

Шевчук В. В., Сумич А. И., Лобкович О. Н.,
Медведева Н. Д., Сак К. В., Липай Ю. В.
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси»)

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА МАГНИЯ

Одним из побочных продуктов при переработке полиминеральных калийных руд является насыщенный раствор хлорида магния с содержанием $MgCl_2$ при $20^\circ C$ 35–36 мас.% [1]. Данный раствор помимо основного растворенного вещества может содержать и ионы таких тяжелых металлов, как марганец, никель, железо и др. Загрязнение раствора $MgCl_2$ ионами тяжелых металлов обусловлено как поступлением их с исходной полиминеральной рудой, так и в результате медленной коррозии трубопроводов и оборудования при контакте с раствором $MgCl_2$. Таким образом при рассмотрении вопроса переработки образующегося раствора хлорида магния на целевой продукт, широко применяемый как в химической (производство металлического магния и магнезиальных цементов), так и в пищевой промышленности, медицине, необходимо предусмотреть стадию его очистки от ионов тяжелых металлов.

В соответствии с имеющимися сведениями в литературе [2, 3], основными способами очистки растворов хлорида магния являются способы, основанные на сорбции и осаждении ионов тяжелых металлов щелочными реагентами. Среди сорбентов наибольшее распространение получил активный оксид магния, который, однако, имеет сравнительно высокую стоимость, обусловленную многостадийностью его получения. Очистка с помощью щелочных реагентов в сравнении с сорбционным способом характеризуется также многостадийностью, связанной с необходимостью приготовления исходных реагентов, осаждения ионов при заданном pH, сгущении суспензии и фильтрации осветленного раствора.

В данной работе представлены результаты исследования очистки насыщенного раствора хлорида магния от ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} с помощью промышленных сорбентов на основе оксида кремния, природного кальцита, а также силиката натрия в виде сухого натриевого жидкого стекла.

Методология работы. Для очистки использовали насыщенный раствор хлорида магния следующего состава, мас.%: 35,93 $MgCl_2$; 0,32 $MgSO_4$; 0,10 KCl ; 0,25 $NaCl$. Концентрация Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} соответственно составляла 28,9; 17,4 и 3,0 мг/л. Удаление ионов тяжелых металлов проводили в квазиравновесных условиях. Для этого к раствору

хлорида магния добавляли заданное количество сорбционного материала и непрерывно перемешивали (120 мин⁻¹) при температуре 20°С в течение 1 суток. После этого раствор отделяли от твердой фазы и определяли концентрацию Fe³⁺, Mn²⁺ и Ni²⁺ методом атомной абсорбционной спектроскопии на спектрометре ContrAA 300 (Германия). Испарение и атомизацию осуществляли в пламени ацетилен/воздух. Измерение проводили при длине волны 248,3; 232,0 и 279,8 нм для катионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺, соответственно. Степень удаления ионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺ (С) при очистке рассчитывали по формуле:

$$C = [(C_0 - C_1)/C_0] 100, \%$$

где C₀ – концентрация ионов в исходном растворе, мг/л, C₁ – концентрация ионов в растворе после очистки, мг/л.

В качестве сорбционных материалов использовали фильтровальный материал марки ОДМ-2Ф (ООО «Торговый дом ОКПУР», Россия), природный кальцит производства ООО «Алсис» (Россия) и сухое натриевое жидкое стекло производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (Беларусь). Техническая характеристика данных материалов представлена в таблице.

Таблица – Техническая характеристика сорбционных материалов

Сорбционный материал	Физико-технические свойства	Единица измерения	Величина
ОДМ-2Ф	Пористость общая	%	46-58
	Насыпная плотность	кг/м ³	590-670
	Коэффициент формы зерна	–	1,61 – 1,70
	Содержание: SiO ₂ Fe ₂ O ₃	мас. %	до 86,0 не более 3,2
Кальцит	Содержание CaCO ₃	мас.%, не менее	99,0
	Насыпная плотность	кг/м ³	1500–1550
	Водопоглощение	%	1,1
	Внутренняя пористость	%	2,5
	Межзерновая пористость	%	42,0–48,0
Сухое жидкое стекло натриевое	Содержание: SiO ₂	мас. %	не менее 51,0
	Na ₂ O		не менее 20,5
	Влага		не более 15,0

Результаты и их обсуждение. Установлено, что при добавлении сорбционного материала ОДМ-2Ф к исходному насыщенному раствору MgCl₂ в количестве 1,0–5,0 г/100г раствора, концентрация катионов Fe³⁺ и Mn²⁺ не изменяется, а концентрация Ni²⁺ снижается лишь на 20% (с 3,0 до 2,4 мг/л). Природный кальцит также обладает невысокой

сорбционной активностью по отношению к данным катионам. Степень удаления Ni^{2+} составляет 15–17% (остаточная концентрация 2,49–2,55 мг/л), а Fe^{3+} – 25–30% (остаточная концентрация 20,23–21,67 мг/л). Удаления катионов Mn^{2+} не происходит.

Результаты исследования удаления из насыщенного раствора хлорида магния катионов Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} с помощью сухого натриевого жидкого стекла представлены на рисунке 1.

