

концентрации, однако при отрицательной температуре отмечается ее снижение, прогрессирующее с ростом концентрации. Судя по изменению температуры замерзания, электропроводности и скорости звука, повышение концентрации хлорида натрия, как и хлорида кальция, до 6 и 8 % приводит к понижению растворимости гидроксида кальция и тем сильнее, чем ниже температура гидратации. Этот факт вызван не только синтезом гидроксохлорида кальция, но и образованием в результате приведенной выше обменной реакции гидроксида натрия, резко понижающего растворимость извести. Полученные результаты не согласуются с выводами, сделанными в работе [7], согласно которым хлорид натрия повышает растворимость извести до достижения 20%-й концентрации при 0 и 15°, а повышение температуры раствора снижает растворимость в той же мере, что и при повышении температуры чистой воды.

В ы в о д ы

1. Повышение концентрации хлорида кальция в отличие от хлорида натрия приводит к значительному ускорению реакции гидратации извести, причем скорость процесса лимитируется только продолжительностью индукционного периода при постоянной константе скорости реакции в основной период.

2. Хлориды кальция и натрия повышают растворимость извести при концентрациях 2—4 %. С повышением концентрации до 6—8 % растворимость извести понижается и тем сильнее, чем ниже температура и больше ускоряющее действие электролита, что обусловлено интенсивным образованием термодинамически устойчивой при пониженных температурах фазы гидроксохлорида кальция.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Ohnemüller W.* — Zement-Kalk-Gips, 1970, Jg 23, N 11, S. 516—521. — [2] *Бабушкин Б. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1965. 283 с. — [3] *Курбатова И. И.* Химия гидратации порландцемента. М.: Стройиздат, 1977. 158 с. — [4] *Садовская Н. Е., Лакинская Н. И.* — Изв. вузов, Строительство и архитектура, 1973, № 5, с. 74—78. — [5] *Ostrowski C.* — Baustoffindustrie, 1975, Jg 18, N 2, S. 12—15. — [6] *Тимашев В. В.* — Тр. ВНИИ-Стром, 1974, т. 25, с. 97—101. — [7] *Бойтон Р. С.* Химия и технология извести. М.: Стройиздат, 1972. 240 с. — [8] *Nady M.* — Eritbanuag, 1975, vol. 27, N 11, S. 420—422. — [9] *Ведь Е. И.* — В кн.: Вопросы химии и химической технологии. — Харьков: Высшая школа, 1973, т. 30, с. 125—129. — [10] *Вольнов И. И., Латышева Е. И.* — ЖПХ, 1957, т. 30, вып. 7, с. 1201—1204.

Тюменский государственный
научно-исследовательский и
проектный институт природных
газов

Поступила в Редакцию
31 мая 1985 г.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. Н. Мурашкевич, Н. И. Воробьев, С. И. Сечко, С. А. Белов

Кристаллизация метасиликата натрия (МСН) относится к числу изогидрических процессов, протекающих в политермическом режиме.

Ранее [1, 2] изучено влияние отдельных факторов (температуры, концентрации исходного раствора и его модуля, количества вносимой за-

травки) на выход и размер кристаллов МСН. Установлено, что повышение температуры начала кристаллизации и разбавление растворов благоприятно сказываются на величине кристаллов продукта, в то время как модуль в интервале соотношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1.8 \div 3 : 1$ практически не оказывает влияния на гранулометрический состав и выход кристаллизанта. Протекание реального процесса кристаллизации в данном случае определяется взаимосвязанным влиянием известных и ряда дополнительных условий (скорость охлаждения раствора и его гидродинамика, температура начала кристаллизации и поверхность вносимой затравки). Попытки прогнозирования всех деталей процесса кристаллизации в достаточно широком интервале условий приводят к чрезмерному усложнению математического аппарата [3].

