

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.145.16

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 V 1998

Изучен процесс каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью, пушонкой или известковым молоком. Доказано, что применение извести или пушонки взамен известкового молока позволяет регулировать скорость процесса каустификации, размеры частиц и удельную поверхность $\text{CaSiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, что способствует увеличению скорости фильтрации пульпы и улучшает процесс промывки. Изучено влияние скорости перемешивания на процесс каустификации. Предложена противоточная непрерывно действующая схема каустификации, что позволяет обеспечить обескремнивание щелочно-кремнеземистых растворов до 99%. Изучен процесс разделения полученного продукта из жидкой фазы, а также процесс промывки осадка от щелочи водой. Полученные результаты подтверждены на непрерывно действующей промышленной установке. Установлены основные технологические параметры процесса.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 10.

В работе [1] был исследован процесс каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью и известковым молоком. Показана возможность получения гидрометасиликата кальция при температуре ниже 100°C , а натрийсодержащего моногидросиликата ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) – выше 100°C . Однако в указанной работе не исследованы кинетика процесса, изменение состава и свойств образующегося CSH от времени воздействия щелочно-кремнеземистых растворов, соотношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в растворе, концентрация и состав щелочно-кремнеземистых растворов, возможность регулирования дисперсности полученного продукта, влияние перемешивания на скорость процесса, скорость осаждения и фильтрации пульпы, процесс промывки CSH от щелочи. Отсутствие ответов на эти

вопросы делает невозможным предложить технологическую схему процесса каустификации щелочно-кремнеземистых растворов. В представленной работе сделана попытка найти ответы на поставленные вопросы.

Результаты опытов и их обсуждение

Опыты проводились в цилиндрическом реакторе емкостью 11 л, ($D=200$ мм) при температуре 80°C . Количество раствора в каждом опыте составляло 5 л. В опытах использовалась измельченная известь (размер частиц до 5 мм), полученная из араратского известняка.

Как следует из табл. 1 и рис.1, уже при часовой выдержке скорость каустификации практически одинакова как при использовании извести прямо из печи ($t=900^{\circ}$) (кр.2), так и после охлаждения ($t=20^{\circ}$) (кр.3), а также известкового молока.

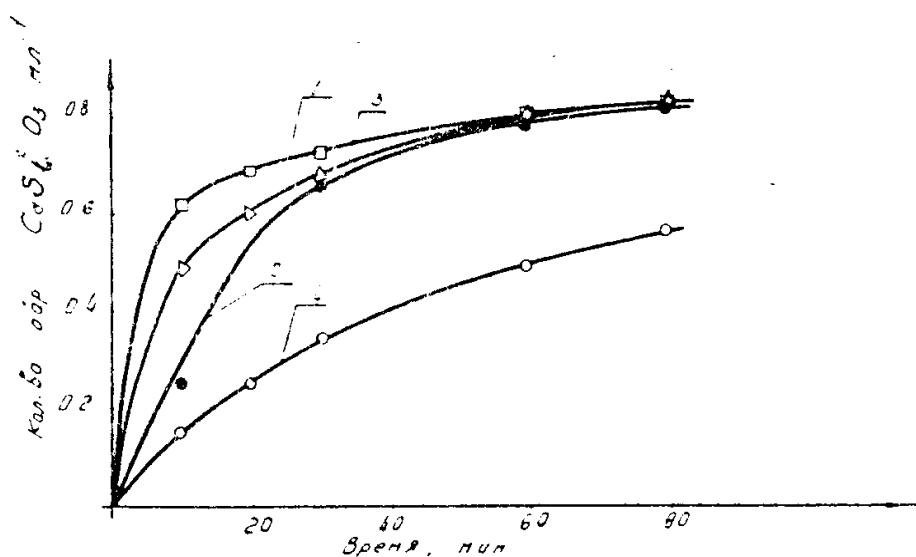


Рис.1 Зависимость количества образующегося CSH от продолжительности опыта при подаче в реактор известкового молока (кр.1), извести с $t_{\text{исх}} 20^{\circ}\text{C}$ (кр.2), $t_{\text{исх}} 900^{\circ}\text{C}$ (кр.3) и пушонки (кр.4).

