На правах рукописи



Дубровина Ксения Рудольфовна

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань - 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Хацринов Алексей Ильич

Официальные оппоненты:
Нифталиев Сабухи Илич-оглы,
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии;
Валеева Алина Равилевна,
кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», доцент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности.

Ведущая организация:
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Защита состоится 25 декабря 2026 г. в 8:30 на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=599973

Автореферат разослан « » 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.04,
кандидат химических наук, доцент Ж.В. Межевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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 щелочью, 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 TOP 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. Способ получения рассолов из пластовых вод для получения кальцинированной соды, основанной на удаление нефтепродуктов, а также солей жесткости.
2. Способ получения рассолов из отработанных растворов щелочи с установки каталитической изомеризации для получения кальцинированной соды, основанной на удалении нефтепродуктов.
3. Способ подготовки и очистки 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 источника, 10 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована тема исследования, показана ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе приведены классификация промышленных стоков различных производств, методы очистки промышленных стоков, методы очистки рассола хлорида натрия от примесей кальция и магния. Рассмотрено производство кальцинированной соды аммиачным методом и дана оценка современного состояния и перспективы развития минерально-сырьевой базы России для производства кальцинированной соды.

Во второй главе представлено описание лабораторных установок, методик выполнения исследований, анализов и обработки экспериментальных данных. Приведены характеристики объектов исследования, общие сведения о вещественном составе и физических свойствах. Объектами исследования являлись пластовая вода нефтяных месторождений, отработанная щелочь с установки каталитической изомеризации и каменная соль. Описаны способы удаления нефтепродуктов, следов железа и других тяжелых металлов из пластовой воды и 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 дальнейшего получения из них сырого рассола. Приведены методики исследования состава рассолов химическими и инструментальными методами.

В третьей главе представлены результаты переработки пластовой воды в рассол хлорида натрия для получения неорганических продуктов.

Дана характеристика состава и свойств пластовой воды. В исследуемом образце пластовой воды (ρ = 1,1664 г/см^3, pH = 5,44) обнаружено более 30 компонентов. Основную долю составляют ионы хлора (151670 мг/л), натрия (91866 мг/л), кальция (16826 мг/л) и магния (3555 мг/л) ионы. Помимо этого, в пластовой воде присутствуют нефтепродукты в концентрации 1,05 мг/л и тяжёлые металлы.

Первым этапом очистки являлось удаление нефтепродуктов и тяжёлых металлов. 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. Предложено проводить очистку пластовой воды от следов нефтепродуктов и тяжелых металлов пропусканием через слой адсорбентов – цеолит-уголь-цеолит в соотношении 5:1:3. После пропускания рассола через слой цеолитов и активированного угля содержание нефтепродуктов снизилось более чем в 30 раз (0,034 мг/л), а концентрация тяжёлых металлов была сведена к минимальным значениям.

На втором этапе очистки удаляли соли кальция и магния. Согласно рисунку 1, для очистки адсорбированного рассола, наиболее эффективен содово-каустический «мокрый» метод, позволяющий получить рассол с минимальным содержанием ионов кальция и магния, что соответствует требованиям, предъявляемым к рассолам хлорида натрия (Ca^{2+} не более 0,02 н.д., Mg^{2+} не более 0,007 н.д.). Метод заключается во введении в рассол реагентов, предварительно растворённых в очищенном рассоле: Na_2CO_3 - для осаждения кальция в виде $CaCO_3$, NaOH - для осаждения магния в виде $Mg(OH)_2$. Также изучен переход ионов кальция и магния из рассола в твердую фазу. На рисунке 2 представлена зависимость этого процесса от времени отстаивания суспензии. После отстаивания в течение суток суспензии, полученной при добавлении реагентов для очистки, содержание ионов кальция и магния в очищенном рассоле снижается до минимальных значений.

