На поверхности жидкости не должно быть брызг, так как они при падении увлекают воздух, который в виде мельчайших пузырьков прилипает к частицам осадка, ухудшая отстаивание; это приводит к плохому осветлению очищенного рассола.

После смешения рассола с реактивами образуется суспензия.

В реакторе суспензия постепенно перемещается в конусную часть и самотеком по трубопроводу направляется в отстойник *7.*

Суспензия поступает в приемную чашу отстойника 7, спускается до уровня, на котором находится шлам, и по поверхности шлама растекается по всей площади сечения отстойника. Осветленный рассол непрерывно выводится из отстойника через сливной желоб, расположенный по периферии отстойника в верхней его части, и самотеком по сливному трубопроводу поступает в резервуар очищенного рассола *10.* Из этого резервуара очищенный рассол центробежным насосом подается в отделение абсорбции.

Перед подачей в отделение абсорбции, очищенный от ионов магния и кальция, рассол выпаривают на выпарной установки 9 для увеличения концентрации раствора. Контроль концентрации осуществляют по плотности раствора, которая должна составлять 1,19 г/см^3.

Уплотнивийся шлам непрерывно выводят через стяжные трубы из нижней конусной части отстойника в сборник шлама *8,* оборудованный мешалкой. Здесь он разбавляется водой и плунжерным насосом откачивается в общий сборник отходов. Количество шлама образующегося после очистки на 1000 кг рассола 43,39 кг, из них $CaCO_3$ – 36 кг; $Mg(OH)_2$ –7,3 кг. Эти отходы можно использовать как добавку при получении керамического кирпича, в качестве вяжущего материала.

Заключение по главе 3:

Проведенные исследования ионного состава пластовой воды показали, что по своим характеристикам она относится к рассолам и может быть использована как сырье для производства технической кальцинированной соды.

Приведены результаты экспериментальных исследований по возможному применению природных адсорбционных материалов для очистки сточных вод на основе цеолитсодержащей карбонатной породы Татарско-Шатрашанского месторождения Республики Татарстан. Минеральный состав цеолитсодержащей карбонатной породы представлен опал-кристобалит-тридимитовой фазой, цеолитом и глинистыми минералами. Для удаления следов нефтепродуктов и железа из пластовой воды рекомендуется использовать метод пропускания через слои адсорбентов, состоящий из цеолита и активированного угля.

Содово-каустический метод очистки использован для удаления содей кальция и магния из сырого рассола. Образующиеся после этой очистки отходы, оставшиеся после удаления кальциевых и магниевых примесей, целесообразно использовать как сырьё для синтеза диопсида, а также в качестве добавки при производстве керамических материалов.

Разработана технологическая схема очистки сырого рассола, полученного из пластовой воды, основанная на содово-каустическом способе удаления соединений кальция и магния.

4 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕЛОЧИ С УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

4.1 Исследование состава отработанной щелочи (раствора NaCl+NaOH)

Для получения маржинальных продуктов использована отработанная щелочь, предоставленная заказчиком ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез».

Отработанная щелочь представляет собой прозрачную жидкость с плотностью 1,1640-1,2040 г/см^3 при температуре 25 ^{o}C, имеет ярко выраженный запах нефтепродуктов и твердый осадок после отстаивания.

Результаты исследования состава отработанной щелочи представлены в таблице 4.1 и в Приложениях 5-7.

Таблица 4.1 – Состав отработанной щелочи

№ п/п	***Определяемый компонент***	***Содержание, мг/дм^3***
1	Натрий	130528
2	Хлорид	149368
3	Сульфат	<1
4	Нефтепродукты	0,57±0,03

Как видно из таблицы 4.1 и 4.2 отработанная щелочь содержит достаточное количество основных компонентов (натрия и хлора) и может быть использована для дальнейших исследований.

Таблица 4.2 – Состав и свойства отработанной щелочи

№ п/п	***Определяемый компонент***	***Содержание***
1	Хлорид натрия (NaCl)	22-23 % (250-270 г/л)
2	Гидроксид натрия (NaOH)	2,0-2,3 % (29-30,3 г/л)
3	pH	11,4-11,9
4	Плотность (ρ)	1,164-1,2040 г/см^3

4.2 Удаление нефтепродуктов

В первую очередь необходимо удалить нефтепродукты из рассола.

Удаление нефтепродуктов

В отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» содержание нефтепродуктов составляет 0,57 мг/дм^3 (таблица 4.1, Приложение 7). Очистку от нефтепродуктов проводили адсорбционным методом, так как данный метод очистки является наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки от нефтепродуктов.

В качестве адсорбента использовали активированный уголь марки БАУ-А, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающиеся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов.

Один килограмм угля способен очистить более 500 л отработанной щелочи. После пропускания отработанной щелочи через слой активированного угля содержание нефтепродуктов снизилось более чем в 7 раз и достигло 0,08 мг/ дм^3 (Приложение 7). Для большего снижения содержания нефтепродуктов нужно увеличить слой угля.

Адсорбция представляет собой наиболее эффективный метод очистки жидкостей и газов, обеспечивающий практически полное извлечение примесей из жидкой и газообразной фаз.

Эффективность адсорбционной очистки определяется химической природой адсорбента, величиной и доступностью его адсорбционной поверхности, а также химическим строением извлекаемого вещества и его состоянием в растворе. При этом она может достигать 95 %.

Наибольшее распространение получили адсорберы с неподвижным слоем загрузки (рисунок 4.1), которые изготовляют в виде металлических колонн или бетонных резервуаров.

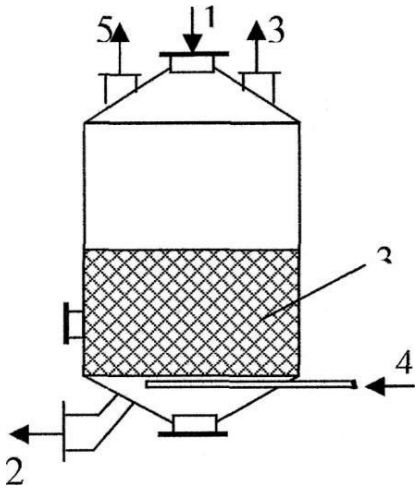


Рисунок 4.1 – Адсорбер с неподвижным слоем: 1 – сточная вода; 2 – очищенная вода; 3 – адсорбент, загрузка адсорбента; 4 – острый водной пар для регенерации адсорбента; 5 – продукты регенерации

Конструкция представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну однокамерного типа, изготовленную из стальных листов и оснащённую эллиптическими днищами. Для гидравлического удаления отработанного угля на уровне нижнего распределительного узла в стенку корпуса вварен специальный штуцер. Три опорные стойки, приваренные к нижнему днищу, обеспечивают устойчивую установку аппарата на фундаменте. Внутри колонны функционируют распределительные узлы, представляющие собой систему вертикальных коллекторов с радиально отходящими перфорированными трубами. Патрубки, через которые осуществляется подача и отведение обрабатываемой жидкости, вварены в центральные части обоих днищ. С внешней стороны к ним подключаются трубопроводы фронтальной разводки, тогда как с внутренней стороны они сопрягаются с упомянутыми распределительными устройствами. Доступ внутрь корпуса угольного фильтра обеспечивается двумя люками - в верхней и нижней частях аппарата.

4.3 Возможность связывания продуктов улавливания хлороводорода каустической содой с целью получения кальцинированной соды аммиачным способом и товарного хлорида аммония

В результате проведенного химического анализа было установлено, что отработанная щелочь содержит 265,59 г/л NaCl, 30,3 г/л NaOH, а также 0,57 мг/дм^3 нефтепродуктов (Приложение В). Соли кальция и магния отсутствуют.

Это позволяет данный состав отнести к рассолам, с целью дальнейшего его использования для получения кальцинированной соды технической квалификации.

Получение кальцинированной соды из отработанной щелочи аммиачным способом

После очистки от нефтепродуктов адсорбированный рассол (раствор очищенной отработанной щелочи) направляется на стадию аммонизации рассола.

1. Аммонизация очищенного рассола

Соотношение компонентов аммонизации рассола, условия карбонизации и кальцинации соды выбирались на основе полученных ранее данных по получению соды из известняка Гумеровского месторождения.

Адсорбированный рассол, содержащий 265,59 г/л хлористого натрия, насыщали аммиаком до концентрации 85 г/л NH_3.

В лабораторных условиях аммиак вводится в виде аммиачной воды, содержащей 25 % NH_3. Это приводит к дополнительному разбавлению рассола и снижению его концентрации. Учитывая вышесказанное, проводилась корректировка расхода аммиачной воды в зависимости от концентрации рассола.

Экспериментально установлено, что для получения аммонизированного рассола с содержанием 85 г/л NH_3 необходимо к 2 объемам рассола ввести 1 объем 25 % аммиачный воды. Аммонизацию проводили при температуре 80^{o}C.

2. Карбонизация аммонизированного рассола

Перед карбонизацией аммонизированный рассол анализировали на содержание NaCl и «прямого титра», что необходимо для корректировки концентрации хлорида натрия и аммиака. После аммонизации рассол насыщали диоксидом углерода. В карбонизатор (реакционная колба) наливали аммонизированный рассол и пропускали из баллона диоксид углерода, содержащий 99,9 % CO_2. При этом засекали время начала карбонизации.

Процесс карбонизации продолжали в течение 5-6 ч при температуре 32-36 °С. При этом постоянного подвода тепла не надо, так как при карбонизации происходит выделение тепла, и рабочая масса постоянно подогревается теплом реакции карбонизации. Через 3-3,5 ч аммонизированный рассол начинал мутнеть, что говорит о начале образования гидрокарбоната натрия. Карбонизацию останавливали по истечении еще 2-3-х ч.

Полученный гидрокарбонат натрия занимает весь объем реактора. После выпадения осадка гидрокарбоната натрия раствор охлаждали (желательно до 10 °С) льдом, оставляли на некоторое время для осаждения осадка гидрокарбоната и отфильтровывали. Осадок гидрокарбоната натрия направляли на кальцинацию, а фильтровую жидкость на выпаривание с целью получения продукционного хлорида аммония.

3. Кальцинация гидрокарбоната натрия

Кальцинацию выделенного гидрокарбоната натрия выполняли в фарфоровой чашке, помещённой в сушильный шкаф, где материал выдерживали при 200–250 °С на протяжении 2–3 часов. После этого полученный продукт подвергали анализу, определяя массовую долю карбоната натрия и величину потерь при прокаливании.

В таблице 4.3 приведены результаты химического анализа образцов кальцинированной соды с указанием содержания основного вещества.

В результате получены образцы соды кальцинированной чистотой 99 % и выше, соответствующие ГОСТ 5100-85.

Таблица 4.3 – Содержание основного вещества в лабораторных образцах кальцинированной соды

Образец	Содержание Na_2CO_3, %
1	98,7
2	99,2
3	98,4

Блок-схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи аммиачным способом показана на рисунке 4.2.

Описание блок-схемы:

1. Адсорбция отработанной щелочи через слой активированного угля. Один килограмм угля способен очистить более 500 л отработанной щелочи.

2. Подогрев адсорбированного рассола до температуры 80 °С.

3. Адсорбированный рассол, содержащий 266 г/л хлористого натрия, насыщают аммиаком до концентрации 85 г/л NH_3. Для этого необходимо к 2 объемам адсорбированного рассола ввести 1 объем 25 % аммиачный воды.

4. Насыщение аммонизированного рассола диоксидом углерода в течении 5-6 ч при температуре 32-36 °С.

5. После выпадения осадка гидрокарбоната натрия раствор охлаждают до 10 °С, оставляют на некоторое время для осаждения осадка гидрокарбоната и отфильтровывают.

6. Осадок гидрокарбоната натрия направляется на кальцинацию. Процесс кальцинации проводят при температуре от 200 °С до 250 °С в течение 2-3 часов.

7. После фильтрации фильтровую жидкость направляют на выпаривание до полного удаления жидкой фазы с получением кристаллического хлорида аммония.

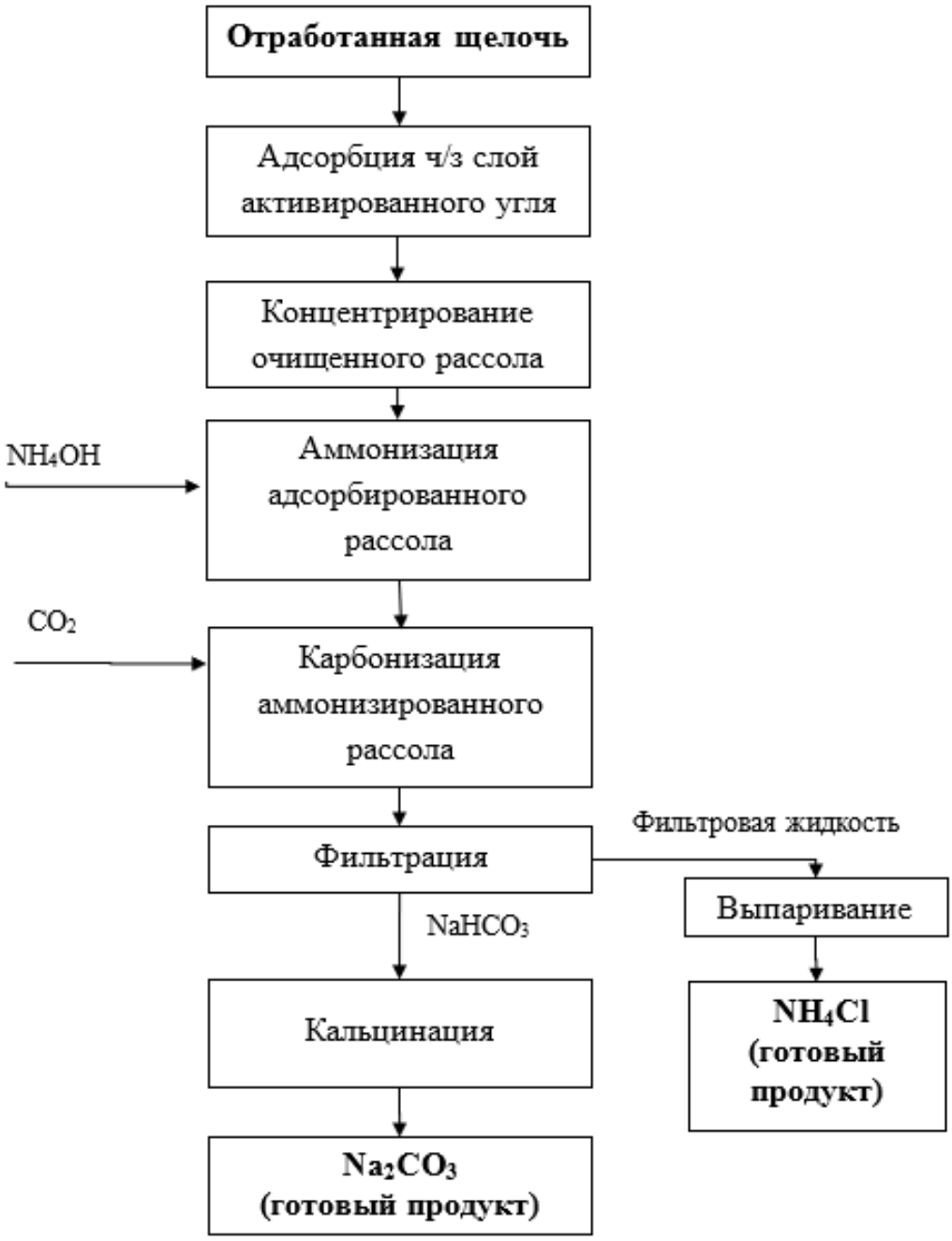


Рисунок 4.2 – Блок-схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи аммиачным способом

В таблице 4.4 представлен состав отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в пересчёте на 1000 кг NaCl. Данные приведены в тоннах в год. Согласно таблице, основным компонентом отработанной щелочи является вода, содержание которой составляет 540,64 т/год (76 %). На долю хлорида натрия приходится 156,5 т/год (22 %), а на гидроксид натрия — 14,23

т/год (2 %). Суммарное количество отработанной щелочи составляет 711,37 т/год.

Таблица 4.4 – Состав отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в пересчете на 1000 кг NaCl

Вещество	**Количество, т/год**
22 % NaCl	156,5
2 % NaOH	14,23
76 % H_2O	540,64
Итого	711,37

В таблице 4.5 приведён материальный баланс получения гидрокарбоната натрия аммиачным способом. Данные приведены в тоннах в год. В приходной части основным компонентом является рассол, общее количество которого составляет 711,37 т/год (75,81 %) от всей массы загрузки. Дополнительно в процессе участвуют аммиак в количестве 45,48 т/год (4,85 %), углекислый газ 133,36 т/год (14,21 %) и вода 48,15 т/год (5,13 %). Суммарный приход составляет 938,36 т/год. В расходной части образуется гидрокарбонат натрия в количестве 254,60 т/год (27,13 %) от общей массы продуктов и раствор хлорида аммония 683,76 т/год (72,87 %). Суммарный расход также составляет 938,36 т/год, что подтверждает сходимость материального баланса.

