

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИШОФИТА ИЗ РАПЫ ОЗЕРА КАРАУМБЕТ И БАРСАКЕЛЬМЕС¹*Тожиев Рустам Расулович*¹*доктор философии (PhD),**начальник отдела внутреннего контроля и мониторинга**Ферганский политехнический институт, г. Фергана*²*Бобокулова Ойгул Соатовна**доктор философии (PhD),**доц. кафедры «Аналитическая, физическая и коллоидная химия»**ТХТИ, г.Ташкент*²*Мирзакулов Холтура Чориевич**доктор технических наук,**профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ»**ТХТИ, г.Ташкент*DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.868](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.6.75.868)**АННОТАЦИЯ**

Изучен процесс получения бишофита из рапы Караумбет и Барсакельмес путем двухстадийной её упарки с промежуточным выделением хлорида натрия. При этом кальциевые и сульфатные ионы рапы удалены путем их осаждения с кальцинированной содой и её отходом – дистиллерной жидкостью. Индивидуальность гексагидрата хлорида магния подтверждена рентгенографическим и ИК-спектроскопическими методами анализа. Состав и качества 6-водного хлорида магния соответствует требованиям ГОСТ 7759-73 на товарный бишофит.

ABSTRACT

The process of obtaining bischofite from Karaumbet and Barsakelmes brine by its two-stage steaming with an intermediate release of sodium chloride was studied. At the same time, calcium and sulfate ions of brine have been removed by precipitation with soda ash and its waste - distiller liquid. The individuality of magnesium chloride hexahydrate has also been confirmed by X-ray and IR spectroscopic methods of analysis. The composition and quality of 6-aqueous magnesium chloride meets the requirements of State Standard 7759-73 for commercial bischofite.

Ключевые слова: рапа, обессульфачивание, обескальцивая, выпаривание, кристаллизация, бишофит.

Key words: brine, desulphurization, descalcine, evaporation, crystallization, bischofite.

Введение. Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) обладает целым набором полезных свойств и является продуктом многоцелевого назначения [1]. В здравоохранении рассол бишофита завоевал популярность в медицине как лечебное средство в бальнеотерапии [2]. Небольшая добавка магниевых вяжущих веществ позволяют перевести цементные заводы на технологию низкотемпературного синтеза [3]. Применение огнеупоров из высокочистого оксида магния из бишофита повышает надёжность и производительность сталеплавильных печей и огнеупоров [4, 5]. Магниевые огнеупоры широко применяются в мартенах и конверторах, в печах для выплавки цветных металлов, в стекольной промышленности. Стойкость сводов мартеновских печей, футерованных огнеупорами, полученными из рассола хлористого магния повышается на 21%. На основе бишофита можно получить коррозионностойкое вяжущее и экономичный строительный материал [6]. Рассолы бишофита также применяются как морозо- и пылезащитное, противопожарное средство.

Бишофит проявляет противогололедные свойства основных антиобледенителей [7]. Бишофит используется при получении магниевых удобрений для предпосевной обработки семян овощных и масличных культур [8-10]. Методом электролиза растворов бишофита можно получить не агрессивные для окружающей

среды фунгицидов для борьбы с патогенными грибами в сельском хозяйстве [11].

Самое главное, рассол бишофита потенциальное сырьё для получения, как окиси магния и первичного металлического магния. Так, из 1 м³ рассола хлорида магния с концентрацией 420 кг/м³ можно получить около 177 кг оксида магния или 107 кг металлического магния. Из рассола бишофита можно получить окись магния высокой чистоты (до 99%), а из первосортного магнезита – лишь 92-94% [12].

Сырьевыми источниками бишофита являются морская вода, рапа и рассолы соляных озер, подземные воды, природные магниевые минералы [1]. Основными производителями хлористого магния являются такие страны, как США, Украина, Россия, Израиль, КНР, Германия, Чили, Чехия, Туркменистан и др.

