# ВЕСТНИК МОЛОДОГО УЧЕНОГО УГНТУ

Учредитель:

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет

2015 (01) № 1

### РЕДКОЛЛЕГИЯ -----

Главный редактор

Р.Н. Бахтизин

Члены редколлегии:

Ю.Р. Абдрахимов

И.В. Буренина

А.П. Веревкин

А.С. Верещагин

В.Н. Зенцов

А.Н. Зотов

У.Б. Имашев

Р.А. Исмаков

Е.А. Кантор

С.С. Злотский

Г.Е. Коробков

Ю.А. Котенев

И.Р. Кузеев

М.Н. Рахимов

К.Р. Уразаков

М.М. Фаттахов

М.М. Хасанов

А.Р. Хафизов

В.А. Шабанов

Б.Н. Мастобаев

### Founder:

FSBEI HPE Ufa State Petroleum Technological University

2015 (01) № 1

### EDITORIAL BOARD -----

Editor-in-Chief

R.N. Bahtizin

**Editorial Board Members:** 

Yu.R. Abdrahimov

I.V. Burenina

A.P. Verevkin

A.S. Vereshagin

V.N. Zencov

A.N. Zotov

U.B. Imashev

R.A. Ismakov

E.A. Kantor

S.S. Zlotsky

G.E. Korobkov

Yu.A. Kotenev

I.R. Kuzeev

M.N. Rahimov

K.R. Urazakov

M.M. Fattahov

M.M. Hasanov

A.R. Hafizov V.A. Shabanov

B.N. Mastobaev

### Редакционно-издательский отдел

М.Л. Ахмадуллин

Т. С. Макарова

Р.Ш. Абдеев

Н.С. Антипова

Р.Н. Аскаров

Ю.Н.Савичева И.В. Федорова

## **Publishing department**

M.L. Ahmadullin

T.S. Makarova

R.Sh. Abdeev

N.S. Antipova

R.N. Askarov

Yu.N. Savicheva

I.V. Fedorova

# СОДЕРЖАНИЕ

| НЕФТЕГАЗОВОЕ ДЕЛО   |  |
|---|--|
| Вадулина Н.В., Столбова Е.П. ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ГАЗОНЕФТЕВОДОПРОЯВЛЕНИЙ И ОТКРЫТЫХ ФОНТАНОВ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И РЕМОНТЕ СКВАЖИН                                   |  |
| Галлямов А.Г., Хасанов А.М., Азнабаев Ш.Т.<br>МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК ПРОДУКТАМИ<br>НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ                                 |  |
| <b>Лапонов С.В., Иванов О.С.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РОТОРНО-ДИСКОВЫХ СМЕСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ   |  |
| <b>Сулейманов Д.Ф., Шулаев Н.С.</b><br>ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОЛЯЦИОННЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА               |  |
| <b>Фаттахов И. Г., Арсланова Л. З., Ашин М. С.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ВОДЫ                                       |  |
| ПРИКЛАДНЫЕ И АКАДЕМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ   |  |
| <b>Бажанова Т.В.</b> АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МОНИТОРИНГА И ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙДЛЯ АНАЛИЗА ПОКАЗАНИЙ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ                                |  |
| Гизатуллин А.Р.<br>ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ СОЗДАНИЯ ГЕОИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ<br>ПРЕДПРИЯТИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВОБОДНОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ<br>(НА ПРИМЕРЕ УГНТУ) |  |
| <b>Иванов А.Н., Каримов О.Х., Исламутдинова А.А.</b> ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ                                    |  |

УЛК 549.642.41

# ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ

### RECYCLING SODA PRODUCTION USING MICROWAVE RADIATION

Иванов А.Н., Каримов О.Х., Исламутдинова А.А. ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» филиал,

г. Стерлитамак, Российская Федерация

Одним из существенных недостатков действующих в стране содовых производств является наличие большого количества отходов, в частности, дистиллерной жидкости, представляющей собой водный раствор преимущественно хлористого кальция. К настоящему времени предложено множество вариантов утилизации дистиллерной жидкости, однако, этот вопрос остается актуальным. Среди перспективных методов - синтез новых продуктов, например, силиката кальция. Целью данной работы является синтез ценных продуктов на основе соединений кальция с применением различных физикохимических методов, а также внедрение СВЧ воздействия в ходе производства с целью изучения характера его влияния и совершенствования технологического процесса. Данный способ позволяет получить чистый продукт, обладающий высокой степенью кристалличности. Кроме того, в сравнении с традиционным синтезом получение волластонита с использованием СВЧ-излучения может позволить снизить затраты на дальнейшую механическую обработку в товарный продукт.

