

А.И. Посторонко (Украинская инженерно-педагогическая академия),
И.Л. Марченко (Донбасская машиностроительная академия)

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАССОЛОВ

В статье рассматривается применение высокомолекулярных флокулянтов в технологии приготовления очищенного рассола для производства кальцинированной соды аммиачным методом. Проанализирована возможность использования некоторых флокулянтов для интенсификации разделения шламовой суспензии при очистке рассола.

Ключевые слова: флокулянты, очистка, рассол, разделение, суспензия, содовое производство.

Проблема разделения производственных суспензий имеет большое значение для содовой промышленности. При производстве кальцинированной соды аммиачным способом в отделении приготовления очищенного рассола известково-содовым способом образуется суспензия, состоящая из CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, от скорости разделения которой зависит производительность цеха.

Технология приготовления качественного рассола для производства кальцинированной соды является одной из главных задач содового производства.

Сырой рассол содержит, кроме основных компонентов - хлористого натрия и воды, ряд примесей, находящихся, как в растворимом, так и в коллоидном, и грубодисперсном состоянии. Например, соли кальция и магния, если предварительно их не удалить из рассола, то в процессе производства соды при поглощении аммиака и CO_2 из рассола будут выделяться в осадок плохо растворимые соединения углекислого кальция, гидроксида магния и т. д., что приведет к засорению аппаратуры, трубопроводов и готовой продукции. На содовых заводах для осаждения ионов кальция используют соду, а ионов магния - известковое молоко. После смешивания природного рассола с осаждающими реагентами суспензию направляют в отстойник, где происходит разделение суспензии, являющейся лимитирующей стадией.

Образование грубодисперсных взвесей карбоната кальция и гидроксида магния и их отделение от рассола являются сложными физико-химическими процессами.

Наиболее медленная стадия процесса очистки рассола - отстаивание выпавшей твердой фазы или осветление рассола от выпавших в осадок примесей. Характер осаждения твердых частиц суспензии может быть свободным и совместным. При свободном осаждении каждая частица падает со скоростью, зависящей от ее размера. Поэтому при свободном отстаивании не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией. Так как в составе суспензии обычно находятся очень мелкие частицы, осветляемая жидкость долгое время остается мутной. При очистке рассола образующиеся кристаллы CaCO_3 имеют размер 5-10 мкм, в то время как частицы гидроксида магния составляют всего лишь несколько сотых долей микрона.

А.М. Агальцов для ускорения осаждения осадков при очистке рассола в производстве хлора предлагает добавлять последовательно (или одновременно) два коагулянта, каждый из которых усиливает действие другого — хлорное железо и

крахмал [1], карбоксиметилцеллюлозу и хлорное железо [2], сульфат целлюлозу и хлорное железо [3], гидролизованные крахмал или полиакриламид, различные высокомолекулярные препараты [4].

Полиакриламид был опробован при очистке рассола [5]. Показано, что в присутствии полиакриламида происходит почти мгновенное образование хлопьев, быстрое отстаивание и хорошее уплотнение шлама [6]. Такое же влияние флокулянта было отмечено при осаждении других подобных неструктурированных частиц. Добавление полиакриламида значительно улучшает физические параметры взвеси, что позволяет успешно применять полиакриламид для очистки рассола. Однако, полиакриламид обладает и существенными недостатками, главными из которых является его вязкость, что затрудняет процессы дозирования, сложность аппаратного оформления при его растворении и т.д.

Авторы [7] исследовали влияние сульфо- и аминопроизводной полиакриамида на скорость разделения суспензий рассолоочистки. Показана эффективность производных, но внедрить в производство их так и не удалось из-за отсутствия выпуска производных.

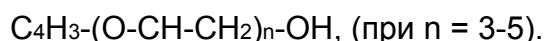
В работе [8] были использованы для ускорения разделения суспензии рассолоочистки полиэлектролиты К-4, К-6 и полиакриламиды ПАА-1, Са-ПАА, синтезированные по методикам К.С.Ахмедова с сотрудниками, разработанными в лаборатории коллоидной химии Института химии АН Узбекистана.

