

Список литературы: 1. *Кудрявцев И.В.* Усталость сварных конструкций / *И.В. Кудрявцев, Н.Е. Наумченков.* – М.: Машиностроение, 1976. – 272 с. 2. Зварювання плавленням металевих матеріалів в хімічному та нафтовому машинобудуванні. Вимоги до технологічного процесу; ГСТУ 3-020-2001. – К.: М-во промислової політики України, 2001. – 213 с. – (Нормативний документ міністерства промислової політики України). 3. Посудини та апарати сталеві зварні. Загальні технічні умови; СОУ МПП 71.120-217:2009. – К.: М-во промислової політики України, 2009. – 339 с. – (Нормативний документ міністерства промислової політики України). 4. *Каховский Н.И.* Сварка высоколегированных сталей / *Н.И. Каховский.* – К.: Техніка, 1975. – 376 с. 5. *Петрушин И.В.* Новая технология сварки торцовых соединений из стали и сплава аустенитного класса / [*И.В. Петрушин, А.Ф. Малыгин, А.К. Гуро и др.*] // Сварочное производство. – 1976. – № 9. – С. 15 – 17.

Поступила в редколлегию 25.03.10

УДК 66.011

О.И. НЕВШУПА, Д.В. БОБКОВ, канд. техн. наук,
В.А. КАЧАНОВ, канд. хим. наук, **Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,
С.Е. БОГУЧАРОВА, Н.Е. ЗАГОРУЛЬКО, Е.К. ГВОЗДИКОВА,
В.Ю. КОЗИН, ОАО «УкрНИИХиммаш», г. Харьков, Украина

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ КАУСТИКА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИРКОНИЯ

Об'єктом досліджень є водний розчин, отриманий після вилуджування водою цирконієвого спека, що містить їдкий натр с домішками з'єднань кремнію, алюмінію, заліза, титана, кальцію, цирконію з метою розробки технології регенерації їдкого натру з відпрацьованих розчинів цирконієвих виробництв. Проведені дослідження та отримані практичні результати по очистці розчинів їдкого натру методом каустифікації, фільтрування отриманої після каустифікації суміші, концентрування очищених від домішок розчинів їдкого натру. Проведена оцінка якісного состава отриманих при регенерації їдкого натру відходів, запропоновані способи їх утилізації.

Объектом исследования является водный раствор, получаемый в результате выщелачивания водой циркониевого спека, и содержащий едкий натр с примесями соединений кремния, алюминия, железа, титана, кальция, циркония с целью разработки технологии регенерации едкого натра из отработанных растворов циркониевого производства. Проведены исследования и получены практические результаты по очистке растворов едкого натра методом каустификации, фильтрованию полученной после каустификации суспензии, концентрированию очищенных от примесей растворов едкого натра. Проведена оценка качественного состава получаемых при регенерации едкого натра отходов, предложены способы их утилизации.

The object of research is the aqueous solution obtained after vyludzhuvannya zirconium heat water containing sodium hydroxide with impurities of compounds of silicon, aluminum, iron, titanium, calcium,

zirconium, to develop technologies regeneration of spent caustic soda rozchynyv zirconium production. Conducted research and practical results obtained by caustic soda cleaning solution by kaustyfikatsiyi, obtained after filtering kaustyfikatsiyi mixture purified from impurity concentration of caustic soda solution. The assessment of the qualitative composition obtained by regeneration of caustic soda waste, the proposed methods of disposal.

Решаемые проблемы. Металлический цирконий находит широкое применение в черной и цветной металлургии, химическом и атомном машиностроении, производстве искусственного волокна, других отраслях промышленности [1].

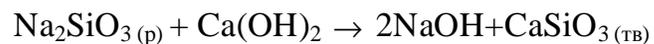
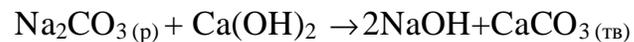
В промышленности известен метод разложения циркониевых концентратов, состоящий в том, что циркон с содержанием 56 – 60 % ZrO_2 спекается при температуре 600 – 700 °С с едким натром.