В США его получают из рапы соляных озер (Great Salt Lake Minerals Corp., Intrepid Potash Inc.) и морской воды (South Bay Salt Works Chula Vista). Необходимо отметить и компании US Magnesium LLC и Mineral Research and Development. Первая выпускает первичный металлический магний, а вторая - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Для этого US Magnesium использует солнечные пруды, занимающие 75 тыс. акров (30 тыс. га), чтобы увеличить концентрацию магния в солевом растворе озера Great Salt Lake. При этом на пруды ежегодно завозятся от 75 до 130 млн³ воды озера.

В КНР имеются несколько производителей, которые специализируются на производство и продаже. Так, Chaoyang Jinda Titanium Co. Ltd выпускает титановые губки, порошки, слитки магния, безводный хлорид магния, Jinzhou Huacheng Magnezium Company магниевые сплавы, хлорид кальция, противообледенительные соли, огнеупорные материалы, хлорид магния, Weifang Bell Chemical Co Ltd хлористый кальций и магний для бурения скважин, противогололедное и пылеподавляющее средства, очиститель воды, сырье для сельского хозяйства, строительства, пищевые добавки и др.

По данным INFOMINE [13], на территории СНГ общие утвержденные запасы солей магния категории А+В+С₁ составляют около 6,7 млрд. т, в них содержится 1,16 млрд. т MgCl₂. Около 61,4% всех запасов солей магния приходится на Россию, 20% - Туркменистан, 18,4% - Украину, 0,2% - Казахстан. Запасы солей магния заключены в хлористых (68%), сульфатных (16%), смешанных сульфатно-хлористых солях (5%) и рапе (11%). Основные запасы магниевых солей сосредоточены в калийных и калийно-магниевых месторождениях: Верхнекамское, Городищенское, Светлоярское (Россия), Калуш-Голыньское и Стебниковское (Украина), Карлюкское (Туркменистан). Крупные запасы магния имеются в рапе озер Кучук, Эльтон (Россия), Старое, Сасык-Сиваш (Украина), в заливе Кара-Богаз-Гол (Туркменистан).

Твердый хлористый магний производят путем упаривания водного его раствора с получением MgCl₂·6H₂O. Dead Sea Work Ltd. (DSW) – единственный производитель магния в Израиле [1]. Продукт добывается из Мертвого моря. В каждом литре морской воды содержится 170г MgCl₂. DSW использует солнечные пруды-испарители, в которых рассол хлорида магния упаривается до 33 %-ной концентрации с последующей упаркой до 47% и образованием хлопьев MgCl₂.

В Узбекистане бишофит используют для производства хлората магния – дефолианта хлопчатника в количестве 30 тыс. т в год, завозимого из Волгоградского месторождения (Россия), хотя республика располагает значительными запасами магниезиального сырья для получения солей магния и натрия. Вместе тем, потребность строительной промышленности в

бишофите и оксида магния составляет около 10 тыс. т в год. Наиболее доступным источником для получения соединений магния и натрия могут служить рапы озер Караумбет и Барсакельмес, а также смешанные соли озера Караумбет (Республика Каракалпакстан), где сосредоточены огромные запасы солей магния хлоридно-сульфатного типа. Утвержденные запасы озера Караумбет оцениваются в 700 тыс. т MgCl₂, 3365 тыс. т NaCl и 2181 тыс. т Na₂SO₄. А запасы солей магния в рапе озера Барсакельмес оцениваются в количестве 2470 тыс. т MgCl₂ или 1040 тыс. т MgO [14]. С целью экономии валютных средств необходимо налаживать производство хлористого магния на базе рапы озер местных месторождений.

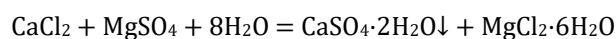
Исходя из этого, исследования, направленные на разработку технологии получения хлорида магния из рапы озер Караумбет и Барсакельмес сульфатно-хлоридного типа являются весьма актуальной задачей/

Рапа озера Караумбет содержит от 7,40 до 11,45% Na, от 15,2 до 18,9% Cl, от 4,55 до 6,27% MgO, от 3,14 до 6,66% SO₄, до 0,60% CaO, тогда как рапа озера Барсакельмес содержит от 6,61 до 11,45% Na, от 15,2 до 18,9% Cl, от 1,37 до 4,57% MgO, от 1,44 до 3,73% SO₄, 0,02% CaO.