Ключевые слова: СВЧ-излучение, дистиллерная жидкость, волластонит, переработка отходов, силикат кальция.

Key words: Microwaves, distilled liquid, wollastonite, recycling, calcium silicate.

На современном этапе развития отечественной промышленности возникла потребность в освоении новых видов ресурсов и перевода существующих предприятий на малоотходные и безотходные технологии. При этом требуется применение современных высокотехнологичных методов обработки и переработки сырья, усовершенствования процесса производства и качества продукции.

Достаточно остро данная тема встает в химической отрасли производства минеральных веществ, где зачастую отходы производства, образующиеся в достаточно большом количестве на единицу готовой продукции, не находят применения. В частности, с подобной проблемой сталкиваются предприятия по производству кальцинированной соды. В ходе получения 1 тонны соды образуется 9-10 тонн дистиллерFSBEI HPE "Ufa State Petroleum Technological University" branch,

Sterlitamak, the Russian Federation e-mail: karimov.oleg@gmail.com

One of the major limitations of existing in the country of soda production is the presence of large amounts of waste, in particular - the distilled liquid is an aqueous solution of calcium chloride mainly. By now offer a comprehensive range of distilled liquid waste, however, the question remains relevant. Among the promising methods - the synthesis of new products, such as calcium silicate. The aim of this work is the synthesis of valuable products based on calcium compounds with different physico-chemical methods, as well as the introduction of microwave exposure during production in order to study the nature of its influence and improve their processes. This method allows to obtain a pure product having a high degree of crystallinity. Furthermore, in comparison with the conventional synthesis using wollastonite receiving microwave radiation may allow to reduce costs further machining into marketable products.

ной жидкости – водного раствора преимущественно хлористого кальция [1].

Состав и некоторые физические свойства дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды ОАО «БСК» представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и физические свойства дистиллерной жидкости

| Компонент/<br>параметр                   | Показатель                            |  |
|--|---------------------------------------|--|
| Жидкая фаза                              |                                       |  |
| CaCl <sub>2</sub>                        | до 120 г/л                            |  |
| NaCl                                     | до 65 г/л                             |  |
| CaSO <sub>4</sub>                        | до 1,3 г/л                            |  |
| Ca(OH) <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> OH | до 1,7 г/л                            |  |
| pН                                       | 11,0-11,6 при 20°С                    |  |
| Плотность                                | около 1,12 г/см <sup>3</sup> при 20°С |  |
| Температура                              | 75-95°C                               |  |
| Температура<br>замерзания                | около -10°C                           |  |
| Твердая фаза                             |                                       |  |
| CaCO <sub>3</sub>                        | 43-52 %                               |  |

| Ca(OH) <sub>2</sub> | 5-16 %                                |
|---------------------|---------------------------------------|
| CaSO <sub>4</sub>   | 8-18 %                                |
| Плотность           | около 1,12 г/см <sup>3</sup> при 20°C |
| Скорость отстоя     | 0,5-0,6 м/ч при 75-90°С               |

Образующуюся жидкость сливают в специальные шламонакопители – открытые бассейны с большой площадью, так называемые «белые моря» (рисунок 1). Они, в свою очередь, ограничены вместимостью отхода, что не снимает вопрос его утилизации с повестки дня. Реализация самой дистиллерной жидкости, а также, содержащихся в ней, отдельных компонентов достаточна затруднительна вследствие низкой потребности промышленности в таких продуктах, как, например, хлорид кальция, который используется преимущественно как антигололёдный агент.