Таблица 4.5 – Материальный баланс получения гидрокарбоната натрия аммиачным способом

Приход				**Расход**			
№ п/п	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**	**№ п/п**	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**
1	Рассол, в т.ч.	711,37	75,81	1	$NaHCO_3$	254,60	27,13
	NaOH	14,23	1,52	2	NH_4Cl р-р, в т.ч.	683,76	72,87
	NaCl	156,5	16,67		NH_4Cl	143,12	15,25
	H_2O	540,64	57,62		H_2O	540,64	57,62
2	NH_3	45,48	4,85				
3	CO_2	133,36	14,21				
4	H_2O	48,15	5,13				
Итого	938,36	100	Итого	938,36	100		

Для реализации технологического процесса требуется следующее оборудование: адсорбционная установка, включающая два адсорбера, работающих одновременно и параллельно и предназначенных для очистки от нефтепродуктов; абсорбционная колонна; карбонизационная колонна; вакуум-фильтр; содовая печь; выпарной аппарат.

В качестве исходного сырья используются активированный уголь, углекислый газ и аммиак.

4.4 Очистка фильтровой жидкости с целью дальнейшего использования как товарный продукт – хлорид аммония

Если процесс насыщения углекислым газом идет не до конца и хлорид натрия остается в фильтрате непрореагировавшим, то для роста выхода хлористого аммония и сокращения расходов энергии имеет смысл удалить примесь поваренной соли из NH_4Cl.

Согласно рассматриваемому способу, очистку хлорида аммония от поваренной соли проводят путём его репульпации в насыщенном растворе хлорида аммония с последующим центрифугированием, промывкой и сушкой. При этом репульпацию осуществляют до достижения содержания хлорида натрия в репульпанте в пределах 0,1–3 мас.%.

Фильтровую жидкость кристаллизовали до сгущения суспензии, имеющую примесь поваренной соли в виде твердой фазы. Далее суспензию центрифугировали. Осадок, содержащий хлористый аммоний с твердой примесью хлористого натрия отправляли на репульпацию при соотношении Ж (репульпант) : Т (осадок) = 1 : 1.

После интенсивного перемешивания смесь выдерживали до тех пор, пока твердый хлорид натрия не переходил в насыщенный раствор хлористого аммония. Далее полученную суспензию хлорида аммония, прошедшую репульпацию, вновь направляли на центрифугирование, одновременно промывая его чистой водой.

После центрифугиранния осадок, представляющий собой продукционный хлорид аммония, направляли на сушку, а жидкую фазу возвращали на репульпацию поступающего осадка до накопления в репульпанте хлористого натрия в пределах 0,1-3 мас. %. Превышение содержания хлорида натрия в репульпанте выше 3 мас. % приводит к ухудшению качества хлористого аммония по примеси хлористого натрия, содержание которой регламентируется ГОСТом и не должно превышать 0,05 %. В случае увеличения примеси NaCl в репульпанте до 3,1 % содержание NaCl в готовом продукте составляет 0,052 %, а это уже брак, то есть сопровождается явной потерей готового продукта.

Полученный хлорид аммония можно использовать в качестве удобрения.

Блок-схема очистки фильтровой жидкости с целью дальнейшего использования как товарный продукт – хлорид аммония представлена на рисунке 4.3.

Описание блок-схемы:

1. Фильтровую жидкость, полученную после получения кальцинированной соды и содержащую непрореагировавший хлорид натрия, кристаллизуют до сгущения суспензии.

2. Суспензию, имеющую примесь поваренной соли в виде твердой фазы, центрифугируют.

3. Приготовление репульпанта. Состав репульпанта: 25 % NH_4Cl; 2,9 % NaCl; 72,1 % H_2O.

4. Осадок, содержащий хлористый аммоний с твердой примесью хлористого натрия отправляют на репульпацию при соотношении Ж (репульпант) : Т (осадок) = 1 : 1.

5. Суспензию репульпированного хлорида аммония снова подвергают центрифугированию с одновременной промывкой хлористого аммония чистой водой.

6. Осадок, являющийся продукционным хлоридом аммония, направляют на сушку, а жидкую фазу возвращают на репульпацию

поступающего осадка до накопления в репульпанте хлористого натрия в пределах 0,1-3 мас. %.



Рисунок 4.3 – Блок-схема очистки фильтровой жидкости с целью дальнейшего использования как товарный продукт – хлорид аммония

При это используют техническое оборудование: выпарной аппарат; центрифуга; смеситель; сушилка.

В качестве исходного сырья для приготовления репульпанта используют NH_4Cl тв.; NaCl тв.; H_2O.

4.5 Возможность удаления 2% раствора щелочи прямой карбонизацией с целью выделения товарного хлорида натрия

После очистки от нефтепродуктов адсорбированный рассол направляли на стадию карбонизации рассола.

1. Карбонизация адсорбированного рассола

Адсорбированный рассол подогревали до 80 °С. Затем в карбонизатор (реакционная колба) наливали подогретый адсорбированный рассол и пропускали из баллона диоксид углерода, содержащий 99,9% CO_2. При этом засекали время начала карбонизации.

Процесс карбонизации продолжали в течение 2-3 ч при температуре 32-36 °С. При этом постоянного подвода тепла не надо, так как при карбонизации происходит выделение тепла, и рабочая масса постоянно подогревается теплом реакции карбонизации.

После выпадения осадка гидрокарбоната натрия раствор охлаждали (желательно до 10 °С) льдом, оставляли на некоторое время для осаждения осадка гидрокарбоната и отфильтровывали. Осадок гидрокарбоната натрия направляли на кальцинацию. Фильтрат, представляющий собой раствор хлорида натрия, направляли на электролиз с целью получения гипохлорита натрия.

2. Кальцинация гидрокарбоната натрия

Процесс кальцинации полученного гидрокарбоната натрия проводили в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при температуре от 200 °С до 250 °С в течение 2-3 часов. Полученную соду анализировали на содержание в ней карбоната натрия и «потерь при прокаливании».

В результате получены образцы кальцинированной соды чистотой 99 % и выше, соответствующие ГОСТ 5100-85.

Блок-схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи прямой карбонизацией (без стадии аммонизации) представлена на рисунке 4.4.

Описание блок-схемы:

1. Адсорбция отработанной щелочи через слой активированного угля. Один килограмм угля способен очистить более 500 л отработанной щелочи.

2. Подогрев адсорбированного рассола до температуры 80 °С.

3. Насыщение адсорбированного рассола диоксидом углерода в течении 2-3 ч при температуре 32-36ºС.

4. После выпадения осадка гидрокарбоната натрия раствор охлаждают до 10 ºС, оставляют на некоторое время для осаждения осадка гидрокарбоната и отфильтровывают.

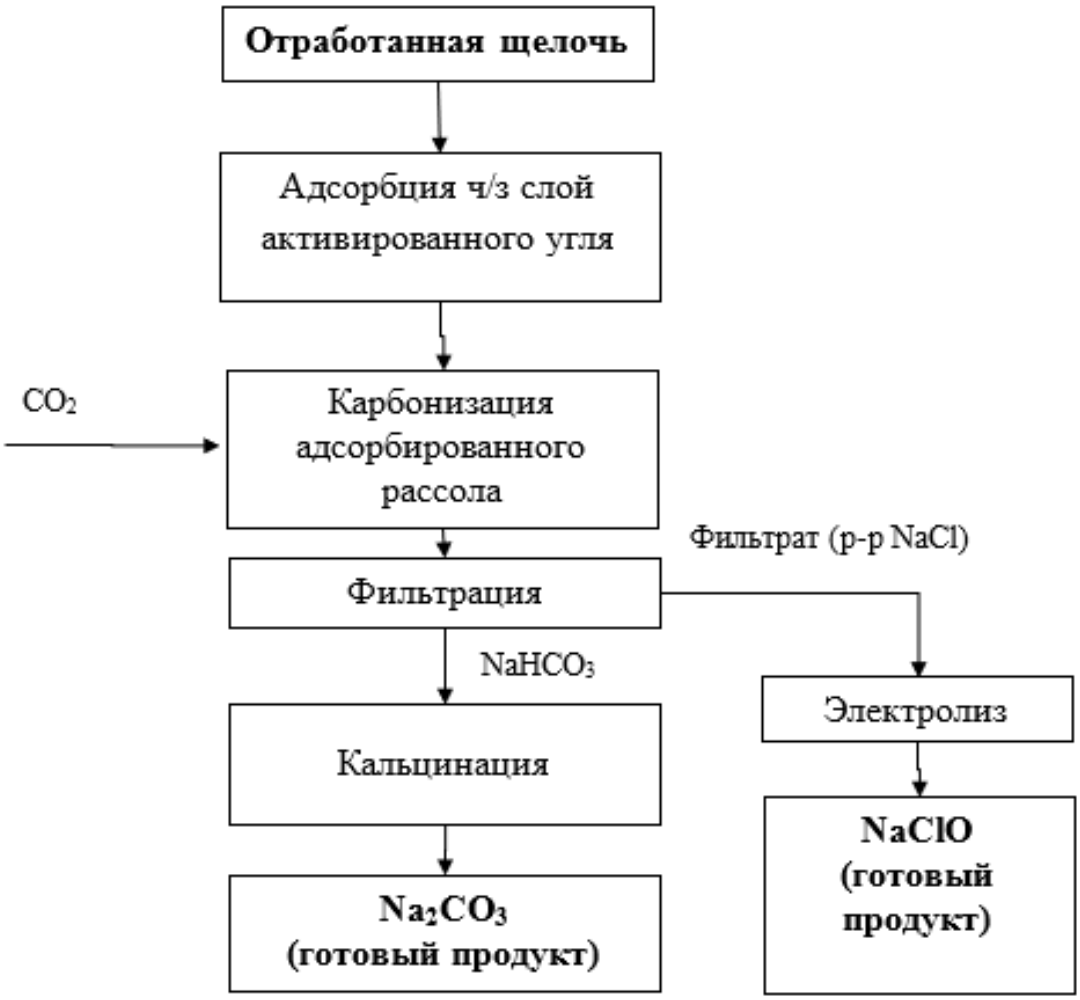


Рисунок 4.4 – Блок-схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи прямой карбонизацией

5. Осадок гидрокарбоната натрия направляется на кальцинацию. Процесс кальцинации проводят при температуре от 200 ºС до 250 ºС в течение 2-3 часов.

6. Фильтрат, содержащий хлорид натрия, направляется на электролиз с целью получения гипохлорита натрия.

В таблице 4.6 приведён состав отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в пересчёте на 1000 кг NaCl. Основную долю составляет вода — 540,64 т/год, содержание 22%-ного NaCl достигает 156,5 т/год, а 2%-ного NaOH — 14,23 т/год. Суммарное количество отхода составляет 711,37 т/год.

Таблица 4.6 – Состав отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в пересчете на 1000 кг NaCl

Вещество	**Количество, т/год**
22 % NaCl	156,5
2 % NaOH	14,23
76 % H_2O	540,64
Итого	711,37

В таблице 4.7 представлен материальный баланс получения гидрокарбоната натрия из отработанной щелочи методом прямой карбонизации. Согласно приведённым данным, в процесс поступает 15,65 т/год CO_2 (2,15%) и 711,37 т/год рассола (97,85%). Расходная часть включает 29,88 т/год $NaHCO_3$ (4,11%) и 697,14 т/год раствора NaCl (95,89%). Суммарные приход и расход составляют по 727,02 т/год, что свидетельствует о сходимости баланса.

Для реализации технологического процесса требуется следующее оборудование: адсорбционная установка, включающая два адсорбера, работающих одновременно и параллельно и предназначенных для очистки от нефтепродуктов; карбонизационная колонна; вакуум-фильтр; содовая печь; выпарной аппарат.

В качестве исходного сырья используются углекислый газ.

Таблица 4.7 – Материальный баланс получения гидрокарбоната натрия из отработанной щелочи прямой карбонизацией

Приход				**Расход**			
№ п/п	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**	**№ п/п**	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**
1	CO_2 (г)	15,65	2,15	1	$NaHCO_3$, в т.ч.	29,88	4,11
2	Рассол, в т.ч.	711,37	97,85	2	NaCl р-р, в т.ч.	697,14	95,89
	NaOH	14,23	1,96		NaCl	156,50	21,52
	NaCl	156,5	21,52		H_2O	540,64	74,37
	H_2O	540,64	74,37				
Итого		727,02	100	Итого		727,02	100

4.6 Возможность возвращения в цикл улавливания хлороводорода каустической соды концентрированием его и полного выделения товарного хлорида натрия

После очистки от нефтепродуктов в адсорбированный рассол вводили твердые гранулы NaOH, перемешивали и проводили упаривание рассола. После охлаждения упаренного рассола из него центрифугированием выделяли твердый остаток. В полученной жидкой фазе измеряли общую щелочность и остаточное количество хлорида натрия. Результаты приведены в таблице 4.8 и на рисунке 4.5.

Таблица 4.8 – Результаты экспериментов химического отделения хлорида натрия из отработанной щелочи

Проведение эксперимента, соотношение Т:Ж			Состав жидкой фазы		Степень извлечения NaCl из рассола, %
объем рассола, мл	масса NaOH, г	Концентрация вводимого NaOH, %	С (NaOH), г/л	С (NaCl), г/л	
исх. рассол			33,3	266,00	0
50	0,5	0,99	43,2	238,68	10,27

Продолжение табл. 4.8

50	1	1,96	44,0	236,34	11,15
50	2	3,84	74,8	215,28	19,07
50	3	5,65	79,6	187,20	29,62
50	10	16,88	121,6	95,94	63,93
50	20	30,10	178,8	39,78	85,05
50	30	43,22	338,4	22,23	91,64
50	40	57,63	399,6	10,97	95,88
50	50	*	*	*	*

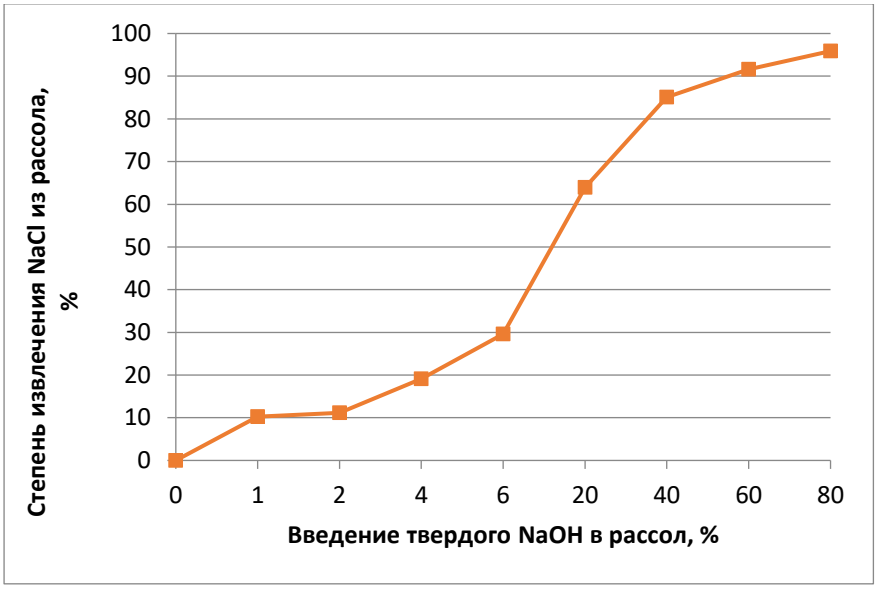


Рисунок 4.5 – Графическая зависимость степени извлечения хлорида натрия из отработанной щелочи

Испытания по отделению хлорида натрия из отработанной щелочи выполняли в стеклянном реакторе, оснащённом мешалкой. В аппарат одновременно загружали твёрдые гранулы гидроксида натрия и адсорбированный раствор отработанной щёлочи, смешивая их в заранее установленной пропорции. После перемешивания раствор упаривали до появления первых кристаллов, затем охлаждали до комнатной температуры. Суспензию, полученную в результате процесса, концентрировали путем упаривания, после чего твердую фракцию выделяли центрифугированием при 6 000 об/мин в течение 30 минут. В жидкой фазе определяли содержание общей

щелочности и остаточного содержания хлорида натрия. Результаты приведены в таблице 4.9 и на рисунке 4.6.

В процессе испарения воды из щелоков концентрация NaOH и NaCl возрастает, и раствор становится насыщенным по NaCl. В ходе дальнейшего испарения воды возрастает концентрация только щелочи. Концентрация же NaCl в упариваемом растворе понижается, так как растворимость NaCl уменьшается с ростом концентрации NaOH. Выпадающие при выпаривании и охлаждении растворов кристаллы поваренной соли отделяют от растворов.

Таблица 4.9 – Результаты экспериментов химического отделения хлорида натрия из отработанной щелочи

Проведение эксперимента, соотношение Т:Ж (отработанная щелочь: твердый NaOH)	Состав жидкой фазы		Степень извлечения NaCl из рассола, %
	С (NaOH), г/л	С (NaCl), г/л	
исх. рассол	33,3	266,00	0
1:0,01	43,2	238,68	10,27
1:0,02	44,0	236,34	11,15
1:0,04	74,8	215,28	19,07
1:0,06	79,6	187,20	29,62
1:0,2	121,6	95,94	63,93
1:0,4	178,8	39,78	85,05
1:0,6	338,4	22,23	91,64
1:0,8	399,6	10,97	95,88
1:1	*	*	*

Опыты при соотношениях Т:Ж = 1:0,6 и 1:0,8 образуют вязкую суспензию с невозможностью отделения NaCl из системы. При соотношении Т:Ж = 1:1, вводимая в раствор твердая щелочь не растворяется, что характеризуется образованием пересыщенного раствора NaOH и

невозможностью перехода ионов Na^+ и Cl^- из ионной формы в солевую вследствие высокого значения величины константы ионизации.

