

Список литературы: 1. Солнцев С. С, Исаева Н. В., Максимов В. И. Высокотемпературные композиционные антиокислительные покрытия для защиты углеродкерамических материалов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): Труды Международной конференции. – Москва, 21 – 30 авг. 2003 г. – М.: Знание, 2004. – С. 169 – 173. 2. Варламова Т.В., Лысова Г.А., Боровик С.И. Использование антиоксидантов в составе магниальных углеродсодержащих огнеупорных материалов // Вестник ЮурГУ, Сер. Мат., физ., химия. – 2005. – № 2. – С. 137 – 145. 3. Wang Linjun, Sun Jialin, Hong Yan-ruo Влияние антиоксидантов на устойчивость к окислению композиционного огнеупорного материала MgO/Si₃N₄. // Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng = Rare Metal Mater, and Eng. – 2003. – № 32. – прил. 1. – С. 69 – 72. 4. Chen Min, Wang Nan, Yu Jing-kun, Zou Zong-shu. Влияние добавок SiC на свойства углеродсодержащих CaO–ZrO₂ огнеупоров. // Dongbei daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Northeast. Univ. Natur. Sci. – 2005. – № 26. – № 3. – С. 256 – 259. 5. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть первая – Таблицы принятых значений; Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с. 6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: [Справ. изд.] / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 7. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск V (B, Al, Ga, In, Tl); Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – 530 с. 8. Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К. О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикарбидов алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 6. – С.50 – 53. 9. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Пенионжkevич Н.П., Юрченко А.Ю., Ожован М.И., Дмитриев С.А. Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе C – Al – TiO₂ // Атомная энергия. – 2003. – Т. 94, Вып. 6. – С. 457 – 463.

Поступила в редколлегию 23.10.08.

УДК66.021.3

В.П. ШАПОРЕВ, докт. техн. наук, **О.Э. СЕРДЮКОВ**,
АЛАА ФАЙАД МАККИ аспирант,
Д.И. НЕЧИПОРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

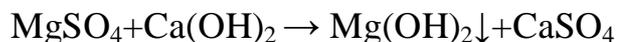
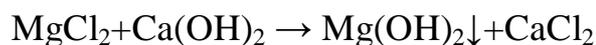
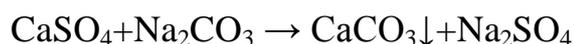
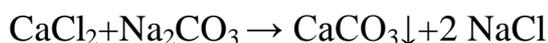
ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ШЛАМА РАССОЛООЧИСТКИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Запропонована технологічна схема одержання гідрокарбонату магнію і осадженого CaCO₃ із шламу розсолоочистки содового виробництва отриманого при одноступенчатої очистки розсолу (NaCl) від домішок. Показано, що розбавлення шламу розсолоочистки концентрованим розчином CaCl₂ при послідууючої карбонізації газом вапняних печей, дозволяє досягнути ступеню вилучення MgO до 88 – 89 %.

The flow diagram of deriving of hydrocarbonate of magnesium and besieged CaCO_3 from a swaft of pickleclearing of soda production of the pickle, obtained at single-stage clearing, (NaCl) from admixtures is offered. Is shown, that the dilution of a swaft of pickleclearing by a concentrated solution CaCl_2 at consequent carbonization by gas of lime furnaces, allows to reach a degree of extraction MgO 88 – 89%.

Введение. В производстве кальцинированной соды на 1 т выпускаемой продукции образуется 30 – 35 кг шлама рассолоочистки. Этот шлам является твердым отходом производства соды и появляется на переделе, связанным с очисткой концентрированных рассолов NaCl (310 г/л) от вредных примесей солей кальция и магния.

В основе процесса очистки рассола от солей Ca и Mg , независимо от стадийности процесса очистки, положены реакции ионного обмена, приводящие к образованию трудно растворимых карбонатов кальция и гидроксида магния по реакциям [1, 2]:



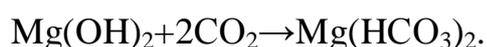
При малом содержании ионов магния в рассоле реагенты-осадители сначала смешивают, получают каустифицирующий содовый раствор, после чего этим раствором обрабатывают рассол. При достаточно большом содержании ионов магния реагенты в рассол подают поочередно. Получаемые шламы имеют относительную плотность 1,6 – 1,8 г/дм³, содержат CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaCl , CaSO_4 и воду. В среднем при одностадийной очистке рассола в шламе массовое отношение $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет ≈ 7 и доля этих компонентов в пересчете на сухой шлам близка к 99,5 %.

