

**Міністерство освіти і науки України**  
**ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

**ТЕХНОЛОГІЯ СОДИ ТА ЛУГІВ**

**Навчальний посібник**

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ  
Протокол № 11, від 24.05.2021 р.

**Одеса: ОП, 2021**

Іванченко Л.В. Технологія соди та лугів : навчальний посібник / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Одеса: ОП, 2021. 207 с.

Автори: Іванченко Л.В., к.т.н, доцент,  
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,  
Брем В.В., к.х.н., доцент  
Шаповал І.В., ст. викладач

*Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Технологія соди та лугів : навчальний посібник.* У навчальному посібнику розглянуто технологічні аспекти і апаратне оформлення основних стадій виробництва содопродуктів, наведено приклади їх технологічних розрахунків і довідкові дані для їх проведення. Навчальний посібник призначено для студентів усіх форм навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

## ЗМІСТ

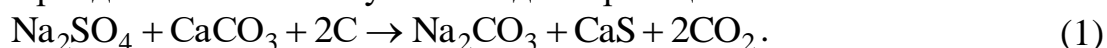
ВСТУП.....	5
1 ВИРОБНИЦТВО СОДИ АМІАЧНИМ СПОСОБОМ.....	11
1.1 Принципова схема виробництва соди аміачним способом.....	11
1.2 Характеристика сировини, допоміжних матеріалів та продуктів виробництва.....	14
1.2.1 Характеристика сировини .....	14
1.2.2 Характеристика допоміжних матеріалів.....	17
1.2.3 Характеристика продуктів виробництва.....	19
1.3 Виробництво вапна та вуглецю (IV) оксиду.....	20
1.3.1 Фізико-хімічні основи процесу випалювання карбонатної сировини..	20
1.3.2 Технологічна схема виробництва вапна та вуглецю (IV) оксиду .....	25
1.3.3 Характеристики основних апаратів відділення вапняних печей.....	26
1.4 Приготування вапняного молока .....	27
1.4.1 Фізико-хімічні основи процесу гасіння вапна.....	27
1.4.2 Технологічна схема відділення гасіння .....	30
1.4.3 Характеристики основних апаратів відділення гасіння .....	31
1.4.4 Технологічний режим відділення .....	32
1.5 Попереднє очищення сирого розсолу.....	33
1.5.1 Фізико-хімічні основи процесу очищення.....	33
1.5.2 Технологічна схема очищення розсолу.....	36
1.5.3 Основна апаратура відділення очищення розсолу.....	37
1.5.4 Норми технологічного режиму .....	38
1.6 Амонізація очищеного розсолу .....	39
1.6.1 Фізико-хімічні основи процесу амонізації.....	39
1.6.2 Технологічна схема відділення абсорбції.....	44
1.6.3 Основне устаткування відділення абсорбції .....	46
1.6.4 Технологічний режим відділення абсорбції .....	48
1.7 Карбонізація амонізованого розсолу .....	50
1.7.1 Фізико-хімічні основи процесу карбонізації.....	51