Методы и материалы. Присутствие в составе рапы сульфатных ионов препятствует прямому выделению хлорида магния. Поэтому первоочередной задачей является извлечение рапы от сульфатных ионов [15-17]. Для обессульфачивания усредненного состава рапы озера Караумбет и Барсакельмес (вес.%): Na₂O – 11,98; CaO – 0,11; MgO – 4,59; Cl – 16,90; SO₄ – 3,46; н.о. – 0,23; MgCl₂ – 6,88; NaCl – 22,65; MgSO₄ – 5,31 использовали дистиллерную жидкость (ДЖ) – отхода Кунградского содового завода (вес. %): 8,41% CaCl₂, 5,54% NaCl и 0,04% MgSO₄, остальная вода.

Известно, что при получении 1 тонны кальцинированной соды расходуется около 1,5 тонны хлорида натрия и столько же карбоната кальция, а в качестве отхода образуется не менее 9-10 м³ ДЖ [18]. Этот отход выбрасывается в шламовое поле под названием «Белое море», при этом загрязняя окружающую среду.

В процессе обессульфачивания рапы с ДЖ происходит реакция:



Процесс обессульфачивания протекает достаточно легко. Так, при 20°C и 105 %-ной норме дистиллерной жидкости степень обессульфачивания рапы достигает 92%. Дальнейшее увеличение нормы осадителя, естественно, позволяет повысить коэффициент осаждения сульфатного иона. Однако приводит к значительному увеличению в растворе содержания ионов кальция, что за собой влечет необходимости применения карбоната натрия для её обескальцинации [19]. Для удаления ионов кальция из обессульфаченной рапы оптимальной нормой

карбоната натрия оказалась 100-105%, при котором степень обескальцинации превышает 60%. При этом полученный раствор содержит более 9% MgCl₂ и 15,5% NaCl, не более 0,67% CaCl₂ 0,23% MgSO₄.

Проведенные опыты показали возможность очистки рапы от сопутствующих примесей, тем самым получить более чистый раствор хлоридов натрия и магния для последующей переработки.

Так как, очищенная рапа содержит значительное количество хлорида натрия, проводили процесс её упаривания с осаждением

кристаллов хлорида натрия. Концентрирование раствора проводили в две ступени методом упарки при 100°C под разрежением 40 мм.рт.ст с промежуточным отделением кристаллов хлорида натрия.

Результаты и обсуждение

Результаты показали (табл. 1), что на 1-ой ступени выпарки с увеличением количества испаряемой воды от 301 до 456 кг по отношению

1000 кг раствора хлоридов натрия и магния (или от 30,1 до 45,6% H₂O) снижается соотношение Ж:Т в рассоле от 35,63 до 3,86, а плотность наоборот повышается от 1,250 до 1,422 кг/см³. Это позволяет уменьшить в растворе содержания CaCl₂ и MgSO₄ с 0,667 до 0,32% и с 0,228 до 0,11% соответственно, в результате их перехода в состав осадка хлорида натрия.

Таблица 1

Первая стадия концентрирования 1000 кг очищенной рапы

№	Количество испаряемой воды, кг	Количество упаренного рассола, кг	Плотность рассола, г/см ³	Соотношение Ж:Т в рассоле	Содержание CaCl ₂ , %	Содержание MgSO ₄ , %
1	0	1000	1,250	–	0,667	0,228
2	301,00	699	1,271	35,6	0,594	0,206
3	315,3	684,7	1,279	24,1	0,55	0,20
4	326,1	673,9	1,286	18,7	0,51	0,20
5	335,1	664,9	1,292	16,2	0,49	0,19
6	359,2	640,8	1,308	12,3	0,46	0,18
7	386,9	613,1	1,332	8,4	0,41	0,15
8	400,3	599,7	1,347	6,7	0,40	0,14
9	425,6	574,4	1,373	4,8	0,36	0,12
10	457,7	542,3	1,422	3,8	0,32	0,11