Таким образом, при упаривании отработанной щелочи и введении твердого гидроксида натрия в рассол с последующим испарением избыточной воды происходит также удаление основного количества поваренной соли, выпадающей в виде кристаллов NaCl. На рисунке 4.6 приведены микрофотографии выделившихся в ходе декантации твердой соли – хлорида натрия.

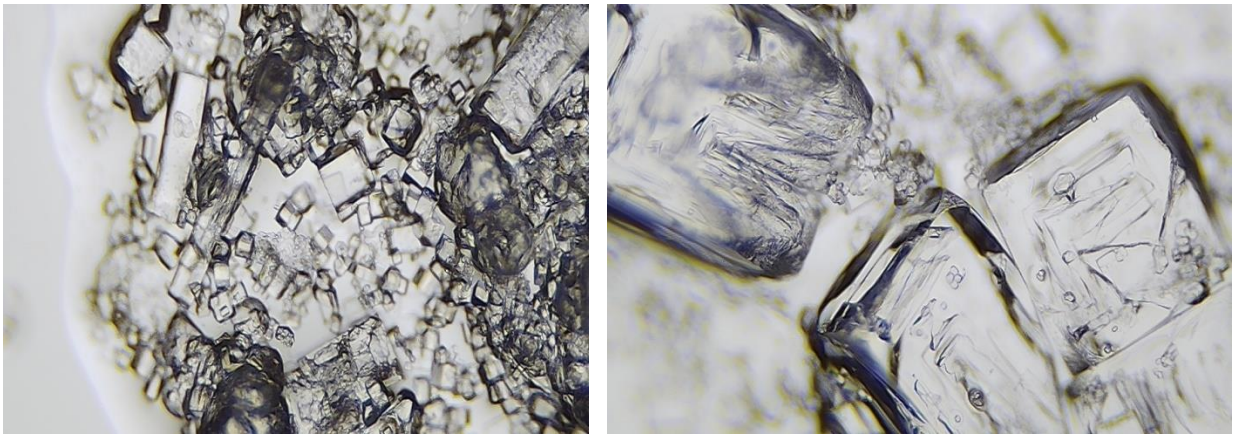


Рисунок 4.6 – Кристаллы хлорида натрия после декантации, увеличение 60

В водном растворе отработанной щелочи преобладают две соли - гидроксид натрия и хлорид натрия. Поскольку обе они полностью распадаются на ионы, в растворе присутствуют катионы натрия, а также хлорид- и гидроксид-ионы. Между этими частицами постоянно возникают ионные взаимодействия, выражающиеся в притяжении и отталкивании.

Значение величины константы ионизации вещества может оказаться полезным для препаративного выделения его с максимальным выходом. Если средой, в которой получают вещества, является вода, а выделяемое вещество находится в растворе, в виде соли, то максимального выхода можно добиться, создав среду с величиной pH, большей на 2 единицы, чем pK получаемого вещества. Выделение вещества лучше всего производить с помощью такого реагента, величина pK которого близка к создаваемой величине pH. Причиной

этого является то, что растворы всех кислот и оснований имеют максимальную буферную емкость при pH=pK.

Наиболее эффективное выделение хлорида натрия в виде твердого вещества достигалось при соотношении твердый гидроксид натрия : отработанная щелочь Т:Ж=1:2,5. После этого образовавшуюся суспензию подвергали упариванию и последующему центрифугированию. Жидкую фазу, представленную в основном гидроксидом натрия, разбавляли водой до кондиционного состояния и направляли в скруббер для нейтрализации кислых газов. Твердая фаза направляется как сырье для производства гипохлорита натрия электролизным способом [98].

На рисунке 4.7 представлена блок-схема концентрирования каустической соды до полного выделения хлорида натрия.

Описание блок-схемы:

1. Адсорбция отработанной щелочи через слой активированного угля. Один килограмм угля способен очистить более 500 л отработанной щелочи.

2. Концентрирование адсорбированного рассола. Добавление в адсорбированный рассол твердых гранул NaOH. На 1 л адсорбированного рассола необходимо добавить 0,4 кг NaOH.

3. Упаривание рассола до появления первых кристаллов хлорида натрия.

4. Охлаждение рассола и созревание кристаллов хлорида натрия в течение 12-14 часов.

5. Центрифугирование полученной суспензии с последующей фильтрацией. В результате получаем хлорид натрия, как готовый продукт. Фильтрат, содержащий NaOH, возвращают в скруббер для очистки от хлороводорода.

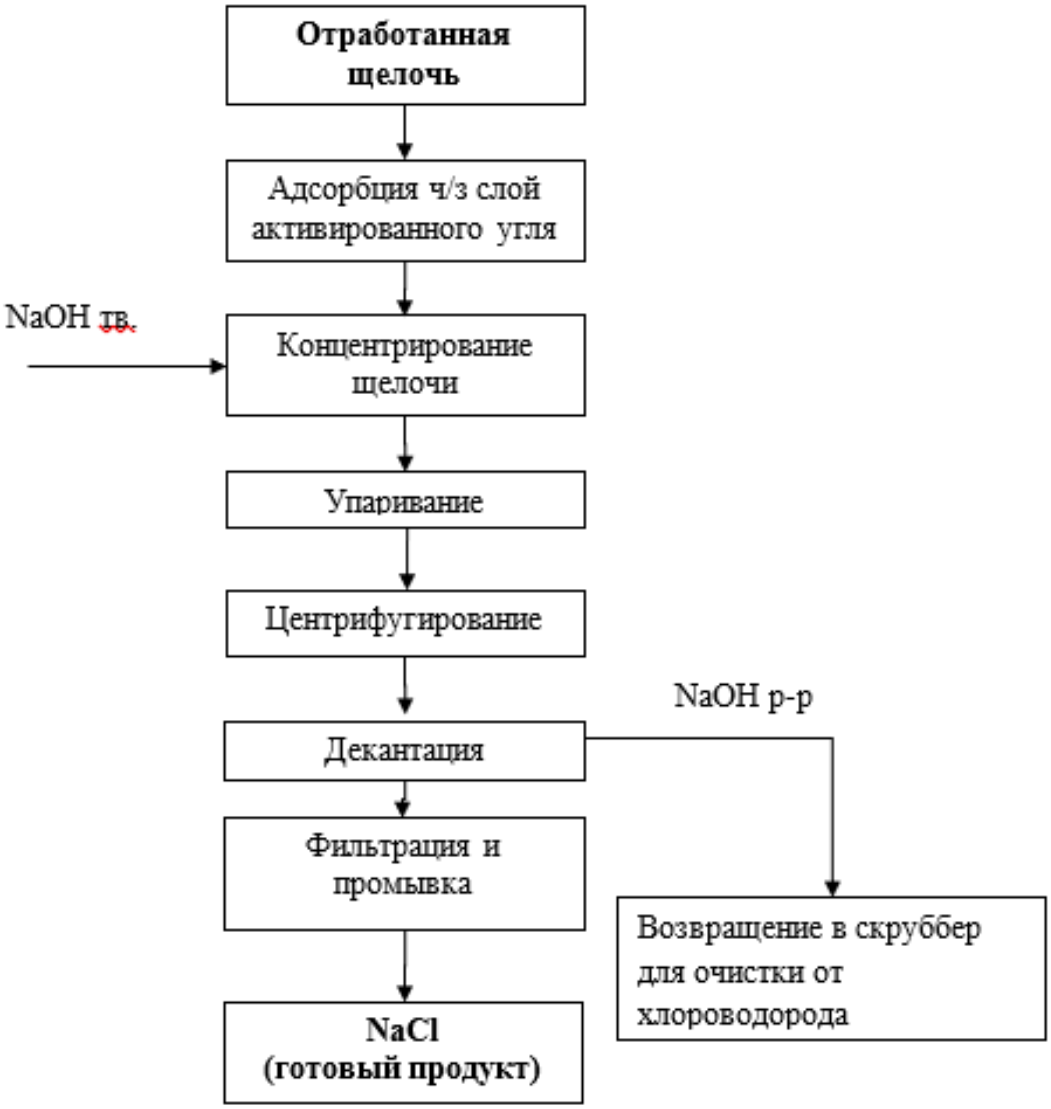


Рисунок 4.7 – Блок схема концентрирования каустической соды до полного выделения хлорида натрия

Как видно из таблицы 4.10, отработанная щелочь с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (в пересчёте на 1000 кг NaCl) представлена тремя компонентами. Количество отхода составляет 711,37 т/год.

В таблице 4.11 представлен материальный баланс отделения гидроксида натрия от хлорида аммония методом декантации. Согласно приведённым данным, в процесс поступает 711,37 т/год рассола (75%), а также 237,12 т/год твёрдого NaOH (25%). Расходная часть включает 135,16 т/год твёрдого NaCl

(14,25%) и 813,33 т/год раствора NaOH (85,75%). Суммарные приход и расход составляют по 948,49 т/год, что свидетельствует о сходимости баланса.

Таблица 4.10 – Состав отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в пересчете на 1000 кг NaCl

Вещество	**Количество, т/год**
22% NaCl	156,5
2% NaOH	14,23
76% H_2O	540,64
Итого	711,37

Таблица 4.11 – Материальный баланс отделения гидроксида натрия от хлорида аммония декантацией

Приход				**Расход**			
№ п/п	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**	**№ п/п**	**Вещество**	**Количество, т/год**	**масс., %**
1	Рассол, в т.ч.	711,37	75	1	NaCl тв.	135,16	14,25
	NaOH	14,23	1,50	2	NaOH р-р, в т.ч.	813,33	85,75
	NaCl	156,5	16,50		NaCl	21,34	2,25
	H_2O	540,64	57		H_2O	540,64	57
2	NaOH тв.	237,12	25		NaOH	251,35	26,50
Итого		948,49	100	Итого		948,49	100

Для реализации технологического процесса требуется следующее оборудование: адсорбционная установка, включающая два адсорбера, работающих одновременно и параллельно и предназначенных для очистки от нефтепродуктов; реактор с рубашкой, центрифугу и нутч-фильтр.

4.7 Технологическая схема очистки и переработки отработанной щелочи в кальцинированную соду

Исходным сырьем для производства кальцинированной соды марки Б является отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез». В этой воде присутствует много различных примесей (состав воды представлен ниже). Перед очисткой пластовой воды от ионов кальция и магния, необходимо удалить различные примеси и остатки нефтепродуктов.

Характеристика отработанной щелочи, мг/л:

Хлорид ионы – 149368

Натрий ионы – 130528

Сульфат ионы – <1

Нефтепродукты - 0,57±0,03

Для очистки отработанной щелочи от нефтепродуктов можно использовать адсорберы с неподвижным слоем загрузки. В качестве адсорбента используют активированный уголь марки БАУ-А, поддающиеся промывке без замены в течение всего срока эксплуатации и отличающиеся наиболее высокой сорбционной способностью в отношении нефтепродуктов.

На рисунке 4.8 представлена технологическая схема очистки и переработки отработанной щелочи.

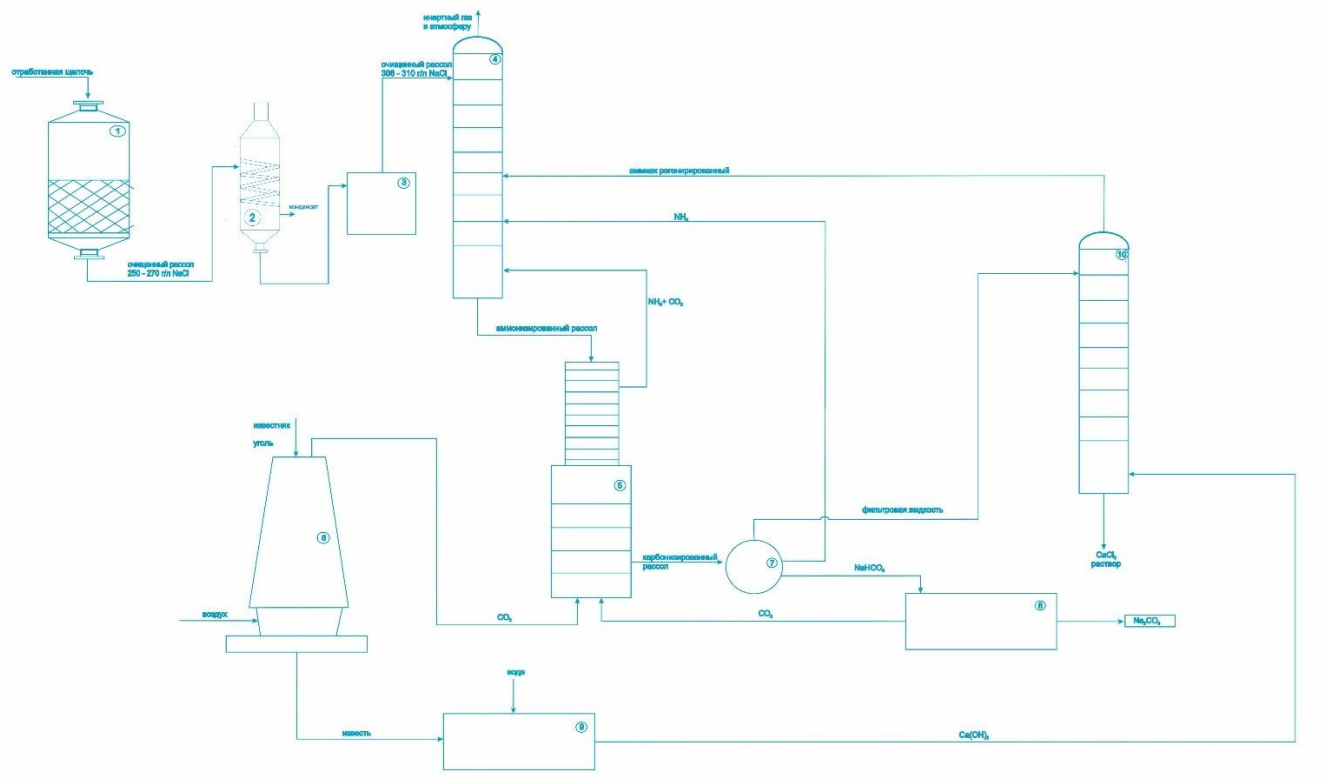


Рисунок 4.8 - Технологическая схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи: 1 - адсорбер; 2 – выпарной аппарат; 3 - сборник рассола; 4 - абсорбционная колонна; 5 - карбонизационная колонна; 6 - печь кальцинации; 7 - вакуум-фильтр; 8 - известково-обжигательные печи; 9 – гаситель извести; 10 - дистиллер

Отработанная щелочь из сборника отработанной щелочи направляется центробежным насосом в адсорбер 1. Затем очищенная от нефтепродуктов отработанная щелочь подается в сборник рассола 3.

Перед подачей в отделение абсорбции, очищенный от ионов магния и кальция, рассол выпаривают на выпарной установки 2 для увеличения концентрации раствора. Контроль концентрации осуществляют по плотности раствора, которая должна составлять 1,19 г/см^3.

Отработанную щелочь, прошедшую очистку от нефтепродуктов, из сборника 3 подают в абсорберы 4 барботажного типа. Здесь рассол насыщается аммиаком, а также частично углекислотой. Для реализации этого процесса задействуют два потока: регенерированный аммиак из дистиллеров и отходящие газы цехового оборудования карбонизационных колонн, абсорберов и фильтров, которые содержат остатки NH_3 и CO_2.

Концентрированный диоксид углерода, получаемый в печах кальцинации соды, а также слабый газ из известковых печей закачиваются компрессорами в нижнюю и среднюю части колонн. Насыщенный аммиаком рассол, прошедший стадию абсорбции, поступает на участок карбонизации, где равномерно распределяется по карбонизационным колоннам 5. Для охлаждения нижней зоны этих аппаратов предусмотрена система циркуляции холодной воды через встроенные холодильники. Конструктивно указанные колонны представляют собой барботажные аппараты колпачкового типа.

Процесс кальцинации осуществляется во вращающихся барабанных печах, где температура поддерживается в диапазоне 140–170 °C. Внешний обогрев этих агрегатов обеспечивается топочными газами, получаемыми в результате сжигания различных видов топлива — газообразного, жидкого в распылённом состоянии или твёрдого. Циркуляция горячих газов происходит прямотоком вместе с обрабатываемым материалом через кольцевой зазор, который образован стенками печи и огнеупорной футеровкой. Предварительно бикарбонатная суспензия поступает из колонны самотёком в фильтровальное отделение, где на вращающихся барабанных вакуум-фильтрах 7 маточная

жидкость отделяется от сырого бикарбоната. Полученный бикарбонат посредством транспортёров подаётся в сушилки 6, где и проходит дальнейшую термическую обработку.

Подача сырого бикарбоната в печь производится с помощью питателя. На противоположном конце аппарата шнеки обеспечивают выгрузку уже готовой кальцинированной соды, которая затем по транспортёрным лентам направляется в зону упаковки.

Газы, образующиеся в процессе кальцинации, выводятся через загрузочный торец печей. Их состав представлен водяными парами и углекислым газом, доля которого в сухом газе достигает около 90%. Пройдя через промыватели, где происходит их охлаждение и очистка водой, газы подаются компрессором на стадию карбонизации.

Разложение связанного аммиака (NH_4Cl) осуществляется в специальных аппаратах - дистиллерах 10. Газовый поток, выходящий из них, несёт в себе значительное количество тепловой энергии, которая впоследствии используется в теплообменниках для нагрева поступающей жидкости. Данное оборудование входит в состав узла регенерации аммиака, куда фильтровая жидкость поступает непосредственно после прохождения через фильтры.