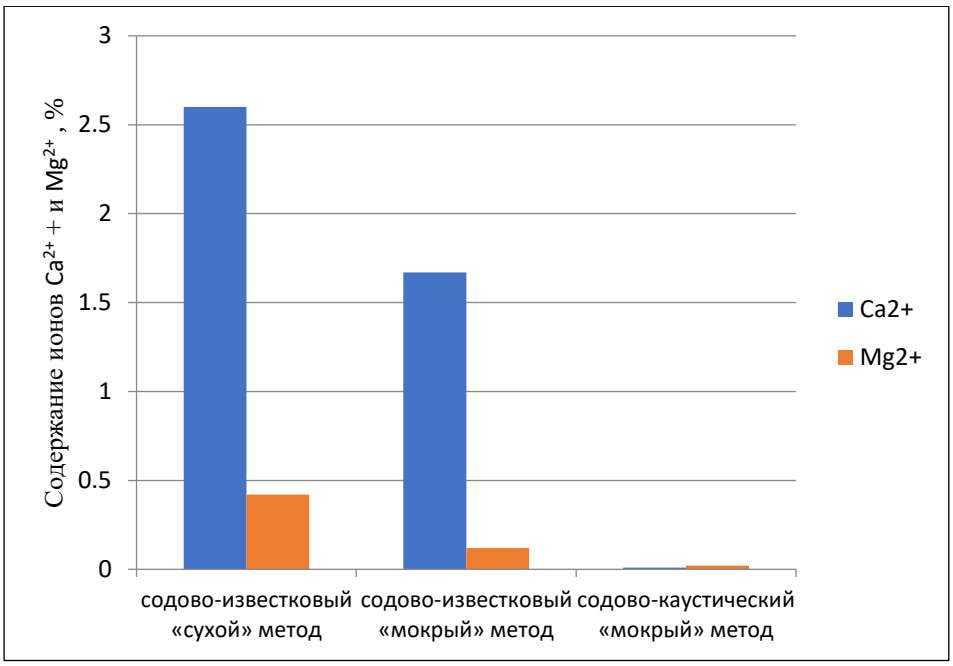


Рисунок 1 – Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} при различных методах очистки рассола

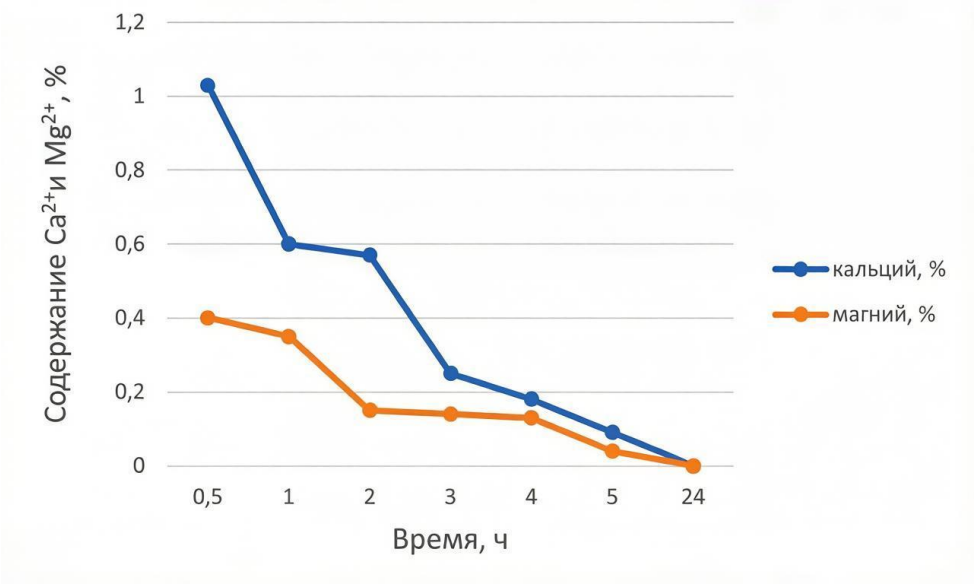


Рисунок 2 – Зависимость содержания ионов кальция и магния в очищенном рассоле от времени отстаивания суспензии

На основании анализа экспериментальных и литературных данных на рисунке 3 предложена технологическая схема очистки пластовой воды в рассол хлорида натрия с использованием содово-каустического метода очистки от солей кальция и магния.

