

## ДЕСУЛЬФАТИЗАЦИЯ СОДЫ-СЫРЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «МИХАЙЛОВСКОЕ» АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, В.А. Черноок

*В настоящее время существует потребность в переработке природной соды-сырца Михайловского завода химических реактивов (Алтайский край), содержащей избыточное количество сульфата натрия в товарную кальцинированную соду марки А (ГОСТ 5100-85), необходимую для производства стекольной тары. Целью проведенных исследований является установление возможности получения кондиционного карбоната натрия из природного сырья. Радиометрические анализы образца соды-сырца подтвердили наличие  $\alpha$  и  $\beta$ -активности. Расчетное содержание урана в образце - 4 мг/кг. Для очистки водного раствора соды-сырца от примесей урана предложены гальванохимический и сорбционный методы с использованием неорганических и органических сорбентов. Представлены результаты осадительной технологии очистки раствора соды-сырца от избытка сульфата натрия. Технология включает карбонизацию насыщенного исходного раствора соды-сырца углекислым газом, отделение и промывку полученного осадка бикарбоната натрия, его прокалку с получением безводного карбоната натрия, возврат углекислого газа на стадию карбонизации насыщенного содового раствора. В результате реализации данной осадительной технологии одновременно с получением кондиционной кальцинированной соды будет происходить накопление соединений урана, пригодных для поставки на добывающие уран предприятия ГК «Росатом».*

*Ключевые слова: содовые озера, сода-сырец, уран, карбонаты, сульфаты, карбонизация, углекислый газ, осаждение, бикарбонаты, очистка, промывка, переработка.*

### ВВЕДЕНИЕ

Кальцинированная сода встречается в природе в соляных пластах в виде подземных грунтовых рассолов, рапы в соляных озерах и минералов, таких как: нахколит  $\text{NaHCO}_3$ , трона  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , натрон (сода)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , термонатрит  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В России промышленные месторождения соды известны в Алтайском крае. Это, в первую очередь, Михайловское месторождение природной соды (трона), связанное с группой из шести озер системы Танатар и озером Кучерпак, с запасами по последнему переосчету – 3,05 млн. т [1,2]. Добыча соды-сырца на Михайловском месторождении производится путем естественной выпарки рапы содовых озер и последующим использованием полученного осадка (см. рис. 1).

Для получения кальцинированной соды необходимо соду-сырец нагреть до получения расплава, отделить механические примеси в отстойниках и высушить. Согласно ТУ 6-09-25-1-85 содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в кальцинированной соде составляет 78-83 %,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – до 13-21 % и не более 1,5 % нерастворимого в воде осадка.

При производстве стекольной тары для пищевой промышленности используется сода

кальцинированная технической марки А (высшего или первого сорта) по ГОСТ 5100-85 [3] с содержанием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не более 0,04-0,05 %.



Рисунок 1 – Осадок Михайловского месторождения природной соды (Алтайский край)

Для получения из природной соды-сырца производства «Михайловского завода химических реактивов (МЗХР)» товарной кальцинированной соды по ГОСТ 5100-85 необходимо, в первую очередь, снизить массовую долю сульфата натрия с 13-21 до 0,04-0,05 % (т. е в 325 - 420 раз).

## ДЕСУЛЬФАТИЗАЦИЯ СОДЫ-СЫРЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «МИХАЙЛОВСКОЕ» АЛТАЙСКОГО КРАЯ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по получению чистого бикарбоната натрия в качестве исходного материала использовали соду-сырец «Михайловский завод химических реактивов», полученную по ТУ 6-09-25-1-85.

Некоторые характеристики используемой соды-сырца представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики соды-сырца «Михайловского завода химических реактивов»

| Наименование показателя                 | Величина               |
|---|------------------------|
| Внешний вид                             | Кристаллы белого цвета |
| Влажность, %                            | 63,0                   |
| Содержание $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , % | 5,94                   |
| Нерастворимый в воде остаток, %         | 1,81                   |
| Содержание урана, мг/кг                 | до 4                   |
| Температура плавления, °С               | >50                    |

### Радиометрические анализы соды-сырца

По данным исследований, проведенных ИХТТМ О РАН (г. Новосибирск), в рапе минерализованных озер Кулундинской степи Алтайского края содержится уран [4], что связано с разгрузкой подземных урансодержащих вод. При выпарке рапы содовых озер происходит концентрирование урана в соде-сырце.