При этом концентрация хлорида магния в рассоле повышается с исходного 9,12% до 24,01%, а хлорида натрия снижается с исходного 15,49% до 8,01%, за счет выпадения последнего в осадок (рис. 1). Это объясняется разницей растворимости NaCl (при 80°C – 38,12г в 100г H₂O) и MgCl₂ (при 100°C – 73г в 100г H₂O) [20]. Дальнейшее упаривание рассола ниже Ж:Т = 3,7 и выше 1,45 г/см³ приводит

к ухудшению его циркуляции в выпарном аппарате, транспортировки по трубопроводам, а также фильтрования и промывки осадка хлорида натрия. Поэтому из рассола отделяли кристаллы хлорида натрия методом фильтрования, после чего раствор направляли на вторую стадию концентрирования – доупарке для получения плава хлоридов натрия и магния.

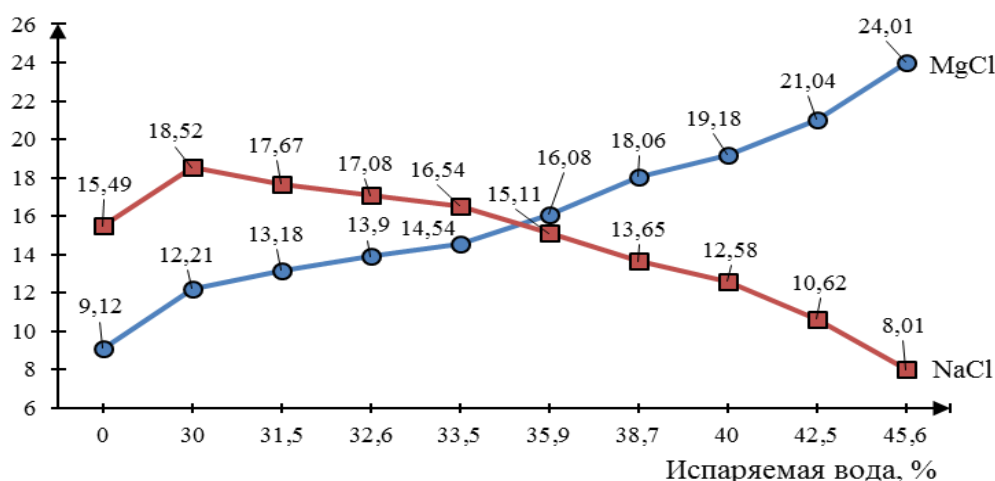


Рис. 1. Концентрация NaCl и MgCl₂ в рассоле в зависимости от количества испаряемой воды на первой стадии концентрирования.

Данные по концентрированию рапы на второй стадии приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Вторая стадия концентрирования 1000 кг очищенной рапы

№	Количество испаряемой воды, кг	Количество упаренного рассола, кг	Соотношение Ж:Т в рассоле	Содержание CaCl ₂ , %	Содержание MgSO ₄ , %
1	0	1000	–	0,32	0,11
2	191,8	808,2	29	0,29	0,10

3	383,6	616,4	11,4	0,21	0,08
4	421,2	578,8	8,9	0,18	0,07
5	458,9	541,1	7,4	0,14	0,06
6	489,7	510,3	6,5	0,10	0,05
7	520,6	479,4	5,7	0,05	0,04
8	550	450	4,9	0,03	0,04

В этом случае количество испаряемой воды составляет от 192 до 550 кг по отношению 1000 кг раствора хлоридов натрия и магния (или от 19,2 до 55% H₂O). При этом отношение жидкой к твердой уменьшается от 29,0 до 4,9. А содержания CaCl₂ и MgSO₄ в плаве снижается до минимума (с 0,32 и

0,11% до 0,03 и 0,04%, соответственно). Содержание NaCl снижается с 8,01 до 0,11%, а MgCl₂ повышается с 24,01 до 46,15%, а это соответствует нормам ГОСТ 7759-73 на товарный бишофит (MgCl₂·6H₂O).