Поэтому задача изучения массовой кристаллизации нами ограничена отысканием интерполяционной модели, связывающей результаты процесса кристаллизации с условиями его реализации, и нахождением условий получения крупнокристаллического продукта, что позволило бы увеличить производительность фильтрации МСН на действующем производстве и уменьшить его слезиваемость. Представлялось также актуальным изучение влияния F^- и Al^{3+} на кристаллизацию МСН в связи с разработкой способа получения данного продукта из кремнегеля [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись растворы МСН, полученные растворением диоксида кремния ч. д. а. и кремнегеля — отхода производства фторида алюминия состава (%): SiO_2 — 23.44, Al_2O_3 — 3.10, F — 4.13, H_2SiF_6 — 1.09, H_2O — 71.50, в растворе гидроксида натрия реактивной квалификации и технического (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Состав растворов, используемых для изучения кристаллизации МСН

№ раствора	Химический состав (%)				ρ при 25° (г/см ³)
	Na_2O	SiO_2	F	Al_2O_3	
1	8.1—8.75	4.26—4.91	—	—	1.147—1.150
2	15.20—15.73	7.21—8.09	—	—	1.282—1.295
3	12.03—12.50	6.15—6.79	—	—	1.208—1.223
4	12.3—12.5	5.9—6.0	0.14	0.08	1.218—1.227
5	11.48	6.46	0.09	0.06	1.221
6	14.32	6.75	0.12	0.11	1.235

Примечание. Растворы № 1—3 получены растворением SiO_2 ч. д. а., № 4—6 — растворением кремнегеля.

Изучение массовой кристаллизации МСН проводили в лабораторной модели кристаллизатора изогидрического типа объемом около 300 мл, снабженного пропеллерной мешалкой с регулируемым числом оборотов, системой программного охлаждения, измерительных устройств и регулирования аналогично работе [5].

Методом математического планирования эксперимента изучено влияние концентрации исходных растворов, количества вносимой затравки, скорости охлаждения раствора и интенсивности перемешивания на выход и гранулометрический состав твердой фазы.

Начальная температура охлаждения раствора 60°, затравку вносили при 30°, конечная температура 20°, последующая выдержка при данной температуре 2 ч. Исходные данные для планирования приведены в табл. 2.

Интервалы исходных концентраций растворов выбирали согласно работам [6, 7]. При математическом планировании эксперимента в качестве

ТАБЛИЦА 2

Значение уровней факторов и шагов
варьирования при математическом
планировании процесса кристаллизации МСН

Уровень	Фактор			
	концентрация SiO ₂ в рас- творе, А	количество затравки, В	скорость охлаждения раствора, С (град/мин)	интенсивность перемешивания раствора, D (об/мин)
	г/л			
Нижний	46.4	1	0.05	100
Верхний	100	16	3	500
Основной	73.2	8.5	1.52	300

затравки использован полидисперсный Na₂SiO₃·9H₂O со средней длиной кристаллов $l=0.09$ мм. В последующих исследованиях размер затравки варьировали в интервале $l=0.13-0.38$ мм. Интенсивность перемешивания раствора составляла 100—500 об/мин, что соответствует $Re_n=400-2500$. Гидродинамический режим дополнительно изменяли путем изменения соотношения диаметра аппарата к диаметру мешалки $D_a/D_m=1.3-3$. В качестве выходных параметров, характеризующих эффективность процесса массовой кристаллизации, принято значение средней длины кристаллов ($l=Y_2$) и выход кристаллизанта ($m=Y_1$).

Растворы анализировали, согласно ТУ [8], а кристаллы подвергали микроскопическому анализу на микроскопе МБР-1. При этом измеряли размеры 400—500 кристаллов от каждого образца. Затем вычисляли средний размер кристаллов [9]. Расчет выхода кристаллизанта проводили на основании данных анализа фильтратов и результатов взвешивания образующегося осадка МСН.