Процесс очистки непрерывный, очистка проводится 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.

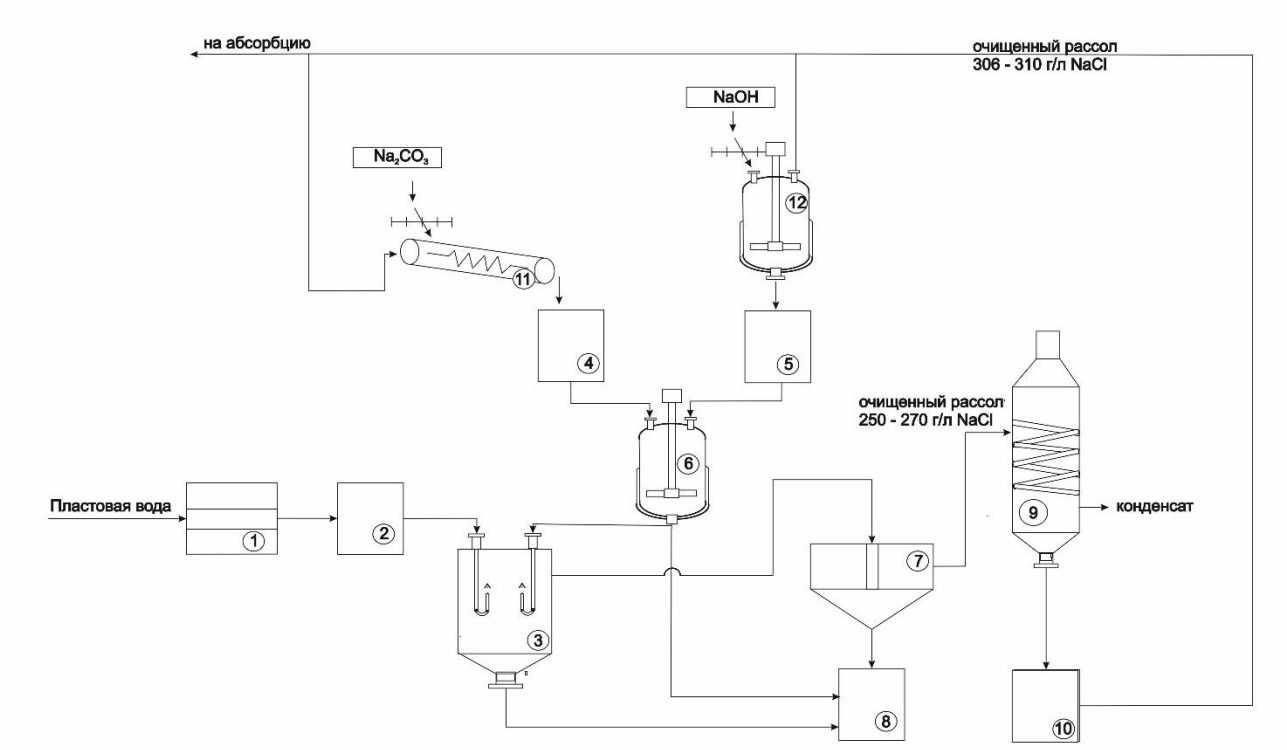


Рисунок 3 - Технологическая схема очистки пластовой воды в рассол содово-каустическим методом: 1 – фильтр; 2 – сборник очищенной пластовой воды; 3 – реактор; 4 - сборник содового раствора; 5 – сборник раствора NaOH; 6 – смеситель; 7 – отстойник; 8 – сборник шлама; 9 – выпарной аппарат; 10 – сборник очищенного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

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.

В шнеке 11 кальцинированная сода при непрерывном перемешивании растворяется в подогретом очищенном рассоле, разбавленным конденсатом.