Сравнительно высокая скорость в начале опыта при применении известкового молока объясняется высокой дисперсностью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходной суспензии. При использовании пушонки скорость каустификации сильно снижается (кр.4). Исследования, проведенные с известковым молоком с содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 1000, 444$ и 210 г/л, показали, что зависимость имеет максимум при концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim 400$ г/л (табл.1).

Известь должна содержать по возможности малое количество карбоната кальция, т.к. последний также реагирует со щелочно-кремнеземистым раствором, образуя силикат и соду, что нежелательно при комплексном использовании сырья [2].

Применение известкового молока взамен извести и увеличение содержания R_2O в растворе до $K_2O:Na_2O=1,74$ позволяют получить метасиликат кальция с удельной поверхностью 93-150 вместо 40,0-88,5 m^2/g . Однако процесс промывки в этом случае протекает хуже и содержание R_2O в осадке увеличивается от 0,7 до 1,6 %, т. е. в 2,3 раза [3].

Таким образом, применение извести или пушонки взамен известкового молока и подбор соотношения $K_2O:Na_2O$ в растворе позволяют регулировать дисперсность CSH и обеспечивают хорошую фильтруемость и удаление щелочи из осадка при промывке.

Высокая скорость реакции и большая поверхность CSH объясняются дисперсностью известкового молока, находящегося в растворе в виде пересыщенных коллоидных частиц.

Таблица 1

Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта и содержания $Ca(OH)_2$ в известковом молоке

Время, мин	Степень каустификации				
	CaO	$Ca(OH)_2$ пушонка	$Ca(OH)_2$, г/л		
			1000	444	210
10	8,0	18,0	53,1	60,3	57,7
20	72,0	30,0	67,0	71,2	71,0
30	82,0	41,0	73,0	77,0	77,0
60	95,0	58,0	83,8	87,7	84,6
90	96,0	67,0	88,5	91,5	88,5

Влияние перемешивания на скорость образования гидросиликата кальция. Кинетика процесса каустификации складывается из следующих стадий: гашение извести, перенос ионов SiO_2^{2-} из общей массы раствора к поверхности твердой фазы, взаимодействие в растворе коллоидных частиц гидроксида кальция с ионами SiO_2^{2-} . С целью установления влияния диффузионных факторов изучалась зависимость скорости реакции от интенсивности перемешивания.

Опыты проводились в 50-литровом цилиндрическом реакторе ($d=400$ мм, $h=525$ мм), снабженном рамной мешалкой ($d=360$ мм, $h=250$ мм), электрическим нагревом и редуктором, позволяющим менять число оборотов мешалки по методике, описанной в работах [4-6].

Каустификации известью подвергались 42 л щелочно-кремнеземистого раствора, содержащего (г/л): Na_2O – 83; SiO_2 – 39 при исходном соотношении $CaO: SiO_2=1$, температуре опыта $80^\circ C$, числа оборотов мешалки – 28, 40, 60 и 120 в мин. Результаты эксперимента – зависимость скорости реакции

($\frac{\text{моль}}{\text{л.мин}} \cdot 10^{-2}$) от времени при различных значениях скорости мешалки $Re_{ц}$ и температуры, представлены на рис.2. Значение $Re_{ц}$ рассчитано по известной методике [6].

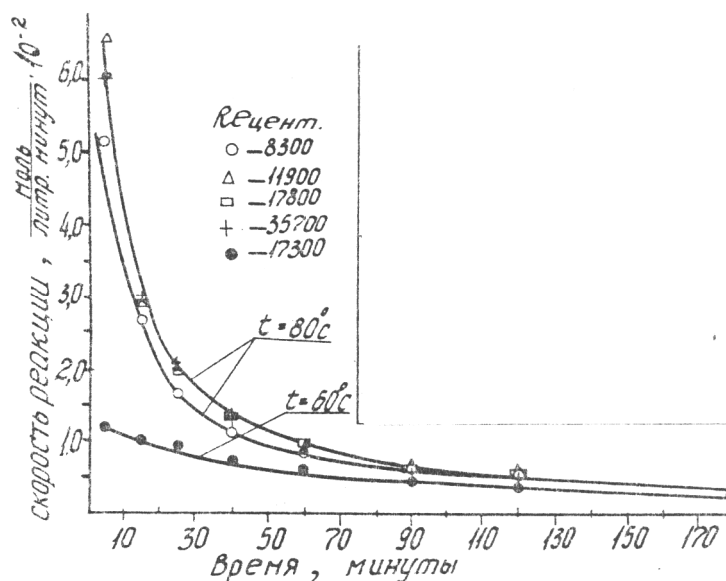


Рис.2. Зависимость скорости реакции от времени при различных значениях $Re_{ц}$.

