

М.А. Дюсебаева*

х.ғ.д, профессор, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*Корреспондент авторы: moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

СОЗАҚ КЕН ОРНЫНЫҢ АС ТҰЗЫН БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСПАЛАРДАН ТАЗАРТУ ҮРДСІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ЛИТИЙДІ БӨЛУ

Түйін

Тұздың әлемдік өндірісі 2019 жылы 330 млн.тоннадан асып жаңа жетістікке жетті. Азия елдері 2019 жылы 160 млн.тоннадан астам көлемде ас тұзын пайдаланып, барлық өндірілетін натрий хлоридінің ең ірі тұтынушысы болып табылады. Бұл көрсеткіш аймақтық химиялық және өнеркәсіптік орындарға, сондай-ақ халық санына байланысты. Әлемдік хлор өндірісі 2018 жылғы 72,9 млн.тоннадан 2028 жылы 98 млн. тоннаға дейін немесе орташа есеппен 25,1 млн. тоннаға, жылына шамамен 3% - ға өседі деп болжануда. Сондықтан жоғары таза натрий хлоридіне деген әлемдік нарықтың қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін өндіріске одан әрі жаңа технологияларды енгізу және ас тұзын қоспалардан тазарту әдістерін зерттеу ұсынылады.

Қаныққан ас тұзы ерітінділерінің сулы - тұзды жүйелерінің фазалық тепе - теңдігі 100 - 108,5°C температурадағы *Ca* және *Mg* хлоридтері мен сульфаттарының қоспаларының қатысуымен зерттелді және натрий хлоридінің кристалдану аймақтары анықталды. NaCl тазарту және литийді бөлу әдістері жасалды.

Кілттік сөздер: ас тұзы, натрий хлориді, кальций сульфаты, магний сульфаты, кристалдау.

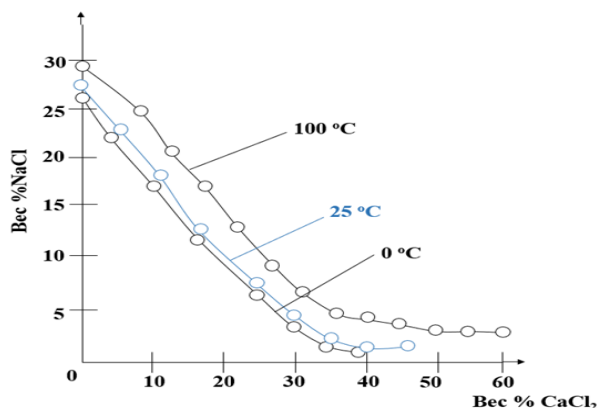
Кіріспе

Қазіргі уақытқа дейін натрий хлоридін тазалаудың түрлі тәсілдері зерттелді. Тұздықтардан ас тұзын алудың келесі тәсілдері әзірленді:

- 1) кальций хлоридімен тікелей құю арқылы;
- 2) $CaCl_2$ қатысуымен тұздың политермиялық қайта кристалдау.

Екі жағдайда да таза, ұсақ кристалды тұз алынады және ерітінділерді буландыру бойынша қымбат операция жойылады [1].

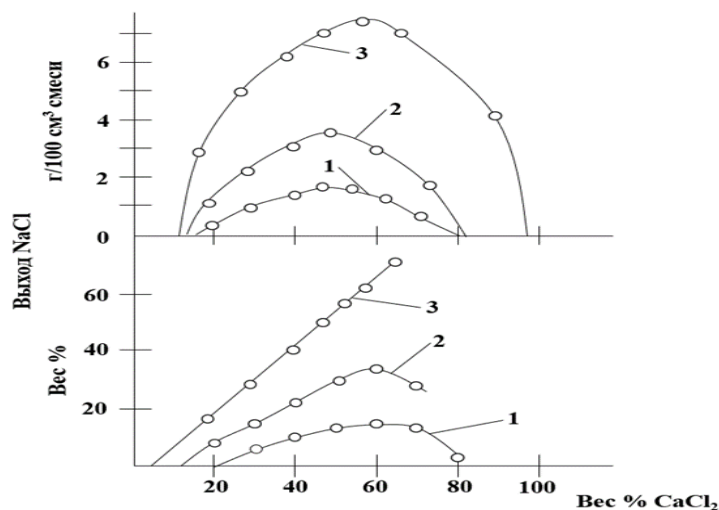
Аталған тәсілдердің теориялық негізі 1-суретте $CaCl_2$ ерітінділерінде NaCl ерігіштік диаграммасы болып табылады, одан NaCl абсолютті ерігіштігі азаяды, ал ерігіштіктің температуралық коэффициенті ерітіндіде $CaCl_2$ концентрациясы жоғарылаған кезде өседі.