Содовый раствор, выходя из шнека 11, фильтруется через сетку, освобождаясь 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 поступает в хранилище гидроксида натрия, далее направляется в смеситель 12, туда же через регулятор подачи поступает дозированное количество очищенного рассола, где происходит приготовление раствора гидроксида натрия с концентрацией 19-22 г/л в зависимости от содержания ионов магния в отфильтрованном растворе. Далее раствор гидроксида натрия стекает в сборник раствора NaOH 5.

Из сборника 5 раствор NaOH подается плунжерным насосом в смеситель 6, где происходит предварительное смешение раствора NaOH с содовым раствором. Полученная смесь поступает в реактор 3.

Рассол 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.

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.

Уплотнившийся шлам непрерывно выводят через стяжные трубы из нижней конусной части отстойника в сборник шлама 8, оборудованный мешалкой.

В четвертой главе представлены результаты переработки отработанной щелочи в рассол хлорида натрия для получения неорганических продуктов.

Дана характеристика состава и свойств отработанной щелочи с установки каталитической изомеризации Пенекс ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез». В исследуемом образце отработанной щелочи (ρ = 1,1840 г/см^3, pH=11,7) обнаружены высокие концентрации ионов натрия (130528 мг/дм^3) и ионов хлора (149368 мг/дм^3), а также незначительное количества нефтепродуктов (0,57 мг/дм^3).

Очистку отработанной щелочи от нефтепродуктов предложено проводить адсорбционным методом с использованием активированного угля марки БАУ-А. После пропускания отработанной щелочи через слой активированного угля содержание нефтепродуктов снизилось более чем в 7 раз и достигло 0,08 мг/ дм^3.

Для переработки очищенного рассола предложены два метода.

Одним из методов переработки очищенного рассола, полученного из отработанной щелочи, является разделение раствора на кристаллы хлорида натрия и раствор гидроксида натрия. Метод заключается во введении в очищенный рассол твёрдого гидроксида натрия при Т:Ж = 1:2,5. После упаривания и центрифугирования суспензии получили кристаллы NaCl и раствор NaOH. В жидкой фазе определяли общую щёлочность и остаточное содержание NaCl (таблица 1, рисунок 4). Кристаллы хлорида натрия могут быть использованы для приготовления рассола в производстве кальцинированной

соды аммиачным способом и гипохлорита натрия электролизным способом. Раствор гидроксида натрия разбавляют водой до необходимой концентрации и направляют для повторного использования на установку каталитической изомеризации Пенекс.

Таблица 1 – 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, %	C (NaOH), г/л	C (NaCl), г/л	
исх. рассол			33,3	266,00	0
50	0,5	0,99	43,2	238,68	10,27
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	*	*	*	*

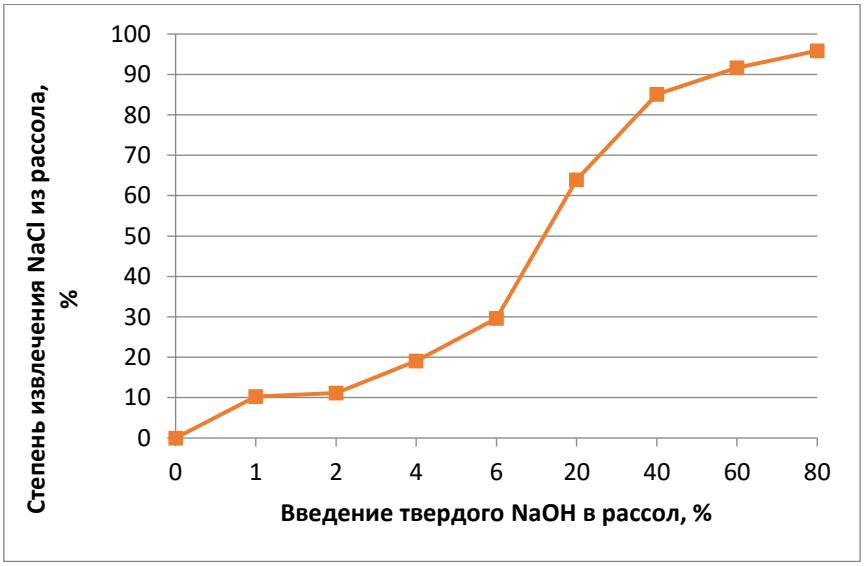


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения из отработанной щелочи хлорида натрия от количества введенного NaOH.