1.7.2	Технологічна схема відділення карбонізації .....	64
1.7.3	Основне устаткування відділення карбонізації.....	67
1.7.4	Технологічний режим виділення карбонізації .....	70
1.8	Фільтрування гідрокарбонатної суспензії.....	73
1.9	Кальцинація натрію гідрокарбонату натрію .....	78
1.9.1	Фізико-хімічні основи процесу.....	78
1.9.2	Технологічна схема процесу кальцинації .....	81
1.9.3	Основна апаратура відділення кальцинації .....	84
1.9.4	Технологічний режим відділення кальцинації .....	88
1.10	Виробництво важкої соди .....	89
1.11	Регенерація аміаку та вуглецю (IV) оксиду .....	92
1.11.1	Фізико-хімічні основи процесу.....	92
1.11.2	Технологічна схема відділення дистиляції.....	95
1.11.3	Основна апаратура відділення дистиляції .....	99
1.11.4	Технологічний режим відділення дистиляції .....	103
1.12	Перероблення вторинних матеріальних ресурсів.....	108
1.12.1	Виробництво кальцію хлориду .....	109
1.12.2	Закачування дистилерної рідини в нафтові свердловини .....	113
1.12.3	Виробництво меліоранту та кормової мінеральної добавки .....	116
1.12.4	Очищення газу від шкідливих викидів в атмосферу .....	119
1.12.5	Маловідходні комбіновані технології на основі виробництва соди .....	120
1.13	Захист обладнання від корозії .....	121
1.14	Перспективи розвитку виробництва соди аміачним методом .....	124
2	<b>ВИРОБНИЦТВО СОДИ З НЕФЕЛІНОВОЇ СИРОВИНИ .....</b>	<b>127</b>
2.1	Характеристика сировини .....	127
2.2	Методи перероблення нефелінових руд .....	128
2.3	Характеристика продуктів виробництва .....	132
3	<b>ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЮ ГІДРОКАРБОНАТУ .....</b>	<b>134</b>
3.1	Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва .....	135
3.1.1	Отримання содового розчину.....	135
3.1.2	Карбонізація содового розчину з виділенням $\text{NaHCO}_3$ у тверду фазу.....	137
3.2	Технологічні схеми виробництва очищеного натрію гідрокарбонату .....	139
3.2.1	Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "мокрим" способом.....	139
3.2.2	Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "сухим" способом.....	142
3.3	Основна апаратура виробництва .....	142
3.4	Технологічний режим роботи цеху очищеного $\text{NaHCO}_3$ .....	145
4.	<b>ВИРОБНИЦТВО КАУСТИЧНОЇ СОДИ ВАПНЯНИМ СПОСОБОМ.....</b>	<b>147</b>
4.1	Загальні відомості, характеристика продукту .....	147
4.2	Фізико-хімічні основи процесу .....	149
4.2.1	Каустифікація .....	149
4.2.2	Відділення та промивання шламу.....	151
4.2.3	Концентрування слабких лугів. Відділення випаровування .....	152
4.2.4	Плавлення їдкого натру .....	153
4.3	Технологічна схема виробництва вапняної каустичної соди.....	154
4.4	Основна апаратура виробництва вапняної каустичної соди .....	157

4.5 Технологічний режим виробництва вапняної каустичної соди.....	159
5 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЇДКОГО НАТРУ.....	161
6. ТЕХНОЛОГІЧНІ РОЗРАХУНКИ ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ.....	167
6.1 Загальні положення.....	167
6.2 Станція одноступінчатого очищення сирого розсолу.....	167
6.3 Станція абсорбції (амонізації).....	169
6.4 Станція карбонізації.....	180
6.5 Станція регенерації аміаку.....	183
7 ДОВІДКОВІ ДАНІ.....	199
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ.....	204
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	207

## ВСТУП

Вуглекисла сода (натрію карбонат) була відома ще за давніх часів. Соду добували із золи, морських та солончакових рослин і діставали з ропи природних содових озер. Використовували соду у виробництві скла та як миючий засіб. До кінця XVIII століття ці джерела вже не могли задовольнити зростаючу потребу в соді. У 1775 р. французький фармацевт Леблан запропонував отримувати соду прожарюванням суміші натрію сульфату, подрібненої крейди або вапна та вугілля згідно з реакцією:



З отриманого плаву соду вилуговували водою й розчин упарювали, виділяючи  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у твердому вигляді. У шламі залишався  $\text{CaS}$ , який є відходом виробництва. Так як у природі натрій ( $\text{Na}$ ) зустрічається частіше у вигляді сполучень  $\text{NaCl}$  (кухонна сіль), то необхідний для виробництва  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  було запропоновано отримувати взаємодією натрію хлориду з сульфатною кислотою.

Спосіб Леблана відіграв велику роль у розвитку хімічної промисловості та розробленні сировинних баз. Відхід содового виробництва  $\text{HCl}$  – переробляли на хлор і хлорні продукти: бемольне вапно і бертолетову сіль. З відходу  $\text{CaS}$  отримували елементарну сірку ( $\text{S}$ ).

Сама сода використовувалась як вихідний продукт для отримання багатьох натрієвих солей, наприклад,  $\text{NaHCO}_3$  (натрію гідрокарбонат – харчова сода),  $\text{NaOH}$  (луг – каустична сода),  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  та інші.

Содові заводи стали центром хімічної промисловості, яка зароджувалась. У 1865 році бельгійським інженером Сольве було розроблено і здійснено у промисловому масштабі аміачний спосіб отримання соди.