ТАБЛИЦА 3

Исследование процесса кристаллизации МСН
методом математического планирования
по греко-латинскому квадрату

№ опыта	Фактор				Выход МСН (%)			Средняя длина кристаллов (мм)		
	А (X ₁)	В (X ₂)	С (X ₃)	D (X ₄)	Y ₁			Y ₂		
					m ₁	m ₂	m	l ₁	l ₂	l
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	15.6	10.6	13.1	0.090	0.085	0.087
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	0	1.5	0.75	—	—	—
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	0	1.2	0.6	—	—	—
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	84.4	91.4	87.9	0.031	0.035	0.033
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	95.4	91.4	93.4	0.043	0.039	0.041
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	82.3	98.5	90.4	0.055	0.048	0.052
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	77.6	87.6	82.6	0.043	0.048	0.045
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	65.0	58.0	61.5	0.125	0.084	0.104
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	88.04	78.04	83.04	0.064	0.070	0.067

Результаты реализации математического планирования по греко-латинскому квадрату представлены в табл. 3. Математический анализ проводили по схеме, изложенной в работе [10] на ЦВМ ЕС 10-33. Искомое уравнение регрессии по выходу МСН имеет вид

$$Y_1 = 79.24 + 48.14X_1 - 4.63X_2 - 33.28X_1^2 + 10.57X_2 \cdot X_3 \quad (1)$$

Зависимость размера кристаллизанта от входных параметров может быть представлена так:

$$Y_2 = 0.289 - 0.0037X_1 - 0.0799X_2 + 0.4057X_3 + 0.0021X_1 \cdot X_3 + 0.0022X_2^2 + 0.0012X_1 \cdot X_3 + 0.00015X_2 \cdot X_4 - 0.1178X_3^2 - 0.00073X_3 \cdot X_4 \quad (2)$$

На первом этапе преобразования уравнения (1) для нахождения координат оптимума получены следующие значения координат центра поверхности отклика: $X_1=92.0$ г/л; $X_2=8.5$ г/л; $X_3=2.17$ град/мин.

При этих условиях $Y_1=96.5\%$, следовательно центр поверхности находится вблизи оптимума.

Анализ уравнения (1) свидетельствует о том, что интенсивность перемешивания раствора в изученном интервале практически не влияет на выход продукта, а увеличение количества вносимой заправки и скорости охлаждения раствора способствует росту выхода кристаллизанта. Осуществление кристаллизации МСН при $X_1=90$, $X_2=16$ г/л, $X_3=3$ град/мин и $X_4=500$ об/мин позволило получить 99.5%-ый выход продукта.

Центр поверхности отклика уравнения (2) имеет следующее значение координат: $X_1=92.38$, $X_2=8.58$ г/л, $X_3=1.76$ град/мин, $X_4=267$ об/мин.

Выходной параметр Y_2 при данных условиях равен 0.14 мм, в контрольных опытах — 0.13—0.14 мм.

Анализ параметрической чувствительности процесса по Y_2 показал, что характер влияния регулируемых факторов существенно различен. Увеличение концентрации исходного раствора способствует уменьшению размера кристаллов продукта, в то время как рост количества вносимой заправки и скорости охлаждения раствора в изученном интервале изменения данных факторов положительно сказывается на гранулометрическом составе твердой фазы. Как известно [5], увеличение пересыщения раствора, происходящее при увеличении скорости охлаждения суспензии, должно привести к возрастанию скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов. В нашем случае вторая величина, вероятно, значительно превышает первую, чем и объясняется выявленная ранее закономерность.

В результате исследования процесса кристаллизации МСН методом математического планирования получен полидисперсный продукт, склонный к агрегированию: 50 % от общего количества образцов составляли агрегаты мелких кристаллов.

С учетом установленных зависимостей и полученных экспериментальных данных нами продолжен поиск условий получения МСН, обладающего однородными и крупными кристаллами.