Также был отработан способ прямой переработки очищенного рассола, полученного из отработанной щелочи, в кальцинированную соду. На рисунке 5 представлена технологическая схема получения кальцинированной соды аммиачным способом из отработанной щелочи.

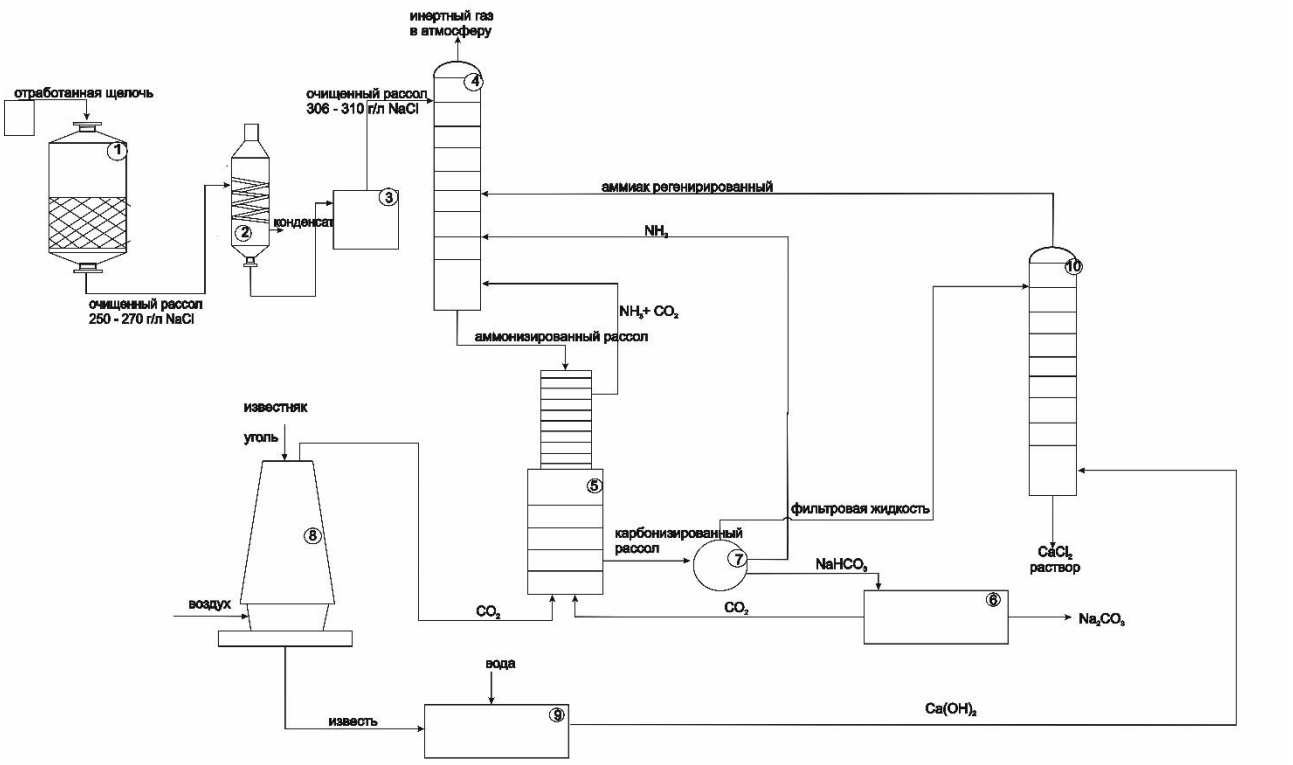


Рисунок 5 - Технологическая схема получения кальцинированной соды из отработанной щелочи аммиачным способом: 1 - адсорбер; 2 – выпарной аппарат; 3 - сборник рассола; 4 - абсорбционная колонна; 5 - карбонизационная колонна; 6 - печь кальцинации; 7 - вакуум-фильтр; 8 - известково-обжигательные печи; 9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