Известковое молоко, образующееся в гасителях 9 в результате гашения извести, поступает вместе с фильтровой жидкостью на орошение в дистиллеры 10. Роль теплоносителя в нижней части дистиллеров выполняет подаваемый туда водяной пар.

За пределами заводской территории располагаются шламовые бассейны, куда в конечном счёте поступает раствор хлористого кальция, предварительно отводимый из нижних секций дистилляционных колонн.

В абсорберы 4 поступают газы, предварительно прошедшие через ряд теплообменных аппаратов, где происходит их охлаждение. Данные газы, образующиеся в процессе дистилляции, содержат в своём составе аммиак. Следует отметить, что упомянутые теплообменники на схеме не отображены.

Известково-обжигательные печи 8 служат источником двух продуктов: газового потока с концентрацией CO_2 в диапазоне 35–40 % и извести, необходимой для приготовления известкового молока в гасителе. Прежде чем поступить на стадию карбонизации, печной газ последовательно проходит через промывной аппарат, где происходит его очистка от пыли и снижение температуры, а затем нагнетается компрессором в систему.

Заключение по главе 4:

На основе проведенных исследований ионного состава отработанной щелочи установлено, что ее можно отнести к рассолам и использовать для получения технической кальцинированной соды.

Предложено проводить очистку отработанной щелочи от нефтепродуктов методом адсорбции, в качестве адсорбента использовали активированный уголь.

Также в качестве методов переработка отработанной щелочи выбрана декантация, включающая в себя введение твердой каустической соды при соотношении Т:Ж=1:2,5. В результате упаривания и центрифугирования суспензии получена пищевая соль и насыщенный раствор каустической соды.

Предложена технологическая схема получения кальцинированной соды аммиачным способом из отработанной щелочи.

5 ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА РАССОЛА ИЗ КАМЕННОЙ СОЛИ

5.1 Вещественный состав и технологические свойства точечной пробы

Объектом исследования являлась каменная соль «Карайгановского месторождения» Республики Башкортостан.

Химический состав точечных лабораторно-технологических проб по скважинам приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Химический состав технологических проб

№№ п/п	Номер пробы	H_2O 60^0C	ППП	Водная вытяжка, содержание, мг/кг									
				% масс,									мг/кг
				н,о,	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	CO_3^{2-}	HCO^{3-}	Fe
1	С-9/1Т	<0,05	0,17	1,15	57,28	2,98	1,24	0,01	37,11	0,05	<0,10	<0,10	0,50
2	С-10/1Т	<0,05	0,22	1,21	57,36	2,76	1,15	0,01	37,20	0,01	<0,10	<0,10	<0,1
3	С-10/2Т	<0,05	0,18	2,02	55,90	4,01	1,66	0,01	36,27	0,01	<0,10	<0,10	3,22
4	С-12/1Т	<0,05	0,12	2,20	57,82	1,86	0,78	0,01	37,49	0,02	<0,10	<0,10	4,42
5	С-16/1Т	<0,05	0,15	3,44	54,79	4,30	1,79	0,01	35,55	0,01	<0,1	0,14	<0,1
6	С-18/1Т	<0,05	0,10	2,93	57,02	2,20	0,92	0,01	36,96	0,02	<0,10	<0,10	2,42
7	С-20/1Т	0,06	1,18	2,27	50,15	9,44	1,93	0,58	32,56	2,01	<0,1	<0,1	<0,1
8	С-20/2Т	<0,05	0,39	1,67	56,38	3,60	1,46	0,02	36,55	0,07	<0,1	<0,1	<0,1
9	С-13/1Т	<0,05	<0,10	1,50	58,47	1,38	0,59	0,01	37,89	0,03	<0,10	<0,10	<0,1
10	С-13/2Т	<0,05	0,35	4,66	55,54	2,40	1,00	0,02	35,97	0,02	<0,10	<0,10	<0,1
11	С-13/3Т	<0,05	<0,10	2,61	57,32	1,88	0,80	0,01	37,15	0,02	<0,10	<0,10	<0,1
12	С-11/1Т	<0,05	<0,10	4,66	55,76	2,36	1,02	0,02	36,08	0,05	<0,1	<0,10	7,33

Из таблицы 5.1 видно, что основными ионами в пробах являются натрий и хлорид ионы, а также присутствуют примеси кальция, магния и сульфат ионов.

Высокое содержание нерастворимого остатка в пробах 18/1Т, 20/1Т говорит о том, что выход целевого продукта будет снижен.

Из проб, подготовлен водонерастворимый остаток. Химический состав водонерастворимого остатка приведен в таблице 5.2. Основными оксидами нерастворимого остатка являются CaO, SO_3, SiO_2. Также в пробе 20/1Т наблюдается повышенное содержание ионов магния, что также может повлиять на выход и качество целевого продукта.

Таблица 5.2 – Химический состав нерастворимого остатка технологических проб

№№ п/п	Номер пробы	Определяемый компонент, на абсолютно-сухую навеску, %														
		TiO_2	MnO	Na_2O	K_2O	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	S	CO_2	ППП
1	С-9/1 Т	0,02	0,01	0,11	0,02	2,49	0,83	39,37	0,19	0,11	0,50	<0,01	52,46	0,21	2,90	4,07
2	С-10/1Т	0,05	0,01	0,15	0,14	7,02	0,77	36,32	0,34	0,18	1,02	<0,01	50,62	0,26	3,58	1,62
3	С-10/2 Т	0,02	0,01	0,10	0,01	2,28	0,80	39,55	0,15	0,08	0,51	<0,01	52,85	0,19	3,07	3,95
4	С-12/1 Т	0,03	0,01	0,17	0,15	4,50	1,77	37,75	0,23	0,06	0,52	<0,10	47,52	0,09	5,45	6,83
5	С-16/1Т	0,02	0,01	0,31	0,17	2,83	0,94	39,16	0,20	0,23	0,44	<0,01	50,86	<0,05	3,66	4,82
6	С-18/1 Т	0,03	0,01	0,17	0,14	5,73	0,56	37,32	0,23	0,10	0,64	<0,10	52,13	0,10	1,30	2,87
7	С-20/1Т	0,06	0,02	1,40	0,89	5,93	11,89	24,37	0,43	0,37	1,21	0,01	38,15	0,28	2,62	14,62
8	С-20/2Т	0,03	0,01	0,01	0,08	2,80	5,84	35,04	0,20	0,16	0,71	<0,1	47,60	0,12	7,30	7,81
9	С-13/1 Т	0,02	0,01	0,10	0,10	2,42	0,62	39,72	0,21	0,07	0,49	0,06	54,27	<0,05	2,04	2,43
10	С-13/2 Т	0,03	0,01	0,31	0,05	2,26	1,47	39,16	0,31	0,08	0,53	0,05	52,34	<0,05	3,60	3,87
11	С-13/3 Т	0,02	<0,01	0,12	0,03	1,35	0,30	40,47	0,14	0,05	0,28	0,07	54,66	<0,05	2,06	3,00
12	С-11/1 Т	0,02	<0,01	<0,01	0,02	2,41	0,74	39,55	0,13	0,09	0,54	<0,01	53,21	2,90	2,15	2,90

Также материал водонерастворимого остатка изучался ретгено-графическим количественным фазовым анализом. Результаты приведены в таблице 5.3. Основным компонентом большинства проб является ангидрит: его

содержание варьируется от 41 до 100% масс. Наряду с ним присутствуют кальцит (1—14%), кварц (1—4%) и в единичных случаях магнезит (4—18%), гипс (26%) и доломит (1%).

Таблица 5.3 – Фазовый состав нерастворимого остатка технологических проб

№ п/п	№ пробы	Фазовый состав, % масс.					
		ангидрит	кальцит	кварц	магнезит	гипс	доломит
1	С-9/1 Т	97	2	1			
2	С-10/1Т	95	1	4			
3	С-10/2 Т	96	3	1			
4	С-12/1Т	96	2	1			1
5	С-16/1Т	95	3	2			
6	С-18/1Т	100					
7	С-20/1Т	41	14	1	18	26	
8	С-20/2Т	96			4		
9	С-13/1 Т	100					
10	С-13/2 Т	99		1			
11	С-13/3 Т	98	1	1			
12	С-11/1 Т	98	1	1			

5.2 Получение и очистка сырого рассола

Для получения сырого рассола из полученных проб использовали различные соотношения Т:Ж. Растворение пробы в дистиллированной воде проводили в течении одного часа при постоянном перемешивании (410 об/мин) при Т=80^{o}С. Затем полученную суспензию оставляли отстаиваться в течение 30 минут и отфильтровали от нерастворимого остатка.

Определение состава рассола проводили с помощью спектрометра эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой Avio 500, хроматограф ионный Eco IC, а также состав рассолов был определен химическим анализом. Плотность и вязкость рассолов определяли на плотномере Anton Paar DMA 4501. В таблице 5.4 приведены результаты исследований.

Как видно из таблицы 5.4, чтобы максимально извлечь в раствор хлорид натрия, достаточно поддерживать соотношение Т:Ж=1:3. При данном соотношении в рассоле присутствует незначительное содержание ионов кальция и магния.

Таблица 5.4 – Влияние Т:Ж на химический состав полученного сырого рассола

№ пробы	Т:Ж	Плотность, г/см^3	Вязкость		Состав жидкой фазы, мг/ дм^3				
			Кинем.вяз., мм^2/сек	Динам.вяз., мПа·сек	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
С-12/1Т	1:2,5	1,19942	1,0	1,2	127837	197450	2579	1228	24,50
	1:2,8	1,20281	1,0	1,2	125589	194376	2642	1352	28,75
	1:3	1,20272	1,0	1,2	127441	197088	2623	1263	15,06
С-9/1Т	1:2,5	1,20270	1,0	1,2	128001	193636	2042	1017	3,98
	1:2,8	1,20343	1,0	1,2	127716	195341	2032	1009	3,70
	1:3	1,20318	1,0	1,3	128020	195341	1988	1009	3,62
С-10/1Т	1:2,5	1,20247	1,1	1,4	131372	194366	2344	1210	2,27
	1:2,8	1,20258	1,1	1,4	131372	194854	1998	1095	1,58
	1:3	1,20432	1,1	1,4	132614	193636	2068	1125	1,61
С-10/2Т	1:2,5	1,20209	1,1	1,3	124829	192905	2230	1031	4,98
	1:2,8	1,20257	1,0	1,3	124297	194854	2226	1040	4,24
	1:3	1,19754	1,0	1,2	123348	193636	2365	1114	4,12
С-20/1Т	1:2,5	1, 21715	1,1	1,4	110132	201623	16064	244	2406
	1:2,8	1,21545	1,1	1,3	108460	196125	14602	295	2109
	1:3	1,21155	1,1	1,3	108593	194292	14948	316	2073
С-20/2Т	1:2,5	1, 21715	1,1	1,3	127050	183704	2642	1035	31
	1:2,8	1,21545	1,0	1,2	129164	182526	2563	1054	28
	1:3	1,21155	1,0	1,2	130722	186658	2540	1010	23
С-16/1Т	1:2,0	1,20218	1,1	1,3	99590	180800	2896	0,22	0,01
	1:2,5	1,19949	1,0	1,2	101700	186800	3148	0,21	0,01
	1:2,8	1,18863	0,9	1,0	99280	189800	3470	0,24	0,02
	1:3	1,17478	0,9	1,1	88550	162600	2961	0,25	0,01
С-18/1Т	1:2,5	1,20264	1,0	1,2	125633	194376	2590	1290	10,58

Продолжение табл. 5.4

	1:2,8	1,20258	1,0	1,2	125443	197088	2533	1209	14,84
	1:3	1,20257	1,0	1,2	126193	195280	2550	1270	15,02
С-13/1Т	1:2,5	1,20264	1,0	1,2	127063	194929	2285	1052	16,25
	1:2,8	1,20266	1,0	1,2	127092	194929	2282	1046	15,44
	1:3	1,20234	1,0	1,2	127107	194929	2257	1022	17,53
С-13/2Т	1:2,5	1,20535	1,0	1,2	122304	190067	2447	1111	10,62
	1:2,8	1,20432	1,0	1,2	122182	190067	2597	1183	16,36
	1:3	1,19909	1,0	1,2	122222	190067	2526	1144	15,37
С-13/3Т	1:2,5	1,19384	1,0	1,2	123281	191529	2482	1086	7,60
	1:2,8	1,20147	1,0	1,2	123300	191529	2730	1242	13,06
	1:3	1,19822	1,0	1,2	123310	191529	2466	1125	11,01
С-11/1Т	1:2,5	1,20696	1,1	1,2	128285	196453	2296	1030	11,76
	1:2,8	1,20485	1,1	1,2	127962	196453	2571	1223	15,38
	1:3	1,20666	1,1	1,2	128025	195575	2464	1097	13,56

Очистку рассола от солей кальция и магния предложено проводить несколькими методами: содово-каустическим методом, содово-известковым методом и фосфатным методом.

Результаты очистки сырого рассола приведены в таблице 5.5.

Как видно из таблицы 5.5, с помощью содово-каустического, содово-известкового и фосфатного методов удалось получить очищенный концентрированный рассол с минимальным содержанием примесей.

Таблица 5.5 – Очистка сырого рассола

№ пробы	**Метод очистки**	**Плотность очищенного рассола, г/см^3**	**Вязкость**		**Na^+, мг/дм^3**	**Cl^-, мг/ дм^3**	**Ca^{2+}, мг/ дм^3**	**Mg^{2+}, мг/ дм^3**	**SO_4^{2-}, мг/ дм^3**
			Кинем.вяз., мм^2/сек	**Динам.вяз., мПа·сек**					
С-12/1Т	Содово-каустический метод	1,20460	1,1	1,3	131082	197450	29,00	2,16	3049
	Содово-каустический метод	1,20483	1,1	1,3	129589	195642	28,66	4,44	3010
	Содово-известковый метод	1,20368	1,0	1,3	129358	196727	56,05	9,75	2913
С-9/1Т	Содово-каустический метод	1,20454	1,1	1,4	128276	196727	48,20	2,54	2856

Продолжение табл. 5.5

	Содово-известковый метод	1,20399	1,1	1,3	128180	195280	402	6,59	2741
	Содово-каустический метод	1,20514	1,1	1,4	127921	193834	11,15	0,52	2816
	Содово-каустический метод	1,20148	1,1	1,3	128864	193636	1,84	0,08	1987
С-10/1Т	Содово-каустический метод	1,20260	1,1	1,3	128559	193636	2,55	0,56	1973
	Содово-каустический метод	1,20305	1,1	1,3	128135	193636	5,08	0,37	2060
	Содово-известковый метод	1,20205	1,2	1,4	131977	193636	0,20	2,93	2088
	Содово-каустический метод	1,20626	1,4	1,6	134535	195341	2,34	0,14	2520
С-10/2Т	Содово-известковый метод	1,20633	1,7	2,0	134860	193149	3,62	0,21	2181
	Содово-каустический метод	1,20591	1,2	1,5	135337	193636	0,96	0,06	2286
	Содово-известковый метод	1,20440	1,1	1,4	125401	191200	1,13	0,16	2342
	Содово-каустический метод	1,19672	1,1	1,3	125259	191687	3,63	0,11	2246
С-20/1Т	Содово-известковый метод	1, 20534	1,1	1,3	105982	192459	383	1256	*
	Содово-каустический метод	1,19591	1,0	1,2	104482	175962	3,36	1,86	*
	Содово-каустический метод	1,18824	1,0	1,2	101574	174129	2,14	0,52	*
С-20/2Т	Содово-каустический метод	1, 20065	1,1	1,3	132151	181180	1,68	0,15	2527
	Содово-каустический метод	1,19547	1,1	1,3	132482	178380	1,29	0,15	2490
	Содово-каустический метод	1,19937	1,1	1,3	136439	186402	1,04	0,26	2447
	Содово-известковый метод	1,19507	1,0	1,2	127029	175840	2,47	0,19	2334
С-16/1Т	Содово-каустический метод	1,19264	*	*	93 700	169 600	0	0	3 306
	Содово-известковый метод	1,19668	*	*	98 260	2 731	0	0	2 731

Продолжение табл. 5.5

	Очистка кальцинированной содой	1,17467	*	*	85 900	2 913	0	0	2 913
С-18/1Т	Содово-каустический метод	1,20454	1,1	1,4	128276	196727	48,20	2,54	2856
	Содово-известковый метод	1,20399	1,1	1,3	128180	195280	402	6,59	2741
	Содово-каустический метод	1,20514	1,1	1,4	127921	193834	11,15	0,52	2816
С-13/1Т	Содово-каустический метод	1,19723	1,0	1,2	119712	184218	186	16,26	2001
	Содово-известковый метод	1,20070	1,0	1,2	127243	193604	73,46	12,01	2023
	Фосфатный метод	1,20147	1,0	1,2	128092	194929	101	14,75	2000
С-13/2Т	Содово-каустический метод	1,20597	1,1	1,3	123405	189482	35,90	6,13	2879
	Содово-известковый метод	1,20457	1,0	1,2	122604	188432	74,10	10,81	2722
	Фосфатный метод	1,20520	1,1	1,3	123873	189906	70,51	11,38	2933
С-13/3Т	Содово-каустический метод	1,20776	1,0	1,2	123840	190067	47,75	7,31	3111
	Содово-известковый метод	1,20556	1,1	1,3	123905	190067	98,20	13,29	2961
	Фосфатный метод	1,20367	1,0	1,2	125985	191529	90,91	10,32	2521
С-11/1Т	Содово-каустический метод	1,20647	1,0	1,2	127187	192867	27,55	5,48	2678
	Содово-известковый метод	1,20506	1,0	1,2	128265	194991	41,05	7,58	2459
	Фосфатный метод	1,20361	1,0	1,2	127717	194991	112	11,73	2454

5.3 Определение химического состава полученных сырых рассолов по нормируемым ТУ 2152-008-00204872-2021 показателям

Согласно исследованиям сырого рассола аналитическими методами и результатов, представленных в таблице 5.6 по чистоте и показателям рассола регламентирующее содержание ионов по ТУ 2152-008-00204872-2012, должны

содержать NaCl не менее 306 г/дм^3, Ca^{2+} не более 1,5 г/дм^3, Mg^{2+} не более 0,3 г/дм^3, SO_4^{2-} не более 4 г/дм^3.