При двухстадийной очистке рассола от солей кальция и магния [3 – 5] после первой стадии образуется шлам, который представляет смесь двухводного гипса и гидроксида магния, массовое соотношение Mg/SO_3 в шламе составляет $\approx 0,9$ [6].

Учитывая многотоннажность производства кальцинированной соды, количество образующихся шламов исчисляется десятками тысяч тонн в год, например, при мощности завода по кальцинированной соде 1 млн. т год количество шламов составляет ≈ 15 – 20 тыс. т год.

После второй стадии очистки рассола образуется шлам химически осажденного CaCO_3 , который по своим физико-химическим свойствам и составу отвечает требованиям к сырью для получения высокоактивных оксида кальция и гидроксида кальция [7]. Переработка и использование образующихся шламов после очистки рассола содовых предприятий имеет важное значение для химической промышленности Украины и СНГ, поскольку может обеспечить получение необходимых для народного хозяйства продуктов – активных оксидов магния, кальция и химически осажденного мела. С другой стороны, организация технологического процесса переработки шламов позволяет частично решить проблему отрицательного влияния производства соды на окружающую среду за счет уменьшения количества жидких и твердых отходов, сбрасываемых в «белые моря».

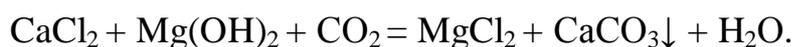
В Украине и за рубежом проводились исследования по получению оксида магния и CaCO_3 из шлама рассолоочистки, полученного при одностадийной очистке рассола [8 – 13]. В основу технологии переработки и получения указанных продуктов согласно [8 – 13] положен гидрокарбонатный способ. Сущность технологии заключается в следующем – это перевод нерастворимых соединений магния в растворимые в воде соли, отделение жидкости фильтрацией. Для перевода нерастворимых соединений магния (в основном $\text{Mg}(\text{OH})_2$) в растворимое соединение $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ суспензию, содержащую $\text{Mg}(\text{OH})_2$, подвергают обработке углекислотой по реакции



Очищенный фильтрат после процесса фильтрации, содержащий в растворе $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при дальнейшем нагревании разлагается с образованием карбонатов магния [14]. Основная трудность при выделении магния из суспензий подобных шламу рассолоочистки состоит в подборе технологических параметров процессов, то есть, давления, температуры, различных добавок для создания пересыщения, устойчивости и отделения метастабильных растворов бикарбоната магния [15 – 18]. Кроме того, шлам рассолоочистки имеет высокую концентрацию NaCl и большое содержание твердой фазы, поэтому растворимость $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ мала и содержание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в фильтрате не превышает 3,5 н.д. При разбавлении шлама водой можно значительно увеличить степень извлечения магния, однако, полученный рассол после отделения карбоната магния непригоден для производства соды в связи с низкой концентрацией NaCl .

Таким образом, не отрицая важность гидрокарбонатного способа переработки шламов в производстве кальцинированной соды, необходимо разработать новый, комбинированный метод переработки шлама рассолоочистки, который позволил бы создать безотходную схему получения целевых продуктов из шлама – химически осажденный мел, гидрокарбонат магния, рассол NaCl, пригодный для производства кальцинированной соды.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов экспериментов. Основная идея, которая была положена в основу настоящего исследования – это разбавление шлама рассолоочистки жидкостью, содержащей два основных компонента CaCl₂ и NaCl и проведение процесса карбонизации полученной суспензии газом известковых печей содового производства, содержащего 36 – 40 % CO₂. Согласно этого предложения основная реакция, протекающая при процессе карбонизации, будет описываться уравнением:



После фильтрования из очищенного раствора MgCl₂ осаждался гидрокарбонат магния сырым бикарбонатом натрия. Предварительными расчетами было установлено, что в качестве жидкости, содержащей CaCl₂ и NaCl, может быть использована осветленная дистиллерная жидкость содового производства сконцентрированная по хлор-иону до концентрации начала выпадения кристаллов NaCl – концентрация по хлор-иону 120 н.д.