Как видно из данных табл. 4, увеличение температуры внесения заправки с 30 до 35° приводит к увеличению среднего размера кристаллов в 2 раза. С возрастанием температуры внесения заправки увеличивается и температура начала кристаллизации, при которой, вероятно, скорость роста кристаллов преобладает над скоростью образования зародышей, что хорошо согласуется с данными работы [11]. Результаты последующих опытов подтверждают выявленную закономерность, однако снижение конечной температуры кристаллизации до 14° не позволяет увеличить размер уже имеющихся в суспензии кристаллов (как это предполагалось при постановке эксперимента), а приводит к образованию большого количества самостоятельных мелких кристаллов. В результате средний размер кристаллов уменьшается в 2—3 раза по сравнению с достигнутым. Таким образом, снижение конечной температуры кристаллизации менее 20° в случае МСН не оправдано, поскольку позволяет лишь незначительно (5—7 %) увеличить выход продукта при значительном ухудшении его гранулометрического состава. В то же время выдержка суспензии при 20° 2—3 ч свидетельствует об интенсивном росте кристаллов, достигающих длины $l=0.23—0.39$ мм. Уменьшение скорости охлаждения раствора и использование ряда поверхностно-активных веществ с целью смещения начала кристаллизации в область более высоких температур оказались малоэффективными.

Известно [12], что на образование и рост кристаллов существенное влияние оказывает режим перемешивания в кристаллизаторе. В данном случае нам удалось установить влияние конструктивных особенностей кристаллизатора (D_a/D_m) на протекание процесса зарождения и роста кристаллов. Как видно из данных табл. 4, при $Re_c=2200$, $D_a/D_m=2.2$ и

ТАБЛИЦА 4

Условия и результаты исследования
кристаллизации МСН
Интенсивность перемешивания $Re = 2200$, конечная температура 20°

температура ($^\circ\text{C}$)		содержание в исходном растворе (%)		количество заправки (г/л)	скорость охлаждения раствора (град/мин)	D_a/D_m	Результаты	
внесения заправки	начала кристаллизации	Na_2O	SiO_2				выход МСН (%)	длина кристаллов, l (мм)
35	34	15.02	7.63	1	0.05	1.3	95.8	0.164
40	37	15.20	7.69	1	0.05	1.3	91.1	0.189
40 *	38	15.50	7.64	1	0.05	1.3	98.0	0.123
40	35	12.39	6.36	16	0.05	1.3	79.0	0.555
35				16				
35 *	34	12.39	6.36	16	0.05	1.3	82.5	0.071
35 **	21	11.67	5.97	16	0.05	1.3	99.5	0.066
35	32	12.47	6.36	16	0.05	1.3	82.9	0.386
32				6				
33	33	12.47	6.36	16	0.05	1.3	72.5	0.227
34	32	12.06	6.39	16	0.035	1.3	76.7	0.216
35	31.5	12.06	6.39	16	0.023	1.3	89.5	0.099
35	33	12.05	6.38	16	0.038	2.2	80.0	1.134
35	33	12.88	6.44	16	0.048	2.2	86.0	1.169
35	34.8	15.60	7.64	16	0.048	2.2	98.5	0.397
37—24	24	12.90	6.79	56	0.08	2.2	19.5	2.000
35	32	12.05	6.39	13	0.08	2.2	72.4	0.315
35	33	12.88	6.44	16	0.08	2.2	81.4	0.986
35	33	12.83	6.48	16	0.038	3.2	85.5	1.074

* Конечная температура кристаллизации 14° .

** Кристаллизация МСН протекала без перемешивания раствора.

прочих равных условиях l кристаллов МСН возрастает на порядок и достигает 1.13—1.17 мм при достаточно высоком выходе (85—90 %). Увеличение скорости охлаждения раствора до 0.08 град/мин, что соответствует сокращению продолжительности кристаллизации почти в 2.5 раза, позволяет все-таки получить МСН со средним размером $l=0.99$ мм. Дальнейшее увеличение D_a/D_m до 3.2 не дает эффекта по сравнению с достигнутым. Высокая вязкость раствора МСН, невысокая прочность кристаллов МСН, а также наличие существенных сдвиговых деформаций по всему периметру кристаллизатора при $D_a/D_m=1.3$ обуславливают столь сильное влияние соотношения параметров кристаллизатора и перемешивающего устройства на размер кристаллов готового продукта.