Сурет 1 - $CaCl_2$ ерітіндісіндегі NaCl ерігіштігі.

NaCl шығысы толығымен 2-суретте көрсетілгендей аралас тұздықтардың

концентрациясы мен салыстырмалы мөлшеріне байланысты [2].



Сурет 2 - 25,36% NaCl (тұз = 26,29% кезінде) бар CaCl₂ ерітіндісі бар тұздықты ығыстырғанда NaCl шығысы 31,5% (1) 35% (2) және 40% (3)

Тазалықтың жоғары дәрежелі тұзы (99,9% NaCl және одан да көп) тұздың техникалық сорттарын және NaCl*2H₂O қайта кристалданумен, сондай-ақ тұзды тұз қышқылымен өңдеу кезінде дайындайды[3].

Кесте 1-Құрамында түрлі CaCl₂ бар NaCl ерітінділерінің қайнау температурасы кезінде қаныққан ерітіндіні 0°C дейін салқындатқандағы NaCl шығысы [4].

CaCl ₂ құрамы, г/100 г H ₂ O	NaCl ерігіштігі г/100 г H ₂ O		Қайнау температурасы, °C	C _t / C ₀	NaCl шығымы
	0°C, C ₀	T _{қай.} , C _t			
0	35,6	39,7	107,7	1,15	4,1
20	17,2	52,2	109,2	1,52	9,0
40	4,0	13,6	113	3,40	9,6
58	0,8	7,4	119	9,25	6,6

Материалдар мен әдістер

Құрамында 98,2% негізгі заты бар NaCl - "чда" маркалы дистилденген сумен экстрагироваланды және белгілі әдістеме бойынша кристалданды. NaCl ерітінділері тұндырады, центрофугалау, содан кейін булады. Барлық түскен NaCl кристалдары жатыр ерітіндісінен декантация арқылы бөлініп, вакуумда 100°C кезінде екі сағат бойы кептірілді. Алынған кристалды NaCl негізгі заттың 99% құрайды және жақсы қалыптасқан, жылтыр кристалдар болып табылады [5].

Кесте 2-NaCl ерігіштігі

Температура, °C	NaCl, %	Температура, °C	NaCl, %
21,2	24,42	60	27,07
0	26,28	80	27,55
20	26,39	100	28,15
40	26,68	180	30,99

Тұздықтардың химиялық құрамын анықтау белгілі әдістермен жүргізілді. Натрий мен калий жалынды фотометрия әдісімен, хлор - Фольгардт, кальций, магний және SO_4^{2-} - иондарды өлшеу әдісімен анықталды [6]. Ыстық әлсіз қышқылдан ($pH = 4-6$) сүзілген SO_4 тұздығы барий сульфаты түрінде $BaCl_2$ ерітіндісімен тұндырылған, жуылған, кептірілген және өлшенген. Кальций иондарын кальций карбонаты түрінде Na_2CO_3 ерітіндісімен шығарды. Магний күйдіргіш натриймен сілтілі ($pH = 10 - 12$) ерітіндіден $Mg(OH)_2$ түрінде тұнады [7].

Нәтижелер және талқылау

Талдау нәтижелері бастапқы тұздардағы кальций, магний және SO_4^{2-} - иондардың жоғары құрамын көрсетеді, ол химиялық таза ас тұзына ҚР МЕМСТ талаптарын қанағаттандырмайды және ауыр металдардың, барийдің, темірдің, калийдің, мышьяқтың және аммоний тұздарының жоқтығын көрсетеді.

Жұмыстың көптеген авторлары тұздың техникалық сорттарын және $NaCl \cdot 2H_2O$ қайта кристалдануын (99,9% және одан да көп тазалықты) алуды, сондай-ақ HCl тұзын өңдеу кезінде көрсетеді. Алынған $NaCl$ химиялық таза. Натрий хлоридінің жатық ерітіндісін бастапқы көлемнің жартысына дейін қайтадан буландырады, түскен кристалдарды бөліп, кептіреді, сұрыптайды [6, 8].

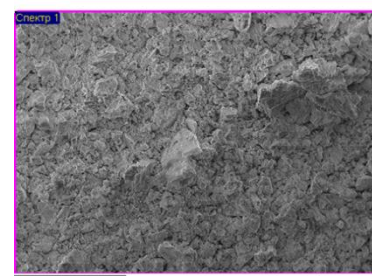
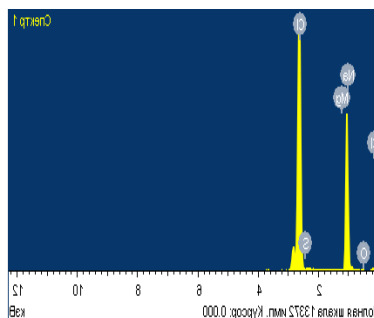
Жүргізілген талдау әдістемелері:

1. Барийлі-карбонатты
2. $NaCl$ жоғары деңгейде тазалықты алудың тұзқышқыл тәсілі
3. Натрий хлоридін алудың реактивсіз тәсілі
4. Жоғары дәрежелі таза натрий хлоридін алудың барий-сілтілі әдісі.

