

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.322.1 : 546.41'31

КАУСТИФИКАЦИЯ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ

А. К. КОСТАНЯН, С. К. САФАРЯН, Г. А. ПАРОНЯН,
 О. Г. АРТЕМОВА и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

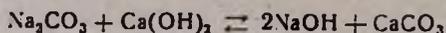
Поступило 1 VII 1980

Изучен процесс каустификации содовых растворов обожженным доломитом. Установлены оптимальные параметры для осуществления технологического процесса каустификации—температура, продолжительность перемешивания реагентов, отношение CaO в обожженном доломите к Na_2O . Определена скорость отстаивания шлама после каустификации и фильтрующие свойства суспензии. Выявлено, что показатели фильтрация в данном процессе в 2—3 раза хуже, чем при каустификации известью.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В связи с разработкой новых гидротермальных способов получения стекольных шихт встают вопросы изучения возможности применения новых сырьевых материалов, в частности, шламов, получаемых при каустификации содовых растворов обожженным доломитом, что дает возможность одновременно ввести в состав шихты окиси кальция и магния. По литературным данным [1], присутствие в доломите соединений магния должно затруднять процесс каустификации.

Каустификация содовых растворов известью основана на реакции [1]



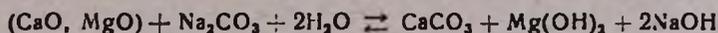
Вследствие повышения концентрации гидроксильных ионов в растворе растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ понижается, приближаясь к растворимости CaCO_3 в момент установления равновесия. Аналогичная закономерность была установлена и при изучении каустификации поташных растворов известью [2]. С целью разработки технологической схемы процесса в данной работе изучено влияние концентрации исходного раствора, температуры и продолжительности процесса, избытка доломита на степень каустификации, скорость отстаивания шлама и скорость фильтрации полученных суспензий.

В работе [3] было установлено, что активность обожженного доломита зависит от температурного режима обжига, достигая максимума при 900°, поэтому в наших исследованиях в процессе каустификации использовался доломит, обожженный при 900°.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Каустификацию изучали в стальном термостатированном реакторе цилиндрической формы объемом 250 см³, снабженном лопастной мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание (400—500 об/мин) реакционной массы по всему объему реактора. Каустификации подвергались растворы Na₂CO₃ марки «ч.» (ГОСТ 84—76) и обожженный при 900° доломит Орджоникидзевского месторождения. Исходный доломит имел следующий хим. состав (масс. %): CaO—32,1; MgO—19,7; Fe₂O₃—0,3; SiO₂—0,6; ппп—46,1; прочие—1,8. Продукт обжига содержал (масс. %): CaO_{общ.}—59,5; MgO_{общ.}—39,8; CaO_{акт.}—57,4 и MgO_{акт.}—36,0. Определение содержания общих и активных окисей кальция и магния проводили известными методами [4, 5].

В изученных условиях каустифицирующим агентом является Са(ОН)₂. Отсюда следует, что гидроксид магния не участвует в реакции с карбонатом натрия. Расчетное изменение энергии Гиббса для реакции MgO с Na₂CO₃ имеет положительное значение ($\Delta G = +2802$ кДж/моль). Следовательно, суммарно процесс можно представить:



С целью выяснения влияния концентрации Na₂CO₃ на каустификацию опыты проводились при 90° с растворами, содержащими от 20 до 152 г/л Na₂CO₃ при отношении Na₂CO₃ к СаО в обожженном доломите 1:1,2. Продолжительность опытов 2 ч. Как видно из рис. 1, повышение концентрации содового раствора снижает степень каустификации, что особенно заметно при концентрациях Na₂CO₃ более 90 г/л. Увеличение концентрации содового раствора сильнее снижает степень каустификации при введении обожженного доломита (кр. 2), чем окиси кальция (кр. 1), что, вероятно, связано с наличием в первом случае в суспензии аморфной гидроксиды магния, которая, по-видимому, экранирует поверхность частиц Са(ОН)₂, препятствуя более полной каустификации.

