

УДК 661.846

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА
КАРНАЛЛИТОВЫХ ХЛОРАТОРОВ
С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ
НА «МИХАЙЛОВСКОМ ЗАВОДЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ»**

Никонова М.В., студентка гр. ХНбз-191, V курс
Научный руководитель: Буранова Т.В., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Современный мир не стоит на месте, он динамично развивается, совершенствуется и это безусловно радует.

XX век – это век научно-технического прогресса, отмеченный прорывными технологиями во многих сferах производственной и научной деятельности.

XXI век – продолжает поступательное движение вперед, совершая новые значимые открытия.

Что нас ждёт в будущем?

Как сказал Гилберт Кийт Честертон, выдающийся английский мыслитель, журналист и писатель конца XIX - начала XX веков: "Прогресс - отец проблем".

Человек в процессе развития своей деятельности увеличивает масштабы воздействия на окружающий нас мир, результатом которого становится истощение природных ресурсов и масштабное загрязнение окружающей среды.

Ресурсы планеты не бесконечны. Чтобы их сохранить, необходимо замкнуть и замедлить жизненный цикл всех вещей, которые производит и использует человек - так звучит основная мысль концепции Zero waste - «ноль отходов» или «ноль потерь». [1] Мировой экологический тренд, который постепенно приходит в Россию. Его суть в осознанном потреблении и сокращении количества отходов путём повторного использования ресурсов.

Все ресурсы со временем становятся отходами производства. Вывоз на неприспособленные площадки тонны отходов и не всегда их правильная утилизация, приносит серьезные экологические последствия, что ведет к ухудшению качества жизни и угрозе здоровья не только взятого человека, а всей нации в целом, проживающей не только настоящее время, но и для многих будущих поколений. Именно этим обуславливается актуальность выбранной темы.

Отходы разделяются на 2 основные группы: отходы производства (промышленные) и отходы потребления.

В данной работе объектом исследования были промышленные отходы. Производственные отходы токсичны, их опасность объясняется составом. Утилизации и переработке уделяется особое значение, так как не всегда правильное обращение с ними может привести к экологической катастрофе глобального масштаба.

На основании данных Росприроднадзора, Аналитическая служба аудиторской – консалтинговой сети FinExpertiza подсчитала, что в 2022 г. российские предприятия сгенерировали 9 млрд. отходов. Это на 6,7 % (почти на 600 млн. т) больше чем в 2021 г [2]. Объем промышленных отходов увеличивается практически каждый год с увеличением ВВП.

Отходы производства – это остатки сырья, материалов, веществ, изделий, предметов, образовавшиеся в процессе производства продукции, выполнения работ и утратившие исходные потребительские свойства, которые могут и должны быть использованы повторно.

Одним из таких отходов является шлам хлораторов, образовавшийся на стадии обезвоживания расплава карналлита при производстве металлического магния электролизным способом, содержащий в своем составе соединения щелочных, щелочноземельных металлов.

Данный промышленный отход представляют опасность для окружающей среды, загрязняя почвы и природные воды при выбросах их в атмосферу, при сбросе формирующихся промышленных сточных вод в водные объекты, при размещении твердых отходов в шламохранилищах. Лидером производства первичного магния является ОАО "Соликамский магниевый завод". На сегодняшний день на его долю приходится 60% товарного магния металлического в стране [3]. С момента эксплуатации этого производства территория его шламохранилищ занимает огромные площади [4].

В связи с вышеизложенным, а также принимая во внимание стратегическое значения этого материала в авиационной, автомобильной, атомной, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, можно предположить, что объемы производства магния будут только увеличиваться. Изучение возможности комплексного использование сырья – шлама карналлитовых хлораторов с извлечением магний содержащих веществ является актуальной задачей.

Михайловский завод – химическое предприятие почти с вековой историей. Образованный на базе Михайловского содового завода, основанного в 1930 году, уникальный промышленный комплекс занимает прочные позиции производителя ценного химического сырья на рынке. Единственное предприятие в России, специалистам которого, удалось разработать технологию и наладить стабильное производство карбоната магния фармакопейного.

ООО «МЗХР» - производственное предприятие полного цикла, обладающее производственными мощностями, позволяющими выпускать более 50 наименований продукции, в их число входят соединения магния.

Номенклатура выпускаемых соединений магния представлена в таблице №1

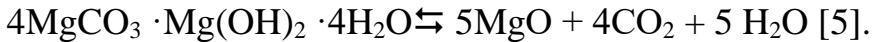
Таблица №1

№ продукта	Наименование продукции	Нормативная документация	Мощность тонн/год
1	Магний углекислый основной водный «ч»	ГОСТ 6419-78	605
2	Магний карбонат основной (фармацевтическая субстанция)	ФСП предприятия	600
3	Магния окись (фармацевтическая субстанция)	ФСП предприятия	350
4	Магния окись для производства форстеритовой керамики «ч»	ТУ предприятия	350
5	Магния окись, осажденная из природного сырья «ч»	ТУ предприятия	1930
6	Магния окись для премиксов (побочный продукт производства соединений магния)	ТУ предприятия	350
7	Магнезия жженая	ГОСТ 844-79	Не регла- ментиро- вана
8	Порошки магнезитовые марки ПМК-75	ГОСТ 1216-87	Не регла- ментиро- вана