Таблица 5.6 – Составы сырых рассолов по скважинам

№ п/п	Проба	NaCl, г/дм^3	Ca^{2+}, г/дм^3	Mg^{2+}, г/дм^3	SO_4^{2-}, г/дм^3.
1	С-9/1 Т	324,09	0,96	0,01	1,66
2	С-10/1 Т	321,22	1,14	0,01	2,12
3	С-10/2 Т	322,82	1,18	0,01	2,34
4	С-12/1 Т	324,84	1,52	0,02	3,14
5	С-18/1 Т	325,0	1,46	0,02	2,96
6	С-20/1 Т	297,14	0,44	1,46	114,22
7	С-20/2 Т	298,38	0,99	0,04	2,91

По результатам таблицы 5.6 пробы, за исключением пробы С-20/1Т пригодны по показателям рассол сырой.

5.4. Исследование осаждения кальция и магния из рассола каменной соли

Текстурно-структурные свойства изучали по изготовленным шлифам на цифровом микроскопе «Leica» и представлены на рис. 5.1. Текстура каменной соли слоистая. Структура разнозернистая, крупнозернистая. Каменная соль серая, окраска обусловлена включениями галопелитового вещества.



Рисунок 5.1 - Шлиф каменной соли

Элементный состав галита дополнительно изучали с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Clever C-31. Каменная соль содержит следующие элементы Na-44,72%, Cl-44,57%, Ca-7,0%, S-2,73, Mg-0,72%, Fe-0,01%, Ni-0,01%, Sr-0,11%. Из каменной соли выделили водонерастворимый остаток.

Материал водонерастворимого остатка изучали ретгено-графическим количественным фазовым анализом на дифрактометре рентгеновском Rigaku SmartLab. Фазовый состав представлен ангидритом – 94%, кальцитом – 5% и кварцем – 1%.

Для технологических исследований получения сырого рассола каменная соль была раздроблена до размеров частиц менее 1 мм. На рис. 5.2 представлена гранулометрическая характеристика пробы каменной соли. Гранулометрические характеристики определяли на анализаторе размеров частиц «Horiba LA-960A2».

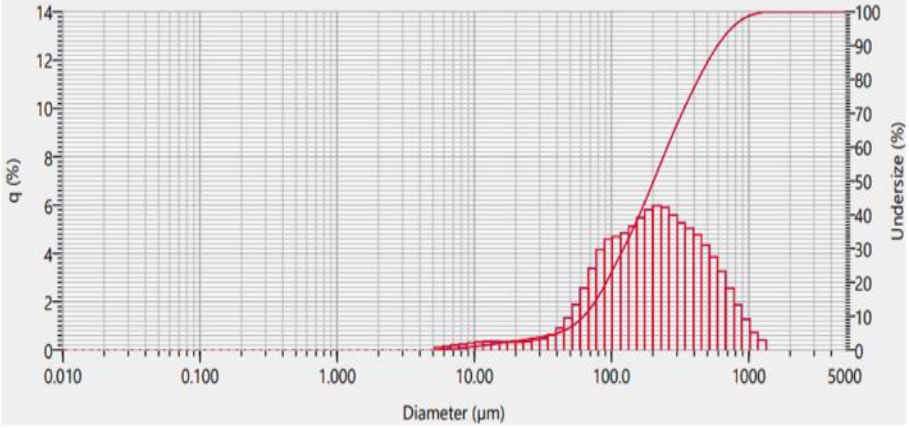


Рисунок 5.2 - Гранулометрическая характеристика каменной соли

Резюмируя данные о вещественном составе и технологических свойствах, можно заключить следующее. Вероятный минеральный состав технологической пробы галита (без учета примесей, составляющих следы в пробе, менее 0,1%) представлен галитом (хлоридом натрия) 91,15%, ангидритом (сульфатом кальция) 8,12 и кальцитом 0,73%. Отсутствие ионов магния и карбонат-аниона в исходном составе каменной соли позволяет говорить о получении сырого рассола с крайне низкими значениями примесных включений.

Для получения сырого рассола из полученной пробы использовались различные соотношения Т:Ж. Растворение пробы в дистиллированной воде проводили в течении одного часа при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Затем полученную суспензию отфильтровали от нерастворимого остатка.

Определение состава полученного рассола проводили с помощью системы капиллярного электрофореза капель-205, а также состав рассолов был определен химическим анализом. Плотность рассолов определяли на плотномере Anton Paar DMA 4501. В табл. 5.7 приведены результаты исследований.

Таблица 5.7 - Влияние Т:Ж на химический состав полученного рассола

Т:Ж	Плотность, г/см^3	Состав жидкой фазы, мг/л.				
		Na^+	Cl^-	Ca	Mg	SO_4^{2-}
1:2,0	1,19458	89510	144000	2305	200,46	2299
1:2,5	1,19678	96620	152900	2355	200,46	2154
1:2,8	1,18187	89620	144000	2004	200,46	2694

Как видно из таблицы 5.7, чтобы максимально извлечь в раствор хлорид натрия, необходимо поддерживать соотношение Т:Ж=1:2,5. При данном соотношении в рассоле присутствует незначительное содержание ионов кальция и магния, а также сульфат ионов.

Для удаления из рассола солей кальция и магния предлагается использовать несколько способов: содово-каустический и содово-известковый. Результаты очистки различными методами приведены в таблице 5.8.

Далее с полученным рассолом проведены испытания по определению температуры очистки.

Таблица 5.8 - Очистка рассола от солей кальция и магния.

Метод очистки	Плотность рассола после очистки, г/см^3	Ca^{2+}, %	Mg^{2+}, %	SO_4^{2-}, %
Содово-каустический метод	1,19123	0,016	0	0,21
Содово-известковый метод	1,19597	0,018	0	0,22

В таблице 5.9 представлены результаты по влиянию температуры очистки рассола содово-каустическим методом.

Таблица 5.9 - Влияние температуры очистки рассола содово-каустическим методом

Температура, ^{0}C	Исходный рассол	20	10
Содержание кальция, %	0,39	0,08	0,01
Содержание магния, %	0,14	0,06	0,02

Согласно требованиям ТУ 2152-008-00204872-2012 по физико-химическим показателям рассол каменной соли удовлетворяет требованиям при 10^{0}C.

Далее проведены исследования по изучению процессов очистки при 10^{0}C на рисунке 5.3 и при 20^{0}C на рисунке 5.4.

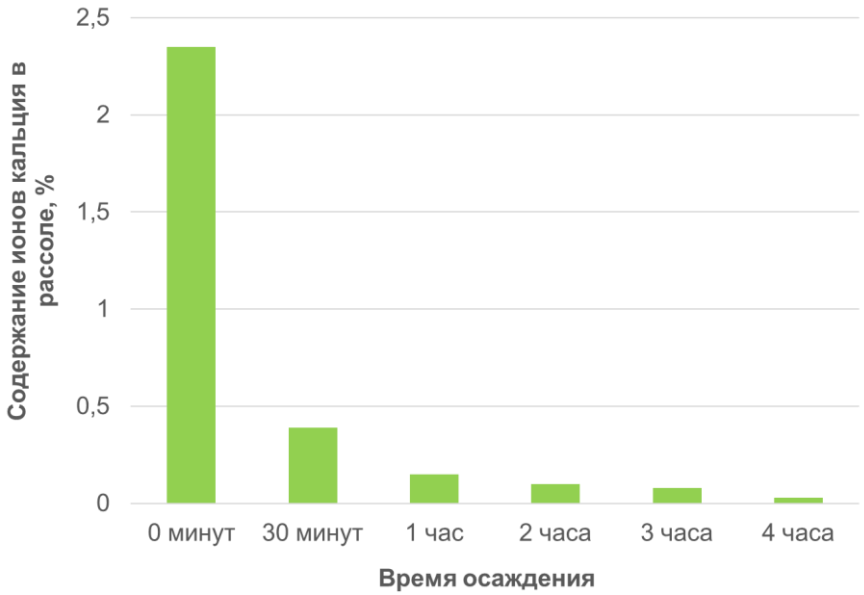


Рисунок 5.3 - Содержание ионов кальция в рассоле при 10^{0}C

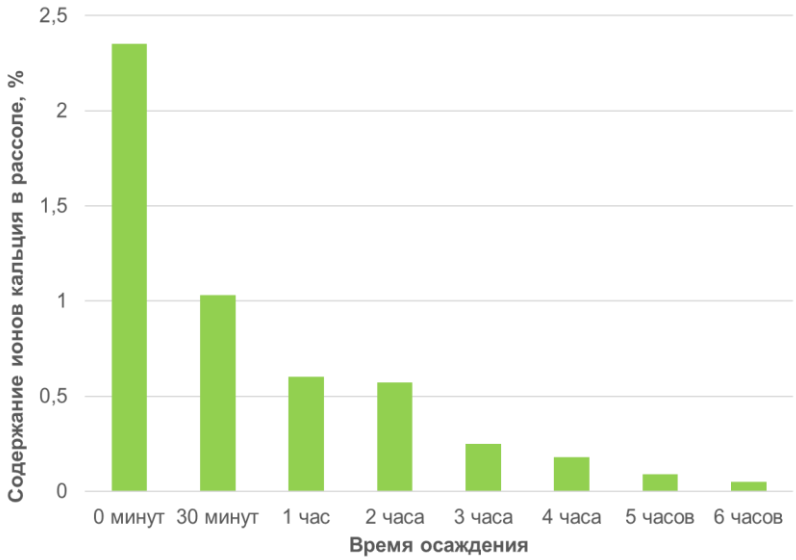


Рисунок 5.4 - Содержание ионов кальция в рассоле при 20^0C

Согласно данным таблицы 5.9, наиболее лучшими оказались температуры 10 и 20 °С. При этих значениях было зафиксировано минимальное содержание кальция. Выявлена закономерность чем меньше температура, тем ниже растворимость соединений кальция и выше степень очистки рассола.

На рисунке 5.3 представлен процесс осаждения при 10 градусах. Гистограмма процесса осаждения при 10 градусах, показывает, что содержание ионов кальция после 4-х часов составляет 0,03%. При 10 градусах чистота рассола выше.

Заданная температура достигалась в криостате. Первоначально рассол охлаждали, затем добавляли одновременно два осадителя – раствор гидроксида натрия и раствор соды.

На рисунке 5.4 приведен процесс осаждения сульфата кальция представлен во времени при 20 градусах. Следует отметить, что содержание кальция к четырем часам составляет 0,2 %. По нормам необходимо менее 0,7%.

Переход сульфата кальция можно предотвратить на стадии добычи рассола, путем добавления в раствор выщелачивания – соды. Для исследуемой каменной соли ввод соды в раствор выщелачивания составил 0,4%. При данной концентрации переход иона кальция в раствор практически не происходит, содержание менее 0,01%.

В процессе очистки рассола наблюдали образование грубодисперсных взвесей карбоната кальция и гидроксида магния после внесения Na_2CO_3 и NaOH. Реакция протекала мгновенно с образованием аморфной твердой фазы.

5.5 Получение кальцинированной соды из каменной соли

Кальцинированную соду из рассолов каменной соли получали аммиачным методом. После стадии аммонизации и карбонизации рассола была получена пищевая сода ($NaHCO_3$), которую затем кальцинировали при температуре 500^0C.

Полученный продукт анализировали рентгенографическим количественным фазовым анализом. Результаты испытаний представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Фазовый состав полученных образцов кальцинированной соды

№ образца	Методика получения кальцинированной соды	Фазовый состав кальцинированной соды
1	100 мл рассол 310 г/л (очистка содово-каустическим методом) + 80 мл 25% аммиачной воды → карбонизация при комнатной температуре → кальцинация при 500^0C	– Натрит (Na_2CO_3) – 81% – Галит (NaCl) – 13% – Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 6%
2	100 мл рассол соотношение т:ж=1:2,5 (очистка только кальцинированной содой) + 80 мл 25% аммиачной воды → карбонизация при комнатной температуре → кальцинация при 500^0C	– Натрит (Na_2CO_3) – 43% – Галит (NaCl) – 51% – Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 6%
3	100 мл рассол соотношение т:ж=1:2,5 (очистка содово-известковым методом) + 80 мл 25% аммиачной воды → карбонизация при комнатной температуре → кальцинация при 500^0C	– Натрит (Na_2CO_3) – 94% – Галит (NaCl) – 2% – Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 4%
4	100 мл рассол соотношение т:ж=1:2 (очистка содово-кустическим методом) + 80 мл 25% аммиачной воды → карбонизация при комнатной температуре → кальцинация при 500^0C	– Натрит (Na_2CO_3) – 93% – Галит (NaCl) – 3% – Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 4%
5	100 мл рассол соотношение т:ж=1:2,5 (очистка содово-каустическим методом) + 80 мл 25% аммиачной воды → карбонизация при комнатной температуре → кальцинация при 500^0C	– Натрит (Na_2CO_3) – 95% – Галит (NaCl) – 3% – Ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$) – 2%

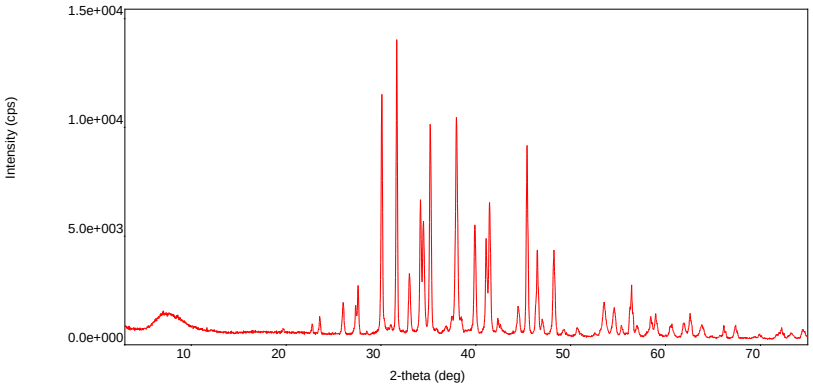


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма образца 1

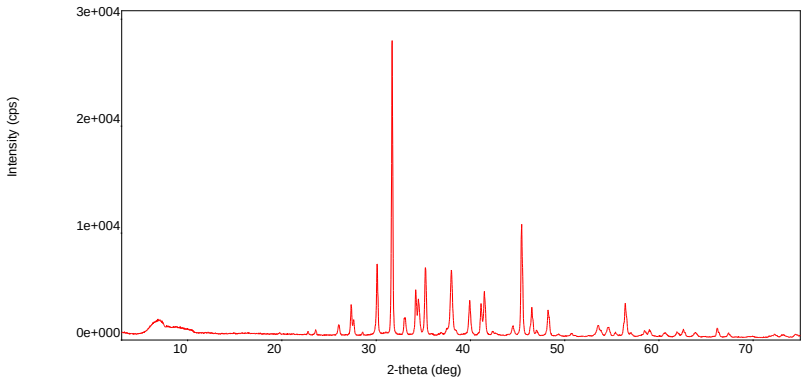


Рисунок 5.6 – Рентгенограмма образца 2

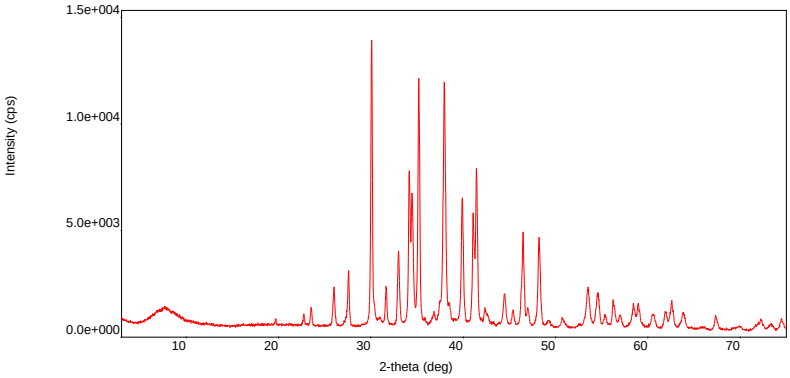


Рисунок 5.7 – Рентгенограмма образца 3

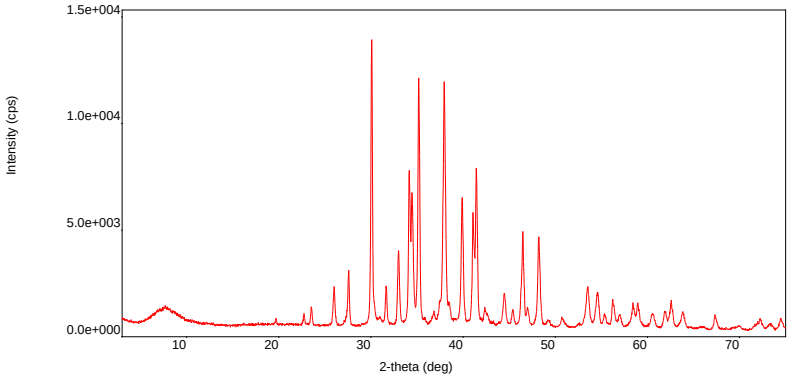


Рисунок 5.8 – Рентгенограмма образца 4

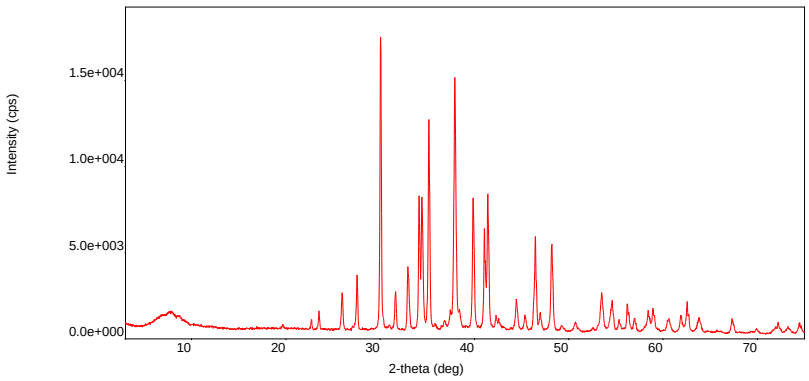


Рисунок 5.9 - Рентгенограмма образца 5

В исследуемых образцах наблюдается значительное различие в фазовом составе в зависимости от метода очистки раствора, а также условий обработки.