Предварительными расчетами с использованием закона действия масс было также установлено, что сконцентрированную часть дистиллерной жидкости необходимо прибавлять к шламу рассолоочистки с таким расчетом, чтобы на каждый г-эквивалент Mg(OH)₂ приходилось 0,80 – 0,85 г-экв. CaCl₂. Это соотношение, по-видимому, близко к оптимальному, поскольку расчетами показано, что при уменьшении соотношения < 0,8, резко снижается степень извлечения магния, при увеличении > 0,85 степень извлечения будет приближаться к 1, но полученный фильтрат после карбонизации будет содержать CaCl₂, что недопустимо для производства соды.

Установка для проведения исследования, а также для изучения скоростей карбонизации изображена на рис. 1.

В реакционную колбу 1 помещается исходный шлам рассолоочистки. Вся система продувается углекислым газом, полученным в колбе 7, путем

смешения бикарбоната и кислоты из делительной воронки 8, при открытом кране и пробке делительной воронки 4 и выключенной магнитной мешалке. Затем закрывается кран воронки 4, в воронку добавляется расчетное количество дистиллерной жидкости и воронка закрывается пробкой. В откалиброванный сосуд 5 набирается углекислота до определенной метки и вынимается газоотводная трубка 9.

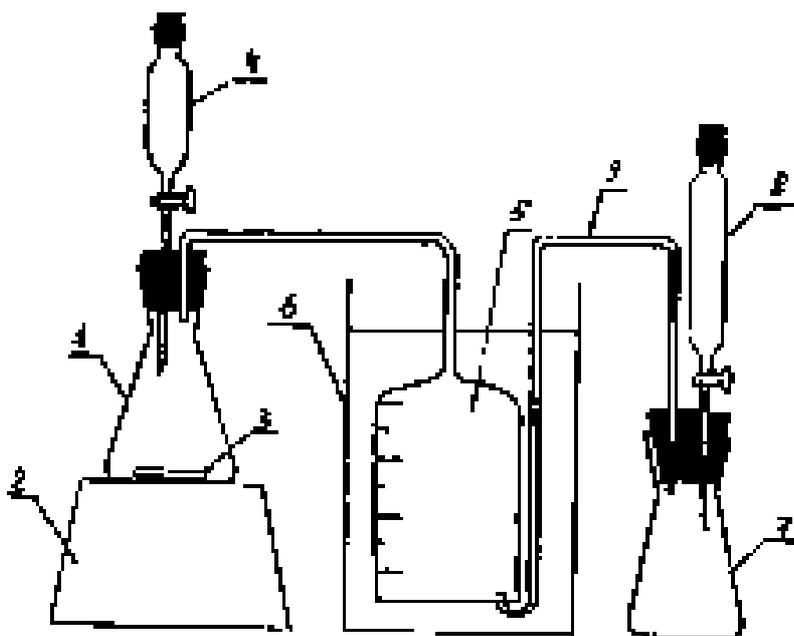


Рис. 1. Установка для определения скорости карбонизации шлама рассолоочистки:

- 1 – реакционная колба; 2 – магнитная мешалка; 3 – стержень;
 4 – делительная воронка; 5 – калиброванный сосуд; 6 – сосуд с насыщенным рассолом;
 7 – колба для бикарбоната;
 8 – делительная воронка для кислоты;
 9 – газоотводная трубка

В реакционную колбу 1 сливается дистиллерная жидкость при закрытой пробке. Замечается объем газа. Затем включается мешалка и начинается реакция карбонизации. При выключенной мешалке реакция практически не идет. Реакция идет медленно даже при быстром вращении стержня, но при отсутствии вспенивания. При сильном перемешивании, когда смесь бурлит, скорость

реакции высокая. Реакцию прекращают, когда поглощение CO_2 прекращалось. В реакторе поддерживалась постоянная температура 22 – 23 °С, что соответствует рациональному значению в соответствии с [8, 9].

В таблице сведены экспериментальные данные по карбонизации, а в рисунках 2, 3, 4, 5 приведены кинетические кривые поглощения CO_2 и кривые, описывающие изменение скорости карбонизации.

На рис. 2 видно некоторое различие наклона прямолинейных частей кривых, характеризующих различие в скоростях карбонизации. Однако заме-

чено, что скорость процесса обратно пропорциональна объему карбонизируемой суспензии для опытов 1 – 3, что связано с различной степенью перемешивания при изменении объема.