У цілому "аміачна сода" виходила більш дешевою та кращої якості. Одночасно з розвитком аміачного способу отримання соди вдосконалювався і спосіб Леблана. Щоб не викидати в навколишнє середовище  $\text{HCl}$ , було розроблено способи переробки  $\text{HCl}$  (водню хлорид) на хлор і хлорвмісні продукти.

У ті роки содові заводи, які працювали за способом Леблана, були єдиними постачальниками хлорних продуктів. Коли ж з 1890 р. став поширюватися електрохімічний спосіб отримання хлору, виробництво соди за способом Леблана поступово припинилось.

У більшості країн аміачний спосіб залишився провідним до наших днів. Перший содовий завод, який працював за методом Леблана було збудовано у Росії у 1864 р. Аміачний спосіб став застосовуватися в Росії з 1883 р., коли було побудовано завод у Березниках на базі Солікамського родовища кухонної солі.

В Україні в 1892 р. був побудовано перший содовий завод у м. Лисичанську, а в 1898 р. – в м. Слов'янську, який працював за способом Гонігмана – менш досконалому в частині технологічної схеми й апаратури. Пізніше було побудовано содовий завод у м. Красноперекопську, Крим.

В останні роки було розроблено спосіб отримання глинозему, соди, поташу й цементу на базі комплексного використання руд, які містять нефелін  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ .

Кальцинована сода – традиційний продукт, що має многоріч ну історію виробництва та використання. Найважливіші області застосування кальцинованої соди наведені на рис. 1.