Влияние количества вводимого обожженного доломита на степень каустификации изучали при постоянной концентрации содового раствора 82,5 г/л и 90°. Обожженный доломит вводили в виде порошка и суспензии. Из рис. 2 следует, что степень каустификации не зависит от способа введения доломита, а оптимальным соотношением СаО : Na₂O, при котором практически достигается насыщенное состояние, является 1:1,2. Эта зависимость мало отличается от наблюдаемой при каустификации Са(ОН)₂.

Влияние температуры процесса на степень каустификации несущественно (рис. 3).

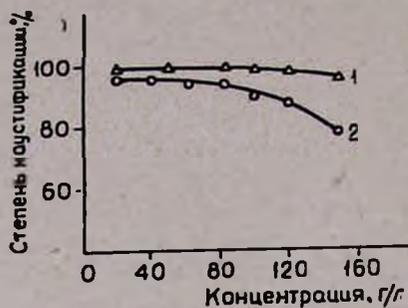


Рис. 1. Зависимость степени каустификации от концентрации содового раствора (Na_2CO_3): 1 — при каустификации известью; 2 — при каустификации обожженным доломитом.

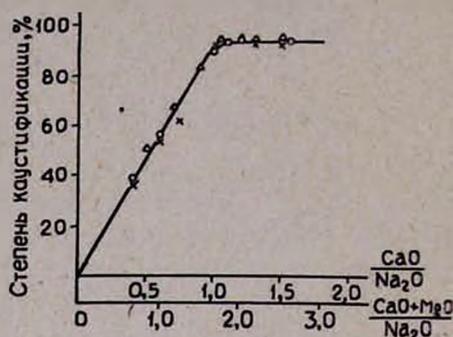


Рис. 2. Зависимость степени каустификации от мольного соотношения окиси кальция и магния в обожженном доломите к Na_2O : Δ — каустификация CaO ; \circ — каустификация обожженным доломитом; \times — каустификация суспензией обожженного доломита.

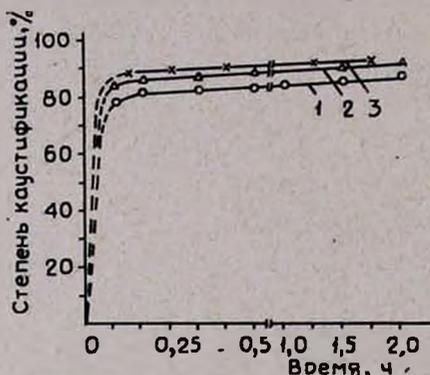


Рис. 3. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта: 1 — при 50° ; 2 — при 70° ; 3 — при 90° .

Исследование осадка, полученного в результате каустификации, показало, что он в основном состоит из карбоната кальция и гидроксиды магния. На рентгенограмме осадка были обнаружены интенсивные линии отражения (λ) 3,029; 2,49; 2,277; 1,869, характерные для кальцита. Дифрактограмма осадка имеет два эндотермических пика при 410 и 880° , соответствующих разложению $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 .

Скорость осаждения шлама после каустификации зависит от химического состава, физической структуры карбонатного сырья и других факторов. Результаты изучения скорости отстаивания шлама по известной методике [6] при соотношении $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}=1,1:1$ приведены в табл. 1, из которой следует, что скорость отстаивания шламов после каустификации обожженным доломитом заметно меньше скорости отстаивания CaCO_3 . Фракционный состав шлама и скорость отстаивания зависят также от того, применяется ли в каустификации непосредственно обожженный доломит или его суспензия. В последнем случае шлам

получается более мелкодисперсным и, следовательно, медленнее отстаивается.