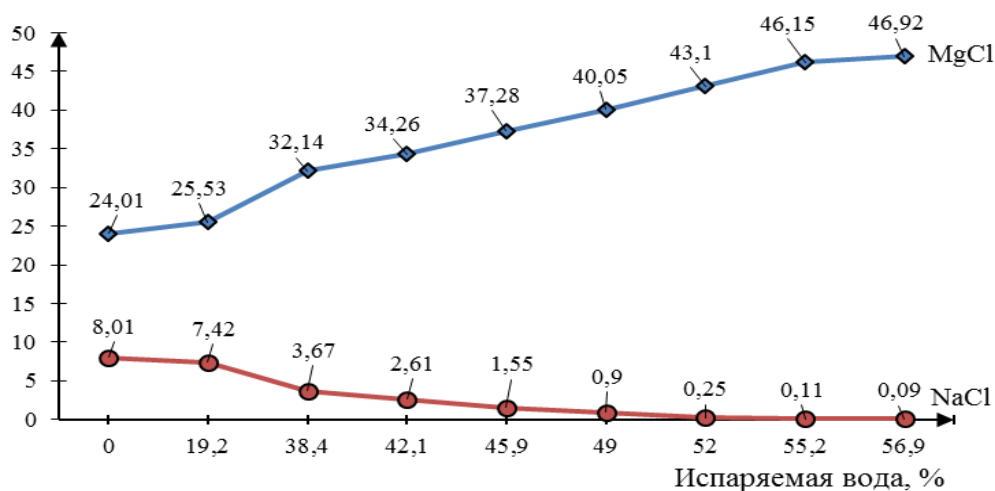


Рис. 2. Концентрация NaCl и MgCl₂ в рассоле в зависимости от количества испаряемой воды на второй стадии концентрирования.

Установлено, что чем меньше толщина осадка хлорида натрия на фильтре, тем больше производительность фильтрации как твердой, так и жидкой фаз.

Следует отметить, что кристаллы хлорида натрия, получаемые на первой и второй стадиях концентрирования по качеству отвечают нормам ГОСТ 51574-2000 «Соль поваренная пищевая. Технические условия» и соответствует марке «Высший», где содержание NaCl составляет не менее 98,4%, массовые доля кальция, магния, сульфата и калия не более: 0,35; 0,05; 1,20 и 0,10%, нерастворимого в воде остатка не более 0,16%, влажности не более 0,70%.

С целью установления солевого состава полученного нами бишофита проведены его рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования. Рентгенографический анализ

проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, пр-во Япония). Применяли CuK_α-излучение (β-фильтр, Ni, режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин. При снятии образца применялась камера с вращением, где скорость вращения равна 30 об./мин. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием баз данных «The American Mineralogist crystal structure database» [21].

ИК-спектр поглощения исследуемого вещества снимали на SPECORD-75IR в области частот 400-4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr. Идентификация минеральных фаз производилась по [22, 23].

На рис. 3 приведена рентгенограмма, а на рис. 4 ИК-спектр синтезированного бишофита.

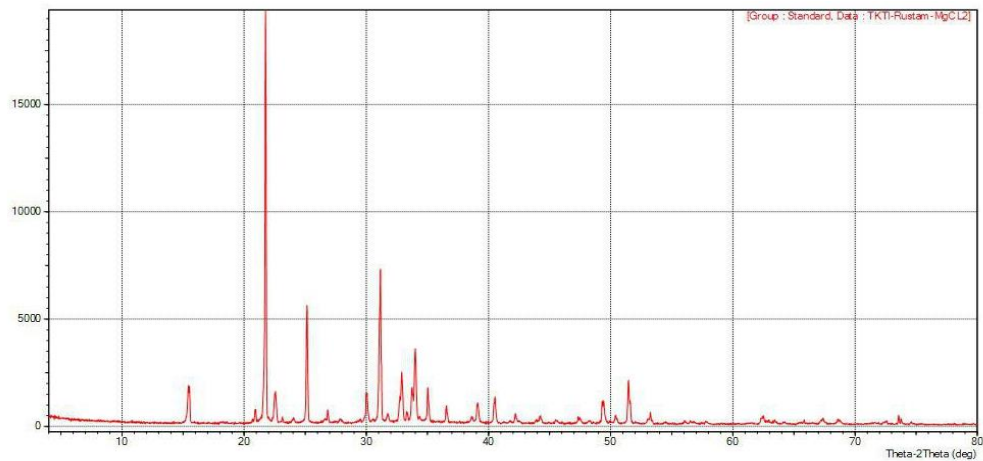


Рис. 3.