При водном выщелачивании спека в раствор переходит избыток щелочи, водорастворимые силикат натрия и карбонат натрия (как поступивший с исходным шелоком, так и образованный в процессе спекания).

Щелочные растворы после водного выщелачивания спека подлежат регенерации с получением твердого едкого натра 96 % и возвратом его на стадию спекания с циркониевым концентратом.

Процесс регенерации отработанных щелочных растворов должен включать очистку растворов от примесей, концентрирование очищенных растворов, получение твердого едкого натра, утилизацию отходов.

Одним из наиболее перспективных способов очистки является известковый способ, основанный на каустификации карбоната и силиката натрия известью, в результате которого образуются труднорастворимые соли $CaCO_3$ и $CaSiO_3$. При каустификации повышается концентрация едкого натра за счет обменных реакций [2 – 4]:



Фильтрация суспензии целесообразно проводить с применением фильтр – прессов – они находят широкое применение в промышленности при фильтрации суспензий, шламов, пульп, обладающих высоким гидравлическим сопротивлением и обеспечивают эффективную и экономичную промывку отфильтрованного осадка непосредственно на фильтре, получение осадков с пониженной влажностью.

Максимальная рабочая температура перерабатываемой суспензии может достигать 95 °С, в особых случаях – 105 °С.

Выпарные установки, предназначенные для концентрирования растворов NaOH, могут быть оснащены выпарными аппаратами различных конструкций: пленочного типа, с естественной и принудительной циркуляцией раствора.

Очистка растворов едкого натра от имеющихся примесей необходима для получения готового продукта, соответствующего по качеству требованиям предъявляемым к едкому натру, полученному химическим способом. В щелочных растворах, получаемых при водном выщелачивании циркониевого спека, примесями являются смеси солей Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 ; сульфат ионы практически отсутствуют.

Очистку от примесей концентрированного до 50 % NaOH раствора проводят в отстойниках, в которых происходит осаждение примесей. Одновременно с осаждением раствор в отстойниках охлаждают с целью наиболее полного выделения из раствора кристаллизующихся примесей.

Технология получения твердого едкого натра имеет свои особенности и включает две основные стадии: обезвоживания и получения при кристаллизации твердого продукта.

С повышением концентрации щелочи температура кипения растворов возрастает, и окончательное обезвоживание едкого натра проводят при высокой температуре [4]. Процесс обезвоживания необходимо проводить в таких условиях, чтобы ни на одной стадии не образовывалась твердая фаза. Для полного обезвоживания едкого натра при атмосферном давлении необходима температура около 500 °С. При плавке едкого натра при пониженном давлении температура обезвоживания может быть снижена до 350 – 400 °С.

Сотрудниками УкрНИИхиммаша предложены способ получения твердого едкого натра и установка для реализации указанного способа.

При получении моногидрата едкого натра исходный раствор вначале концентрируют до 70 – 75 % по едкому натру, затем очищают его от примесей, после очистки подвергают кристаллизации при температуре 0 – 60°С с получением чешуированного продукта.

При получении безводного едкого натра исходный раствор концентрируют до 70 – 75 %, производят очистку его от примесей. После очистки от примесей раствор концентрируют до 80 – 92 % и подвергают кристаллизации при температуре 150 – 300 °С с получением чешуированного продукта.

При одновременном получении безводного NaOH и моногидрата NaOH раствор, оставшийся после выделения из него безводного едкого натра, подвергается кристаллизации при температуре 20 – 60 °С. В результате кристаллизации получают чешуированный моногидрат едкого натра.

Постановка задачи. Данная работа направлена на решение актуальных задач по регенерации отработанных растворов едкого натра в производстве циркония и его возврату в технологический процесс.