Отработанная щелочь из соответствующего сборника 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 задействованы два потока: регенерированный аммиак из дистиллеров и отходящие газы цехового оборудования карбонизационных колонн, абсорберов и фильтров, которые содержат остатки NH_3 и CO_2.

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

Предварительно бикарбонатная суспензия поступает из колонны 5 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. Процесс кальцинации осуществляется во вращающихся барабанных печах 6, 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.

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.

В пятой главе приведены результаты по получению рассола хлорида натрия из каменной соли Республики Башкортостан и его переработки в кальцинированную соду.

Состав полученных проб каменной соли представлен хлоридом натрия (галитом) в количестве 82,71–91,15 % и сульфатом кальция (ангидритом) — 2,23–11,37 %. Остальные минеральные компоненты содержатся в виде кальцита и кварца, что составляет менее 1% масс.

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

Для приготовления рассола рекомендуется использовать соотношение Т:Ж=1:3, так как при данном соотношении можно получить насыщенный рассол с максимальным содержанием хлорида натрия и минимальным содержанием примесей.

Соли кальция и магния из полученного рассола удаляли традиционными методами очистки - содово-каустическим и содово-известковым. В основе методов лежит введение в рассол реагентов, предварительно растворённых в очищенном рассоле. В содово-каустическом методе кальций осаждают в виде $CaCO_3$ добавлением Na_2CO_3, а магний - в виде $Mg(OH)_2$ добавлением NaOH. В содово-известковом методе для осаждения кальция в виде $CaCO_3$ также вводят Na_2CO_3, а для осаждения магния в виде $Mg(OH)_2$ используют известковое молоко $Ca(OH)_2$.

Проведены исследования процесса очистки рассола содово-каустическим методом при температурах 10°С и 20°С. На рисунке 6 представлена динамика процесса осаждения при 10°С. Как показывает гистограмма, через 4 часа процесса содержание ионов кальция снижается до 0,03 %. Аналогичная зависимость для 20°С приведена на рисунке 7. Следует отметить, что в этом случае содержание кальция в рассоле через 4 часа составляет 0,2 %.