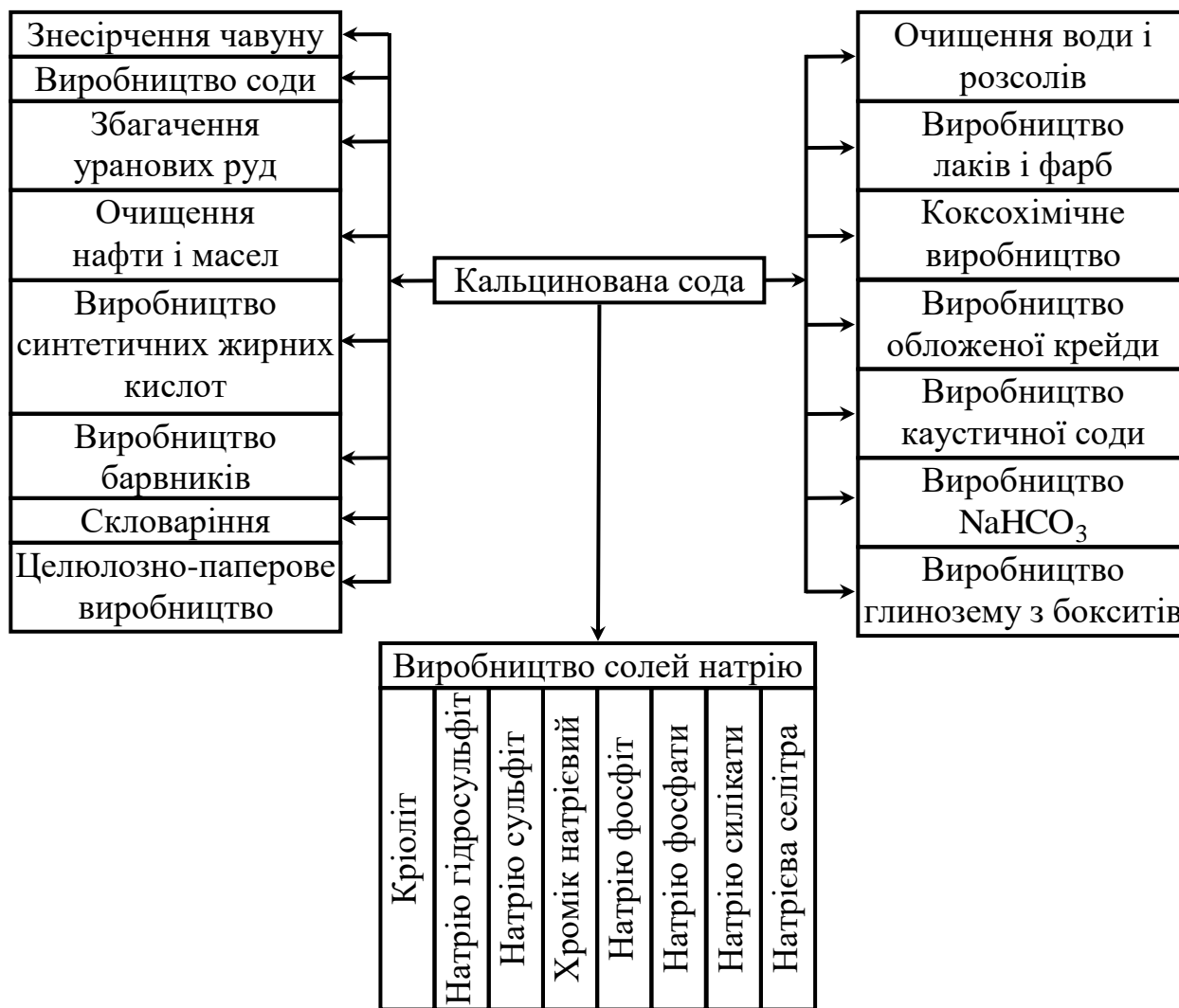


Рис.1 – Схема застосування кальцинованої соди у промисловості

У теперішній час світове виробництво складає 34 млн. тонн на рік. Найбільшими споживачами соди є хімічна (28 % від всього виробництва), скляна (26 %), металургійна (15 %) і інші галузі промисловості.

У хімічній промисловості сода застосовується для отримання каустичної соди хімічними методами, натрію гідрокарбонату, миючих засобів, з'єднань хрому, сульфідів і фторидів, фосфатів, натрію нітриту, натрієвої селітри, для очищення розсолу і ін., а також витрачається для виробництва листових, прокатних, світлотехнічних стекл, силікатної брили, пляшок, кристалу, сортового посуду та ін. До складу всіх цих продуктів і виробів сода входить у

вигляді натрію оксиду ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). В скляній промисловості кальцинована сода є основним компонентом шихти для варіння скла.

Велика кількість натрію карбонату використовується у кольоровій металургії в основному в процесі виробництва глинозему з бокситів методом спікання кріоліту, під час перероблення свинцево-цинкових, кобальт-нікелевих, а також вольфрамо-молібденових руд. В процесі отримання алюмінію, нікелю, вольфраму і інших кольорових металів сода застосовується не тільки в металургійному процесі, але і під час флотації кольорових металів. Значну кількість кальцинованої соди використовує целюлозно-паперова промисловість (в процесі проклеювання паперу, картону, у виробництві пергаменту, дріжджів, дубителів і головним чином в процесі сульфітного варіння целюлози).

Велике застосування сода знаходить також у нафтохімічної і нафтопереробної промисловості в процесі виробництва синтетичних жирних кислот, синтетичних миючих засобів, а також в процесі перероблення нафти і в інших процесах. Застосування кальцинованої соди поряд з іншими компонентами під час проходження нафтових свердловин дозволяє зміцнити їх стінки і запобігти обвали свердловин і тим самим уникнути втрат бурового інструменту, а також підвищити швидкість буріння.

У чорній металургії натрію карбонат використовується для видалення сірки і фосфору з чавуну та вилучення ряду хімічних продуктів з смол, що утворюються в коксохімічному виробництві. Знесірчення чавуну дозволяє інтенсифікувати доменний процес шляхом скорочення витрат сирого вапняку і ведення плавки чавуна на кислих шлаках. Останнє сприяє підвищенню продуктивності доменних печей, поліпшенню якості і зниженню собівартості чавуну.

В машинобудуванні содопродукти необхідні для пасивування і знешкодження деталей машин і інструмента. Велике значення має використання кальцинованої соди для вдосконалення технології ливарного виробництва в машинобудуванні.

У медичній промисловості сода застосовується у виробництві медикаментів. В електронній промисловості кальцинована сода використовується для виготовлення електровакуумного скла. Застосування содопродуктів для нейтралізації кислих стічних вод та витягу з них смолистих і органічних сполук, як, наприклад, фенолів, дозволяє захистити водойми від забруднення. Значна кількість содопродуктів витрачається для знежирення й очищення тари і робочих місць на підприємствах молочної та рибної промисловості, що має велике значення для підвищення якості харчових продуктів.