Образец 1 (очистка содово-каустическим методом) показывает наибольшее содержание натрита – 81%. Помимо этого, присутствуют клиноптилолитовые минералы, такие как галит (NaCl, 13%) и ранкинит ($Ca_3Si_2O_7$, 6%) (рис. 5.5), что свидетельствует о сравнительно богатом составе осадка.

Образец 2 (очистка только кальцинированной содой) отличается более низким содержанием натрита (43%), при этом галит существенно преобладает (51%). Появляется тенденция к снижению содержания кальциевых соединений (рис. 5.6).

Образец 3 и образец 4, оба получены с помощью содово-известкового и содово-акустического методов соответственно, демонстрируют высокое содержание натрита (94% и 93%) (рис. 5.7 и 5.8), что указывает на более полное извлечение натриевых соединений при использовании данных методов. В то же время доля галита значительно снижается (2-3%), а ранкинит встречается в меньших количествах (по 4%).

Образец 5, вновь с содово-каустическим методом, отображает высокое содержание натрита (95%) (рис. 5.9) с минимальными долями галита и ранкинита, что свидетельствует о максимально эффективном извлечении Na_2CO_3 при данной методике.

Методы, основанные на содово-каустическом и содово-известковом

способах, обеспечивают более высокое извлечение натриевых соединений, что проявляется в увеличении их доли в фазовом составе.

Высокий процент натрита в образцах 3, 4 и 5 свидетельствует о высокой эффективности данных методов по сравнению с щадящими методами (очистка только кальцинированной содой), где наблюдается более разнообразный состав, включающий и кальциевые фазы.

Результаты показывают, что наиболее эффективным для получения высококондиционных продуктов - Na_2CO_3 является метод, использующий содово-каустическую очистку, что подтверждается высоким содержанием натрита, как целевого компонента в соответствующем образце [99-102].

5.6 Технологическая схема очистки сырого рассола фосфатным методом

Исходным сырьем для производства кальцинированной соды является рассол каменная соль.

На рисунке 5.10 показана технологическая схема, по которой рассол хлорида натрия очищают от кальция и магния с использованием фосфатного метода.

В реактор 2 из сборника рассола 1 под давлением центробежного насоса поступает неочищенный рассол. Одновременно туда в строго дозированном количестве вводят фосфат натрия, который способствует осаждению примесей, содержащих соли кальция и магния. Смешение рассола с реактивами для очистки проводят при температуре 40-50^{0}С в течение 20-30 минут.

После смешения рассола с реактивами образуется суспензия.

В реакторе суспензия постепенно перемещается в конусную часть и самотеком по трубопроводу направляется в отстойник *3*.

Суспензия поступает в приемную чашу отстойника 3, спускается до уровня, на котором находится шлам, и по поверхности шлама растекается по всей площади сечения отстойника. Осветленный рассол непрерывно

выводится из отстойника через сливной желоб, расположенный по периферии отстойника в верхней его части, и самотеком по сливному трубопроводу поступает в резервуар очищенного рассола *5*. Из этого резервуара очищенный рассол центробежным насосом подается в отделение абсорбции.

Сгущенный шлам непрерывно выводят через стяжные трубы из нижней конусной части отстойника и промывается на фильтр-прессе 4. Промытый и отжатый осадок может быть использован в производстве минеральных кормовых добавок (содержит 20-25% P, 16-20% Mg, 1.5-5% Ca), а также переработан в фосфорные удобрения.

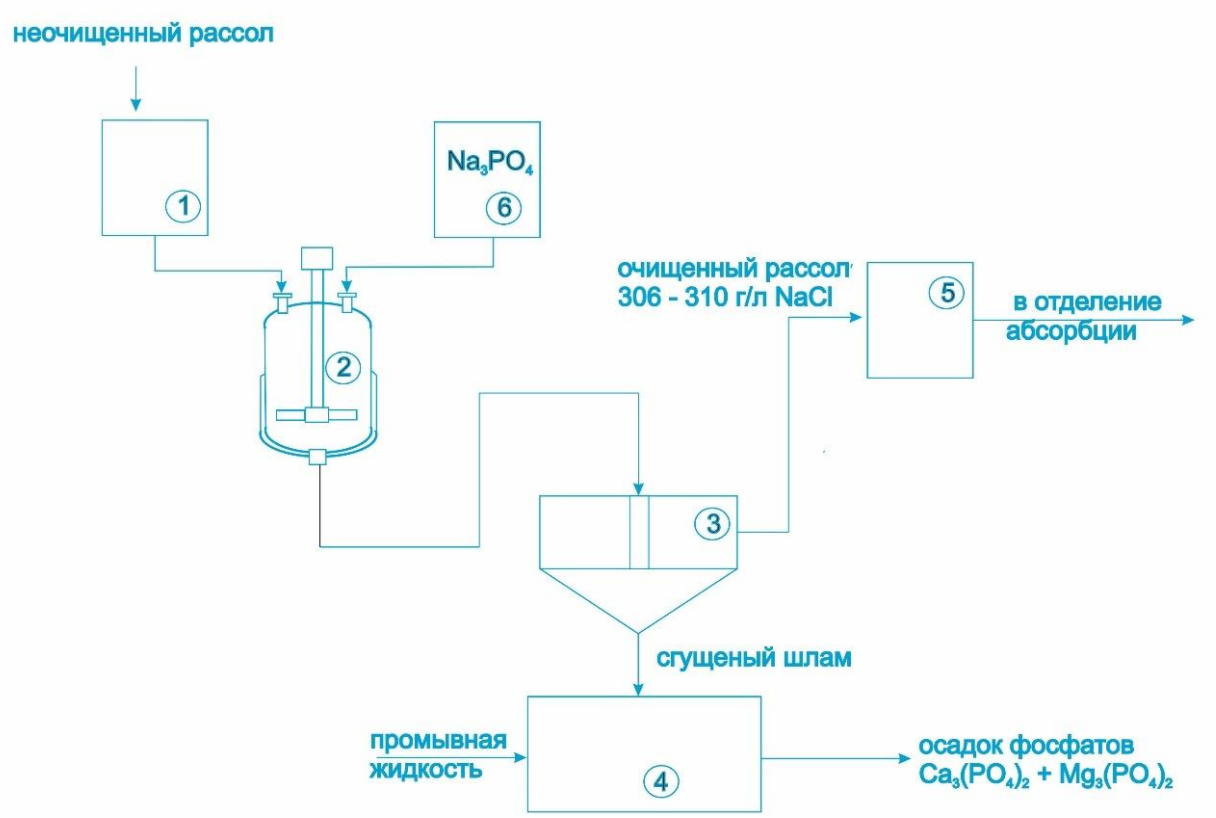


Рисунок 5.10 – Технологическая схема очистки сырого рассола фосфатным методом: 1 – сборник сырого рассола; 2 – реактор; 3 – отстойник; 4 - фильтр-пресс; 5 - резервуар очищенного рассола; 6 – бункер Na_3PO_4

Заключение 5:

Вещественный состав каменной соли представлен: хлоридом натрия (галитом) – 91,15%, сульфатом кальция (ангидрит) – 8,12%. Остальные

минеральные компоненты содержатся в виде кальцита и кварца, что составляет менее 1%.

В работе принципиально оценена возможность получения сырого рассола. Рассол, полученный в ходе технологических исследований, удовлетворяет требованиям ТУ 2152-008-00204872-2012 по физико-химическим показателям рассола каменной соли.

Для приготовления рассола рекомендуется использовать соотношение Т:Ж=1:3, так как при этом соотношении можно получить насыщенный рассол с максимальным содержанием хлорида натрия и минимальным содержанием примесей. Для удаления содей кальция и магния из сырого рассола использовали содово-каустический, содово-известковый и фосфатный методы очистки.

Предложена технологическая схема очистки сырого рассола, полученного из каменной соли, с использованием фосфатного метода очистки от солей кальция и магния. Отходы после очистки рассола от солей кальция и магния рекомендовано использовать для получения минеральных удобрений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы состав и свойства пластовой воды. В исследованном образце пластовой воды с плотностью 1,1664 г/см^3 и pH 5,44 в большом количестве содержатся хлорид-ионы (151670 мг/дм^3), натрия-ионы (91866 мг/дм^3), кальций ионы (16828 мг/дм^3) и магний ионы (3555 мг/дм^3), а также присутствуют следы железа (58 мг/дм^3) и нефтепродуктов (1,05 мг/дм^3).

2. Исследованы состав и свойства отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации. В отработанной щелочи с плотностью 1,1640-1,2040 г/см^3 и pH 11,4-11,9 присутствуют натрий ионы (130528 мг/дм^3), хлорид ионы (149368 мг/дм^3) и сульфат ионы (<1 мг/дм^3), а также нефтепродукты (0,57 мг/дм^3).

3. Приведены результаты экспериментальных исследований применения природных адсорбционных материалов для очистки пластовых вод на основе цеолитсодержащей карбонатной породы Татарско-Шатрашанского месторождения Республики Татарстан. Минеральный состав цеолитсодержащей породы представлен опал-кристобалит-тридимитовой фазой, цеолитом и глинистыми минералами. Удельная поверхность достаточно развитая и составляет 67,76 м^2/г, она характеризуется мезопористой структурой со средним размером пор 9,7 нм.

4. Предложена двухстадийная схема очистки пластовой воды: на первой стадии - предварительное пропускание через слой адсорбентов цеолит-уголь-цеолит (5:1:3) для удаления следов нефтепродуктов, железа и других тяжелых металлов (Cu, Mn, Zn, Cd, Cr, Se, As, Sb), на второй - очистка адсорбированного рассола содово-каустическим методом для удаления примесей солей кальция и магния. Установлено, что в результате такой очистки снижается содержания ионов железа с 56,62 до <0,01 мг/дм³ и других тяжелых металлов, нефтепродуктов с 1,3 до 0,065 мг/дм³, ионов кальция с 16828 до 123 мг/дм³, ионов магния с 3555 до 0,77 мг/дм³.

5. Предложено проводить предварительную очистку отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации от нефтепродуктов

адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбента активированного угля марки БАУ-А. В качестве метода переработки предложено два варианта: первый - получение кальцинированной соды аммиачным методом; второй - декантация, включающая введение твёрдой каустической соды при соотношении отработанная щелочь : твёрдый гидроксид натрия, равном 1:2,5 и получением после упаривания и центрифугирования суспензии пищевой соли и насыщенного раствора каустической соды. Установлено, что в результате адсорбционной очистки содержание нефтепродуктов в адсорбированном рассоле снижается с 0,57 до 0,08 мг/дм³.

6. Установлено, что вещественный состав каменной соли Республики Башкортостан представлен хлоридом натрия (галитом) - 91,15% и сульфатом кальция (ангидритом) - 8,12%, остальные минеральные компоненты (кальцит, кварц) составляют менее 1%. Для приготовления рассола из каменной соли необходимо использовать соотношение Т:Ж = 1:3, поскольку именно при таком соотношении получается насыщенный рассол с максимальным содержанием хлорида натрия и минимальным содержанием примесей. Предложено проводить очистку полученного рассола от солей жёсткости содово-каустическим, содово-известковым и фосфатным методами, так как с их помощью удалось получить рассол, удовлетворяющий требованиям ТУ 2152-008-00204872-2012 (требования к рассолу, получаемому из каменной соли) по физико-химическим показателям.

7. Разработаны технологическая схема очистки пластовой воды в рассол с использованием содово-каустического метода очистки; технологическая схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи; технологическая схема очистки рассолов, полученных из каменной соли, фосфатным методом.

Результаты работы в дальнейшем будут использованы для создания новых технологий и усовершенствования существующих методов приготовления техногенных и природных рассолов хлорида натрия. Их

применение позволит повысить эффективность переработки как техногенного, так и природного сырья. Конечной целью является получение качественных продуктов, отвечающих требованиям промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / С. В. Яковлев, Я. А. Карелин. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Стройиздат, 2002. — 464 с.
2. Гусев А. Г. Классификация промышленных сточных вод по составу загрязнителей и характеру их действия на водоемы / А. Г. Гусев. — Текст: непосредственный // Вопросы охраны водных ресурсов: сборник научных трудов. — Москва: Стройиздат, 1970. — С. 45-68.
3. Ветошкин А. Г. Инженерная защита гидросферы от сбросов сточных вод: учебное пособие / А. Г. Ветошкин. — Москва: Инфра-Инженерия, 2019. — 296 с.
4. Петру А. Промышленные сточные воды / А. Петру; перевод с чешского Г. В. Сидорина. — Москва: Стройиздат, 1965. — 335 с.
5. Карелин Я. А. Очистка сточных вод нефтяных промыслов и заводов / Я. А. Карелин. — Москва: Гостоптехиздат, 1959. — 344 с.
6. Василенко Л.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие / Л.В. Василенко, А.Ф. Никифоров, Т.В. Лобухина. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.
7. Аксенов В. И. Замкнутые системы — основное направление развития водного хозяйства промышленных предприятий / В. И. Аксенов, И. И. Ничкова, В. А. Никулин [и др.] // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. — 2011. — № 3. — С. 47–58.
8. Стоянова А.Д. Физико-химические основы технологии обезвреживания жидких техногенных отходов: учебное пособие / А.Д. Стоянова. — Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. — 228 с.
9. Вильсон Е. В. Очистка производственных сточных вод: учебное пособие / Е. В. Вильсон. — Москва: РГСУ, 2009. — 152 с.
10. Страхова Н. А. Технология очистки сточных вод предприятий химической промышленности: учебное пособие / Н. А. Страхова, Л. А. Лисутина, Е. В. Омельченко. — Курск: КурскГТУ, 2007. — 120 с.

11. Кашкарова З. А. Методы очистки сточных вод: методические указания / З. А. Кашкарова. — Алматы: АИЭС, 2004. — 33 с.

12. Гибадуллина, Н. Н. Комплексный сорбент для очистки промышленных сточных вод и нефтезагрязненных грунтов / Н. Н. Гибадуллина, А. С. Губа, Г. Г. Гилаев [и др.] // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. — 2025. — № 3 (155). — С. 169-182.

13. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — Москва: Химия, 1985. — 224 с.

14. Якимов А. В. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / А. В. Якимов, А. И. Буров. — Казань: Фэн, 2001. — 176 с.

15. Пашкевич, М. А. Технология двухступенчатой очистки нефтесодержащих пластовых вод / М. А. Пашкевич, И. А. Голубев // Записки Горного института. — 2013. — Т. 203. — С. 83-85.

16. Козодаев А. С. Очистка сточных вод: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 1 / А. С. Козодаев, А. А. Завьялова, Н. В. Звонкова. – Москва: Изд-во МЭИ, 2020. – 49 с.

17. Никифоров А. Ф. Физико-химические основы процессов очистки воды: учебное пособие / А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин, И. Н. Липунов, И. Г. Первова. – Москва: Юрайт, 2019. – 187 с.

18. Вильсон Е. В. Технологии водоподготовки и очистки сточных вод на промышленных предприятиях / Е. В. Вильсон. – Москва: ИНФРА-М, 2023. – 280 с.

19. Кольцов В. Б. Очистка сточных вод: учебник и практикум для среднего профессионального образования / В. Б. Кольцов, О. В. Кондратьева. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 164 с.

20. Василенко Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод: учебное пособие для вузов / Л. В. Василенко. — Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. лесотехн. акад., 2000. — 167 с.

21. Жуков А. И. Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер. — Москва: Стройиздат, 1977. — 204 с.

22. Назаров В. Д. Водоснабжение в нефтедобыче: учебное пособие / В. Д. Назаров, Л. М. Гурвич, А. А. Русакович. — Уфа: ООО «Виртуал», 2003. — 508 с.

23. Таубман Е. И. Термическое обезвреживание минерализованных промышленных сточных вод / Е. И. Таубман, З. П. Бильдер. — Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1975. — 207 с.

24. Ланина, Т. Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов: учебное пособие / Т. Д. Ланина, В. И. Литвиненко, Б. Г. Варфоломеев. — Ухта: УГТУ, 2006. — 135 с.