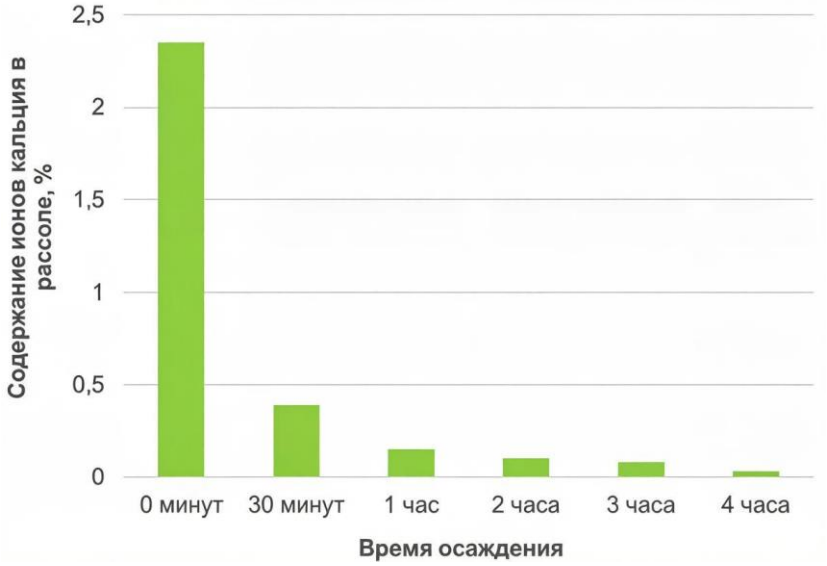


Рисунок 6 - Содержание ионов кальция в рассоле при 10^0С

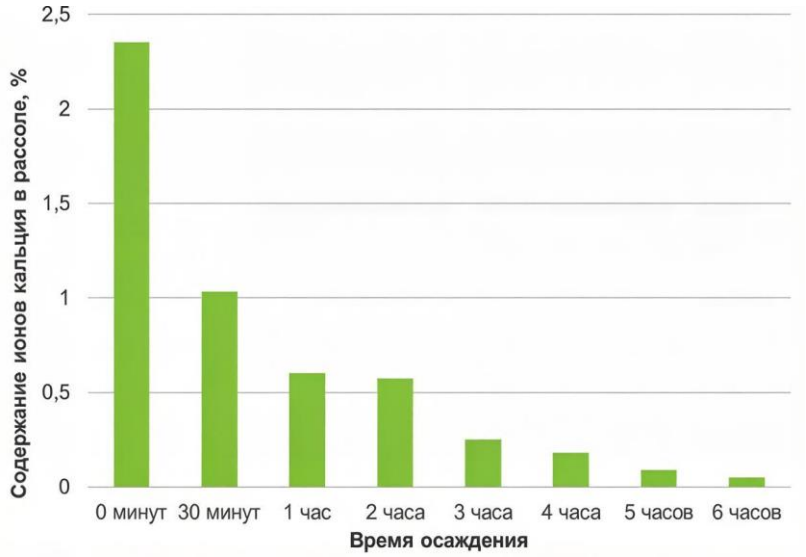


Рисунок 7 - Содержание ионов кальция в рассоле при 20^0C

Выявлена зависимость, показывающая, что с понижением температуры уменьшается содержание соединений кальция и повышается степень очистки рассола.

Также для очистки рассола от солей кальция и магния был предложен фосфатный метод. Метод основан на переводе ионов кальция и магния в нерастворимые фосфаты, которые выпадают в осадок и затем легко удаляются, путем добавления в рассол фосфата натрия. Предложена технологическая схема очистки сырого рассола, полученного из каменной соли, от солей кальция и магния фосфатным методом, представленная на рисунке 8.