Как видно из рисунка (кривые 1—3), характер изменения концентрации SiO_2 в растворе существенно различен при изменении гидродинамических условий в кристаллизаторе. При $D_a/D_m=1.3$ происходит полное растворение заправки через 1 ч с момента ее внесения, вызывающее пересыщение раствора и последующее интенсивное зародышеобразование. При $D_a/D_m=2.2$ (кривые 2, 3) процесс образования зародышей и их роста протекает без заметного растворения заправки. Скорость охлаждения раствора в изученном интервале, как упоминалось выше и как видно из рисунка (кривые 2', 3'), влияет не очень существенно на размер кристаллов МСН. Таким образом, полученные кинетические зависимости изменения концентрации SiO_2 в растворе МСН, длины кристаллов продукта, а также данные табл. 4 свидетельствуют о наиболее значительном влиянии гидродинамических условий на механизм и кинетику процесса кристаллизации МСН, что создает благоприятные предпосылки для интенсификации действующих производств.

Исследование массовой кристаллизации МСН из растворов, полученных термохимической обработкой кремнегеля раствором гидроксида натрия (табл. 5), свидетельствует о том, что помимо множества известных

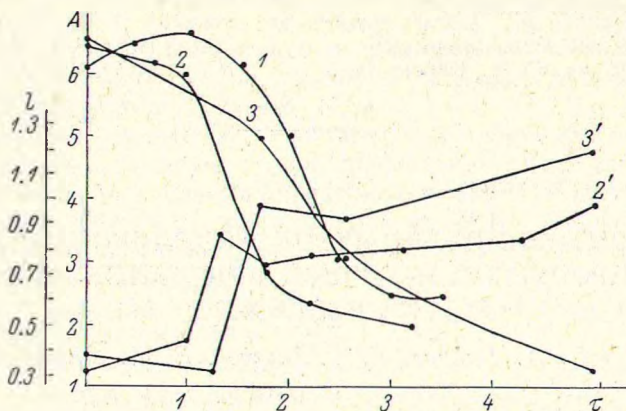
ТАБЛИЦА 5

Условия и результаты исследования кристаллизации МСН из растворов на основе кремнегеля
Интенсивность перемешивания $Re_{ц} = 2200$

D_a/D_m	Условия							Результаты	
	температура (°C)			количество затравки (г/л)	содержание в исходном растворе (%)		скорость охлаждения раствора (град/мин)	выход МСН (%)	длина кристал- лов, l (мм)
	внесения затравки	начала кристал- лизации	конеч- ная		Na ₂ O	SiO ₂			
1.3	40, 35	28	20	32	12.36	5.9	0.05	87.7	0.107
1.3	37, 35	28	20	16	12.36	5.9	0.05	72.3	0.077
1.3	34	28	20	7.0	14.32	6.75	0.05	75.6	0.090
1.3	28	28	20	16.0	11.46	6.42	0.05	79.8	0.095
2.2	37, 35	31	20	32.0	12.75	6.53	0.038	79.2	0.179
2.2	35	28	20	16.0	12.96	6.39	0.038	98.5	0.295
2.2	35	28	20	16.0	12.96	6.39	0.08	97.8	0.115
2.3	30 *	30	25	16.0	13.89	6.35	0.03	95.0	0.234
2.3	27 *	27	20	16.0	12.6	6.10	0.04	98.0	0.133

* Кристаллизацию МСН проводили в условиях опытно-промышленного производства.

ранее факторов на процесс кристаллизации довольно сильное негативное влияние оказывает наличие в растворе алюминий- и фторсодержащих примесей. Несмотря на изменение начальных условий кристаллизации (количества вносимой затравки, концентрации исходных растворов, температуры внесения затравки), кристаллизация начиналась преимущественно при 28° независимо от гидродинамических условий. При отношении



Изменение концентрации SiO_2 в растворе МСН (1—3) и размера кристаллов (2' и 3') при различных скоростях охлаждения раствора $v_{охл}$ и гидродинамических условиях.

A — содержание SiO_2 (%), l — длина кристаллов (мм), τ — время (ч).
 $v_{охл}$ (град/мин): 1, 3, 3' — 0.05; 2, 2' — 0.08.
 D_a/D_m : 1 — 1.3; 2, 2', 3, 3' — 2.2.