Рентгенограмма бишофита.

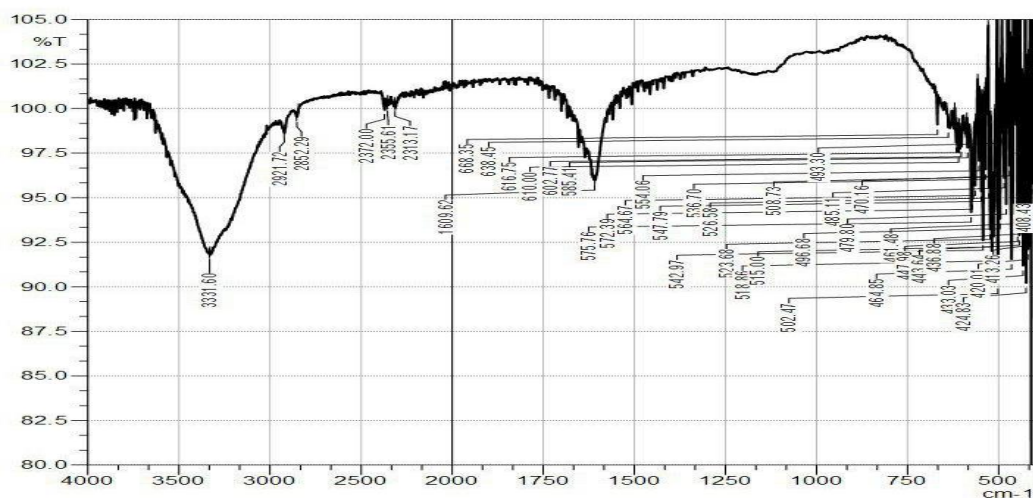


Рис. 4. ИК-спектр бишофита.

На рентгенограмме (рис. 3) бишофита имеются дифракционные максимумы 5,6Å (15%), 4,10Å (100%), 3,57Å (15%), 2,98Å (20%), 2,88Å (60%), 2,72Å (44%), 2,65(75%), 2,23Å (25%), 1,84Å (31%) принадлежат к шестиводному хлориду магния. Данные ИК-спектроскопии также подтверждают данные химического и рентгенографического исследования (рис. 4).

Выводы. Таким образом, проведенные комплекс исследований показали принципиальную

возможность переработки рапы озера Караумбет и Барсакельмесс получением товарных марок хлорида магния в виде бишофита и хлорида натрия путем очистки раствора хлоридов магния и натрия от сульфат ионов дистиллерной жидкостью с последующей доочисткой карбонатом натрия и двухстадийной упаркой растворов с отделением хлорида натрия (рис. 5).