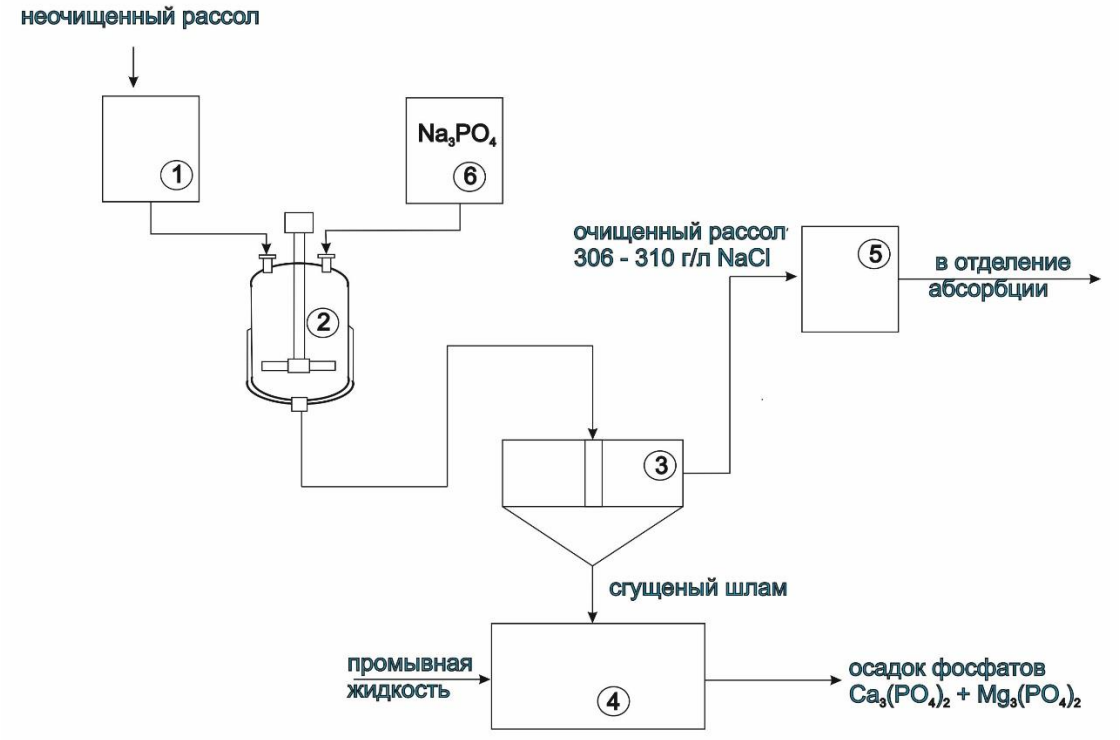


Рисунок 8 – Технологическая схема очистки сырого рассола фосфатным методом: 1 – сборник сырого рассола; 2 – реактор; 3 – отстойник; 4 - фильтр-пресс; 5 - резервуар очищенного рассола; 6 – бункер Na_3PO_4

Неочищенный рассол из сборника рассола 1 центробежным насосом подается в реактор 2, куда также дозированно подается фосфат натрия, чтобы осадить примеси солей 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.

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. Установлено, что в результате адсорбционной очистки содержание нефтепродуктов в адсорбированном рассоле снижается с 0,57 до 0,08 мг/дм³. Предложено два варианта переработки очищенного рассола, полученного из отработанной щелочи: первый - получение кальцинированной соды аммиачным методом; второй - разделение раствора на кристаллы хлорида натрия, которые могут быть использованы для приготовления рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом и гипохлорита натрия электролизным способом, и раствор гидроксида натрия, который направляют для повторного использования на установку каталитической изомеризации Пенекс.

6. Установлено, что вещественный состав полученных проб каменной соли Республики Башкортостан представлен хлоридом натрия (галитом) – 82,71-96,36% и сульфатом кальция (ангидритом) – 2,23-11,37%, 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.

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. 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, в.12. -С.103-106.

2. **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, в.8. - С.82-86.

3. **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, в.4. –С.47-51.

4. **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. – 2025. - т.87, в.2. -С.204-211.

5. **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, в.4. -С.140-145.

6. **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.

Материалы конференций:

7. 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 // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности. – Казань, 2023. -С.350-357.

8. **Дубровина К.Р.**Технология очистки пластовой воды в лабораторных условиях / К.Р. Дубровина, З.М. Хакимова, А.З. Сулейманова // Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Химия и химическая технология в XXI веке. В 2 томах. Том 1. - Томск, 2023. - т. 1. -С. 95-96.

9. **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, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 6. — М.: ООО «Буки Веди». – 2024. - т.6, в.1. -С.279.

10. Шакиров Т.Р. Изучение возможности получения рассолов из галогенных пород для содовой промышленности / Т.Р. Шакиров, Л.Н. Нажарова, **К.Р. Дубровина** //Материалы международной конференции. Инновационные

процессы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2025). – Екатеринбург, 2025. -С.459-461.

11. **Дубровина К.Р.** Очистка пластовой воды в рассол для производства соды / К.Р. Дубровина, А.А. Прахов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», секция «Химия». – Москва., 2025. - т.1, в.1. - С.949.

12. Шакиров Т.Р.Переработка калийных и калийно-магниевых рассолов на соду и поташ электрохимическим способом / Т.Р. Шакиров Т.Р., А.И. Хацринов, **К.Р. Дубровина**, А.А. Табаков, А.О. Панаева, А.А. Прахов // Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием. Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии. – Казань, 2025. - т.1, в.1. -С.143-145.