$D_a/D_m = 1.3$ размер кристаллов МСН не превышал 0.07—0.1 мм. При более благоприятных гидродинамических условиях ($D_a/D_m = 2.2$) получен МСН с $l = 0.18—0.29$ мм, имеющий довольно узкое распределение частиц по размерам.

Как видно из данных табл. 5, процесс кристаллизации МСН из растворов, содержащих примеси фтора и алюминия, в большей мере зависит от скорости охлаждения раствора, чем это наблюдалось в случае чистых растворов МСН, что необходимо учитывать при аппаратурном оформлении процесса кристаллизации одновременно с гидродинамикой раствора.

Полученные сведения о процессе кристаллизации МСН были использованы при отработке технологического процесса получения МСН из кремнегеля — отхода производства фторида алюминия.

Как видно из данных табл. 5, в условиях опытно-промышленного производства получен продукт с $l=0.133-0.234$ мм. Некоторое уменьшение размера кристаллов по сравнению с лабораторными образцами связано с более жесткими условиями проведения процесса кристаллизации: вынужденным снижением температуры внесения затравки.

В ы в о д ы

Исследованием кристаллизации МСН в широких интервалах изменения регулирующих факторов установлено определяющее влияние гидродинамических условий и наличие в силикатном растворе алюминий- и фтор-содержащих примесей на размер кристаллов продукта.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Бабаян Г. Г., Галстян Б. Д.* — Изв. АН АрмССР, 1964, т. 17, № 4, с. 381—385. — [2] *Бабаян Г. Г., Галстян Б. Д., Власова Н. С.* — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 581—585. — [3] *Кафаров В. В., Дорохов И. Н.* Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1976, с. 499. — [4] *А. с. 1121223 (СССР)*. Способ получения силиката натрия И. П. Наркевич и др. — Опубл. в Б. И., 1984, № 40. — [5] *Мелизов Н. В., Михин Е. В., Пеклер А. М.* — ТОХТ, 1975, т. 9, № 2, с. 219—227. — [6] *Beker C., Jue K.* — J. Phys. Ch., 1938, vol. 42, p. 165. — [7] *Beker C., Jue K., Wills J.* — J. Am. Chem. Soc., 1948, vol. 12, p. 5369. — [8] *ТУ 6-18-161-82*. Метасиликат натрия. — [9] *Воропаев Л. Е.* Изучение гетерогенных равновесий в системе $\text{CuCl}_2-\text{CuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ и кинетики кристаллизации дигидрата хлорида меди (11): Автореф. канд. дис.: Минск, 1979. 178 с. — [10] *Азназарова С. Л., Кафаров В. В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Вышш. школа, 1985, с. 327. — [11] *Матусевич Л. И., Блинова Н. П.* — ЖПХ, 1964, т. 37, вып. 10, с. 2310—2313. — [12] *Матусевич Л. Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 303 с.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
19 ноября 1985 г.

УДК 621.791.03—52 : 621.791.053

ЖПХ, № 10, 1987 г.

ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

С. А. Рубцов, Г. Г. Вилков, В. А. Фалин

Сложность математического моделирования процессов массовой кристаллизации обусловлена необходимостью описания нескольких последовательно и параллельно протекающих стадий (гомогенного и гетерогенного зародышеобразования, роста кристаллов, их дробления, коагуляции и т. д.), механизм и кинетические закономерности которых сложны и недостаточно изучены [1]. Традиционным является метод, при котором математическая модель строится на базе более или менее обоснованных допущений, постулирующих определенный механизм процесса на молекулярном уровне [2]. Однако наиболее полные модели содержат большое количество параметров, определяемых из эксперимента, поэтому практическое использование таких моделей для расчета технологических режимов и конструктивных характеристик аппаратного оформления затруднено.

Альтернативой традиционным методам может стать энтропийно-информационный подход к моделированию фазовых и химических превращений, который продемонстрировал свою эффективность при описании процессов, механизм которых сложен и мало изучен [3, 4].