

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ПРОЦЕССЫ ОТСТАИВАНИЯ ШЛАМА РАССОЛООЧИСТКИ

А.И.Посторонко

Представлены результаты исследования влияния солей четвертичных аммониевых оснований на процессы отстаивания шлама рассолоочистки в содовом производстве. Показана их эффективность для ускорения разделения суспензии при получении очищенного рассола.

Ключевые слова: отстаивание, шлам, рассолоочистка, полимеры, флокулянты.

Представлені результати дослідження впливу солей четвертинних амонієвих основ на процеси відстоювання шламу розсолоочистки у содовому виробництві. Показана їх ефективність для прискорення розділення суспензії при одержанні очищеного розсолу.

Ключові слова: відстоювання, шлам, розсолоочистка, полімери, флокулянти.

The results of study of the effect of salts of quaternary ammonium bases on the processes of sedimentation of sludge in brine soda production were presented.

The effective in accelerating the separation of the suspension upon receipt of the purified brine was shown.

Key words: sedimentation, sludge, brine, polymers, flocculants.

1. Введение

Проблема разделения производственных суспензий является одной из основных в химической промышленности.

В производстве кальцинированной соды аммиачным способом наиболее громоздким процессом является отстаивание суспензии при очистке рассолов от солей кальция и магния содово-известковым способом. Он забирает около 30 % времени, необходимого для производства продукта.

Скорость разделения суспензии рассолоочистки может изменяться в широких пределах в зависимости от целого ряда факторов: химического состава осадка, физической структуры исходного сырья, условий осаждения, природы флокулянта и др. Поэтому поиск новых эффективных флокулянтов для ускорения разделения суспензий в содовом производстве является одной из главных задач.

Интенсификация процессов разделения суспензий возможна за счет укрупнения частиц осадка путем использования модификаторов кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния, однако применение их не всегда может решить вопрос об укрупнении кристаллов.

Более удобным и универсальным способом укрупнения частиц является их флокуляция, т. е. агрегация их в крупные комплексы, что приводит к увеличению скорости отстаивания в десятки раз. Известно большое число флокулянтов, но успех их использования в каком-либо процессе не гарантирует их универсальности. Адсорбционная флокулирующая способность вводимого в процесс вещества зависит от заряда дисперсной фазы, который, в свою очередь, зависит от способа ведения процесса, дисперсной среды и т. д.

2. Анализ последних публикаций

Очистке рассола и проблемам интенсификации разделения шламовой суспензии рассолоочистки посвящено ряд работ. Так, 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 целлюлозы 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-б и полиакриламиды ПАА-1, Са-ПАА, синтезированные по методикам К.С.Ахмедова с сотрудниками, разработанными в лаборатории коллоидной химии Института химии АН Узбекистана.

С целью расширения ассортимента флокулянтов для ускорения разделения шламовой суспензии в настоящей работе представлены результаты исследований по применению алкилацетатаммонийхлоридов и алкилацетат-пиридинийхлоридов для интенсификации процессов отстаивания шлама рассолоочистки.

3. Экспериментальная часть

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 (полиэтиленимин, полидиметиламиноэтилакрилатгидроацетат, поливинилбутилпиридинийбромид). Полиэлектролиты, имеющие одновременно кислотные и основные группы, называются катионноанионными или амфотерными полиэлектролитами (белки, гидролизованный полиакриламид).

В качестве алкилацетатаммонийхлоридов были выбраны тридецилаце-таттриэтиламмонийхлорид (ТДАТЭАХ), тридецилацетаттрибутиламмонийхлорид (ТДАТБАХ), тридецилацетаттриметиламмонийхлорид ТДАТМАХ. Из алкилацетатпиридинийхлоридов были исследованы метилацетатпиридиний-хлорид (МАПХ), октилацетатпиридинийхлорид (ОАПХ) и децилацетатпиридинийхлорид (ДАПХ).

В опытах, которые проводили в лабораторных условиях, использовали сырой рассол Райгородского месторождения. Очистку рассола проводили по технологическому режиму СИС «Сода». В работе использовали 1 %-ные растворы полиэлектролитов, которые затем разбавляли рассолом до нужной концентрации.

Опыты проводили следующим образом. 250 мл сырого рассола вносили в реакционную колбу, добавляли расчетное количество полиэлектролита, 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 на рис. 1 и в табл. 1-2.

На рис. 1 приведены кинетические кривые седиментации шлама рассолоочистки в отсутствие и присутствии полиэлектролитов. Видим, что все добавки существенно влияют на скорость разделения суспензии. Полученные данные являются следствием различия в адсорбции полиэлектролитов на поверхности CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Адсорбция полимеров на частицах CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ обусловлена специфическим связыванием группами COO^- у макромолекул полимеров ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Наиболее эффективным полиэлектролитом является ТДАТБАХ, ТДАМАХ, ОАПХ, ДАПХ и по качеству разделения суспензии они превосходят все остальные. За первые 8 минут отстаивания высота осветленного слоя составляет 220 мм при концентрации 0,02-0,05%, масс., в то время как без добавки за это же время суспензия почти не разделяется. Большие концентрации полиэлектролитов суспензию стабилизируют и разделения не наблюдается даже после длительного отстаивания.