Рисунок 1. Спутниковая фотография шламонакопителей

В связи с высоким содержанием твёрдых частиц в жидкости, на содовых предприятиях активно внедряются системы очистки дистеллерной жидкости от твёрдой фазы [2]. Так, на ОАО «Башкирская содовая компания» было введено в эксплуатацию отделение фильтрации дистиллерной жидкости (ОФДЖ). Образующийся при этом осадок, высушивается и в дальнейшем применяется в качестве компонента строительных смесей, в производстве силикатного кирпича, а также в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения. Однако данная технология не решает проблему с образующимся фильтратом, который в дальнейшем сливается в те же шламонакопители. Возникает необходимость найти применение дистиллерной жидкости, отделённой и профильтрованной от твёрдой фазы в качестве сырья для производства продуктов, которые найдут спрос на российском рынке. В настоящее время предлагаются различные варианты переработки дистиллерной жидности, например, в пероксид кальция [3, 4].

Решение поставленной задачи даст возможность наращивания производственных мощностей таким крупным производителям, как ОАО «Башкирская содовая компания», ПАО «Крымская содовая компания», ОАО «Березниковский содовый завод» и др., а продажа продукта переработки отходов производства принесёт дополнительную финансовую подпитку предприятиям.

Целью данной работы является синтез ценных продуктов на основе соединений кальция с применением различных физико-химических методов, а также внедрение СВЧ воздействия в ходе производства с целью изучения характера его влияния и совершенствования технологического процесса.

Применение микроволновой энергии для нагрева веществ широко распространено во многих областях промышленности. Микроволновая обработка неорганических смесей относится к числу перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов [5]. В силу особенностей микроволнового нагрева использование электромагнитной энергии открывает широкие возможности для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемыми свойствами, например, катализаторов [6] и носителей для них [7, 8].

СВЧ обработка обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими методами термической обработки. В частности, использование проникающего электромагнитного поля позволяет снизить или вообще убрать необходимость внешнего подогрева реакционной смеси или обрабатываемого материала, что снижает энергозатраты на использование топлива и других источников тепла. Особенно, данный фактор важен для соединений, обладающих высокой степенью поглощения СВЧ поля. К особенностям электромагнитного воздействия на вещества можно отнести равномерный нагрев во всем объеме, высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность проведения избирательного нагрева. Стоит также отметить, что процессы, протекающие в присутствии электромагнитного поля высоких частот, протекают, как правило, быстрее, сокращается время на разогрев материала до требуемой температуры [9]. Кроме того, при использовании СВЧ повышается чистота и качество готовой продукции, вследствие отсутствия потенциальных факторов загрязнения (топочные и дымовые газы, остатки горючего, оплавы и окислы материала оборудования для термической обработки и т.д. Изменяя частоту излучения, мощность магнетрона и время обработки, можно получать готовую продукцию с заданными физико-химическими свойствами, например, агломераты флотационных отходов [10].

Изначально содержащийся в дистиллерной жидкости хлорид кальция связывается водным раствором кремнекислого натрия — «жидкого стекла». Данное взаимодействие протекает согласно следующему химическому уравнению:

$$CaCl_2 + Na_2SiO_2 = CaSiO_2 + 2NaCl$$
 (1)

«Жидкое стекло» приливается к профильтрованной дистиллерной жидкости небольшими порциями, при перемешивании. Благодаря высокой температуре, которую имеет дистиллерная жидкость (до 95°C) после прохождения производственного цикла и поступающая на утилизацию, вышеуказанная реакция будет проходить с большим выходом. Образующийся коллоидный раствор концентрируется и метасиликат кальция выпадает в виде опалесценции на дно реактора. Из образующегося фильтрата с помощью очистки можно выделить достаточно чистый хлористый натрий, концентрация его в растворе составит около 14,5%, который, в последствии можно повторно использовать в производстве кальцинированной соды. Образовавшийся влажный аморфный силикат кальция подвергается СВЧ-обработке.

Данный способ предполагает получение различных структурных модификаций силиката кальция: аморфного силиката кальция, волластонита, тоберморита и ксонотлита в зависимости от условий проведения процесса сушки и нагрева. Эти минералы востребованы на отечественном рынке и находят применение как компоненты строительных смесей, теплоизоляционных материалов, минеральных удобрений, пигментов белых красок и пр.