Методика проведения работ. Для анализа растворов на содержание NaOH и Na₂CO₃ применен объемный метод, Na₂SiO₃ – фотоколориметрический и объемный методы.

Кинематическая вязкость растворов определена с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с точностью до 0,0002 мм²/с. Плотность растворов определена ареометром с точностью до ±0,001 г/см³ и пикнометрически с точностью ±0,0002 г/см³. Температура кипения растворов определена при помощи термометра с точностью ±0,1 °С.

Очистка щелочных растворов. Обработку исходного щелочного раствора проводили гидроокисью кальция (100 г/дм³ в пересчете на CaO) при комнатной температуре и при температуре 98 – 100 °С, при перемешивании в 2 этапа по 2 – 4 часа. Обработку щелочного раствора проводили негашеной известью (100 г CaO на 1 дм³ раствора) при комнатной температуре и при температуре 70 – 100 °С, при перемешивании в 2 этапа.

Каустифицированный щелочной раствор декантировали, осадок фильтровали и затем промывали дистиллятом от щелочи до pH 9 – 10.

Определяли скорость осаждения полученного осадка. Для этого в цилиндр помещали суспензию после каустификации и с помощью секундомера измеряли время полного осветления щелочного раствора. Скорость осаждения определяли отношением высоты осветления раствора к времени осаждения.

Гранулометрический анализ состава шлама проводили с помощью оптико-электронной системы «Миллипор», США, позволяющей измерять распределение частиц от 0,5 до 100 мкм.

Фильтрация растворов, полученных в результате очистки. Полученный в результате каустификации раствор после отстаивания в емкости – отстойнике декантировали. Осветленную часть раствора направляли для последующего концентрирования, а сгущенную часть раствора направляли на раз-

деление в лабораторную установку, моделирующую работу друк – фильтра. Площадь поверхности фильтрования модельного друк – фильтра составляла 0,0084 м². В качестве фильтрующей перегородки использовали полипропиленовую ткань с размером ячейки 15 – 20 мкм.

Концентрирование растворов и получение твердого чешуированного едкого натра. Для исследования процессов концентрирования растворов с последующим получением твердого едкого натра была смонтирована лабораторная установка.

Исследования проводились в следующей последовательности. Очищенный от примесей раствор едкого натра с содержанием NaOH 120 г/дм³ в объеме 2 дм³ заливали в емкость испаритель с подсоединённым холодильником и емкостью для сбора конденсата. Упаривание раствора в емкости – испарителе 1 проводили с помощью электронагрева. Ориентировочное значение концентрации NaOH в растворе при упаривании определяли по температуре кипения раствора и по количеству конденсата в тарированной емкости – сборнике конденсата. Замер температуры раствора осуществляли ртутным поверенным термометром с точностью ±2 °С. После достижения в емкости – испарителе концентрации 50 % NaOH определяли содержание в растворе основных компонентов (NaOH; Na₂CO₃; Na₂SiO₃) аналитическим методом.

В отобранном после упаривания раствора конденсате с целью определения каплеуноса определялось объемным методом содержание NaOH.

Упаренный раствор в количестве 1,8 дм³ с содержанием, масс. %: (NaOH – 49-50; Na₂CO₃ – 2,9; Na₂SiO₃ – 0,32) из емкости – испарителя переливали в емкость – отстойник и выдерживали в течение 6 – 9 ч. до достижения раствором комнатной температуры. После выдерживания раствор декантировали; осветленную его часть направляли на дальнейшее концентрирование, а сгущенную часть (шлам) – отправляли на фильтрацию и на стадию каустификации.

Очищенный от примесей раствор едкого натра с концентрацией 50 % NaOH упаривали согласно вышеописанной методике до концентрации 96 % NaOH.

Расплав едкого натра с концентрацией 96 % NaOH и температурой 360 °С заливали в, предварительно нагретую с помощью электроподогрева до температуры близкой к температуре расплава, ванну кристаллизатор.