25. Назаров, В. Д. Очистка нефтепромысловых вод энергосберегающими методами для использования в системе поддержания пластового давления нефтяных месторождений: монография / В. Д. Назаров, П. Н. Вайншток. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. — 223 с.

26. Фрог Б. Н. Водоподготовка: учебник / Б. Н. Фрог, А. Г. Первов. — 2-е изд., стер. — Москва: Издательство АСВ, 2022. — 512 с.

27. Рябчиков Б. Е. Процессы и аппараты современной водоподготовки / Б. Е. Рябчиков. — Москва: ТД ДеЛи, 2023. — 403 с.

28. Аборнев Д. В. Динамические характеристики катионитных фильтров в процессе умягчения высокоминерализованных вод: монография / Д. В. Аборнев. — Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2015. — 102 с.

29. Степанов С. В. Физико-химические методы очистки природных и сточных вод : учебное пособие / С. В. Степанов, А. С. Степанов, О. Н. Панфилова. — Самара: Изд-во СамГТУ, 2020. — 147 с.

30. Киреева, Т. А. Нефтегазопромысловая гидрогеохимия: учебное пособие / Т. А. Киреева. — Москва: Директ-Медиа, 2025. — 285 с.

31. Ежов, А. М. Химия пластовых вод: монография / А. М. Ежов. — Москва: Газпром ВНИИГАЗ, 2024. — 320 с.

32. Гиматудинов, Ш. К. Физика нефтяного и газового пласта: учебник / Ш. К. Гиматудинов. — Москва: Недра, 1971. — 312 с.

33. Тюрина Е.В. Технология очистки сточных вод на нефтяных промыслах // Сборник: Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере Материалы международной научно-практической конференции. Под общей редакцией С.Г. Горшенина. Саратов: ООО «Амирит». 2018. - С. 231 - 235.

34. Соколов, А. В. Гидрохимия пластовых вод нефтяных месторождений / А. В. Соколов. — Санкт-Петербург: Недра, 2014. — 290 с.

35. Гогина Е. С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: справочное пособие / Е. С. Гогина, А. Д. Гуринович, Е. А. Урецкий. — Москва: Издательство АСВ, 2012. — 310 с.

36. Ксензенко В. И. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья / В. И. Ксензенко, Г. Н. Кононова. — Москва: Химия, 1982. — 328 с.

37. Карастелев Б. Я. Очистка и обезвреживание промышленных стоков: учебное пособие / Б. Я. Карастелев, В. Н. Стаценко, В. Г. Добржанский. — Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2007. — 270 с.

38. Гришин, Б. М. Совершенствование методов очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭЦ: монография / Б. М. Гришин. — Пенза: Изд-во ПГУАС, 2006. — 119 с.

39. Андреев, С. Ю. Флотационная очистка нефтесодержащих производственных сточных вод с использованием роторно-диспергирующего устройства: монография / С. Ю. Андреев, М. А. Сафронов, Е. А. Титов. — Пенза: Изд-во ПГУАС, 2017. — 131 с.

40. Кошак, Н.М. Совершенствование схемы очистки сточных вод от отходов нефтехимического производства / Н.М. Кошак, С.В. Новиков, О.И. Ручкинова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2016. – Т. 7, № 4. – С. 51–63.

41. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.

42. Жусупова, Л.А. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л.А. Жусупова, А. Тимурлан // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2017. – № 5–9 (25). – С. 123–129.

43. Сапронова Ж. А. Очистка сточных вод химических и нефтехимических производств сорбционными материалами на основе промышленных отходов и природных глин: монография / Ж. А. Сапронова. — Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2016. — 330 с.

44. Тудейкина Н. С. Применение модифицированных мембран с адсорбционным покрытием и фитокассет для глубокой очистки сточных вод НПЗ от фенольных соединений / Н. С. Тудейкина // Молодой ученый. — 2026. — № 10 (613). — С. 101-105.

45. Шеин А. А. Оптимизация режимов реагентной очистки раствора хлористого натрия, контроль растворения образовавшегося шлама / А. А. Шеин, А. А. Бачаев, И. Д. Рыбина // Химическая промышленность сегодня. — 2024. — № 5. — С. 55–61.

46. Хуснутдинов, В. А. Производство извести и диоксида углерода. Добыча солей и очистка рассолов: учебное пособие / В. А. Хуснутдинов, Р. Х. Хузиахметов. — Казань: Изд-во КГТУ, 2007. — 104 с.

47. Лановецкий С. В. Разработка технологии получения рассолов хлорида натрия / С. В. Лановецкий, О. Е. Нисина, О. К. Косвинцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2024. — Т. 67, в. 1. — С. 74–82.

48. Фурман А.А. Приготовление и очистка рассола / А.А. Фурман, С.С. Шрайбман. – М.: Химия, 1966.- 232 с.

49. Шевченко, Т. М. Приготовление и очистка рассола в производстве кальцинированной соды: учебное пособие / Т. М. Шевченко, О. В. Каткова. — Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2007. — 18 с.

50. Пинаев Г. Ф. Технология содовых продуктов / Г. Ф. Пинаев. – Минск: УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011. – 58 с.

51. Куликов М. А. Технология кальцинированной соды, щелочей, хлора и соляной кислоты: учебное пособие / М. А. Куликов. — Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2023. — 47 с.

52. Заболотная Н.В. Общая химическая технология «Производство соды»: методические указания / Н.В.Заболотная. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. - 33 с.

53. Глушанкова, И. С. Модифицированные сорбенты на основе шлама содового производства для извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов и сточных вод / И. С. Глушанкова, Е. В. Калинина, Е. Н. Демина // Теоретическая и прикладная экология. — 2018. — № 3. — С. 100–108.

54. Беньковский С.В. Технология содопродуктов / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.

55. Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия: Учеб. пособие для сред. ПТУ / С.А. Крашенинников. – М.: Высш. шк., 1985. – 287 с.

56. Краткий справочник химика / сост. В.И. Перельман. – М.: Госхимиздат, 1963. – 620 с.

57. Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды / В.Ф. Чернов. –М.: Госхимиздат, 1956. – 311 с.

58. Курбангалеева, М. Х. Исследование влияния флокулянтов на процесс отстаивания шлама рассолоочистки / М. Х. Курбангалеева, Л. Р. Пергушова, А. А. Хасанова // Башкирский химический журнал. — 2016. — Т. 23, № 3. — С. 68–70.

59. Ганбаров, М. Б. Технология производства фосфорных удобрений в присутствии дистиллярной жидкости — отхода производства кальцинированной соды / М. Б. Ганбаров, А. М. Алиев, М. С. Алосманов [и др.] // Химическая промышленность. — 1983. — № 10. — С. 597–598.

60. Шокин И.Н. Технология соды / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. – М.: Химия, 2005. – 288 с.

61. Алексеев, Д. И. Совершенствование технологии производства кальцинированной соды аммиачным способом / Д. И. Алексеев, Г. А. Корнеева // Наука и производство Урала. — 2024. — № 20. — С. 47–50.

62. Шатов, А. А. Стратегия перспективных исследований технологии синтетической кальцинированной соды / А. А. Шатов // Стратегия исследований в естественных и технических науках: материалы междунар. науч.-практ. конф. — Белгород, 2018. — С. 168–174.

63. Гольдштейн Я.Р. Производство кальцинированной соды / Я.Р. Гольдштейн. – М.: Госхимтехиздат, 1934. – 607 с.

64. Беликов А.С. Использование шлама очистки рассола содово-каустическим методом при производстве вяжущих материалов для автоклавных изделий / А.С. Беликов // Россия молодая: сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, 16-19 апреля 2019 г. — Кемерово: Кузбасский государственный технический университет, 2019. — С. 5-9

65. Борячек А. Ф. К теории и практике рассолоочистки / А. Ф. Борячек, Е. К. Овечкин, С. С. Уразовский // Юбилейный сборник научных трудов Всесоюзного научно-исследовательского института содовой промышленности (ВИСП). — Харьков, 1949. — Т. 5. — С. 71–136.

66. Зеликин М.Б. Производство кальцинированной соды / М.Б. Зеликин, Э.М. Миткевич, Э.С. Ненно и др. – М.: Госхимиздат, 1959. – 422 с.

67. Мухленов И.П. Общая химическая технология / И.П. Мухленов, Д.А. Кузнецов, А.Я. Авербух. – М.: Высш. шк., 1964. – 629 с.

68. Соддиков Ф.Б. Исследования по получению рассолов для производства кальцинированной соды из галитовых отходов калийного производства / Ф.Б. Соддиков, Н.Ш. Зулярова, Х.Ч. Мирзакулов // Universum: технические науки. – 2016. - №8(29). – С. 22-27.

69. Гессен Ю.Ю. Очерки истории производства соды / Ю.Ю. Гессен. – М.:Госхимиздат, 1951. – 225 с.

70. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: В 2-х кн. Учебное пособие /Т.Г.Ахметов, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин и др.; Под ред. Т.Г.Ахметова. –М.: Высшая школа, 2002. –1300 с.

71. Исламов М.Ш. Печи химической промышленности / М.Ш. Исламов. - Ленинград: Химия, 1975. – 432 с.

72. Насыров Р.Р. Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды / Р.Р. Насыров, Р.Р. Даминев // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, №3. – С. 95-100.

73. Шатов А. А., Сафаргалеева П. М. «К вопросу прогнозирования новых источников сырья для производства соды» // Научное обозрение. Экономические науки. — 2019. — № 1. — С. 51–55.

74. Мельников Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е. Я. Мельников. – М.: Химия, 2003. – 202 с.

75. Шатов А.А. Производство кальцинированной соды – от прошлого к новым технологиям [Электронный ресурс]/А.А. Шатов//Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. – 2017. – №1. – Режим доступа: https://scientificreview.ru/ru/article/view?id=8,свободный

76. Зайцев И.Д. Производство соды / И.Д. Зайцев, А.Г. Ткач, Н.Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

77. Шарипова Х.Т. Определение оптимальных параметров процесса карбонизации кальцинированной соды при получении троны / Х.Т. Шарипова, Н.А. Эркаева, Д.Н. Вохобова // Universum: химия и биология. – 2021. - №6(84). – С.79-84

78. Фурман А.А. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности / А.А. Фурман, М.П. Бельды, И.Д. Соколов. –М.: Химия, 1989. – 272с.

79. Шатов, А. А. Стратегия перспективных исследований технологии синтетической кальцинированной соды / А. А. Шатов // Стратегия

исследований в естественных и технических науках: материалы междунар. науч.-практ. конф. — Белгород, 2018. — С. 168–174.

80. Даминев Р.Р. Повышение экологической безопасности производства кальцинированной соды / Р.Р. Даминев, Р.Р. Насыров, А.К. Шарипов // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, №4. – С. 28-30.

81. Малакай З. А. Экспериментальные исследования по разработке ресурсосберегающей технологии очистки рассола из природного гидроминерального сырья / З. А. Малакай // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – С. 25–28.

82. Пустырев Г. И. Производство кальцинированной соды: учебник для ремесленных училищ / Г. И. Пустырев. — Москва: Трудрезервиздат, 1947. — 183 с.

83. Бобух А. А. Автоматизированное управление технологическими процессами отрасли на примере производства кальцинированной соды по аммиачному способу: учебное пособие / А. А. Бобух, А. М. Дзевочко, М. А. Подустов. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. — 88 с.

84. Куленцан, А.Л. Анализ основных видов продукции химического производства / А.Л. Куленцан, Н.А. Марчук // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, вып. 11. – С. 156–160.

85. Поваренная соль и ее растворы. Справочник / сост. М.В. Гончарова, Л.Е. Амосова, Е.Г. Волченко. - Ленинград: Химия, 1970. – 104 с.

86. Переработка природных солей и рассолов: справочник / И. Д. Соколов, А. В. Муравьев, Ю. С. Сафрыгин и др. — Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1978. — 208 с.

87. Колпакова, Н.С. Оценка деятельности химических корпораций на рынке кальцинированной соды России / Н.С. Колпакова // Вестник Сибирского института бизнеса и информационных технологий. – 2021. – Т. 10, № 4. – С. 48–52.

88. Курбангалеева, М.Х. Усовершенствование технологии получения хлористого натрия из отхода производства кальцинированной соды с

использованием барабанных сушилок / М.Х. Курбангалеева, И.А. Кудашева, А.Ш. Тазетдинов // Уральский научный вестник. – 2018. – Т. 5, № 6. – С. 19–21.

89. Горожанин, В. М. Альтернативный источник минерального сырья для производства соды в г. Стерлитамаке / В. М. Горожанин // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. — 2018. — Т. 29, № 4. — С. 87-97.

90. Сулейманова А.З. Поиск способа очистки пластовой воды с целью снижения негативного воздействия на окружающую среду / А. З. Сулейманова, С. В. Водопьянова, К. Р. Дубровина, А. И. Хацринов // Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности : Всероссийская научная конференция с международным участием (Казань, 21-22 марта 2023 г.). – 2023. – С. 350–357.

91. Хацринов А.И. Технология очистки пластовой воды в лабораторных условиях для производства соды / А. И. Хацринов, К. Р. Дубровина, З. М. Хакимова, А. З. Сулейманова, С. В. Водопьянова // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 12. – С. 103–106.

92. Дубровина К. Р. Технология очистки пластовой воды в лабораторных условиях / К. Р. Дубровина, З. М. Хакимова, А. З. Сулейманова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера. — Томск: Изд-во ТПУ, 2023. — Т. 1. — С. 95–96.

93. Дубровина, К. Р. Технология очистки пластовой воды в рассол с целью дальнейшего использования в производстве кальцинированной соды / К. Р. Дубровина, Т. Р. Шакиров // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докл. — М.: Буки Веди, 2024. — Т. 6, вып. 1. — С. 279.

94. Дубровина, К. Р. Очистка пластовой воды в рассол для производства соды / К. Р. Дубровина, А. А. Прахов // Ломоносов-2025: материалы Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. Секция «Химия». — М.: Перо, 2025. — Т. 1, вып. 1. — С. 949.

95. Дубровина К.Р. Исследование свойств природных цеолитов в качестве сорбентов для очистки сточных вод / К. Р. Дубровина, Т. Р. Шакиров, Л. Р. Бараева, А. З. Сулейманова, А. И. Хацринов // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 4. – С. 47–51.

96. Дубровина К.Р. Физико-химические особенности очистки природного и техногенного рассола в производстве кальцинированной соды / К. Р. Дубровина, Т. Р. Шакиров, А. И. Хацринов, А. З. Сулейманова, С. В. Водопьянова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий / Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. – 2025. – Т. 87, № 2. – С. 204–211.

97. Дубровина К. Р. Исследование процесса осаждения соединений кальция и магния из солевых систем / К. Р. Дубровина, Т. Р. Шакиров, А. И. Хацринов, А. А. Прахов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2025. – Т. 62, № 4. – С. 140–145.

98. Дубровина К.Р. Возможность возвращения в цикл улавливания хлороводорода каустической содой концентрированием его и полного выделения товарного хлорида натрия / К. Р. Дубровина, Т. Р. Шакиров, А. З. Сулейманова, А. И. Хацринов // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 8. – С. 82–86.

99. Дубровина К.Р. Исследование возможности получения кальцинированной соды из каменной соли Республики Башкортостан / К.Р. Дубровина, А.И. Хацринов, Т.Р. Шакиров // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2026. - в.2. - С.97-112.

100. Шакиров Т. Р. Изучение возможности получения рассолов из галогенных пород для содовой промышленности / Т. Р. Шакиров, Л. Н. Нажарова, К. Р. Дубровина // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2025): материалы междунар. конф. — Екатеринбург, 2025. — С. 459–461.

101. Нажарова, Л.Н. Особенности растворения каменной соли месторождений Российской Федерации / Л.Н. Нажарова, Т.Р. Шакиров // Вестник технологического университета. – 2020. – Т. 23, вып.9. – С. 51–55.

102. Шакиров, Т. Р. Переработка калийных и калийно-магниевых рассолов на соду и поташ электрохимическим способом / Т. Р. Шакиров, А. И. Хацринов, К. Р. Дубровина [и др.] // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: материалы II Всерос. науч. конф. с междунар. участием. — Казань, 2025. — Т. 1, вып. 1. — С. 143–145.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Состав пластовой воды

Приложение 1

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Г.Г. Исламова
«____» _____ 2021 г.
МП

Экз. №1

Протокол испытаний № 246-Х-21

15.10.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес:** ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, 423450, РТ, Альметьевский р-н, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75
2. **Наименование образца испытаний:** вода
3. **Количество проб:** 1
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Наименование методов испытаний:** оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография, титриметрия, флуориметрия
6. **Основание для проведения испытаний:** Договор № 84-21, заявка № 1
7. **Дата или период проведения испытаний:** 05.10.2021-15.10.2021
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Спектрометр эмиссионный iCAP 6300 Duo	Свидетельство о поверке № 5087663 до 21.12.2021
2	Масс-спектрометр NexION 300D	Свидетельство о поверке № 5087184 до 17.12.2021
3	хроматограф ионный 881 Compact IC pro	Свидетельство о поверке: № 5087167 до 17.12.2021
4	Флюорат-02-5М	Свидетельство о поверке: С-СП/17-09-2021/96480172 до 16.09.2022

9. **Результаты испытаний:** представлены в таблице.