Наиболее желательно получение β-силиката кальция (волластонита). Это минерал из класса силикатов, природный силикат кальция с химической формулой Ca<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>0</sub>), имеющий своеобразную игольчатую структуру, широко применяющийся в промышленности. Годовое мировое производство волластонита оценивается примерно в 600-1000 тыс. т. Месторождения волластонита разрабатываются в различных уголках планеты. Производство синтетического волластонита ограничено и осуществляется лишь в отдельных странах: США, Дании, Италии и Германии. На мировом рынке 1 тонна руды волластонита стоит 60-80 долларов. После обогащения стоимость 1 тонны волластонитового концентрата возрастает до 200-600 долларов. На территории России волластонитовая руда в промышленных масштабах добывается только в горном Алтае на руднике «Весёлый» с. Сейка. Наиболее известные месторождения - Синюхинское и Майское. Таким образом, продавая волластонит на российском рынке, можно не только компенсировать затраты на производство и утилизацию продукта, но и получить экономическую выгоду. Волластонит применяется в качестве добавки-наполнителя в пластмассах, в цветной металлургии, в шинной, асбоцементной и

лакокрасочной промышленностях, в производстве керамики. Используется волластонит и в автомобилестроении, входит в состав наполнителя для ряда важных узлов автомобиля: тормозных колодок, подшипников скольжения, применяется в антикоррозийных покрытиях. Волластонит входил в теплоизоляционную обшивку космического корабля «Буран». Незаменим этот минерал при герметизации подземных сооружений, так как позволяет формировать такую структуру производимого герметика, которая пропускает воздух, но задерживает воду.

Тоберморит представляет собой кристаллогидрат силиката кальция ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ), кристаллы которого имеют игольчато-волокнистую форму, в которой отельные пучки частично сплавлены между собой (рисунок 2). Он, в основном, находит применение в цементной промышленности, так как обладает способностью усиливать связывание цемента (бетона) при реакции последнего с водой.

Последний из материалов - ксонотлит (химическая формула  $Ca_{6}[(OH)_{2}Si_{6}O_{17}])$ , применяется, в основном, как поделочный и ювелирный камень (рисунок 3). В связи с очень малой распространённостью на территории России, актуально его получение синтетическим способом. Получение тех или иных аллотропных модификаций кремнекислого кальция из его аморфной модификации контролировалось временем воздействия СВЧ поля, как следствие достигались различные температуры сушки и прокалки. В ходе испытаний применялись невысушенные образцы свежеосаждённого промытого осадка силиката кальция, которые порциями по 50 г подвергались излучению частотой 2450 МГц, создаваемой магнетроном мощностью 1500 Вт. Первоначально, поглощаемая энергия расходовалась на испарение содержащейся в образцах влаги, а впоследствии - на разогрев смеси. Стоит отметить, что структурные превращения силиката кальция с использованием СВЧ поля протекают при значительно более низких температурах (в 4-5 раз ниже), чем при использовании классических методов термического нагрева. Это достигается изменением межузельных расстояний кристаллической решётки соединения, что приводит к уменьшению энергии активации структурного перехода.

В результате практических исследований была получена серия образцов, подвергшихся различному времени обработки СВЧ полем: от 5 до 30 минут с шагом в 5 минут. Полученные образцы были подвергнуты микроскопическому анализу с целью изучения микроструктуры и принадлежности силиката кальция к той или иной модификации.

Полученные опытные образцы обладают высокой степенью химической чистоты и белизной. К тому же в ходе СВЧ сушки готовые продукты получаются в порошкообразном или пористом виде, что значительно облегчает дальнейшую механическую

обработку с целью измельчения и доведения до товарного состояния, в отличие от классических методов прокалки, в котором полученные минералы представляют собой цельный оплав с высокой твёрдостью.

### Выводы

В качестве вывода можно указать, что полученные в ходе испытаний продукты обладают высокими

физико-химическими и экономическими показателями, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Их производство предложенным методом позволит не только существенно сократить, но и при соответствующих мощностях полностью решить проблему утилизации дистиллерной жидкости при производстве кальцинированной соды.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Насыров Р. Р. Бакиев А. Ю., Даминев Р. Р. Новые подходы к утилизации отходов производства кальцинированной соды. // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 15.  $\mathbb{N}$  3. С. 67-69.
- 2 Даминев Р.Р., Насыров Р.Р., Шарипов А.К. Повышение экологической безопасности производства кальцинированной соды. // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 4. С. 28-30.
- 3 Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды/ Бикбулатов И. Х.[и др.] // Нефтегазовое дело: электрон. научн. журн. 2007. № 2. C 16
- 4 Насыров Р. Р., Даминев Р. Р. Метод переработки основного отхода производства кальцинированной соды.//Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 3. С. 95-100.
- 5 Процесс синтеза и расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана на катализаторе КУ-2 в СВЧ-поле / Бикбулатов И. Х.[ и др.] // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 2. С. 123-125.
- 6 Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / Каримов О.Х. [и др.]// Фундаментальные исследования. 2013. № 4-4. С. 801-805.
- 7 Модифицирование алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования легких углеводородов под действием СВЧ-поля / Каримов О. Х. [и др.] // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 4. С. 7-9.
- 8 Касьянова Л. З., Каримов О. Х., Каримов Э. Х. Регулирование физико-химических свойств термоактивированного тригидрата алюминия // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21. № 3. С. 90-94.