В результате контакта расплава NaOH в ванне кристаллизатора с поверхностью вращающегося вальца имеющего более низкую температуру, чем

температура расплава, на поверхности вальца происходила кристаллизация с образованием тонкой корки твердого продукта. Полученный на вальце твердый продукт в виде чешуек срезали ножом и собирали в емкость сбора готового продукта.

Экспериментальная часть. Определение физико-химических свойств исходных, промежуточных и конечных продуктов. В табл 1 представлены результаты определения физико-химических свойств исходных, промежуточных растворов и полученного твердого едкого натра.

Таблица 1

Физико-химические свойства

№ п/п	Концентрация по NaOH, г/дм ³ (%)	Плотность (30 ⁰ С), г/см ³	Температура кипения, °С	Коэффициент динамической вязкости (30 °С), Па·с	Удельная теплоемкость (40 ⁰ С), кДж/(м·град.)	Теплопроводность 100 ⁰ С,Вт/(м·К)
1	Исходный 60-65 (6)	1,145	101	0,0011	3,912	
2	Очищенный 122 (11)	1,121	103,5	0,0017	3,783	0,627
3	Упаренный 757 (50)	1,53	132,5	0,05	3,23	
4	Конечный продукт (96 % NaOH), твердый чешуированный	2,1	360	-	2,07	

Проведение лабораторных исследований по очистке раствора едкого натра. Очистке подвергались растворы, содержащие 65 – 80 г/дм³ NaOH; 50 – 60 г/дм³ Na₂SiO₃; 5-35 г/дм³ Na₂CO₃, а также модельные растворы, имеющие максимальные (раствор № 1) и минимальные (раствор № 2) концентрации компонентов примесей, а также минимальное содержание NaOH при максимальной концентрации примесей (раствор № 3). Данные о составе растворов приведены в табл. 2.

Были проведены эксперименты по очистке щелочных растворов с помощью каустификации с применением СаО при повышенной температуре.

Очистку отработанных щелочных растворов с помощью каустификации проводили в лабораторной установке, представляющей собой изготовленный из титана ВТ1-0 реактор емкостного типа, с мешалкой из фторопласта и

снабженный обратным холодильником. Температуру поддерживали автоматически с помощью контактного термометра с точностью ± 2 °С.

Таблица 2

Химический состав исследованных растворов

Наименование исходного щелочного раствора	Содержание, г/дм ³		
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃
Раствор №1, полученный от заказчика	79,6	28	51
Раствор №2, полученный от заказчика	65,5	21,6	38
Модельный раствор №1	80	35	60
Модельный раствор №2	65	5	50
Модельный раствор №3	65	35	60

Степень каустификации мало зависит от температуры [2], 97 % при 80 °С и 96,9 % при 100 °С, однако скорость протекания реакции существенно зависит от температуры. Так, при 80 °С максимальная степень каустификации достигается за 12 часов, а при 100 °С – за 3 – 6 часов. Кроме того, увеличение температуры приводит к образованию более крупных кристаллов осадка, что заметно облегчает процесс фильтрации.

В реактор заливали 5л исходного щелочного раствора, добавляли 250 – 500 г СаО. Раствор при перемешивании нагревали до 80 – 100 °С и при этой температуре выдерживали 3 часа, затем оставляли на 18 часов без разогрева и перемешивания и затем выдерживали еще 3 часа при той же температуре и перемешивании. Полученную суспензию оставляли для охлаждения до комнатной температуры и отделения образовавшихся труднорастворимых солей СаСО₃ и СаSiO₃.

По стехиометрии для полного осаждения карбонатов и силикатов из 5 дм³ модельного раствора № 3, необходимо 222,5 г 100 %-ной СаО. В связи с тем, что возможно не полное протекание реакции, были проведены опыты с 10 % избытком СаО (суспензия 1).