Кесте 3. Ас тұзын зерттеу нәтижелері

№	Еріту әдісі \ зерттелетін көрсеткіштер	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_3^{2-}	Fe_2O_3
1	2	3	4	5	6	7
1	$NaCl$ МЕСТ бойынша	59,44%	0,2%	0,32%	0,79%	0,01%
2	$NaCl$ қаныққан ерітіндіде кристалданған	59,59%	0,07%	0,11%	0,28%	0,014%
3	$NaCl$ қаныққан ерітінді + 1 мл $HCl + H_2O$ 100мл дейін	58,92%	0,04%	0,09%	0,20%	0,032%
4	$NaCl$ қаныққан ерітінді+ 5 мл $HCl + H_2O$ 100мл	58,66%	0,06%	0,15%	0,3%	0,067%
5	$NaCl$ қаныққан ерітінді+ 1,5 мл $HCl + H_2O$ до 100мл	58,45%	0,07%	0,15%	0,44%	0,023%
6	$NaCl$ қаныққан ерітінді +25 мл 1н $HCl + H_2O$ 100мл дейін	59,81%	0,08%	0,17%	0,54%	0,032%
7	$NaCl$ қаныққан ерітінді + 50мл 0,05н $HCl + H_2O$ 100мл дейін	58,07%	0,12%	0,22%	0,59%	0,04%
8	$NaCl$ қаныққан ерітінді+ 20мл 0,05н $HCl + H_2O$ 100мл	57,49%	0,06%	0,05%	0,24%	0,09%
9	$NaCl$ қаныққан ерітінді + 20мл H_2O +1мл 0,1н $NaOH$ +1мл 10% $Na_2CO_3 + H_2O$ 100мл	57,81%	0,06%	0,18%	0,44%	0,014%
10	$NaCl$ қаныққан ерітінді+ 20мл H_2O +0,5мл 0,1н $NaOH$ +2 тамшы 10% $Na_2CO_3 + H_2O$ 100мл дейін	60,32%	0,07%	0,13%	0,37%	0,016%

Элемент	Салм. %	Атомды, %
O	1.05	1.91
Na	36.91	46.90
Mg	0.21	0.25
S	0.00	0.00
Cl	61.72	50.85
Ca	0.11	0.08
Жалпы	100.00	



Сурет 3. Алынған ас тұзының химиялық құрамы

Қорытынды

Қорыта айтқанда бұл жұмыста Созақ кен орнының ас тұзының орташа химиялық құрамы және оны қоспалардан тазарту әдістері зерттелді. Жоғары температура кезінде натрий хлоридінің қатысуымен әдебиетте және зерттелген жүйелерді кальций магний, натрий сульфаттары мен хлоридтерінің қатысуымен талдау қаныққан тұздықтарды ыстық сүзу кезінде натрий хлоридін тазартудың принципті мүмкіндігін көрсетеді, CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , KCl . Алайда, натрий хлоридін 2-3 қайта кристалдау кезінде жүргізілген көптеген тәжірибелер ерітіндіден сульфат-иондарды толық алып тастамауын және нәтижесінде олардың мақсатты өнімде химиялық таза ас тұзына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайтын мөлшерде болуын көрсетеді. Әдеби деректер және натрий хлоридінің қатысуымен зерттелген сулы-тұз жүйелері негізінде техникалық ас тұзын терең тазартудың үш тәсілі әзірленді: барий-карбонатты, тұзды - қышқылды және барий-сілтілі. Алынған өнімдердің шығуы 75%-дан 91,5% - ға дейін құрайды және өнімнің құрамында 99,5- 99,91% дейін негізгі зат бар. Тазартылған тұздықтың құрамындағы 72-78 мг/кг литий хлоридін экстракция жасау арқылы бөліп алуға болады. Экстракция процессі кезінде литий хлоридінің экстрактқа өту дәрежесі 98,9-99,8% құрайды және ол қосымша өнім болып саналады. Алынған литий концентратынан литий тұздары алынады.