- 9 Исследование процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ диапазона / Каримов О. X. [и др.] // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2013. N 4. C. 291-301.
- 10 Возможность твердофазного спекания флотационных отходов золотодобычи в СВЧ-поле / Бахонина, Е. И. [и др.] // Фундаментальные исследования. 2014. № 9-12. С. 2609-2615.

#### REFERENCES

- 1 Nasyirov R. R. Bakiev A. Yu., Daminev R. R. Novyie podhodyi k utilizatsii othodov proizvodstva kaltsinirovannoy sodyi. // Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2006. T. 15. № 3. S. 67-69.
- 2 Daminev R.R., Nasyirov R.R., Sharipov A.K. Povyishenie ekologicheskoy bezopasnosti proizvodstva kaltsinirovannoy sodyi. // Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2008. T. 15. № 4. S. 28-30.
- 3 Sposob utilizatsii osnovnogo othoda proizvodstva kaltsinirovannoy sodyi/Bikbulatov I. H.[i dr.] // Neftegazovoe delo: elektron. nauchn. zhurn. 2007. № 2. S. 16.
- 4 Nasyirov R. R., Daminev R. R. Metod pererabotki osnovnogo othoda proizvodstva kaltsinirovannoy sodyi.// Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2008. T. 15. № 3. S. 95-100.
- 5 Protsess sinteza i rasschepleniya 4,4-dimetil-1,3-dioksana na katalizatore KU-2 v SVCh-pole / Bikbulatov I. H.[ i dr.] // Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2010. T. 17. № 2. S. 123-125.
- 6 Primenenie SVCh-izlucheniya pri prigotovlenii metalloksidnyih katalizatorov / Karimov O.H. [i dr.]// Fundamentalnyie issledovaniya. 2013. № 4-4. S. 801-805.
- 7 Modifitsirovanie alyumooksidnogo nositelya dlya katalizatora degidrirovaniya legkih uglevodorodov pod deystviem SVCh-

- polya / Karimov O. H. [i dr.] // Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2012. T. 19. № 4. S. 7-9.
- 8 Kasyanova L. Z., Karimov O. H., Karimov E. H. Regulirovanie fizikohimicheskih svoystv termoaktivirovannogo trigidrata alyuminiya // Bashkirskiy himicheskiy zhurnal. 2014. T. 21. № 3. S. 90-94.
- 9 Issledovanie protsessa sushki alyumohromovogo katalizatora v elektromagnitnom pole SVCh diapazona / Karimov O. H. [i dr.] // Neftegazovoe delo: elektron. nauch. zhurn. 2013. № 4. S. 291-301
- 10 Vozmozhnost tverdofaznogo spekaniya flotatsionnyih othodov zolotodobyichi v SVCh-pole / Bahonina, E. I. [i dr.] // Fundamentalnyie issledovaniya. 2014. № 9-12. S. 2609-2615.
- Иванов А. Н., студент ФГБОУ ВПО У Г Н Т У ф и л и а л , г. Стерлитамак Российская Федерация A. N. Ivanov, Student of FSBEI HPE USPTU, branch, Sterlitamak the Russian Federation

Каримов О. Х., канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии филиала ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация О. Кh. Karimov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «General Chemical Technology» of FSBEI HPE USPTU, branch "Sterlitamak, the Russian Federation

 $e\hbox{-}mail: karimov. oleg@gmail.com$ 

Исламутдинова А. А., канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии филиала ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация А. А. Islamutdinova, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair«General Chemical Technology» of FSBEI HPE USPTU, branch ,Sterlitamak, the Russian Federation