Продукт №1-№2 синтезируют содовым методом, который заключается во взаимодействии хлормагниевых щелоков с содовым раствором по реакции [5]:



Хлормагниевые щелока получают из карналлита. Продукты №3 - №6 получают путём прокаливания продукта №1 требуемого содержания основного вещества (оксида магния)



Для определения возможности получения различных соединений магния из шлама хлораторов был проведен ряд опытов:

1. Выщелачивание шлама хлораторов, разделение раствора на магний хлористый и твердую фазу – оксид магния. Определение основных показателей: время растворения, температура растворения, зависимость времени растворения от размера кусков.

2. Приготовление растворов хлорида магния для продуктов № 1- № 6

3. Из нерастворившейся части шлама хлораторов приготовление образцов MgO, определение их состава и способности к затвердеванию.

Исходные данные о составе шлама хлораторов приведены в таблице №2.

Таблица №2

№ пробы	Показатели анализа в процентах (%)											
	Mg	MgCl ₂	MgO	Ca	K	Na	NaCl	H ₂ O	Cl	SO ₄	Ba	Pb

	Общ.											в H_2O
1	34,1	24,2	48,3	0,024	11,6	2,8	6,99	1	31,1	0,005	0,00015	0,00015 53,2
2	26,6	30,8	34,6	0,029	12,6	3,5	9,79	2,8	41,2	0,005	0,00015	0,00015 32,0

1. Растворение шлама неизмельченного в технической воде.

Шлам хлораторов является отходом электролизного производства, представляет собой кусок затвердевшего монолита (MgO и $MgCl_2$).

Для проведения опыта в реактор налили 2 литра технической воды и поместили 1 кг исходного сырья. Растворение шлама проводили без перемешивания с подогревом до температуры 50 °C.

№ п/п	Время растворения, час	Концентрация $MgCl_2$
1	26	15,9
2	30	17,8
3	47	22,7
4	54	29,6
5	71	33,3
6	73	33,7

Через 73 часа растворение шлама в воде при температуре 50°C практически прекратилось.

После перемешивания концентрация раствора $MgCl_2$ через 73 часа составила 35,7 г/л. Масса нерастворимого остатка составила 990 г, количество отфильтрованного раствора – 1230 мл, плотность раствора -1,2 г\см³.

2. Растворение измельченного на мелкие фракции (до 0,5-1,0 см) шлама в технической воде.

Для проведения опыта в реактор налили 2 литра технической воды и поместили 1 кг исходного сырья, предварительно измельченного до 0,5-1,0 см. Растворение шлама проводили с перемешиванием и подогревом до температуры 50 °C.

Продолжительность растворения 1 час. Количество раствора хлорида магния 1360 мл, плотность - 1,12 г/см³, содержание Mg в растворе 24 г/л. Масса нерастворенного осадка 605 г.

Из проделанных опытов по растворению шлама можно сделать вывод: растворение проводить при температуре 50 °C, шлам измельчать до мелких кусков размером 0,5-1 см, концентрацию магний хлоридного раствора по Mg доводить до 24-30 г/л.

3. Получение продуктов №1- №6 из шлама хлораторов.

Для получения соединений магния из шлама хлораторов необходимы следующие стадии процесса:

- приготовление и очистка содовых растворов;
- приготовление и очистка раствора хлорида магния из шлама;
- синтез пасты продукта №1;
- отжим маточника и промывка пасты продукта №1;
- сушка, дробление, прокаливание пасты продукта №1;

Для проведения опытов взят раствор соды-сырца с действующего производства продукта №1 и раствор хлорида магния, полученный после растворения шлама.

Концентрация фильтрованного раствора соды-сырца составляет: Na_2CO_3 -111,3 г/л, плотность- 1,125 г/см³ при температуре 80 °C.

Концентрация фильтрованного раствора хлорида магния составляет: Mg -27,0 г/л, плотность -1,14 г/см³ при температуре 80 °C.

3.1 Проведение синтеза пасты продукта №1.

В емкость из н/ж стали налили 700 мл раствора соды-сырца, нагрели до температуры 70-72 °C и при непрерывно работающей мешалке прилили хлормагниевый раствор с температурой 70-72 °C, время приливания 1 час. Скорость приливания 75 капель в минуту. Скорость оборотов мешалки 150 об/мин. При достижении избыточной щелочности 18,3 г/л открыли одновременную подачу раствора соды-сырца и раствора магния хлористого.

В процессе синтеза поддерживали избыточную щелочность 18-20 г/л. На синтез израсходовано:

- раствора соды-сырца - 1840мл с концентрацией Ma_2CO_3 -111,3 г/л, плотностью - 1,125г/см³;

- раствора хлорида магния — 1276 мл с концентрацией Mg -27,0 г/л плотностью - 1,14 г/см³.