В результате реакции получен раствор следующего состава: 122 г/дм³ NaOH, 1,27 г/дм³ Na₂SiO₃, 2,45 г/дм³ Na₂CO₃. Степень каустификации составила 97,9 %. Для проведения исследований по определению максимальной степени каустификации нами был взят почти двойной избыток СаО (100 г на 1 дм³ СаО исходного раствора) (суспензия 2). В результате реакции получен раствор следующего состава: 120 г/дм³ NaOH, 0,87 г/дм³ Na₂SiO₃, 2,13 г/дм³ Na₂CO₃. Степень каустификации составила 98,3 %. После этого осветленный

щелочной раствор декантировали, а осадок фильтровали. Скорость отстоя осадка составила 1,2 см/мин.

Данные, полученные после очистки растворов, представлены в табл. 3. Для очистки раствора № 1, модельного раствора № 2 взято 200 % CaO от необходимого по стехиометрии, для раствора № 2, модельных растворов № 1, 3 взят 10 % избыток CaO от необходимого по стехиометрии.

Как видно из табл. 3, в результате каустификации концентрация щелочи увеличивается на 35 – 40 % за счет образования дополнительного количества едкого натра по реакции, а также за счет расхода воды на гашение CaO.

Проведение лабораторных исследований по фильтрованию. Первая часть исследований по фильтрованию проведена в лаборатории на модели друк-фильтра в соответствии с изложенной выше методикой.

Таблица 3

Химический состав декантированных растворов после очистки

Компонент	Содержание, г/дм ³									
	Раствор № 1 заказчика		Раствор № 2 заказчика		Модельный раствор № 1		Модельный раствор № 2		Модельный раствор № 3	
	Исх.	После каустификац.	Исх.	После каустификац.	Исх.	После каустификац.	Исх.	После каустификац.	Исх.	После каустификац.
NaOH	76,9	113,6	66,5	96,0	80,0	130,5	65,0	89,6	65,0	120-122
Na ₂ CO ₃	28,0	3,82	21,6	2,97	35	2,3	5,0	2,3	35,0	2,13-2,45
Na ₂ SiO ₃	60,0	3,12	38,0	1,1	60,0	0,85	50,0	0,85	60	0,87-1,27

Фильтрованию подвергалась сгущенная суспензия, получаемая в результате каустификации раствора едкого натра оксидом кальция CaO.

Эксперимент на фильтровальной воронке площадью поверхности фильтрования 0,002 м² показал, что суспензия относится к легко фильтруемым: продолжительность фильтрования 0,2 дм³ суспензии при давлении 4 атм составила 5 мин. Толщина осадка составила 40 мм.

Состав полученных фильтратов представлен в табл. 3.

Полученные осадки в количестве 0,76 кг (осадок 1 из суспензии 1) и 1,285 кг (осадок 2 из суспензии 2) были подвергнуты промывки холодной дистиллированной водой. Влажность осадков составила 30 – 40 %.

Эксперименты с промывкой осадка проведены на модели камерного фильтр-пресса с вертикальной поверхностью фильтрования площадью 0,0072 м².

Промывку осуществляли в 4 стадии длительностью по 5 мин. каждая.

На промывку отобрали по 0,375 – 0,38 кг осадка.

После пересчета на всю массу осадка, на промывку осадка 1 необходимо 1,675 дм³ воды, на промывку осадка 2 необходимо 2,85 дм³ воды. Объем раствора после объединения фильтрата и промывной воды суспензии 1 составляет 6,24 дм³, а концентрация 101,2 г/дм³, степень извлечения NaOH составляет 96,5 %; объем раствора из суспензии 2 составляет 7,17 дм³ при концентрации 87,7 г/дм³, степень извлечения по NaOH составляет 96,2 %. Потери Na с осадком составляют 0,9 %.