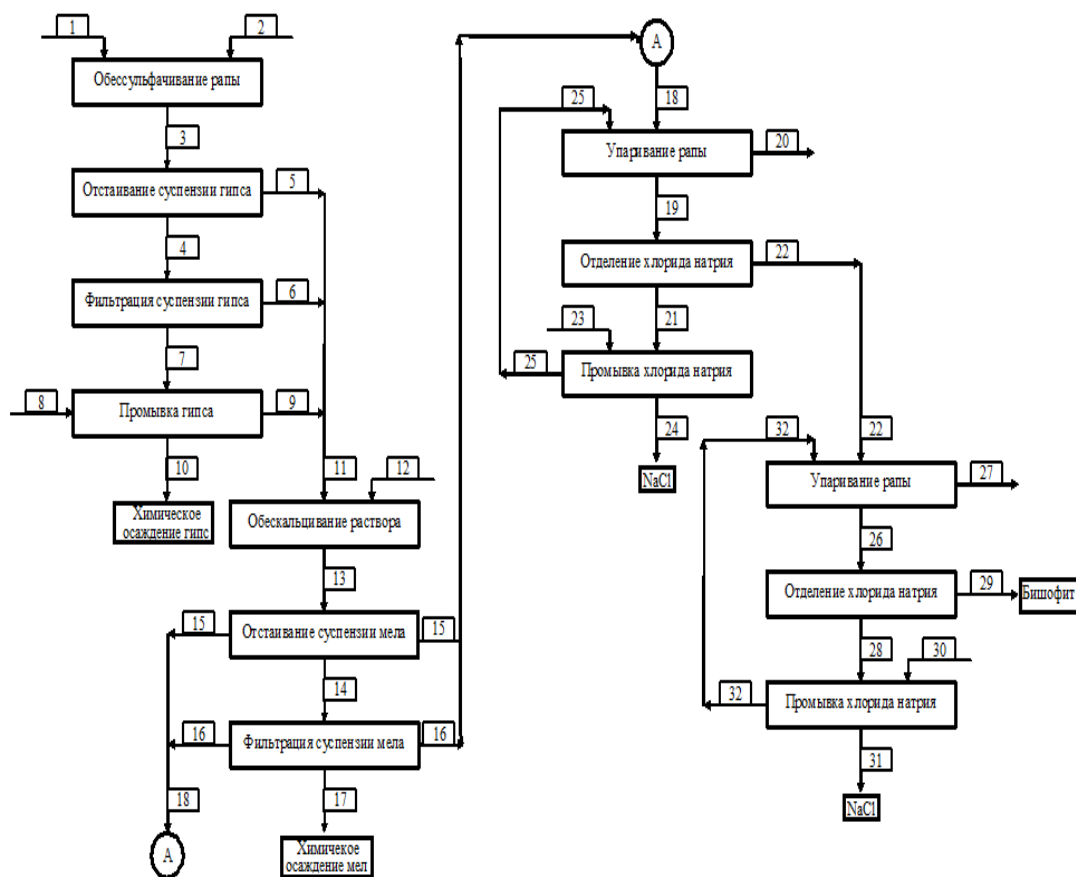


Рис. 5. Блок-схема процесса переработки рапы озера Караумбет в бишофит с попутным получением гипса, мела и хлорида натрия.

Технология легко управляемая, не имеет сложных специфических оборудований и основная их часть производится на заводах республики. Предварительные технико-экономические расчеты процесса получения бишофита показывают, что себестоимость предлагаемого кристаллического бишофита составляет около 50 долл./т, а с привозного бишофита – 170 долл./т. Кроме того, если мощность производства бишофита из рапы озер Караумбет и Барсакельмес составляет 15 тыс. т в год, то дополнительно можно получит 23 тыс. т хлорида натрия, 3,3 тыс. т и 0,55 тыс. т химически осажденных гипса и карбоната кальция, которые по составу и свойствам значительно превосходит природные их аналоги.

Список литература

1. Обзор рынка хлористого магния (бишофита) в СНГ. 5-ое издание. Москва.- 2014. - 140с. - www. Infomine.ru/research /27/197.
2. Сысуев Б.Б., Евсеева С.Б. Перспективы применения очищенного минерала бишофит Волгоградского месторождения в санаторно-курортной практике // Курортная медицина. - 2017. - №2. - С. 80-82.
3. Неудев Ю.М., Гармаги И.Г. Магнийфосфатные вяжущие на основе природного бишофита для востребованных бетонов // Бетон и железобетон в Украине. – Киев, 2010. - №4. - С. 12-14.

4. Бойкова А.А., Звягин К.А. Применение огнеупорных бетонов в агрегатах черной металлургии. // Новые огнеупоры. - 2003. - №8. - С. 6-9.

5. Аксельрод Л.М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали. // Огнеупоры и техническая керамика. - 1999. - №8. - С. 35-42.

6. Vitor G. Domiciano, Jarem R. Garcia, Victor C. Pandolfelli. Water Corrosion Resistance of Metal Powders for Carbon-Containing Castables. // American Ceramic Society Bulletin. – USA, 2007. - N1 (86). - pp. 9401-9408.

7. Юдина Т.А., Ференц М.Н., Литинская Н.Н. Применение природного бишофита в качестве противогололедного материала. // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2009. - т.86, №3. - С. 146-149.