Целью настоящей работы является изучение влияния новых высокомолекулярных флокулянтов на разделение суспензии при очистке природных рассолов.

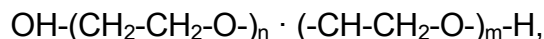
Для интенсификации процессов разделения шламовой суспензии при очистке рассола в последнее время широко используют высокомолекулярные флокулянты.

Большинство высокомолекулярных флокулянтов представляют собой полиэлектролиты, диссоциированные в воде на ионы. Известны флокулянты анионного типа, при диссоциации которых образуются сложный полимерный органический анион и простые катионы (натрийкарбоксилметилцеллюлоза, полиакрилат натрия, альгинат натрия), и флокулянты катионного типа, диссоциирующие на сложные органические катионы и простые анионы (полиэтиленмин, полидиметиламиноэтилакрилатгидроацетат, поливинилбутилпиридинийбромид). Полиэлектролиты, имеющие одновременно кислотные и основные группы, называются катионно-анионными или амфотерными полиэлектролитами (белки, гидролизованный полиакриламид).

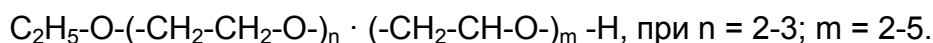
В настоящем сообщении представлены результаты испытаний в качестве флокулянтов следующих полимеров: сополимеры метакриламида с гидрохлоридом N,N-диметиламиноэтилакрилатом (МГДА); сополимеры акриламида с N-акриламидопропил-N,N,N-триметиламмонийхлоридом (АТАХ); сополимеры акриламидов с метакрилатом гуанидина (АМГ); сополимеры N,N-диметиламинометакрилата и N-винилкапролактама (ДАМВ); сополимеры диалкиламиноэтилметакрилатов и аллилглицидилового эфира (ДАМА); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 700 (ПААП-700); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 1000 (ПААП-1000); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и полиэфиров с молекулярной массой 1700 (ПААП-1700); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и кубовых остатков стадии ректификации производства пропиленгликоля (ПААК); продукт взаимодействия ПАА, щелочи и флотореагента, состоящего из смеси монобутиловых эфиров, полипропиленгликолей общей формулы (ПААМ)



продукт взаимодействия ПАА, гидроксида натрия и технической смеси переменного состава, состоящего из смеси этиленпропиленгликолей общей структурной формулы



и этиловых эфиров общей структурной формулы



В опытах, которые проводили в лабораторных условиях, использовали сырой рассол Райгородского месторождения. Очистку рассола проводили по технологическому режиму содового завода. Использованный рассол содержал 305 г/л NaCl; 1,1 г/л Ca²⁺ и 0,14 г/л Mg²⁺. Очистку рассола от катионов кальция и магния осуществляли каустифицированным содовым раствором с избытком соды (0,55 г/л) и щелочи (0,12 г/л). pH рассола составлял 9,5 - 10,2. В работе использовали 1 %-ные растворы полимеров, которые затем разбавляли рассолом до нужной концентрации.

Опыты проводили следующим образом. 500 мл сырого рассола вносили в реакционную колбу, добавляли расчетное количество полимера, перемешивали содержимое колбы в течение 5 минут. Затем производили очистку рассола от солей кальция и магния каустифицированной жидкостью, отобранной в цехе рассолоочистки содового завода. После очистки рассола содержимое колбы переносили в градуированный цилиндр и наблюдали скорость разделения.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2, и на рис. 1. В табл. 1 представлены результаты исследования влияния концентрации флокулянтов на высоту осветленного слоя шламовой суспензии рассолоочистки. Использовали концентрации полимеров в пределах 0,005 – 0,05 масс. %%. Установлено, что все исследуемые флокулянты в той или иной степени влияют на скорость разделения суспензий. Из сополимеров наилучшие результаты показали АТАХ, ДАМА при концентрации флокулянтов 0,03-0,04 масс. %%. Из продуктов взаимодействия с ПАА наилучшие результаты показали ПААЭ, ПААК при тех же концентрациях добавок полимеров. Скорость разделения шламовой суспензии, по всей видимости, в целом зависит от молекулярной массы полимеров и их структуры.