Источник урана в подземных водах – породы областей питания Алтая, Томь-Колыванской складчатой зоны, Каменного поднятия и подстилающего фундамента, среди которых имеются гранитоиды с содержанием урана 3-4 г/т [4].

Для установления степени загрязнения радиоактивными элементами были проведены радиометрические анализы образца соды-сырца производства «Михайловского завода химических реактивов» (ТУ 6-09-25-1-85).

При определении  $\alpha$ - и  $\beta$ -активности соды-сырца использовали радиометр «УМФ-2000», анализ соды-сырца на уран производился на анализаторе жидкости «Флюорат-02-2М».

Результаты радиометрического анализа соды-сырца «Михайловского завода химических реактивов» представлены в таблице 2.

$\gamma$  - излучающих радионуклидов не идентифицировано. Исходя из  $\alpha$ -активности соды-сырца расчётное содержание природного урана – 4,04 мг/кг.

Использование соды-сырца для производства стеклотары хранения пищевых продуктов без очистки от урана потребует специального разрешения от надзорных органов.

### Методы очистки рапы соленых озер от примеси урана

Известен ряд способов извлечения урана из природных растворов щелочного типа. Среди таких методов следует отметить сорбцию на гидратированных полиформах гидроксидов железа [5], образующихся при гальванохимическом методе.

В работах [6,7] были исследованы процессы извлечения урана из природных и техногенных водоёмов с использованием метода гальванохимии. Применение гальванокоагуляционного метода с использованием в качестве насадки гальванокоагулятора стальной стружки и угля позволяет практически полностью извлекать уран из минерализованных вод.

В окислительной среде в карбонатных растворах уран находится в форме достаточно прочных уранилтрикарбонатных комплексов  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ , который может быть извлечен из растворов с помощью анионитов [8,9]. Ионообменный процесс извлечения урана из жидких сред достаточно хорошо проработан с технологической и аппаратурной точек зрения [10].

В работе [6] показана возможность количественного извлечения урана из минерализованных озерных вод с использованием современных сорбентов АМП, Purolite A-400 и Purolite A-560 как в статическом, так и динамическом режимах.

Из концентрированных солевых водных систем перспективно использование неорганических сорбентов [11], отличающихся высокой селективностью по отношению к урану.

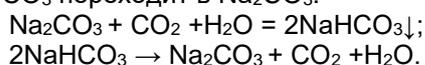
### Предлагаемая технология переработки соды-сырца

Для полного (глубокого) отделения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  предлагается циклический процесс перевода карбоната натрия в бикарбонат, растворимость которого в два раза ниже растворимости карбоната натрия [12], что достигается в процессе карбонизации углекислым газом осветленного раствора соды-сырца в контактном аппарате.

Таблица 2 – Результаты радиометрического анализа соды-сырца «МЗХР»

| Определяемые показатели        | Единицы измерения | Результаты | НД на методы испытаний  |
|--------------------------------|-------------------|------------|---|
| Суммарная $\alpha$ -активность | Бк/кг             | 50         | Методика измерения суммарной альфа- и бета-активности водных проб альфа-бета радиометра УМФ-2000, свид. ФГУП ВНИИФТРИ № SARC 13/1/001-05/97 |
| Суммарная $\beta$ -активность  | Бк/кг             | 100        |   |
| Уран                           | мг/кг             | < 15       | ПНД Ф 14.1:2:4.38-95 (изд. 2010).   |

Выпавший остаток сравнительно мало-растворимого (9,6 г на 100 г воды при 20°C)  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровывают от раствора (обедненного по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и кальцинируют (обезвоживают) нагреванием до 140-160 °С, при этом  $\text{NaHCO}_3$  переходит в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Отработанные растворы, обогащённые по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , возвращаются в водоем.

Углекислый газ, образующийся при термическом разложении  $\text{NaHCO}_3$ , возвращается на стадию карбонизации. Компенсация потерь углекислого газа производится либо добавкой сжиженного углекислого газа, либо использованием продуктов сгорания природного газа.

Полученная по данной технологии кальцинированная сода (безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) не загрязнена посторонними примесями. Предложенная технология переработки соды-сырца, по существу, является видоизменением хорошо зарекомендовавшей себя в промышленности технологической схемы получения кальцинированной соды по способу Сольве (Solvay) [13,14].