Әдебиеттер тізімі

1. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д., Производства соды. М.: Химия, 1986, 312 с.
2. Bertrain В.М. Salt. Mining Eng., 2010, Vol. 42, No. 6, P. 572-574.
3. Способ очистки натрия хлорида. Заявка 2012117705/05. РФ, ФГУП. Опубликовано: 2013.10.20
4. Способ получения поваренной соли. Заявка 93008171/26. РФ, АО «Уралкалий» Опубликовано: 2006.03.20
5. Способ получения хлорида натрия. Заявка 2011121143/05. Нидерланды, АКЦО Нобель Н.В. Опубликовано: 2014.01.20
6. Способ извлечения натрия из рассолов. Заявка 2231506. Великобритания, МКИ В 01 39/02. Опубл. 21.11.10 г.
7. Шихеева Л.В., Нечепуренко В.Я., Макарова Л.В., Данилов Н.П. Способ выделения сульфата натрия из сульфат-хлоридных растворов. М.: Академия, 2009, 127 с.
8. Chirico Antony N. Process for recovery of chemicals from saline water. Pat. USA. No. 854811 опубл. 25.12.09.

References

1. Zajcev I.D., Tkach G.A., Stoev N.D., Proizvodstva sody. M.: Himiya, 1986, 312 s.
2. Bertrain B.M. Salt. Mining Eng., 2010, Vol. 42, No. 6, P. 572-574.
3. Sposob ochistki natriya hlorida. Zayavka 2012117705/05. R\F, FGUP. Opublikovano: 2013.10.20
4. Sposob polucheniya povarennoj soli. Zayavka 93008171/26. R\F, AO «Uralkalij» Opublikovano: 2006.03.20
5. Sposob polucheniya hlorida natriya. Zayavka 201121143/05. Niderlandy, AKCO Nobel' N.V. Opublikovano: 2014.01.20
6. Sposob izvlecheniya natriya iz rassolov. Zayavka 2231506. Velikobritaniya, MKI V 01 39/02. Opubl. 21.11.10 g.
7. SHiheeva L.V., Nechepurenko V.YA., Makarova L.V., Danilov N.P. Sposob vydeleniya sul'fata natriya iz sul'fat-hloridnyh rastvorov. M.: Akademiya, 2009, 127 s.
8. Chirico Antony N. Process for recovery of chemicals from saline water. Pat. USA. No. 854811 opubl. 25.12.09.

М.А. Дюсебаева*

д.х.н, профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*Корреспондент авторы: moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ СОЗАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Аннотация

Мировое производство соли достигло нового рекорда более 330 млн. тонн в 2019 году. Азия является самым крупным потребителем хлорида натрия из всех регионов, в объеме более 160 млн. тонн в 2019 году. Обусловлен этот факт региональными химическими и промышленными секторами, а также численностью населения. Прогнозируется, что мировое производство хлора вырастет с 72,9 млн. тонн в 2018 году до 98 млн. тонн в 2028 году или же в среднем на 25,1 млн. тонн, около 3% в год. Поэтому целесообразно исследование способов очистки поваренной соли для дальнейшего введения в производство чтобы удовлетворить потребности мирового рынка в высокочистом хлориде натрия.

Изучены фазовые равновесия водно- солевых систем растворов насыщенной пищевой соли, в присутствии примесей хлоридов - и сульфатов Са и Mg при температурах 100 - 108,5°C и найдены области кристаллизации хлорида натрия. Разработаны методы очистки NaCl и разделения лития.

Ключевые слова: поваренная соль, хлорид натрия, сульфат кальция, сульфат магния, кристаллизация.

М.А. Dyusebaeva*

doctor of Chemical Sciences, Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*Corresponding author's email: moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

INVESTIGATION OF THE PURIFICATION PROCESS OF THE SALT OF THE SOZAK DEPOSIT FROM INORGANIC IMPURITIES AND THE RELEASE OF LITHIUM

Abstract

Global salt production reached a new record of more than 330 million tons in 2019. Asia is the largest consumer of sodium chloride of all regions, with more than 160 million tons in 2019. This is due to the regional chemical and industrial sectors, as well as the size of the population. Global chlorine production is projected to grow from 72.9 million tons in 2018 to 98 million tons in 2028, or an average of 25.1 million tons, about 3% per year. Therefore, it is advisable to study methods for cleaning table salt for further introduction into

production to meet the needs of the world market in high-purity sodium chloride.

Phase equilibria of water-salt systems of solutions of saturated food salt in the presence of impurities of chlorides and sulphates of Ca and Mg at temperatures of 100-108.5°C were studied and areas of crystallization of sodium chloride were found. Methods for cleaning NaCl have been developed and lithium separation.

Keywords: table salt, sodium chloride, calcium sulfate, magnesium sulfate, crystallization.