

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ И ОЧИСТКИ РАССОЛА
ДЛЯ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Kovalyuk E.N.

EFFECTIVE TECHNOLOGIES OF EXTRACTION AND THE BRINE PURIFICATION
FOR MEMBRANE ELECTROLYSIS

Аннотация. Рассмотрены технологии добычи и очистки рассола для хлорно-щелочного производства. Отмечены основные направления совершенствования производства.

Ключевые слова: подземное растворение соли, мембрана для хлор-щелочного производства, очистка рассола.

Abstract. The technologies of brine extraction and purification for chlor-alkali production are considered. The main directions of improvement of production are noted.

Keywords: underground salt dissolution, membrane for chlor-alkali production, brine purification.

Поваренная соль является одним из важнейших природных образований, предопределяющих нормальную жизнедеятельность и имеющих большое значение для развития целого ряда отраслей промышленного производства.

Поваренная соль образует крупные месторождения, расположенные на глубине от 400 до 1700 м, присутствует в воде морей и океанов и входит в состав подземных рассолов. Добыча соли осуществляется шахтным способом, естественным испарением (метод бассейнизации), выщелачиванием с последующей вакуумной или чречной выпаркой, из рассолов [1].

Подземное растворение солей через буровые скважины получило широкое применение в мировой практике вследствие простоты его организации и экономичности. Предприятия по добыче соли методом подземного растворения называются рассолопромыслами. В состав рассолопромысла входят добычные участки, состоящие из рассолодобычных скважин, и комплекс сооружений. В рассолодобычной скважине подвешены две колонны труб (колонна меньшего диаметра помещена в колонну большего диаметра). Скважины работают по принципу «выжимания» рассола при нагнетании в одну из колонн растворителя (воды) с поверхности.

По внешней трубе в скважину подается вода, а по внутренней – отводится рассол

(рис. 1). Для обеспечения горизонтальной разработки скважин используют сжатый воздух или нефтяные фракции, подаваемые в начальный период разработки скважины. Происходит растворение пласта соли в радиальном направлении.

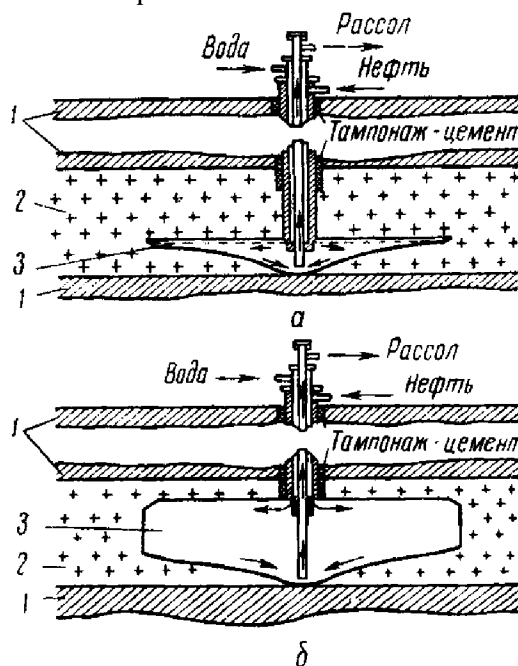


Рисунок 1 – Скважина для подземного растворения соли: а – в начале работы; б – в конце работы; 1 – порода; 2 – пласт кристаллической соли; 3 – выработанное пространство.

Скважины могут быть индивидуальные, взаимодействующие, вертикальные и наклонные. Скважина должна обеспечивать возможность полной отработки запасов солей в пределах проектного контура камеры и их извлечение на поверхность в виде рассолов. Срок службы скважины может изменяться от нескольких лет до десятилетий [2].

Крупнейшие месторождения поваренной соли в России – это Илецкое (Оренбургская область), Тыретское (Ангаро-Ленский соленосный район), Вехнекамское (Пермская область). Тырецкое месторождение является крупнейшим в Восточной Сибири и характеризуется высокой чистотой соли.

Поваренная соль служит сырьем для хлор-щелочного производства. Хлор является многотоннажным продуктом химической промышленности, получаемым электролизом. Его относят к стратегически важным химическим продуктам, и объем его производства в значительной мере определяет экономическую мощь государства. Производство каустической соды и хлора в России осуществляют более 10 компаний. При этом основной объем производства поливинилхлорида с использованием хлора собственного производства приходится только на три предприятия. В мировой производственной практике в РФ реализованы 3 метода получения хлора и каустика с явной и устойчивой тенденцией к увеличению доли мембранного электролиза [3].

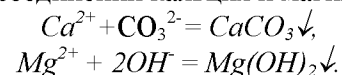
Амальгамная (ртутная) и диафрагменная технологии используются в электрохимии уже около 100 лет, они морально устарели и вызывают опасения с точки зрения экологии при их использовании и возможном загрязнении окружающей среды ртутью и асбестом. Во многих странах реконструкция и новое строительство электролизных производств возможно только с применением безртутных технологий, а в Западной Европе, где все еще часть предприятий работают на основе ртутной технологии, поставлена цель – до конца 2020 года отказаться от использования ртутного электролиза [3].

Мембранный электролиз основан на разложении водного раствора хлорида натрия (рассола) под действием постоянного электрического тока с образованием хлора (на аноде), водорода (на катоде) и щелочного раствора в катодном пространстве. Для разделения электродных пространств используются ионообменные мембраны [4].