Продолжение протокола испытаний № 246-Х-21 от 15.10.2021

№п/п	Определяемый компонент, мг/дм³	№ заказчика
		Т 1
		№ лабораторный
		973
1	Литий	3,67
2	Бериллий	0,067
3	Калий	1353
4	Натрий	91866
5	Магний	3555
6	Кальций	16828
7	Стронций	550
8	Железо общее	58
9	Алюминий	7,88
10	Марганец	5,11
11	Медь	5,61
12	Кобальт	0,131
13	Никель	19
14	Свинец	0,300
15	Цинк	6,71
16	Кадмий	0,059
17	Хром	3,74
18	Селен	2,18
19	Молибден	0,043
20	Барий	17
21	Мышьяк	3,75
22	Сурьма	0,033
23	Хлорид	151670
24	Сульфат	237
25	Бромид	823
26	Иодид	43
27	Кремний	2,16
28	Бор	17
29	Ванадий	5,23
30	Гидрокарбонаты	76,25
31	Нефтепродукты	1,05

10. **Нормативная документация:** НСАМ № 520-АЭС/МС, ГОСТ 31867-2012, ГОСТ 31957-2012, ПНД Ф 14.1:2:4.128-98.
11. **Сведения о приеме проб:** Акт приёма проб № 246-Х-21 от 05.10.2021
12. **Примечания:** протокол оформлен в 2х экземплярах. Экземпляр №1 передан Заказчику, экземпляр №2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Исполнитель(и):

инженер II категории		Багаутдинова Ю.С.
должность	подпись	ФИО
инженер II категории		Гильмутдинов Р.Р.
должность	подпись	ФИО
инженер II категории		Саяхов Р.И.
должность	подпись	ФИО
инженер I категории		Шунина Е.Н.
должность	подпись	ФИО

Конец протокола

Приложение 2. Содержание нефтепродуктов в пластовой воде после адсорбции

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Приложение 2

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Г.Г. Исламова
«___» _____ 2021 г.
МП

Экз. №1

Протокол испытаний № 272-Х-21

20.10.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес:** ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, 423450, РТ, Альметьевский р-н, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75
2. **Наименование образца испытаний:** вода
3. **Количество проб:** 1
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Наименование методов испытаний:** флуориметрия
6. **Основание для проведения испытаний:** Договор № 84-21, заявка № 1
7. **Дата или период проведения испытаний:** 15.10.2021
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Флюорат-02-5М	Свидетельство о поверке: С-СП/17-09-2021/96480172 до 16.09.2022

9. **Результаты испытаний:** представлены в таблице

№ лабораторный	*№ заказчика*	*Нефтепродукты, мг/дм^3*
1051	Т 4	0,034

10. **Нормативная документация:** ПНД Ф 14.1:2:4.128-98.
11. **Сведения о приеме проб:** Акт приёма проб № 272-Х-21 от 14.10.2021
12. **Примечания:** протокол оформлен в 2х экземплярах. Экземпляр №1 передан Заказчику, экземпляр №2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Исполнитель(и):

инженер I категории (должность) _____ (подпись) Шунина Е.Н. (ФИО)

Конец протокола

Лист 1 Всего 1 лист

Приложение 3. Состав очищенного рассола, полученного из пластовой воды

МИНОБРНАУКИ РОССИИ Приложение 3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Юридический адрес: 420015, РФ, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)
Адрес места осуществления деятельности: РФ, РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Г.Г. Исламова
«26» 11 2021 г.
МП

Экз. №1

Протокол испытаний № 312-Х-21

26.11.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес:** ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, 423450, РТ, Альметьевский р-н, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75
2. **Наименование образца испытаний:** вода
3. **Количество проб:** 1
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Основание для проведения испытаний:** Договор № 84-21, заявка № 6
6. **Дата или период проведения испытаний:** 18.11.2021-26.11.2021
7. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой Avio 500	Свидетельство о поверке № С-А/16-11-2021/113520542 до 15.11.2022
2	Масс-спектрометр NexION 300D	Свидетельство о поверке № 5087184 до 17.12.2021
3	хроматограф ионный 881 Compact IC pro	Свидетельство о поверке: № 5087167 до 17.12.2021

8. **Результаты испытаний:** представлены в таблице.

Лист 1 Всего 2 листа

Продолжение протокола испытаний № 312-Х-21 от 26.11.2021

№п/п	Определяемый компонент, мг/дм³	№ заказчика Т 124 № лабораторный 1148	Нормативная документация
1	Литий	1,89	НСАМ № 520-АЭС/МС
2	Бериллий	0,024	
3	Калий	816	
4	Натрий	93220	
5	Магний	0,77	
6	Кальций	123	
7	Стронций	1,59	
8	Железо общее	<0,010	
9	Алюминий	3,13	
10	Марганец	0,198	
11	Медь	19	
12	Кобальт	0,019	
13	Никель	0,115	
14	Свинец	0,095	
15	Цинк	0,56	
16	Кадмий	0,015	
17	Хром	0,133	
18	Селен	0,76	
19	Молибден	5,66	
20	Барий	0,216	
21	Мышьяк	1,27	
22	Сурьма	0,250	
23	Хлорид	140559	ГОСТ 31867-2012
24	Сульфат	237	
25	Бромид	552	НСАМ № 520-АЭС/МС
26	Иодид	6,74	
27	Кремний	65	
28	Бор	12	
29	Ванадий	1,16	

9. **Сведения о приеме проб:** Акт приёма проб № 312-Х-21 от 18.11.2021
10. **Примечания:** протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству _____ Хацринова Ю.А.
должность подпись ФИО

Исполнитель(и):

инженер II категории _____ Багаутдинова Ю.С.
должность подпись ФИО

инженер II категории _____ Гильмутдинов Р.Р.
должность подпись ФИО

инженер II категории _____ Саяхов Р.И.
должность подпись ФИО

Конец протокола

Приложение 4. Фазовый состав кальцинированной соды, полученной из пластовой воды

МИНОБРНАУКИ РОССИИ Приложение 4

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Комплексная лаборатория «НаноАналитика» (ЛК «НаноАналитика»)
Юридический адрес: 420015, РФ, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Адрес фактического осуществления деятельности: РФ, РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Тел.: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий
ЛК «НаноАналитика»
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Г.Г. Исламова
«___» _____ 2021 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 342-ф-21

14.12.2021

1. **Наименование Заказчика, юр. и факт. адрес:** ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, 423450, РТ, Альметьевский р-н, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75
2. **Наименование образца испытаний:** порошок
3. **Количество проб:** 7
4. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
5. **Основание для проведения испытаний:** Договор № 84-21, заявка № 9
6. **Дата или период проведения испытаний:** 14.12.2021
7. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Дифрактометр рентгеновский Rigaku SmartLab	Аттестат о калибровке №5-5936165 до 9.09.2022

8. **Результаты испытаний:** представлены в Таблице.

Таблица

№ лабораторный	№ заказчика	Фазовый состав	Содержание, % масс.	Нормативная документация
1248	Т504	Na_2CO_3 NaCl	99 1	Руководство по эксплуатации к рентгеновскому дифрактометру Rigaku SmartLab.

9. **Сведения о приеме проб:** Акт приёма проб № 342-Ф-21 от 14.12.2021
10. **Примечания:** протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив ЛК «НаноАналитика». Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Лаборатории. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку комплексная лаборатория «НаноАналитика» ответственности не несет. Результаты распространяются только на представленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству _____ Хацринова Ю.А.
должность *подпись* *ФИО*

Исполнитель(и):
Инженер I категории _____ Твердов И.Д.
должность *подпись* *ФИО*

Конец протокола

Лист 1 Всего 1 лист

Приложение 5. Содержание ионов натрия в отработанной щелочи

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Аналитический исследовательский центр (АИЦ)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, территория Химград, д. 73, здание 2001
Телефон: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник АИЦ
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Р.И. Саяхов
«05» 04 2024 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 99-Х-24

05.04.2024 г.

1. **Наименование Заказчика, адрес:** каф. ТНВМ Хацринов А.И., 420015, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
2. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
3. **Объект(ы) испытаний:** жидкость
4. **Количество проб:** 1
5. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
6. **Наименование методов испытаний:** Масс-спектрометрия
7. **Дата или период проведения испытаний:** 26.03.2024 – 05.04.2024
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой Avio 500	Свидетельство о поверке № С-АМ/06-12-2023/301795644 до 05.12.2024 г.

9. **Результаты испытаний:**

Описание пробы: № пробы Заказчика –Л-1 25.03.2024 , Лаб.№ 344

Наименование определяемого показателя, единицы измерения	Результат испытания	Нормативная документация
Массовая концентрация натрия, мг/дм^3	130528	По технологии НСАМ 520-АЭС/МС

10. Сведения о приеме проб: Акт приёма проб №96 от 26.03.2024

11. Исполнитель(и): Инженер 2 категории, Гильмутдинов Р.Р.

12. Примечания: протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив АИЦ. Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Центра. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку АИЦ ответственности не несет. Результаты распространяются только на предоставленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству З.З. Хайруллина

Конец протокола

Лист 1 Всего 1 лист

Приложение 6. Содержание хлорид-ионов и сульфат-ионов в отработанной щелочи

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Аналитический исследовательский центр (АИЦ)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, территория Химград, д. 73, здание 2001
Телефон: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник АИЦ
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Р.И. Саяхов
«05» 04 2024 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 99-Хр-24

05.04.2024 г.

1. **Наименование Заказчика, адрес:** каф. ТНВМ Хацринов А.И., 420015, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
2. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
3. **Объект(ы) испытаний:** жидкость
4. **Количество проб:** 1
5. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
6. **Наименование методов испытаний:** Ионная хроматография
7. **Дата или период проведения испытаний:** 26.03.2024 – 05.04.2024
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Хроматограф ионный Eco IC	Свидетельство о поверке № С-АМ/06-12-2023/301795640 до 13.12.2024 г.

9. **Результаты испытаний:**

Описание пробы: № пробы Заказчика –Л-1 25.03.2024 , Лаб.№ 344

Наименование определяемого показателя, единицы измерения	Результат испытания	Нормативная документация
Массовая концентрация хлорид-ионов, мг/дм^3	149 368	ГОСТ 31867
Массовая концентрация сульфат-ионов, мг/дм^3	<1	

10. Сведения о приеме проб: Акт приёма проб №96 от 26.03.2024

11. Исполнитель(и): Инженер 2 категории, Хайруллина З.З.

12. Примечания: протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив АИЦ. Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Центра. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку АИЦ ответственности не несет. Результаты распространяются только на предоставленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству З.З. Хайруллина

Конец протокола

Лист 1 Всего 1 лист

Приложение 7. Содержание нефтепродуктов в отработанной щелочи до и после адсорбции

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Аналитический исследовательский центр (АИЦ)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Фактический адрес: Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, территория Химград, д. 73, здание 2001
Телефон: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник АИЦ
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Р.И. Саяхов
«05» 04 2024 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 108-Х-24

05.04.2024 г.

1. **Наименование Заказчика, адрес:** каф. ТНВМ Хацринов А.И., 420015, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
2. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
3. **Объект(ы) испытаний:** жидкость
4. **Количество проб:** 2
5. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
6. **Наименование методов испытаний:** Химический анализ
7. **Дата или период проведения испытаний:** 28.03.2024 – 05.04.2024
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Весы лабораторные электронные GH-252	Свидетельство о поверке № С-АМ/07-12-2023/300376456 до 06.12.2024 г.
2	Анализатор жидкости люминесцентно-фотометрический «Флюорат-02-5М»	Свидетельство о поверке № С-АМ/06-12-2023/301019875 до 05.12.2024 г.

9. **Результаты испытаний:**

№ п/п	№ пробы Заказчика	Лаб. №	Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм^3	Нормативная документация
1	Л-2 от 26.03.2024	407	0,08±0,03	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98
2	Л-3 от 26.03.2024	408	0,57±0,14	

10. Сведения о приеме проб: Акт приёма проб №104 от 28.03.2024

11. Исполнитель(и): Инженер 1 категории, Шунина Е.Н.

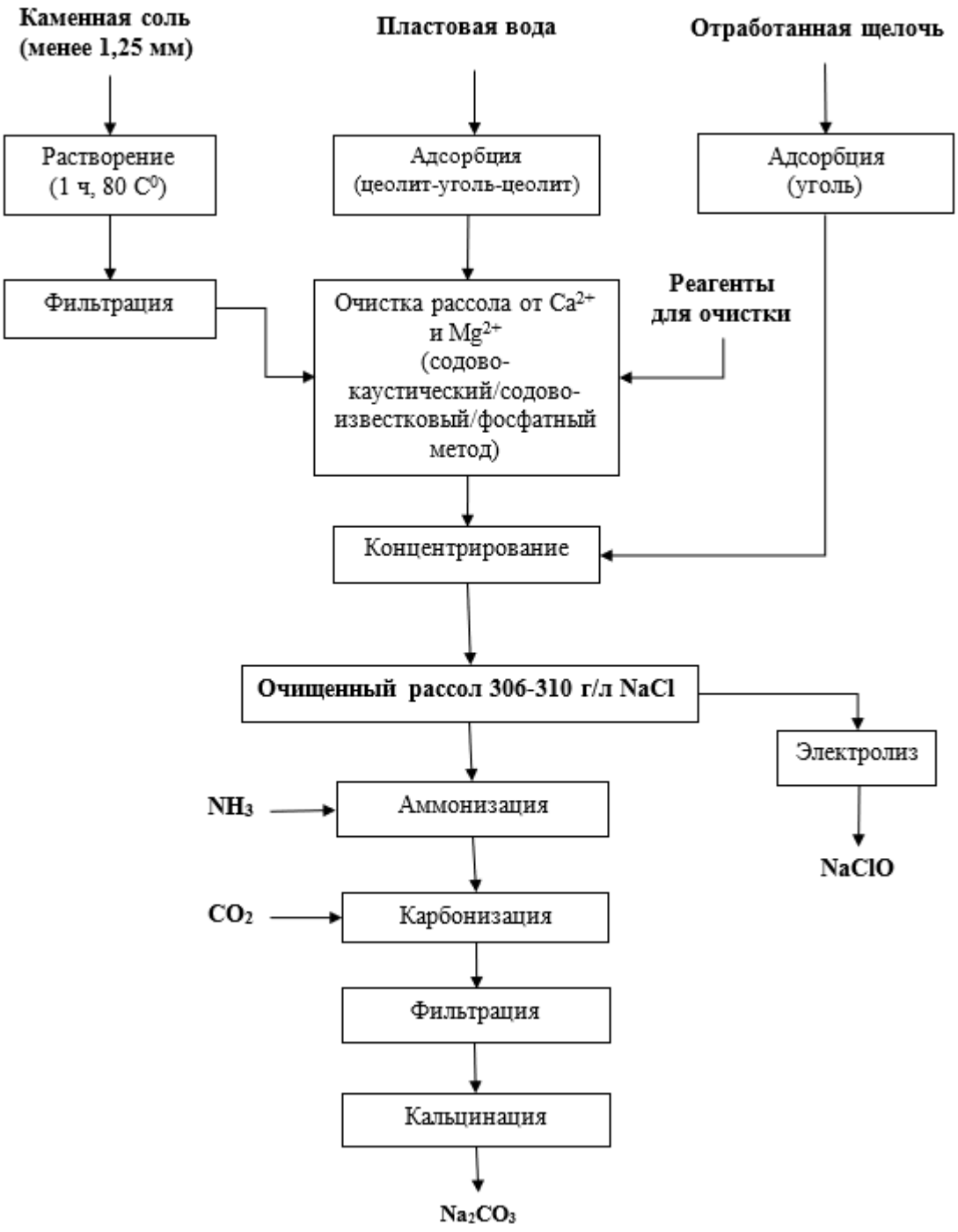
12. Примечания: протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив АИЦ. Протокол испытаний не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения Центра. Копии протокола не действительны. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку АИЦ ответственности не несет. Результаты распространяются только на предоставленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству З.З. Хайруллина

Конец протокола

Лист 1 Всего 1 лист

Приложение 8. Блок-схема очистки техногенных и природных рассолов с последующим переработкой в неорганические продукты



Приложение 9. Акт об использовании результатов диссертационного исследования

А К Т

об использовании результатов диссертационного исследования аспиранта кафедры технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ» Дубровиной Ксении Рудольфовны

Настоящий акт составлен о том, что материалы диссертационной работы Дубровиной Ксении Рудольфовны на тему «Технология приготовления техногенных и природных рассолов хлорида натрия», представленные на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ будет использовано при приготовлении техногенных и природных рассолов в ООО «Научно-исследовательский проектный институт «Технополис»

Результаты диссертационной работы будут в дальнейшем учтены для создания новых технологий и усовершенствования существующих методов, с целью получения качественных продуктов.

Директор ООО «НИПИ «Технополис» Н.В. Усманов

28.07.2026

Приложение 10. Акт об использовании результатов диссертационного исследования

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
д.э.н., профессор Султанова Д.Ш.
«21» 07 2026 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы аспиранта Дубровиной Ксении Рудольфовны в учебном процессе кафедры технологии неорганических веществ и материалов Федерального государственного бюджетного общеобразовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Настоящий акт составлен о том, что материалы диссертационной работы Дубровиной Ксении Рудольфовны, выполненной на тему «Технология приготовления техногенных и природных рассолов хлорида натрия», представленные на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ используются в учебном процессе кафедры технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ» в лекционных курсах и при проведении лабораторных занятий по дисциплинам «Химическая технология неорганических веществ и материалов», «Технология основного неорганического синтеза», «Современные технологии неорганических материалов» и «Современные методы исследования в неорганической технологии».

Заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор технических наук, профессор А.И. Хацринов

Доцент кафедры технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
кандидат технических наук Т.Р. Шакиров

Доцент кафедры технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
кандидат химических наук С.В. Водопьянова