У легкій промисловості кальцинована сода використовується для миття, білення і фарбування тканини, мерсерізації бавовни, одержання штучного шовку, нітроцелюлози та ін. У шкіряної та взуттєвої промисловості, в процесі вироблення хутра сода застосовується для лужного оброблення матеріалів.

Застосування натрію карбонату для очищення води, яка живить парові котли, сприяє подовженню терміну служби котлів і значної економії палива.

Сода використовується у виробництві синтетичних речовин (сульфол, сульфонат, азолят), які є заміниками харчових жирів в пральних порошках та миючих засобах. На 1 т пральних порошків і миючих засобів витрата кальцинованої соди становить 560 кг за значної економії харчових жирів.

Середнє споживання кальцинованої соди з розрахунку на одну людину в розвинутих країнах  $\cong$  25 кг. У країнах, що розвиваються і в країнах Азії  $\cong$  2 кг. В Україні  $\cong$  15 ÷ 16 кг. За прогнозами у 2020 р. світове споживання соди становитиме приблизно 65 млн. тонн.

В даний час у світі виробництво соди базується на чотирьох способах її отримання:

- аміачний (з натрію хлориду);
- з природної соди;
- з нефелінів;
- карбонізацією натрію гідроксиду.

Аміачний спосіб отримання соди – це основний спосіб, що володіє низкою великих переваг:

1. Необхідна для здійснення способу сировина – поварена сіль і кальцію карбонат – є недорогою, широко поширеною і легко видобуваною.

2. Основні реакції процесу здійснюються за невисоких температур (до 100 °С) і близьких до атмосферного тисків.

3. Гарна вивченість способу, злагоженість і стійкість технологічних процесів.

4. Висока якість вихідного продукту.

5. Порівняно низька собівартість кальцинованої соди.

У аміачного способу отримання соди є і істотні недоліки, головними з яких є:

1. Низький ступінь використання вихідної сировини (натрій використовується всього приблизно на 70 %, а хлор і кальцій не використовуються зовсім).

2. Великі кількості рідких і твердих відходів, які потребують утилізації, скидання або тривалого зберігання.

3. Значна витрата енергетичних ресурсів.

4. Великі питомі інвестиції, необхідні для створення содового виробництва.

Недоліки аміачного способу отримання соди стають все істотніше у міру посилення вимог до комплексного використання природної сировини і до охорони навколишнього середовища від забруднень, а також зі зростанням дефіциту і вартості енергоносіїв.

Численні спроби зробити спосіб безвідходним або маловідходним досі успіхом не увінчалися. Розроблений і використовуваний промисловістю так званий модифікований аміачно-содовий процес, в якому поряд з содою отримують амонію хлорид, хоча і є практично безвідходним, але широкого розповсюдження не отримав із-за невеликого попиту на амонію хлорид.

Інший шлях забезпечення маловідходності процесу – організація перероблення відходів на кальцію хлорид, поварену сіль, меліорант для кислих



ґрунтів, будівельні матеріали. мінеральні підкормки для тварин і ін. Цей шлях є більш реальним, так як кальцію хлорид може широко використовуватися в нафтовій промисловості, для виробництва цементу, бетону, для боротьби з пилом під час видобування вугілля і т.д. Вже одне перерахування областей застосування кальцію хлориду свідчить про далеко не вичерпані можливості його використання. Збут інших продуктів, одержуваних з відходів содового виробництва, можна вважати забезпеченим за будь-яких масштабах випуску соди.

Модернізація аміачного способу виробництва соди проведена в Японії і відома як новий спосіб Асахі. Цей спосіб дозволяє економити енергію протягом всього процесу і знизити витрату сировини, забезпечуючи можливість спільного виробництва амонію хлориду і соди в разі необхідності та за наявності аміачної установки, причому співвідношення содопродуктів можна регулювати в залежності від потреби. Ефект також досягається за рахунок застосування нової карбонізаційної установки, яка відрізняється збільшенням пробігу між промиваннями і меншою поверхнею охолодження, а також наявністю пульсуючої центрифуги для відділення натрію гідрокарбонату.

Отримання кальцинованої соди з природного содовмісної сировини – порівняно нова галузь содової промисловості світу, що стала одним з головних конкурентів аміачного способу. Цей спосіб був відомий давно, але лише відкриття в 1938 р. в США найбагатших покладів трони ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) поклало початок розвитку технології переробки цієї сировини. В даний час кальциновану соду з трони отримують двома основними способами – сесквікарбонатним і моногідратним.