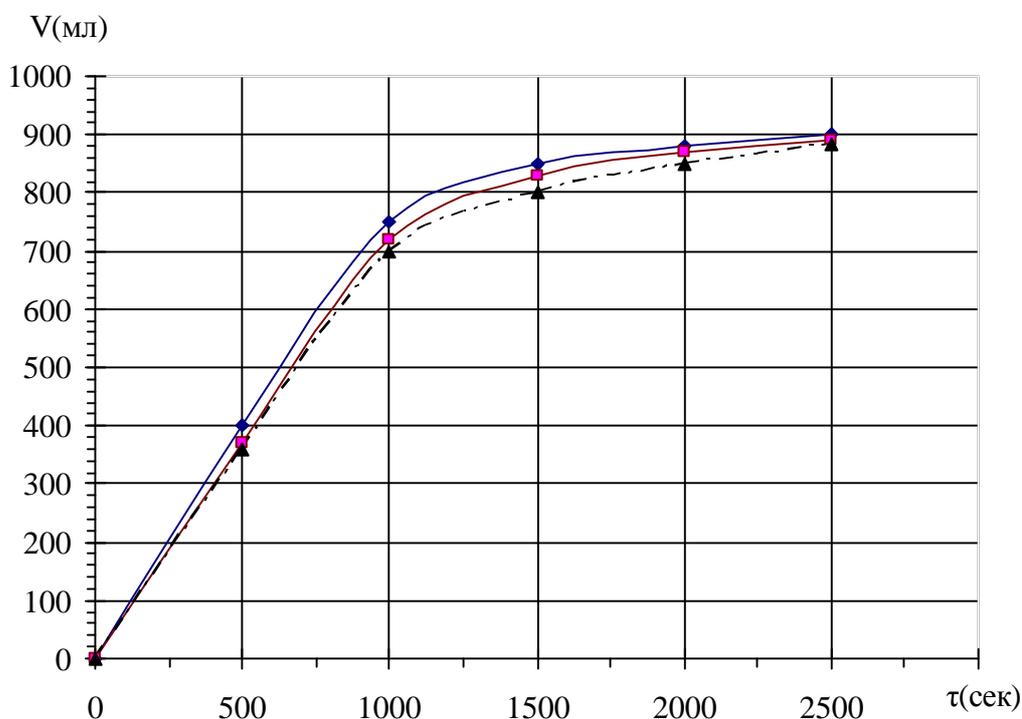


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного CO_2 (100% го) во времени для опытов 1, 2, 3

—◆— 1 опыт —■— 2 опыт -·-▲-·- 3 опыт

На рис. 3 видно, что скорость карбонизации линейно зависит от объема суспензии, несмотря на различное содержание твердой фазы, т.е., если пересчитать скорость на одинаковый объем, то в результате получим одинаковую скорость карбонизации в опытах 1 – 3 (таблица). Значит, несмотря на одну и ту же скорость вращения магнитной мешалки, различный объем суспензии перемешивается неодинаково. Следовательно, существенной разницы в скоростях карбонизации нет. Поэтому не имеет значения для процесса карбонизации применение дистиллерной жидкости или CaCl_2 . Проведены опыты 4 – 6 по карбонизации непромытого от хлоридов осадка, полученного на опытной установке по фильтрации шлама, репульпированного в воде с добавкой полиакриламада (рис. 4 и 5). Во всех случаях объем суспензии был равен 100 мл. Однако замечено, что скорость карбонизации различна и обратно пропорциональна количеству твердой части суспензии в отличие от одинаковой скорости, приведенной к одинаковому объему для опытов 1 – 3. В дан-

ном случае, вероятно, сильно сказывается влияние гидролизованного полиакриламида (ПАА), содержащегося в осадке. Увеличение количества осадка в суспензии и соответственно ПАА пропорционально увеличивает вязкость суспензии и уменьшение степени перемешивания суспензии.