Совокупность приведенных данных дает возможность высказать некоторые соображения о возможном механизме флокуляции суспензии CaCO₃ и Mg(OH)₂ водорастворимыми полимерами. Процесс происходит, очевидно в две стадии: адсорбция добавки частицами дисперсной фазы; седиментация образованных вследствие адсорбции флокул.

Адсорбция добавок проходит через стадию, в которой лишь незначительная доля макромолекул связывается непосредственно с частицами, тогда как несвязанная ее часть свободно проникает в раствор и может образовывать связи с другими частицами.

В зависимости от количества внесенной в систему полимера изменяются

форма и размер флокул. Когда в системе немного добавки, происходит лишь частичная флокуляция, то есть, не все частицы связываются добавкой и образованные флокулы довольно маленькие.

В результате исследований установлена возможность интенсификации процесса разделения суспензии шлама рассола в присутствии добавок полимеров. Концентрация дисперсной фазы должна быть в пределах 15-25 г/ 100 мл.

Представляет большой практический интерес и способ ввода флокулянта (табл. 2). Если вводить флокулянт в сырой рассол или содовый раствор, то скорость разделения суспензии намного больше, чем добавление полимеров в известковое молоко или в реакцию каустификации. Причем, качество осветления суспензии в 2-3 раза выше, что имеет большое практическое значение.

Таблица 1. Влияние концентрации флокулянтов на высоту осветленного слоя суспензии (без добавки – 60 мм), мм

№ п/п	Наименование флокулянта	Высота осветленного слоя, мм						
		Концентрация флокулянта, %% масс.						
		0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
1	МГДА	124	180	210	230	239	218	160
2	АТАХ	145	180	229	250	264	250	223
3	АМГ	114	166	200	220	222	200	152
4	ДАМВ	80	133	190	215	218	202	164
5	ДАМА	150	182	232	255	263	255	203
6	ПААП-700	60	117	177	206	218	206	170
7	ПААП-1000	88	135	190	210	216	196	144
8	ПАПП-1700	72	117	172	196	200	178	128
9	ПААК	80	120	184	230	255	246	184
10	ПААМ	76	114	178	206	214	200	166
11	ПААЭ	82	134	204	256	260	202	124

Таблица 2. Влияние способа ввода флокулянта на высоту осветленного слоя суспензии ($C_{\text{флок.}} = 0,03$ % масс.), мм

№ п/п	Наименование флокулянта	В сырой рассол	В содовый раствор	В известковое молоко	В реакцию каустификации
1	МГДА	180	180	110	80
2	АТАХ	250	250	180	166
3	АМГ	170	180	120	80
4	ДАМВ	180	180	116	90
5	ДАМА	250	258	190	140
6	ПААП-700	122	136	180	188
7	ПААП-1000	118	124	170	186
8	ПАПП-1700	118	126	160	190
9	ПААК	140	180	134	110
10	ПААМ	160	196	126	106
11	ПААЭ	168	201	128	90

Литература

- 1 А.с. №132616 СССР, Кл. 12 d, I₀₁. Способ очистки рассола./ А.М. Агальцов. № 661692/23 – заяв. 4.04.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
- 2 А.с. №132617 СССР, Кл. 12 d, I₀₁. Способ очистки рассола./ А.М. Агальцов. № 666538/23 – заяв. 13.05.60; опубл. 18.10.60, Бюл. № 20.
- 3 А.с. №138223 СССР, Кл. 12 d, I₀₁. Способ интенсификации процесса очистки рассола для электролиза хлористого натрия./ А.М. Агальцов. № 676467/23 – заяв. 15.08.61; опубл. 12.05.61, Бюл. № 10.
- 4 Вейцер Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц. - М.: Стройиздат, 1984. – 201 с.
- 5 Шокин И.Н. Производство кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. – М.: Высшая школа, 1972. – 336 с.
- 6 Шрайбман С.С. Фурман А.А., Сыркина И.Г.//Вестник технической и экономической информации: НИИТЭХИМ, 1960. - № 10. – С. 22-24.
- 7 Савицька М.М. Нові коагулянти для прискорення очистки розсолів у содовому виробництві / М.М. Савицька, Ю.Д. Холодова, А.І. Посторонко, О.П. Гризодуб //Хімічна промисловість, 1963. - №3. – С.32-35.
- 8 Посторонко А.И., Влияние полиэлектролитов на разделение суспензии при очистке природных рассолов / А.И. Посторонко, В.В. Попов , А.Т. Лебедев, В.Ф. Гайворонский //Наукові праці ДонНТУ, серія: Хімія і хімічна технологія. 2003. – Випуск 61. – С. 58-61.