#### **Карбонизация раствора соды-сырца при барботаже углекислого газа**

Карбонизацию насыщенного раствора соды-сырца углекислым газом при барботаже проводили в поглотителе с пористой стеклянной пластинкой. В ходе экспериментов навеску соды-сырца растворяли в дистиллированной воде с отделением нерастворившегося осадка. Исходные данные эксперимента представлены в таблице 3.

Фильтрат (насыщенный раствор соды-сырца) поместили в поглотители по 10 мл и обрабатывали при температуре  $t=20$  °С углекислым газом в течение 10 минут каждый поглотитель.

Полученные суспензии (подобные известковому молоку) сливали вместе и фильтровали на вакуум-фильтре. Осадок бикарбоната натрия анализировали на содержание сульфата натрия, определили рН фильтрата. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

118

Таблица 3 – Результаты карбонизации насыщенного раствора соды-сырца

| Параметр  | Величина |
|---|----------|
| Исходные данные:                                |          |
| Навеска соды-сырца, г                           | 150,0    |
| Содержание $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , %         | 4,90     |
| Влажность соды сырца, %                         | 63,0     |
| Количество $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г         | 55,5     |
| Объем дист. воды, мл                            | 100,0    |
| рН раствора                                     | 10,30    |
| Плотность исх. раствора, г/мл                   | 1,168    |
| Обработка $\text{CO}_2$ :                       |          |
| Содержание $\text{Na}_2\text{SO}_4$ в осадке, % | 0,35     |
| рН фильтрата, ед. рН                            | 9,43     |

Высокое остаточное содержание сульфата натрия в осадке бикарбоната натрия (0,35 %, см. таблицу 3) обусловлено, вероятно, наличием в осадке остатков фильтрата, содержащего повышенное количество сульфата натрия. Для снижения содержания сульфата натрия в осадке бикарбоната необходима его промывка, например, раствором того же бикарбоната натрия с низким содержанием сульфатов, например, по ГОСТ 2156-76.

#### **Карбонизация при барботаже углекислого газа и промывке осадка**

Было проведено 2 эксперимента по карбонизации насыщенного раствора соды-сырца углекислым газом при барботаже в поглотителе с пористой стеклянной пластинкой и промывке полученного осадка раствором бикарбоната натрия (ГОСТ 2156-76). Исходные данные экспериментов представлены в таблице 4.

В ходе экспериментов навески соды-сырца растворяли в дистиллированной воде и проводили отделение нерастворившегося осадка. Фильтрат поместили в поглотители по 10 мл и обрабатывали при температуре  $t=20$  °С углекислым газом в течение 10 минут каждый поглотитель.

Полученные суспензии фильтровали на

**ДЕСУЛЬФАТИЗАЦИЯ СОДЫ-СЫРЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
«МИХАЙЛОВСКОЕ» АЛТАЙСКОГО КРАЯ**

вакуум-фильтре. Осадок дополнительно промывали на вакуум-фильтре насыщенным раствором бикарбоната натрия (ГОСТ 2156-76).

Осадок бикарбоната натрия анализировали на содержание сульфата натрия, определили рН и плотность фильтрата. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты карбонизация насыщенного раствора соды-сырца с промывкой осадка

| Параметр   | Эксперименты |       |
|--|--------------|-------|
|  | № 1          | № 2   |
| Исходные данные:                                       |              |       |
| Навеска соды-сырца, г                                  | 200          | 150   |
| Содержание Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %         | 4,90         | 4,90  |
| Влажность соды-сырца, %                                | 63,0         | 63,0  |
| Количество Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г         | 74,0         | 55,5  |
| Объем дист. воды, мл                                   | 200          | 200   |
| Объем обработанного р-ра, мл                           | 155          | 224   |
| рН раствора, ед рН                                     | 11,5         | 11,6  |
| Плотность исх. р-ра, г/мл                              | 1,18         | 1,18  |
| Обработка CO <sub>2</sub> :                            |              |       |
| Масса осадка NaHCO <sub>3</sub> , г                    | 30,42        | 36,46 |
| Выход NaHCO <sub>3</sub> , %                           | 82,2         | 82,9  |
| Содержание Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в осадке, % | 0,05         | 0,03  |
| Объем фильтрата, мл                                    | 115,0        | 205   |
| рН фильтрата, ед рН                                    | 9,90         | 9,90  |
| Плотность фильтрата, г/мл                              | 1,13         | 1,137 |
| Объем промыв. р-ра, мл                                 | 100          | 200   |

В результате карбонизации насыщенного раствора соды-сырца углекислым газом получен осадок бикарбоната натрия. После промывки осадка раствором бикарбоната натрия получен кондиционный продукт (содержание Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в осадке 0,03 % масс). При его проквалке образуется безводный кондиционный карбонат натрия по ГОСТ 5100-85.