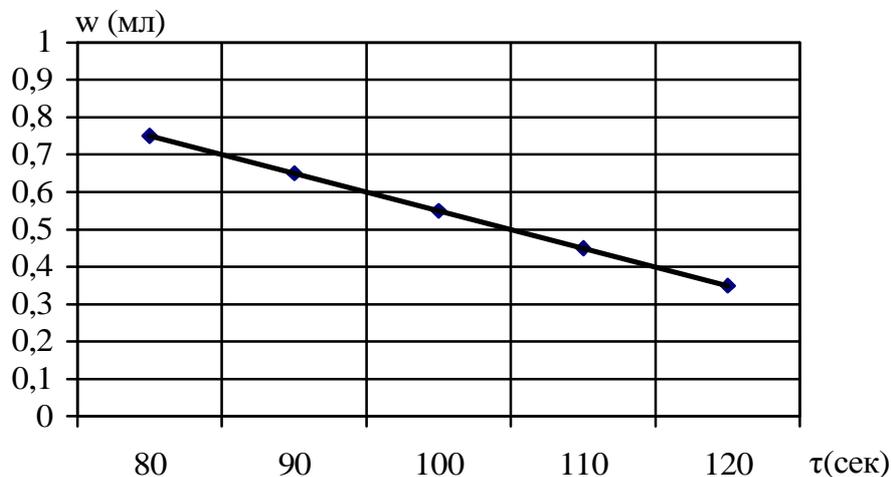


Рис. 3. Зависимость скорости карбонизации от объема суспензии для опытов 1, 2, 3

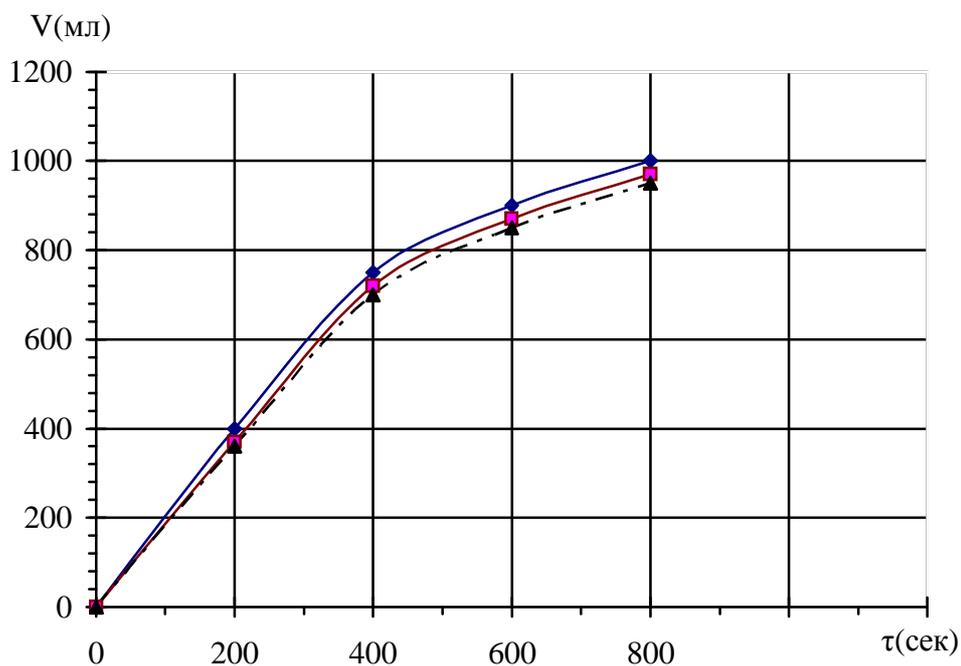


Рис. 4. Зависимость объема поглощенного CO_2 (100% го) во времени для опытов 4, 5, 6

—◆— 4 опыт —■— 5 опыт —▲— 6 опыт

На рис. 4 показана зависимость скорости карбонизации репульпирован-

ного осадка в зависимости от количества твердой части (вернее от количества гидролизованного полиакриламида).

Из таблицы видно, что скорости карбонизации репульпированного осадка значительно выше (примерно в 2,5 – 3 раза) скоростей карбонизации шлама. Здесь сказывается влияние растворимости CO_2 . В насыщенной NaCl суспензии исходного шлама с добавками растворимость CO_2 значительно ниже, чем в суспензии репульпированного осадка с концентрацией NaCl , равной 10 – 20 н.д.. Очевидно, что и скорость растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ также различна.

Итак, скорость карбонизации зависит от скорости растворения CO_2 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Скорость карбонизации для определенной суспензии или раствора зависит в основном от интенсивности перемешивания (или контакта фаз) и концентрации CO_2 (или парциального давления).

Таким образом, приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования концентрированной дистиллерной жидкости для разбавления шлама рассолоочистки. Ниже приводятся балансовые результаты типичного опыта по обработке шлама рассолоочистки.

К 430 мл исходного шлама добавили 35 мл сконцентрированной осветленной части дистиллерной жидкости ($\text{Ca} = 158,5$ н.д.; $\text{Cl} = 166,8$ н.д.).

Анализ полученной суспензии:

$\text{Mg} = 14,68$ н.д.