Таблица 1

Показатели скорости отстаивания шлама после каустификации

| Добавляемый реагент | Скорость отстаивания шлама, м/ч | Объем шлама, % | Удельный вес суспензии, г/см ³ | Отношение Ж:Т в суспензии | Примечание |
|---------------------|---------------------------------|----------------|---|---------------------------|---|
| Обожженный доломит | 0,087 | 30,4 | 1,16 | 9:1 | Концентрация содового раствора 65,9 г/л Na ₂ O |
| " | 0,072 | 44,6 | 1,24 | 6,5:1 | Концентрация содового раствора 82,5 г/л Na ₂ O |
| Суспензия доломита | 0,060 | 53,5 | 1,22 | 7,5:1 | . |
| Известь, СаО | 0,212 | 50,3 | 1,19 | 12:1 | . |

В табл. 2 приведены показатели фильтрации суспензий, полученных в процессе каустификации по методике [7]. Во всех случаях исходная концентрация содового раствора составляла 82,5 г/л Na₂O, а температура 90°. Для сравнения была определена и скорость фильтрации суспензии после каустификации известью. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость фильтрации суспензий, полученных после каустификации обожженным доломитом, в 2-3 раза меньше, чем при каустификации известью.

Таблица 2

Показатели фильтрации суспензии после каустификации

| Показатели | Скорость фильтрации | | Производительность фильтрации | | |
|--|---|---|---|---|---------------------------------------|
| | V _{нач.} , м ³ /м ² ·ч | V _{кон.} , м ³ /м ² ·ч | по фильтрату, т ³ /м ² ·ч | по влажному осадку, т/м ² ·ч | по сухому осадку, т/м ² ·ч |
| Каустификация доломитом СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1 | 0,0054 | 0,0049 | 2,7 | 1,8 | 1,2 |
| Каустификация доломитом СаО : Na ₂ O = 1,1 : 1 | 0,0047 | 0,0040 | 2,4 | 1,2 | 0,74 |
| Каустификация суспензией доломита СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1 | 0,0045 | 0,0044 | 2,2 | 1,0 | 0,66 |
| Каустификация известью СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1 | 0,0061 | 0,0057 | 3,9 | 2,9 | 1,94 |

Таким образом, установлено, что для обеспечения оптимальных условий технологического процесса целесообразно каустификацию обожженным доломитом проводить при 90°, концентрации содового раствора не более 90 г/л, продолжительности 2 ч и соотношении СаО : Na₂O = 1,2 : 1 с применением доломита, обожженного при 900°.

ՍՈՂԱՑԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏՖԻԿԱՑԻԱՆ
ԹՐՄՎԱԾ ԴՈՂՄԻՏՈՎ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ,
Օ. Գ. ԱՐՏԵՄՈՎԱ և Գ. Լ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սողային լուծույթների կաուստիֆիկացիան թրծված դոլոմիտով:

Հաստատվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները (չեբրմաստիճանը, ռեագենտների խառնման տեղորոշումը, դոլոմիտում եղած CaO -ի հարաբերությունը Na_2O -ին): Որոշվել են շլամի նստեցման արագությունը և սուսպենզիայի ֆիլտրացիոն հատկությունը: Պարզվել է, որ տվյալ դեպքում ֆիլտրացիայի ցուցանիշները 2—3 անգամ վատ են՝ համեմատած կրով կաուստիֆիկացիայի դեպքի հետ:

CAUSTIFICATION OF SODIUM SOLUTION BY
CALCINATED DOLOMITE

A. K. KOSTANIAN, S. K. SAFARIAN, G. A. PARONIAN,
O. G. ARTYEMOVA and G. O. GRIGORIAN

The caustification process of sodium solutions by calcinated dolomite has been investigated. The optimal parameters for carrying out the technological caustification process, such as: temperature, duration of mixing the reagents, the $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the calcinated dolomite, have been established. Also the precipitation rate of the slurry and the filtration properties of the suspension have been determined. It has been found that the filtration indices in this process are about 2—3 times worse than those on caustification with lime.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Зеликин, Производство каустической соды химическими способами, Гос. научно-тех. изд-во хим. литературы, М., 1961, стр. 231.
2. Г. О. Григорян, Р. М. Киракосян, Арм. хим. ж., 22, 518 (1969).
3. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 751 (1967).
4. Г. Шварценбох, Р. Пришиба, Комплексонометрия, Сб. переводов ГНТИ, М., 1958, стр. 92.
5. В. А. Воробьев, Техничко-экономический контроль в производстве извести, Госхимиздат, М., 1946, стр. 28.
6. Я. Цибровский, Основы процессов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 124.
7. П. Г. Романков, Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 98.