8. А.с. 185322 (ЧССР) МКИ СС1/00. Способ получения растворов азотных удобрений, содержащих магний и кальций. P/ Krajsi (Чехословакия). - РЖХим. 1981. 19Л145.

9. Патент РФ. №2239968. МПК А 01 С 1/00. Способ предпосевной обработки семян овощных культур. В.В.Мелихов, А.А. Астахов, А.В. Ломтев, А.В. Маслов и др. Оpubл. 20.11.2011. Заявка №2003103825/12 от 10.02.2003.

10. Патент РФ № 2145471. МПК⁷ А01С1/00. Средство для предпосевной обработки семян масличных культур. Г.Г. Русакова, М.К. Балицкая,

Т.А. Королева, В.Н. Максюта. - Опубл. 20.02.2000. - Бюлл. № 5.

11.Филимонова Н.А., Фомичев В.Т. Получение фунгицидов на основе минерала бишофита. // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Политематическая серия. - 2010. - вып. 1 (10). - www.vestnik.vgasu.ru

12.Обзор рынка магнезия в СНГ. INFOMINE, Research Group. // www.infomine.ru/research/5/457, - Москва, 2014.

13.Обзор рынка магнезия и магнезита в СНГ. INFOMINE Research Group. // www.infomine.ru, - Москва, 2004.

14.Бобокулова О.С., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Соли озер Караумбет и Барсакельмес – сырье для получения солей магнезия. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2014. - №1. – С. 11-16.

15.Тожиев Р.Р., Мирзакулов Х.Ч., Джураева Г.Х. Влияние нормы дистиллерной жидкости – отхода Кунградского содового завода на процесс обессульфачивания рапы озера Караумбет // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2009. - № 2. - С. 2-5.

16.Тожиев Р.Р., Мирзакулов Х.Ч., Гиниятуллина Р.И., Синельникова Ю.В., Джураева Г.Х. Влияние продолжительности процесса на обессульфачивание рапы озера Караумбет с дистиллерной жидкостью // Химия и химическая

технология. – Ташкент, 2009. – № 3. – С. 2-5.

17.Tojiev Rustam, Bobokulova Oygul, Mirzalulov Kholtura. Use distiller liquid for clearing of leachs of lakes Karaumbet and Barsakelmes from sulfates. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2017. - № 7- 8. - pp. 63-68.

18.Загидуллин Р.Н., Сабитов К.Б., Мухаметов А.А. Перспективы развития производства кальцинированной соды по малоотходным технологиям. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2013. – т.90, №5. – С.227-234.

19.Тожиев Р.Р., Бобокулова О.С., Джураева Г.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса доочистки и концентрирования рапы озер Караумбет и Барсакельмес // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2012. – № 3. – С. 12-14.

20.Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия. - 376 с.

21.Downs R.T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database // American Mineralogist. – 2003. – Vol. 88. – P. 247-250.

22.Miller F.A., Mayo D.W. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. – Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2003. – 567 p.

23.Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm⁻¹). – New York: Academic, 1971. – 495 p.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ДЕСКРИПТОРЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КАРБОНАТГИДРАЗЫ СА(І) АРОМАТИЧЕСКИМИ СУЛЬФОНИЛАМИДАМИ

Крылов Евгений Николаевич

*доктор химических наук, профессор,
Ивановский государственный университет,
г. Иваново*

Вирзум Людмила Викторовна

*кандидат химических наук, доцент,
Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева,
г. Иваново*

Крюкова Ирина Дмитриевна

*Студент 3 курса, бакалавриат
Ивановский государственный университет,
г. Иваново*

A QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTORS OF CARBONIC ANHYDRASE CA(І) INHIBITION BY AROMATIC SULFONYL AMIDES

Krylov Evgeny Nikolaevich

*Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Ivanovo State University,
Ivanovo*

Virzum Lyudmila Viktorovna

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Ivanovo State Agricultural Academy named after D.K. Belyaev,
Ivanovo*

Kryukova Irina Dmitrievna

*3 year student, undergraduate
Ivanovo State University,
Ivanovo*