Таким образом, при практически равной степени каустификации и степени извлечения едкого натра применение значительного избытка CaO нецелесообразно и в дальнейшем проводить очистку щелочных растворов необходимо с 10 % избытком CaO.

Просушка осадка применяется для снижения конечной влажности осадка. Продолжительность просушки – 3-4 минуты.

В результате фильтрации и промывки на модели камерного фильтр-пресса был получен осадок влажностью 30 – 40 %, который хорошо отделялся от ткани, плотный, транспортабельный.

Состав осадка после фильтрования и промывки: CaCO₃ – 22,5 – 23,71 %; Ca(OH)₂ – 5,98 – 6,27 %; CaSiO₃ – 40,92 – 42,82 %; Na₂SiO₃ – 0,01 – 0,02 %; Na₂CO₃ – 0,02 – 0,06 % ; NaOH – 0,41 – 0,86 %.

С помощью оптико-электронной системы «Миллипор», США определен гранулометрический состав осадка после каустификации.

Как видно из рисунка, размер частиц не превышает 50 мкм.

Осадок, полученный после каустификации, направляется на захоронение либо на нейтрализацию кубового остатка установки регенерации азотной кислоты. Проведение исследований по концентрированию предварительно очищенного от примесей 50 % раствора NaOH и получению твердого чешуированного едкого натра (96 % NaOH). Процессы концентрирования растворов едкого натра, очистка их от примесей и получение твердого чешуированного продукта исследованы на лабораторной установке в соответствии с описанной выше методикой.

На первой стадии очищенный от примесей раствор едкого натра концентрировали от 9 % до 50 % NaOH при $t_{кип} = 132,5$ °С и атмосферном давлении.

Концентрация едкого натра в конденсате вторичного пара составляет 20 мг/дм³.

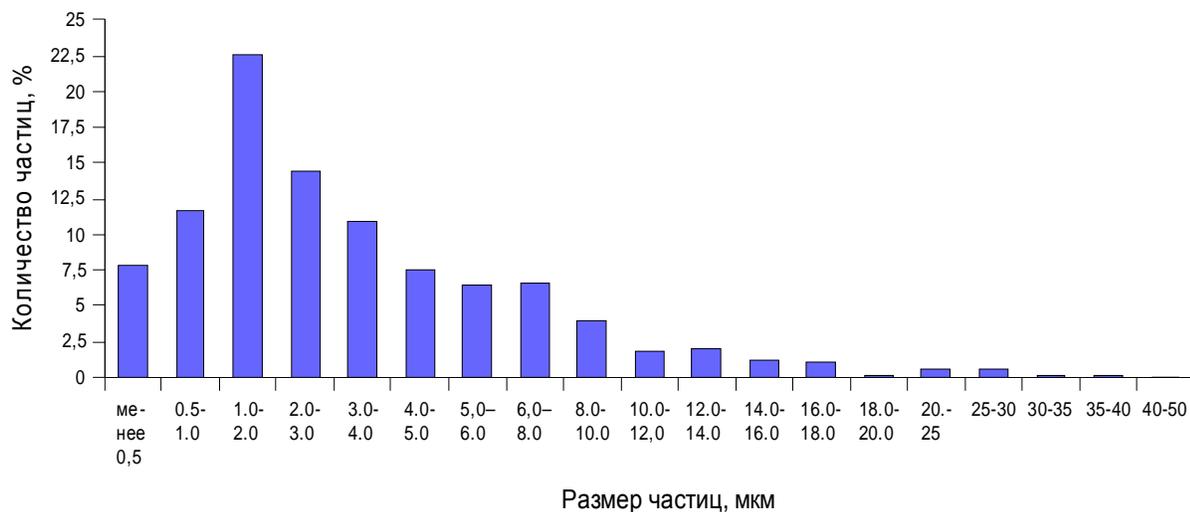


Рисунок – Гранулометрический состав осадка после каустификации

В результате концентрирования из 5 дм^3 9 % NaOH образуется $0,622 \text{ дм}^3$ раствора едкого натра следующего содержания: NaOH – 49,91 %; Na_2CO_3 – 0,55 – 0,93 %; Na_2SiO_3 – 0,31 – 0,57%.