Полученную суспензию магния углекислого основного отжали на воронке Бюхнера. Масса влажной пасты составила 470 г. Количество маточника 1834 мл плотностью 1,11 г/см³.

Отжатую пасту промыли водой 1-ой перегонки с температурой 80°C. Количество воды на промывку -10 литров. Паста при содержании С1 в промывной воде менее 10 мг/л считается отмытой. При соблюдении этого условия пасту отжимают и сушат. Маточник и промывные воды сливают в канализацию. Масса сырого отмытого продукта -305 г. Отмытый и отжатый продукт высушили в сушильном шкафу при температуре 105 °C. Масса высшенного продукта 204 г. Проведено 3 опыта.

Полученные продукты №1, №2 по всем показателям соответствует требованиям нормативной документации.

Высущенный продукт №1 измельчили и прокалили при температуре 670°C в муфельной печи, получили оксид магния. Время прокаливания 4 часа.

Полученный оксид магния из продукта №1 не соответствует требованиям технических условий продукта №4, №5 квалификации «ч» по статье «фосфаты».

Продукт №3 соответствует требованиям нормативной документации.

4.Проведение опытов с нерастворившейся частью шлама.

Нерастворенный остаток шлама хлораторов (MgO) разделили на 2 части. Одну часть просушили, другую часть промыли от хлора обессоленной водой, подогретой до температуры 80 °C, и высушили при температуре 105 °C прокалили при температуре 670 °C в течение часа. Полученный про-

дукт проанализировали на соответствие требований нормативной документации продуктов №6-№8.

Не отмытый продукт не соответствует требованиям нормативной документации.

Отмытый продукт по химическому составу соответствует требованиям нормативной документации.

4.1 Получение образцов магнезиального цемента

Изготовлены 2 образца магнезиального цемента. Первый образец изготовлен по следующей технологии: взяли 30г сухого оксида магния, промытый остаток оксида магния после растворения шлама, добавили 15 г раствора хлорида магния с удельным весом 1,2 г/см³, тщательно перемешали, сформовали образец в виде плитки размером 10x15см. образец оставили сушиться на воздухе, затвердевание прошло в течение 1 суток.

Второй образец изготовили по первому составу, добавив 10г опилок. Изготовленный образец оставили сушить на воздухе. Образец затвердел через 5 суток.

Выводы:

1. Из шлама карналлитовых хлораторов можно получить различные соединения магния, удовлетворяющие требованиям нормативной документации продуктов №1-№5 в полном объёме.

2. При получении оксидов магния вместо соды – сырца необходимо использовать соду кальцинированную в качестве сырья.

3. Из нерастворившейся части шлама, содержащей MgO после удаления хлора промыванием обессоленной воды, можно получить продукты №6-№8 соответствующий требованиям НД.

4. Затвердевшие образцы магнезиального цемента требуют дополнительного испытания.

5. Ориентировочная расходная норма на 1 т готового продукта MgCO₃; магнийсодержащий шлам- 3866 кг/т, сода-сырец 27,5% - 4429 кг/т.

Переработка отходов - одна из приоритетных задач современно мира и её выполнение играет важную роль в создании благоприятной окружающей среды, безопасной для нас и будущего поколения.

Промышленные отходы, это не просто мусор, а ценное производственное сырье, которое может и должно быть рационально переработано для улучшения экологии, сокращения объёмов потребление природных ресурсов, развития технологий и новых рынков с целью получения экономической выгоды.

Рециклинг, рекуперация, регенерация отходов – важнейшая задача современного мира.

Список литературы

1. Философия Zero Waste. URL: <https://greenpeace.ru/projects/zero-waste/>
2. ФинЭкспертиза — сеть профессиональных аудиторских, оценочных и консалтинговых компаний. URL: <https://FinExpertiza.ru/>

3. Открытое акционерное общество «Соликамский магниевый завод», официальный сайт. URL - <https://www.smw.ru/?ysclid=luazxem4hj303188806>
4. Теплоухов А.С. Исследование по предотвращению загрязнения водных объектов отходами титано-магниевого производства// Автoreферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.- Екатеринбург, 2005.-20 С. URL: https://new-disser.ru/_avtoreferats/01002771452.pdf
5. Постоянный технологический регламент № М – 16- 2015 по производству магния углекислого основного водного, магния карбоната основного фармакопейного, магния окиси осажденной, магния окиси для производства форстеритовой керамики ООО «МЗХР»
6. Грачева, В. Р. Роль переработки отходов в устойчивом развитии: экологические и экономические выгоды //Молодой ученый, - 2023.- С. 132-135. URL: <https://moluch.ru/archive/487/106407/>
7. Патент РФ на изобретение № 2230703. Способ переработки магнийсодержащих отходов // Липунов И.Н., Теплоухов А.С., Василенко Л.В. Бюл. №17 от 20.06.2004. URL: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0002230703_20040620_C1_RU/