$\text{Ca} + \text{Mg} = 140$ н.д.

Суспензию карбонизовали около 3 часов.

Затем суспензию разделили фильтрованием.

Анализ фильтрата:

Общ. щелочн. = 1,48 н.д.

$\text{Ca}'' =$ следы;

$\text{Mg}'' = 14,4$ н.д.;

$\text{Cl}' = 106,2$ н.д.;

Извлечение $\text{Mg} = 87,4$ %.

125 мл полученного фильтрата нагрели до 45°C и добавили 9 г технического бикарбоната, затем смесь нагрели до кипения и кипятили в течении 5 минут при перемешивании.

Полученная суспензия основного карбоната магния легко отстаивалась и фильтровалась. Осадок после фильтрации промыли на фильтре.

Анализ осадка: содержание основного карбоната магния = 39,7 %.

Таблица

Результаты анализов опытов 1 – 6

№ опыта	1	2	3	4	5	6	
Взято для опыта	80 мл.	80 мл.	84 мл.				
Добавлено реагента	3,136 г CaCl ₂ 97,5 %	6 мл. дистиллиро- ванной жидкости (Ca = 180 н.д., Cl = 188 н.д.)	16 мл. дистилли- рованной жидкости (Ca = 76,8 н.д., Cl = 115,2 н.д.)	репульповый осадок	репульповый осадок	репульповый осадок	
Общий объем суспензии	82	86	100	100	100	100	
Анализ полученной суспензии (н.д.)	Mg	17,6	15,72	15,44	11	14,48	17
	Ca	128,4	119,3	108,5	60,4	81,7	89,4
	Ca + Mg	146	135	124	71,4	96,2	106,4
Вес твердой части сус- пензии (грамм)	Mg(OH) ₂	2,1	1,97	2,26	1,6	2,1	2,48
	CaCO ₃	26,3	25,3	27,1	15,1	20,4	22,3
	Mg(OH) ₂ + CaCO ₃	28,4	27,3	29,4	16,7	22,5	24,8
Анализ фильтрата после кар- бонизации	общелоч.	1,86	1,7	0,64	9,64	8,36	9,5
	Mg	16,4	15,48	14,2	9,52	8,0	10,0
	Ca	следы	0,02	0,22	сле- ды	сле- ды	сле- ды
	Cl	107,6	106,8	106-108	14,36	20,13	11
Скорость карбонизации (мл./сек.)	0,375	0,705	0,585	1,94	1,66	1,52	
Скорость карбонизации приведенная к объему суспензии =100 мл. (мл./сек.)	0,603	0,606	0,585	1,94	1,66	1,52	
Концентрация Mg в фильтрате при полном извлечении н.д.	20,2	179	17,4	11,75	15,75	18,8	
% извлечения Mg	81	86,5	82	81	50,8	53	

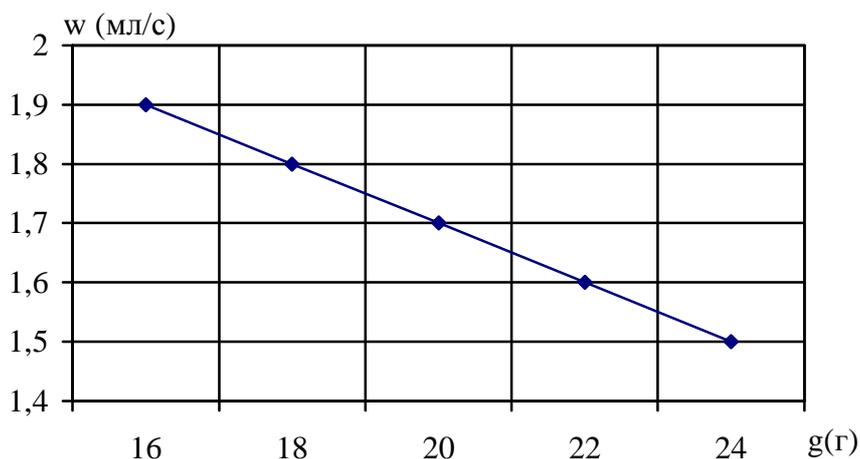


Рис. 5. Зависимость скорости карбонизации от массы твердой части суспензии для опытов 4, 5, 6

Анализ фильтрата (очищенного рассола):

$Cl' = 108,8$ н.д. (из пересыщенного фильтрата выпал осадок NaCl);

$Ca^{++} + Mg^{++} = 0,05$ н.д.