В настоящее время в хлор-щелочной отрасли используются, в основном, асимметричные мембраны. Они состоят из очень тонкого плотного верхнего слоя, нанесенного на пористый слой. Верхний слой определяет скорость транспортировки ионов, в то время как пористый слой действует как основа для придания механической прочности [5].

Электролиз с использованием ионообменных мембран – сложная и дорогостоящая технология, требующая высокой степени очистки рассола. Катионообменная мембрана весьма чувствительна к примесям некоторых ионов, присутствующих в рассоле. Эти ионы образуют внутри мембраны и на ее поверхности нерастворимые соединения, приводящие к механическому разрушению мембраны, ухудшению ее физико-химических свойств и снижению выхода по току продуктов электролиза. Содержание соединений магния, кальция, стронция, бария, алюминия, железа, кремния и других элементов в рассоле, поступающем на электролиз, должно быть снижено до миллионных (ppm) и даже миллиардных (ppb) долей [6].

Извлеченный из скважины насыщенный рассол после удаления механических примесей проходит три стадии очистки: содово-каустическую, на фильтрах и в колоннах, заполненных ионообменными смолами. При обработке рассола растворами кальцинированной соды и каустика происходит осаждение соединений кальция и магния:



Сульфат-ионы удаляют с помощью хлорида бария, при этом сульфат бария выпадает в осадок. После очистки реагентным способом рассол отстаивают. Добавление флокулянтов, коагулянтов и контактных сред способствует ускорению разделения жидкой и твердой фаз [5].

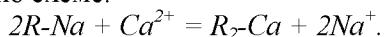
Содово-каустический способ очистки рассола достаточно прост, но требует значительных производственных площадей для расположения отстойников. Этот способ характеризуется большим расходом реактивов и позволяет очистить рассол от соединений кальция и магния до остаточного уровня 4–6 ppm и 0,5–1 ppm соответственно [6].

Для фильтрации рассола применяют насыпные фильтры, заполненные мраморной крошкой, антрацитом или кварцевым песком, ткани типа бельтинг, поливинилхлоридные

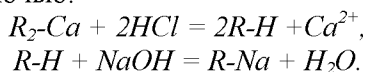
фильтровальные ткани, пористый фторопласт [5].

После осветления и фильтрации рассол поступает на стадию выпаривания в многоступенчатой выпарной установке. Выпавшие кристаллы соли центрифугируют. Фугат возвращается в рассольный цикл. Когда в фугате за несколько циклов центрифугирования скапливаются вредные для дальнейшего технологического процесса соединения, его выводят из цикла на карты хранения или в бассейны некондиционного рассола. Полученная твердая соль или соляная пульпа используется для донасыщения обедненного рассола. Донасыщенный до необходимой концентрации рассол проходит дополнительную очистку от соединений кальция и магния на ионообменных смолах до уровня концентраций 2-5 ppb [6].

При протекании рассола через слой катионита происходит обмен между ионами натрия катионита и ионами двухвалентных металлов по схеме:



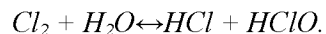
Отработанный катионит регенерируют соляной кислотой и переводят в натриевую форму щелочью:



Этот метод дает возможность провести более глубокую очистку рассола, но в то же время существуют трудности в утилизации жидких стоков.

После очистки от примесей в рассол добавляют соляную кислоту или гидроксид натрия для получения заданного значения pH. В процессе электролиза возможно ис-

пользование как кислого (pH = 3-4), так и щелочного (pH = 8-9) электролита. На производстве чаще используют кислый электролит. Несмотря на большую коррозионную активность, чем у щелочного электролита, рассол с низким значением pH способствует смещению равновесия реакции гидролиза хлора в сторону образования газообразного хлора:



Кроме того, в кислой среде побочная анодная реакция выделения кислорода протекает с меньшей скоростью, чем в щелочной среде [7].

Предложено [6] донасыщение обедненного и обесхлоренного рассола проводить непосредственно в рассолодобывающих скважинах с одновременным осаждением части вредных примесей, особенно соединений кальция и магния, благодаря применению *щелочного потока обедненного рассола*. В этом случае скважина становится частью рассольно-анодитного цикла. Насыщение происходит быстрее, так как концентрация повышается от 120-200 г/л, а не от нуля, когда растворителем является вода. В результате отказа от выпарки рассола, снижается энергоёмкость технологии. Количество шламов, выведенных на поверхность, становится меньше, как и расход свежей воды [6].

Совершенствование процессов производства и очистки рассола позволит повысить долговечность мембран, снизить затраты и существенно расширить области применения высокоэффективной, современной и наиболее экологичной мембранной технологии производства хлора и щелочи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмаилов Т.Т., Голик В.И., Дольников Е.Б. Специальные способы разработки месторождений полезных ископаемых. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2008. – 331 с.
2. Пермяков Р.С., Ковалев О.В., Пинский В.Л., Романов В.С., Нестеров М.П., Проскуряков Н.М. Справочник по разработке соляных месторождений. – М.: Недра, 1986. – 212 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство прочих основных неорганических химических веществ. – М.: Феде-

4. Томилов А.П. Прикладная электрохимия. – М.: Химия, 1984. – 520 с.

5. Мудлер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

6. Селезнев А.В., Мубараков Р.Г. Производство рассолов. Улучшение экологических показателей технологии // Экология и промышленность России, июль 2013. – С. 34-36.

7. Сосновская Н.Г., Ковалюк Е.Н. Промышленный электролиз. Учебное пособие. – Ангарск: АнгТУ, 2015. – 83 с.