Как показали наши измерения, вязкость раствора при 80°C равна 0,72 сп, плотность пульпы 1,15 г/см³, расчетное значение вязкости пульпы 0,825 сп. Как следует из рис.2, увеличение $Re_{ц}$ от 8300 до 11900 приводит к увеличению скорости реакции лишь на 15-20%. Дальнейшее увеличение $Re_{ц}$ практически не влияет на процесс каустификации. Как уже было отмечено, при значении $Re_{ц} \geq 11300$ скорость реакции практически не зависит от диффузионных факторов, т.е. процесс лимитируется скоростью химической реакции, что позволяет определить значение энергии активации процесса. С использованием кинетической области кривых зависимости скорости реакции от времени в температурном интервале 60-80°C были определены средние значения скорости химической реакции в указанной области. Они оказались равными 0,0240 и 0,000163 моль/л·мин, а эффективное значение энергии активации – 7,9 ккал/моль·град (33,02 кДж/моль·град).

Зависимость изменения соотношения CaO/SiO_2 в гидросиликате от времени. Для выявления характера изменения основности (CaO/SiO_2) соединения, образующегося в процессе каустификации, было исследовано взаимодействие извести марки "ч.д.а." со щелочно-кремнеземистым раствором ($Na_2O - 65$; $SiO_2 - 56,5$ г/л). Исследования проводились при 80°C и продолжительности опыта 1, 5, 10, 20 и 60 мин при исходном соотношении

$\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,2$. После фильтрации пульпы осадок отмывался от щелочи, высушивался и подвергался полному химическому анализу.

Как показывают результаты анализа (табл.2), в первую минуту около 93% оксида кальция вступает в реакцию с SiO_2 , образуя соединение с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,36$, при этом $\text{CaO}_{\text{акт}}$ составляет 2,28%. При дальнейшем увеличении продолжительности опыта соотношение связанных CaO , SiO_2 и количество свободного гидроксида кальция в твердой фазе уменьшается. После 20-минутной экспозиции в полученном осадке свободного оксида кальция не остается и соотношение CaO/SiO_2 в нем равно единице. После этого в жидкой фазе содержится определенное количество силиката натрия, т.е. реакция между последним и гидрометасиликатом кальция продолжается до образования соединения с соотношением CaO/SiO_2 , соответствующим исходному – 0,85.

В работах [8,9] доказано, что даже в сложных алюмосиликатах (лейциты, псевдолейциты) гидроксид кальция может вытеснять натрий и калий из силикатного каркаса и, наоборот, концентрированные растворы щелочи в гидротермальных условиях могут вытеснить кальций из алюмосиликатного каркаса [7,8]. Таким образом, выясняется, что в процессах взаимодействия оксида кальция со щелочно-кремнеземистыми растворами сначала образуются высокоосновные гидросиликаты серии CSH [7]. Эти соединения в дальнейшем реагируют с SiO_2 , постепенно снижая основность.

Снижение основности приводит к усилению хемосорбции щелочи гидросиликатом кальция. При продолжительном взаимодействии продукт превращается в клейкую массу, которая плохо промывается и фильтруется.

Как следует из табл.2, время взаимодействия щелочно-кремнеземистых растворов с известью должно быть ограничено и во избежание дополнительных осложнений – пульпа после реакции должна быть быстро отфильтрована и промыта.