Следовательно, наиболее рационально использовать способ с применением сконцентрированной осветленной части дистиллерной жидкости.

Выводы. В заключении отметим, что применение дистиллерной жидкости для переработки шлама рассолоочистки имеет такие преимущества:

1. Используется для разбавления отход содового производства.

2. В сутки можно таким способом переработать 240 м^3 осветленной части дистиллерной жидкости и получить из нее 25 т осажденного мела и $\sim 100 \text{ м}^3$ очищенного рассола, а также 8,3 т MgO.

Для внедрения технологического процесса необходимо исследовать процессы на каждой стадии переработки, включая получение и промывку гидрокарбонатов магния, промывку и сушку осажденного $CaCO_3$, а также выполнить технико-экономическую оценку технологии, базируясь на данных, полученных на опытно-промышленной установке.

Список литературы: 1. И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев Производство соды. – М.: Химия, 1986. – 311 с. 2. Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Титов Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 430 с. 3. Э.К. Беляев, В.И. Самойленко, В.М. Томенко Получение MgO из шлама рассолоочистки содового производства // Вопросы химии и химической технологии. – 1983. – Т. 71. – С. 35 – 40. 4. А.А. Барановский, В.Н. Гридасов, С.М. Зуев Автоматическое управление очисткой раствора хлорида натрия известковым способом // Химия и технология производств основной химической промышленности. – 2007. – Т. LXXV. – С. 78 – 81. 5. В.П. Шапорев, В.М. Титов Удаление сульфатов из рассола, предварительно очищенного от ионов магния и кальция, путем их осаждения раствором хлористого кальция // Вестник НТУ «ХПИ».

– Харьков: НТУ«ХПИ», 1999. – Вып. 68. – С. 28 – 34. **6.** *В.Ф. Аннопольский, Г.В. Бурин, В.М. Томенко* Разработка технологии получения оксида магния из гипсомагнезиального шлама содового производства // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 1998. – Т. LXXI. – С. 42 – 45. **7.** Разработка технологии получения кальцийсодержащих продуктов из шлама второй стадии рассолоочистки: Отчет НИР. / НИОХИМ. – Харьков, 1979. – 100 с. **8.** *Э.К. Беляев, В.И. Самойленко, В.М. Томенко* Опытная проверка технологии получения MgO из шлама рассолоочистки содового предприятия на полузаводской установке. / Харьков: 1981. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкасск 26.03.81, № 239ХП-Д81. **9.** *Э.К. Беляев, В.М. Томенко, В.И. Самойленко, В.Ю. Мельникова* Исследование процесса карбонизации гидроксида магния шлама рассолоочистки содового производства // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков: 1981, Т. 64. – С. 29 – 31. **10.** *Walavalkar B.R., Wahal S.V.* Utilisation of waste from soda ash Industry // Chem. age of India – 1977, v. 28, №1, p.44–45. **11.** *Русев Р., Точев В.* Выщелачивание MgO из шлама содового производства // Годишник Высш. хим. технологии ин-та София. – 1984. – Т. 29, № 1. – С. 128 – 131. **12.** *З.А. Малакей* Анализ современного состояния проблемы очистки рассолов от сульфатов // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 2007, Т. LXXV. – С. 191 – 196. **13.** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): В 2 ч. изд. 4 испр. / *М.Е. Позин*. – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 238 с. **14.** *В.А. Телитченко, Э.К. Беляев* Исследование термического разложения растворов бикарбоната магния // Процессы и аппараты производств содовой промышленности. – Харьков: 1975, Т. 39. – С. 18 – 27. **15.** *Э.К. Беляев, Г.А. Ткач, В.А. Телитченко* и др. Технология комбинированного производства кальцинированной соды и окиси магния // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 1975, Т. 40. – С. 59 – 66. **16.** *Э.К. Беляев, В.А. Телитченко* Исследование процесса взаимодействия бикарбоната и окиси магния // Журнал прикл. Химии. – 1976. – Т. 49, № 1. – С. 193 – 195. **17.** *В.А. Телитченко* Исследование процесса низкотемпературной декарбонизации растворов бикарбоната магния: Автореф. дис. ... кандидата техн. наук. – М., 1977. – 16 с. **18.** *Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт* Основные законы химии. – М.: Изд. Мир, 1982. – Т. 1. – 652 с.

Поступила в редколлегию 19.11.08.