© Посторонко А.И., Марченко И.Л., 2011
Надійшла до редколегії

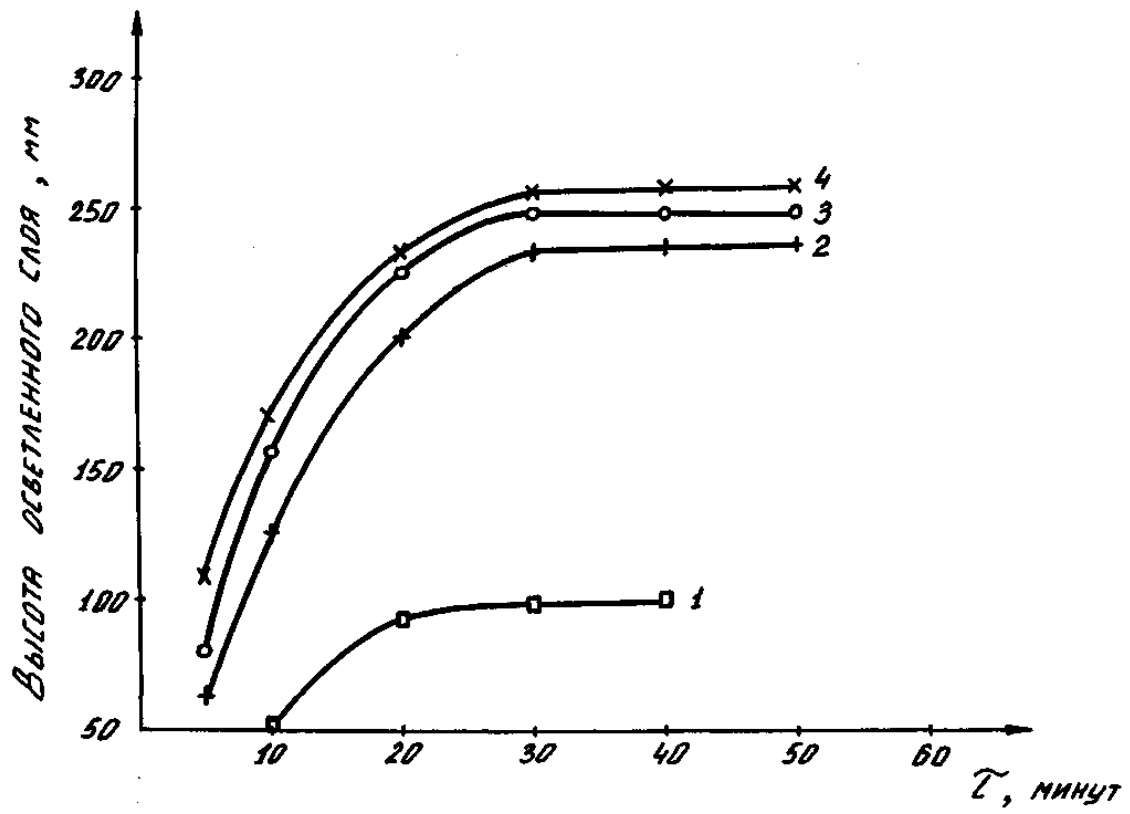


Рис. 1. Зависимость высоты осветленного слоя или времени отстаивания (1 – без флокулянта; 2 – ПААЭ; 3 – АТАХ; 4 - ДАМА)