Таблица 2

**Изменение основности CaO/ SiO₂ гидросиликата кальция
в процессе его образования**

Продолжительность опыта, мин	Состав промытого осадка, масс.%				
	CaO _{общ}	SiO ₂	молярное соотношение CaO _{общ} /SiO ₂	CaO _{св}	молярное соотношение CaO _{св} /SiO ₂
1	34,5	27,0	1,36	2,28	1,31
5	39,4	33,5	1,26	1,92	1,22
10	42,0	40,4	1,11	0,60	1,10
20	40,3	41,7	1,03	0,00	1,03
60	45,9	44,9	0,85	0,00	0,85

Исследование процесса фильтрации и промывки CSH. Фильтрация, особенно промывка гидросиликатов, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, является одной из сложных стадий в технологической цепи. Это обусловлено тонкодисперсностью осадка, адсорбирующего щелочь (не исключена и хемосорбция), удаление которой требует специальных условий как в процессе синтеза, так и при промывке. Процесс фильтрации и промывки нами изучался на лабораторной установке [3,4], а также в опытно-заводских условиях в периодическом и непрерывном циклах.

Исходный продукт был синтезирован из щелочно-кремнеземистого раствора, содержащего (г/л): Na₂O – 86,8 SiO₂ – 42,3 при соотношении NaOH:KOH = 0,8, и известь марки "х.ч." или известняка араратского месторождения (CaO_{акт}(92%). Увеличение соотношения CaO/SiO₂ в осадке приводит к увеличению скорости фильтрации. Так, при CaO/SiO₂=1,43 производительность фильтра по осадку равна 540, а при 0,85 – 328 кг/м² ч. Производительность основной фильтрации при получении метасиликатов кальция, имеющих удельную поверхность 60 и 100 м²/г, составляла при вакууме 350 мм рт ст соответственно 450 и 320 кг/м² ч. При этом толщина слоя на фильтре возрастала с 23 до 44 мм, вес влажного осадка – от 238 до 546 г, т.е. в 2 раза. Скорость фильтрации исследовалась при давлениях 608, 380 и 190 мм рт ст. Увеличение скорости заметно в интервале Δр ≤ 400 мм рт ст. Дальнейшее увеличение давления приводит к ухудшению условий фильтрации.

Исследования скорости фильтрации (ΔV/Δt) погружением и наливом показали, что во втором случае (ΔV/Δt) на 15-20% выше. Учитывая, что при длительном хранении пульпы фильтрация ухудшается, для исключения

возможного накопления старой пульпы в корыте фильтра рекомендуется фильтр наливного типа.

Процесс промывки метасиликата кальция изучался вытеснением жидкой фазы осадка промывной жидкостью непосредственно на фильтре и путем разбавления жидкой фазы осадка промывной жидкостью (репульпацией) в реакторе с мешалкой. Известно [4], что процесс промывки можно выразить зависимостью (рис.3):

$$G / G_0 = \oint \left(\frac{V_{\text{пж}}}{V_0} \right),$$

где $V_{\text{пж}}$ – объем промывной жидкости (м^3); V_0 – объем фильтрата в порах осадка перед промывкой (м^3); G_0 – вес растворенного вещества в фильтрате.

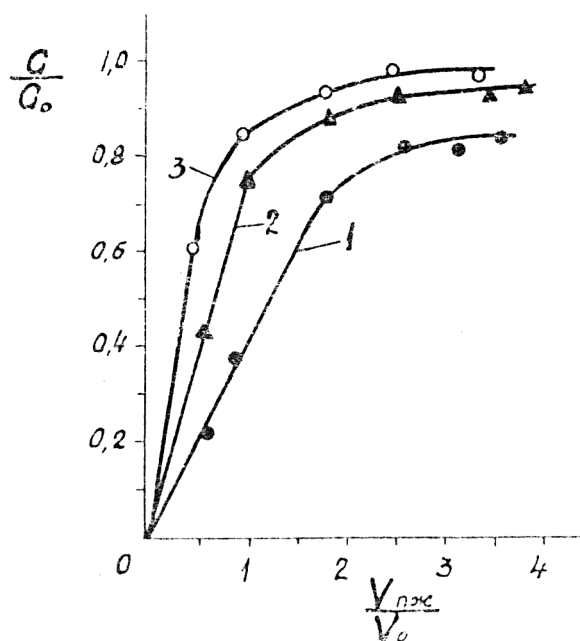


Рис. 3. Функциональная зависимость $G / G_0 = \oint \left(\frac{V_{\text{пж}}}{V_0} \right)$ для процесса промывки осадка для первой (кр.1), второй (кр.2) и третьей (кр.3) стадий промывки.