Ускорить процесс карбонизации насыщенного раствора соды-сырца можно за счет использования автоклавного оборудования.

Многочратно используемый для промывки осадка раствор бикарбоната натрия после насыщения сульфат-ионами направляется в голову процесса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, технология комплексной очистки соды-сырца «Михайловского завода химических реактивов» должна включать:

- растворение осадка соды-сырца и отделение взвешенных веществ;
- очистку раствора от примесей урана с использованием ионитов;
- карбонизацию насыщенного содового раствора углекислым газом;
- отделение бикарбоната натрия;
- проквалку бикарбоната натрия с получением безводного карбоната натрия;
- возврат углекислого газа на стадию карбонизации насыщенного содового раствора.

В результате реализации данной технологии кроме кондиционной кальцинированной соды можно дополнительно получать соли урана.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рычков В.М., Ресурсы природной соды на Алтае / В.М. Рычков, С.В. Рычков, С.Г. Иванова, В.М. Ильиных // Природные ресурсы горного Алтая. Геология, геофизика, гидрогеология, геоэкология, минеральные и водные ресурсы. – 2015. – Т. 2(6). – С. 6-11.
2. Баланс запасов соды по Алтайскому краю. ФГУ ТФИ по АК. 2000. 10 с.
3. ГОСТ 5100-85. Сода кальцинированная техническая. Технические условия.
4. Исупов В.П. Уран в минерализованных озерах Алтайского края / В.П. Исупов, М.Н. Колпакова, С.В. Борзенко, С.С. Шацкая, С.Л. Шварцев, А.П. Долгушин, Г.М. Арзамасова, Н.З. Ляхов // Доклады Академии Наук. – 2016. – Т. 470. – № 5. – С. 566-569.
5. Чантурия В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.
6. Островский Ю.В. Извлечение урана из минерализованных вод озера Шааазгай нуур (Монголия) / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Н.З. Ляхов, В.П. Исупов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 6. – С. 707-712.
7. Островский Ю. В. Реабилитация техногенных водоемов урановых производств / Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, А.Б. Александров, А. В. Бабушкин, А.Л. Хлытин, Н.Б. Егоров // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 260-263.
8. Химия урана. Под ред. Б.Н. Ласкорина. – М.: Наука, 1981. – 506 с.
9. Некрасова Н.А. Исследование сорбции урана из карбонатных растворов на различных ионообменных материалах / Н.А. Некрасова, С.П. Кудрявцева, В.В. Милютин, Э.А. Чувелева, Л.А. Фирсова, В.М. Гелис // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 154-155.
10. Захаров Е.И. Ионообменное оборудование атомной промышленности / Е.И. Захаров, Б.Е. Рябчиков, В.С. Дьяков. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 248 с.
11. Островский Ю.В. Селективное извлечение урана из сложных солевых систем на неорганических сорбентах / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев,

С.П. Якобчук, А.Б. Александров, А.Л. Хлытин // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 1. – С. 60-62.

12. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1987. – 829 с.

13. Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия. - М.: «Высшая школа», 1985. – С.148-161.

14. Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Титов. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.

**Островский Юрий Владимирович**, Новосибирский филиал АО «Государственный специализированный проектный институт», Новосибирск, доктор техн. наук, начальник отдела, e-mail: YuVOstrovskiy@aogspi.ru, тел.(383) 373-54-30 доп. 5030.

**Заборцев Григорий Михайлович**, Новосибирский филиал АО «Государственный специализированный проектный институт», Новосибирск, канд. хим. наук, начальник лаборатории, e-mail: GMZaborcev@aogspi.ru, тел.(383) 373-54-30 доп. 5031.

**Черноок Владислав Анатольевич**, Новосибирский филиал АО «Государственный специализированный проектный институт», Новосибирск, директор филиала, e-mail: VACHernook@aogspi.ru, тел.(383) 373-54-30 доп. 5000