Конденсат содержит 20 мг/дм^3 NaOH.

Далее указанный раствор помещали в емкость-отстойник, в которой производили его охлаждение и отстаивание. После разделения осветленной и сгущенной части (шлама) 22 г с 5 дм^3 9 % каустика, последнюю отбирали для проведения лабораторного анализа и определения состава. Состав шлама полученного после концентрирования раствора до 50 % по каустику составляет: NaOH – 40 %; Na_2CO_3 – 9,8 – 16 %; Na_2SiO_3 – 4,31 – 10,2 %, H_2O – 40 %.

Выход NaOH при концентрировании до 50 % составил 98,28 %.

50 %-ный раствор NaOH упаривали в емкости-испарителе до 96 % NaOH с получением расплава при $t_{\text{кип}} = 360 - 380 \text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация едкого натра в конденсате вторичного пара составляет 1 г/дм^3 .

Из $0,498 \text{ дм}^3$ 50 % раствора едкого натра получается $0,236 \text{ дм}^3$ ($0,704 \text{ кг}$) 96 % NaOH.

Концентрация NaOH во вторичном конденсате составляет 1 г/дм^3 . Расплав едкого натра с концентрацией 96 % NaOH и температурой $360 \text{ }^\circ\text{C}$ заливали в кристаллизатор. В результате кристаллизации охлажденного расплава едкого натра на вальце кристаллизатора получили твердый продукт в виде тонкой корки.

Полученную корку твердого едкого натра срезали ножом и помещали в сборник готового продукта. В химической лаборатории определен состав полученного едкого натра.

Всего проведено 2 цикла работ по концентрированию растворов едкого натра с получением твердого чешуированного продукта, наработана представительская партия. Данные по качеству полученного твердого едкого натра представлены в табл. 4.

Таблица 4

Состав опытных партий твердого едкого натра

Наименование показателей	Результаты анализа, %	
	1 партия	2 партия
Содержание основного вещества (NaOH)	96,2	97,9
Содержание углекислого натрия (Na ₂ CO ₃)	1,2	1,29
Содержание силиката натрия (Na ₂ SiO ₃)	0,11	0,14
H ₂ O	Остальное	Остальное

Выводы.

Исследованы основные стадии технологического процесса регенерации отработанных щелочных растворов. Очистка от силикат- и карбонат-ионов проводится методом каустификации. Каустификация проводится посредством обработки исходного раствора твердым СаО. Определены оптимальные температуры, время реакции и расход СаО. Определены оптимальные параметры фильтрации и промывки суспензии. Предложено объединять промывные воды с высоким содержанием NaOH с фильтратом и направлять на концентрирование. Проведено концентрирование раствора каустической соды от 50 % до 96 % NaOH с получением расплава и дальнейшей кристаллизацией каустика на вальцевом кристаллизаторе. Температура поступающего на кристаллизацию расплава едкого натра 360 °С. Получена опытная партия твердого едкого натра с содержанием NaOH 96,2 – 97,9 %. Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность и целесообразность регенерации отработанных щелочных растворов с возвращением едкого натра в технологический процесс в виде твердого чешуированного продукта. Степень регенерации едкого натра составляет 97,5 %.

Список литературы: 1. Сонгина О. А. Редкие металлы / О. Сонгина. – М.: Гитиз, 1955. – 372 с. 2. Григорьев П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. – М.: ГИЗ, 1956. – 418 с. 3. Беньковский С.В. Технология содопродуктов / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Издательство «Химия», 1972. – 351 с. 4. Якименко А.М. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов / А.М. Якименко, М.И. Пасманик. – М.: Издательство «Химия», 1974. – 440 с.