Как следует из кривых (рис.3), построенных на основе экспериментальных данных, процесс промывки метасиликата кальция на фильтрах можно разделить на 3 участка. В течение первой стадии протекает простой процесс вытеснения фильтрата из пор осадка промывной жидкостью, при этом концентрация фильтрата практически одинакова с исходным раствором. В дальнейшем это соответствие отсутствует, что

объясняется наличием в гидросиликате пор различных размеров, лимитирующих процесс фильтрации.

С уменьшением количества адсорбированной щелочи роль первой стадии промывки сводится к минимуму. Так, первая стадия промывки заканчивается при $V_{\text{пж}}:V_0=1,78$ (кр.1), а вторая и третья, соответственно, при $V_{\text{пж}}:V_0=1,0$ и $0,5$ (кр.2 и 3).

Наличие диффузионного фактора доказывает, что процесс промывки метасиликата кальция далек от идеального, следовательно, условия действительного процесса необходимо установить экспериментально.

С этой целью проводились опыты прямоточной промывки метасиликата кальция с репульпацией осадка и подачей воды на фильтр.

Как следует из полученных результатов (табл.3), при Ж:Т(10:1 и при 6-кратной промывке осадок на фильтре после сушки содержит 0,2%, а после репульпации 0,4% Na_2O , т.е. можно без повторного взмучивания и фильтрации осуществлять промывку метасиликата кальция.

Таблица 3

Содержание R_2O в осадке и состав промывки при прямоточной промывке CaSiO_3 на фильтре и репульпации

R ₂ O _{общ} в пересчете на Na ₂ O, г/л		Примечание
Промывка		
репульпацией	на фильтре	
32,55	37,20	Ж : Т = 10 : 1 Температура 80° R ₂ O в осадке после промывки: при репульпации – 0,4% на фильтре – 0,2% CaO/SiO ₂ = 1.03 в CSH
17,05	14,17	
9,30	8,52	
4,21	3,84	
1,73	1,21	
0,89	0,51	

На основе полученных результатов по основной фильтрации и промывке полученного CSH для технологической схемы рекомендуются фильтры наливного типа – карусельные фильтры.

Противоточная схема каустификации. Необратимость процесса каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обеспечивает высокую степень обескремнивания до 98-99%. Однако для получения высокой степени каустификации требуется увеличить контакт образующегося CSH со щелочно-кремнеземистым раствором.

Исходя из того, что за короткое время контакта (0,5-5 мин) можно получить CSH с соотношением $\text{C}/\text{S} = 1,3 \div 1,4$, была предложена противоточная схема каустификации, позволяющая создать высокую движущую силу как в процессе обескремнивания, так и при изменении $\text{C}/\text{S} = 1,3 \div 1,4$ до $\text{C}/\text{S} = 1$ в CSH. Указанная цель достигается при обеспечении

в первой стадии избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CSH, во второй – избытка SiO_2 в щелочно-кремнеземистом растворе [10].

На основе лабораторных данных, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, на опытном заводе ИОНХ была сооружена опытно-промышленная установка производительностью 5 тыс. тонн в год. В качестве фильтрующего агрегата были использованы барабанные фильтры с поверхностью 3 м².

Опытно-заводские исследования подтвердили закономерности, полученные на лабораторной и крупнолабораторной установках.

ՀԻՄՆԱՍԻՐԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ

Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հիմնասիրիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացման պրոցեսը ուսումնասիրված է չհանգած կրով, կրակաթով և կրափոշով: Աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ լուծույթի սիլիցիումազրկման բարձր աստիճան, ապահովելով կալցիումի մոնոսիլիկատի (CSH) լուծույթից (NaOH) անջատելու, ստացված նստվածքը հիմքից լվանալու ինտենսիվ տեխնոլոգիա: Ցույց է տրված, որ տվյալ պրոցեսի համար չի կարելի օգտագործել նստեցուցիչներ, քանի որ առաջացած նստվածքը հիմքի հետ երկար ժամանակ շփվելիս փոխում է իր կառուցվածքը՝ բյուրեղներից վերածվելով ամորֆի և առաջանում է դոնդողանման մասսա, վերջինս վատ է ֆիլտրվում և լուծվում: Վերը նշված բարդություններից խուսափելու նպատակով առաջարկվում է կաուստիֆիկացիայի պրոցեսը տանել ոչ կրակաթով, այլ չհանգած կրով կամ կրափոշիով, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորել ռեակցիայի արագությունը և սինթեզի ընթացքում CSH-ի մասնիկների չափը, որոնք ապահովվում են ֆիլտրացիայի բարձր արագություն և լվացում:

Ուսումնասիրված է խառնիչի խառնման արագության ազդեցությունը կաուստիֆիկացման պրոցեսի արագության վրա: Որպես օպտիմալ առաջարկվում է $\text{Re} \geq 11900$: Ուսումնասիրված է նստվածքի լվացման պրոցեսը լցված և խորասուզված տիպի ֆիլտրերով, ապացուցված է առաջինի առավելությունը: Լուծույթի խորը սիլիցիումազրկումն (98-99%) ապահովելուն զուգահեռ պետք է նաև ապահովել $C/S=1$ հարաբերությունը, ստացված կալցիումի մոնոսիլիկատում: Այդ պայմանները ապահովելու նպատակով առաջարկվել է կաուստիֆիկացիայի հակահոսք սխեմա, որը փորձարկվել է անընդհատ գործող 5000 տոննա տարեկան արտադրողականությամբ կիսագործարանային սարքում: Կիսագործարանային ուսումնասիրությունները հաստատել են լաբորատոր և խոշոր լաբորատոր սարքերի վրա ստացված արդյունքները:

Որոշված են սինթեզի լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են լուծույթի բարձր աստիճանի սիլիցիումազրկումը. ստացված արգասիքում $C/S=1$ հարաբերությունը և նստվածքի արագ լվացումը:

CAUSTIFICATION OF THE ALKALINE-SILICATE SOLUTIONS

G. H. GRIGORYAN

Caustification of alkaline-silicate solutions by both the lime and slaked lime has been studied. The substitution of the slaked lime with lime allows regulating the rate of caustification, particle size distribution and specific surface area of CSH, thus increasing the rate of filtration and washing of the pulp as was evident from our investigations.

The content of the calcium carbonate in the lime should be as little as possible, as this compound reacts with SiO_2 -alkaline with further formation of the sodium carbonate in the solution, which is undesirable for cycled processes.

When $\text{Re}_u \geq 11900$, the rate of caustification is practically independent of the diffusion as it was established by our experiments.

It was shown that in the reaction bed, the content of unbounded SiO_2 is diminishing down to 0.85 (the C/S ratio in CSH). The latter chemisorbs alkali with the formation of gelatinous mass, which hinders both the filtration and washing of the product. Addition of the precipitants like "Doppa" is impermissible.

Experimentally established that washing of the CSH is complicated process. Repulping filtration for the CSH is advantageous, and thus, carousel (turntable) filling filters are recommended.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г., Айрапетян А.Д., Галстян В.Д. // Изв. АН Арм.ССР, хим. науки, 1961, №14, с.113; 1961, № 15, с. 237.
- [2] Мартиросян Г.Г., Григорян Г.О. // Арм. хим. ж., 1967, т 20, № 6, с. 454
- [3] Григорян Г.О., Микаелян Г.И. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №4, с. 346
- [4] Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии. // Под ред. Романкова П.Г. М.-Л., Химия, 1964, с. 97.
- [5] Жуликов В.А. Фильтрование. М., Химия, 1968, с. 74
- [6] Штерблей З., Гауск Л. Перемешивание в химической промышленности, Госхимиздат, 1963, с. 263
- [7] Григорян Г.О., Мартиросян Г.Г. // Арм. хим. ж. 1971, т. 24, №3, с. 277
- [8] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. // Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №1, с.35
- [9] Григорян Г.О., Азнаурян А.Н., Григорян О.В., Мурадян А.Б. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 3-4, с.23
- [10] Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.М., Мартиросян Г.Г. А.с. 281438 (1970) // Б.И. 1970, № 29.