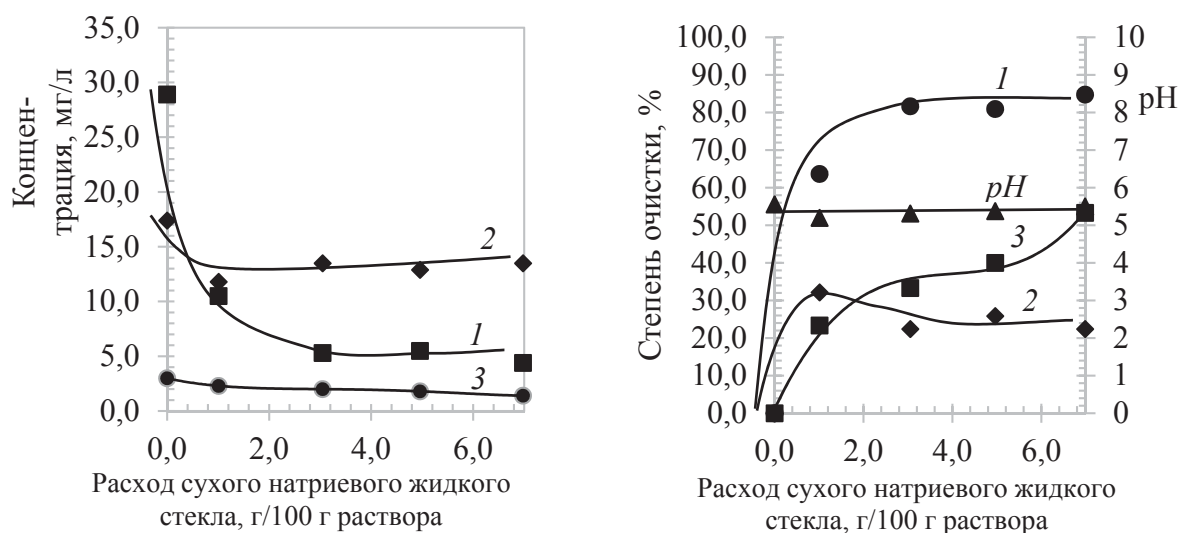


Рисунок 1 – Зависимость концентрации и степени удаления катионов Fe^{3+} (1), Mn^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) от расхода сухого натриевого жидкого стекла

Как следует из полученных данных, с увеличением расхода сухого натриевого жидкого стекла с 1,0 до 7,0 г/100 г раствора концентрация ионов тяжелых металлов закономерно снижается с 28,9, 17,4 и 3,0 мг/л до 4,4, 12,0 и 1,5 мг/л для Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} , соответственно. При этом степень удаления данных ионов повышается до 84–85, 25–26 и 53–54% для Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} , соответственно. Водородный показатель pH очищаемого раствора независимо от расхода остается неизменным на уровне 5,3–5,4. Данный факт свидетельствует о том, что при добавлении к насыщенному раствору хлорида магния растворение и гидролиз сухого натриевого жидкого стекла не происходит.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, сухое натриево-жидкое стекло производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» представляет собой преимущественно безводный дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Известно, что дисиликат натрия имеет двумерную слоистую структуру с подвижными и, следовательно, способными к замещению межслоевыми катионами Na^+ . Растворимость $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в воде согласно справочным данным невысокая и составляет 0,1–0,2 г/100 г H_2O при 25–60°C. Исходя из этого следует полагать, что

удаление сухим натриевым жидким стеклом катионов натрия происходит в результате ионного обмена межслоевых Na^+ на катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} . При этом увеличение степени удаления ионов в ряду $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ обусловлено снижением ионного радиуса (нм) данных катионов в ряду $0,091 (\text{Mn}^{2+}) > 0,074 (\text{Ni}^{2+}) > 0,067 (\text{Fe}^{3+})$ [4].

Таким образом сухое натриевое жидкое стекло, состоящее преимущественно из слоистого дисиликата натрия, является недорогим в сравнении с активным оксидом магния катионоактивным ионообменным материалом, способным удалять из насыщенного раствора хлорида магния катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} .

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем: в 4 т. /редкол.: А. Д. Пельш (гл. ред.) [и др.]. – Ленинград: ГХИ, 1953–1963. Т. 3: Двухкомпонентные системы. Элементы I группы и их соединения / А. Б. Здановский [и др.]. – 1961. – 952 с.

2. Способ очистки бишофита: пат. 2442593С2 Россия, А61К 33/14, С01F 5/00, С22В 1/00 / В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев; заявитель В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев. – № 2007140096/15; заявл. 29.10.2007; опубл. 10.05.2009. Бюл. № 5.

3. Способ комплексной очистки водных растворов хлоридов металлов от примесей железа и сульфат-ионов: пат. 2373140 Россия, С01В 9/02, С01F 5/30, С01D 3/16, С01F 11/24 / Е. П. Гордон, Н. И. Левченко, А. М. Митрохин, И. С. Поддубный, В. Н. Фомина; заявитель ОАО «Каустик». – № 2008116940/15; заявл. 28.04.2008; опубл. 20.11.2009. Бюл. №32.

4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.В.Бокий. - Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

УДК 338.244:66

Ивановский В.В.
(БГТУ)

РОЛЬ ЭКОНОМИКИ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА В РАЗВИТИИ ЦЕПОЧЕК ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Наращение заинтересованности в развитии циркулярной экономики выражается в росте инвестиций и субсидий государств в разработку бизнес-моделей, передачу практик, популяризацию циклического производства и потребления. Данная тенденция позволяет найти