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
1	ТДАТЭАХ	138	156	178	164	142	142
2	ТДАТБАХ	141	199	230	233	225	195
3	ТДАМАХ	173	242	278	288	275	251
4	МАПХ	140	164	174	180	176	164
5	ОАПХ	160	225	261	272	263	235
6	ДАПХ	150	211	245	256	243	217

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 извест- ковое молоко	В реакцию каустификации
1	ТДАТЭАХ	186	190	130	140
2	ТДАТБАХ	188	190	110	120
3	ТДАМАХ	192	210	156	160
4	МАПХ	188	186	168	160
5	ОАПХ	190	210	160	160
6	ДАПХ	198	210	180	180

Совокупность приведенных данных дает возможность высказать некоторые соображения о возможном механизме флокуляции суспензии CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ водорастворимыми полимерами. Процесс происходит, очевидно в две стадии: адсорбция добавки частицами дисперсной фазы; седиментация образованных вследствие адсорбции флокул.

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 рассолоочистки 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.

4. Выводы

Установлено, что соли четвертичных аммониевых оснований можно рекомендовать для внедрения в производство для интенсификации процессов осветления шламовой суспензии при очистке рассола от солей кальция и магния.

В дальнейших исследованиях предполагается изучить влияние структуры солей для повышения скорости разделения суспензии.

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.

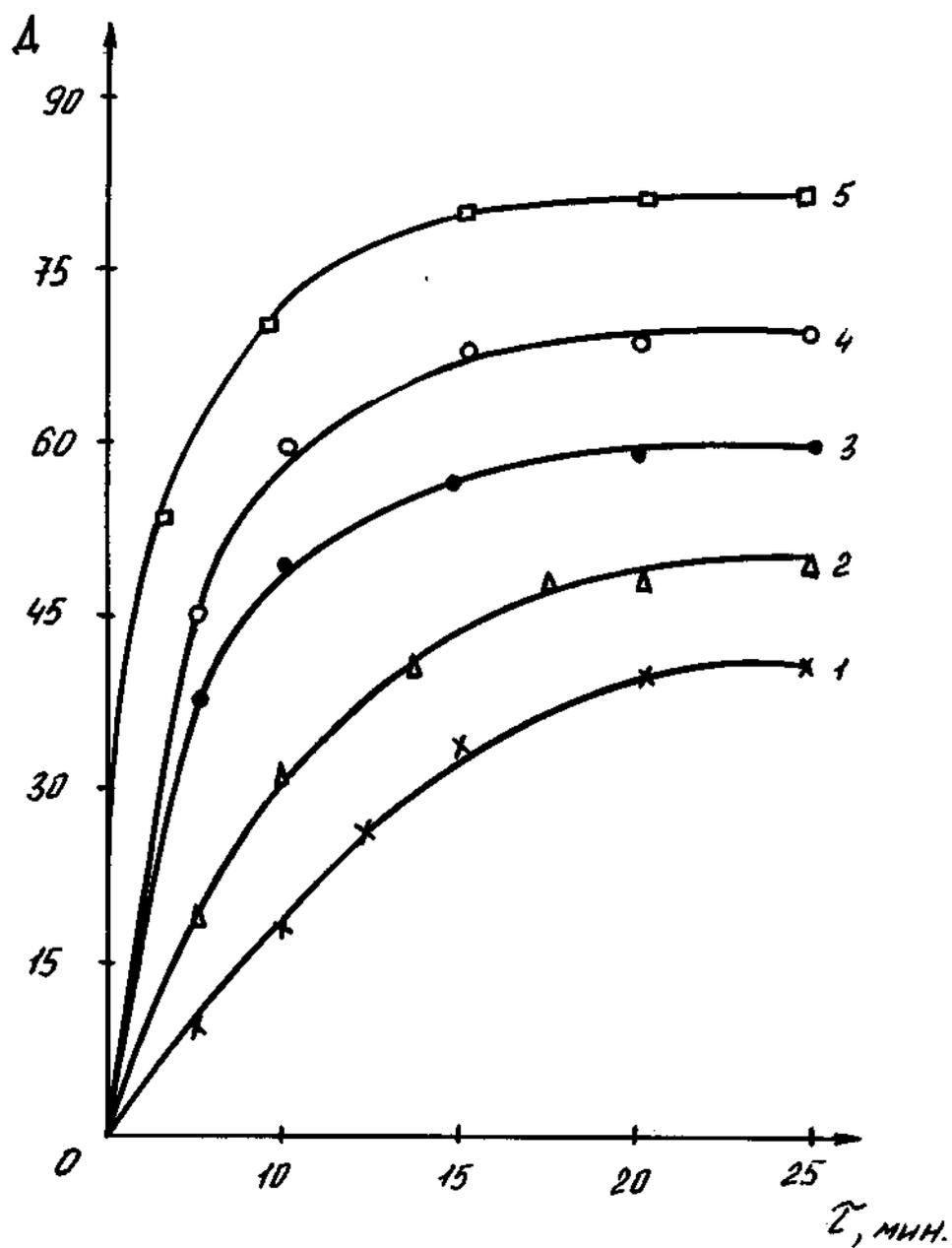


Рис. 1. Зависимость степени осветления шлама рассолоочистки D (%) от времени оттаивания t : 1 – без добавки; 2 – ДАПХ; 3 – ОАПХ; 4 – ТДАТМАХ; 5 – ТДАБАХ