За першим з названих способів дроблену руду розчиняють з отриманням насиченого розчину, який після освітлення, фільтрування, очищення від органічних домішок випаровують і потім охолоджують. Кристали натрію сесквікарбонату, що випали, відокремлюють і кальцинують за 200 °С. Отримують чистий продукт з насипний масою 800 кг/м<sup>3</sup>. Другий спосіб був розроблений в 1972 р. і зараз є провідним. За цим способом руду кальцинують, отриману сирю соду розчиняють, розчин освітлюють, фільтрують, обробляють активним вугіллям з метою очищення від органічних домішок і випаровують за температури нижче точки переходу натрію моногідрату карбонату в безводну соду. Отримані кристали натрію моногідрату карбонату відокремлюють і дегідратують за температури близько 150 °С, з отриманням важкої соди, насипна маса якої 1070 кг/м<sup>3</sup>.

Отримувати кальциновану соду з природної набагато вигідніше, ніж виробляти її аміачним способом. Питомі капіталовкладення (на 1 т на рік потужності виробництва) становлять для підприємства з перероблення природної соди 300 у.о., для підприємства аміачної соди – 546 у.о., витрати робочої сили відповідно – 1,2 і 1,88 чол./год., витрата енергії – 6,3 і 14,2 кДж/т.

Джерела природної соди є також у Бельгії, Бразилії, Мексиці, Пакистані, Китаї, Туреччині, Канаді, Кенії. Частку природної соди в світовому виробленні кальцинованої соди можна оцінити приблизно в 30 %.

Третій за значимістю з промислових способів отримання соди – комплексна переробка нефелінів на глинозем, кальциновану соду поташ і цемент. Цей спосіб застосовується тільки в країнах СНД, і на його основі виробляються значні кількості кальцинованої соди. Найбільшим родовищем нефелінів є Кія-Шалтирське, що знаходиться поблизу м. Ачинська. Великі родовища нефелінових порід є і в Хібінах (Кольський півострів), на півдні Донбасу – в Приазов'ї (Україна). Родовища нефеліну є в Норвегії і Гренландії. Кристали нефеліну у вулканічних породах зустрічаються в Італії (Везувій). Комплексна переробка нефелінів вигідна, оскільки дає можливість економити приблизно 15 % капіталовкладень і 20 % експлуатаційних витрат порівняно з самостійними виробництвами тих же продуктів з традиційної сировини.

У всьому світі в даний час діє лише кілька невеликих установок по отриманню соди з каустичної соди, і частка цього способу в світовому виробництві соди становить менше 1 %.

Отже, сода має важливе значення в людській діяльності. Необхідно нарощувати потужності содових заводів, удосконалюючи технологічні процеси виробництва соди, знижуючи енергетичні витрати та собівартість соди. Для майбутніх фахівців у галузі виробництва соди необхідно:

1. Глибоке вивчення фізико-хімічних основ технологічних процесів у виробництві соди.
2. Удосконалення обладнання содових заводів, при зниженні їх енерговитрати і підвищенні продуктивності.
3. Розроблення та впровадження нових типів апаратів у содовому виробництві.
4. Удосконалення методів контролю та управління технологічними процесами за рахунок використання нових систем управління (ЕОМ, комп'ютерні мережі та ін.).

# 1 ВИРОБНИЦТВО СОДИ АМІАЧНИМ СПОСОБОМ

## 1.1 Принципова схема виробництва соди аміачним способом

Виробництво кальцинованої соди за аміачним способом включає вісім основних переділів (цехів або відділень):

1. Одержання карбонатної сировини: видобування, дроблення, сортування та транспортування.

2. Перероблення карбонатної сировини: обпалювання, охолодження та очищення вуглецю (IV) оксиду, гасіння вапна з отриманням вапняної суспензії.

3. Очищення розсолу: взаємодія сирого розсолу з реагентами в реакторах і відстоювання розсолу.

4. Абсорбція: відмивання в відмивниках газів, що виділяються на других стадіях, від аміаку, двохстадійне насичення розчину натрію хлориду аміаком і частково вуглецю (IV) оксидом, що потрапляють зі стадії дистиляції, охолодження амонізованого розсолу.

5. Карбонізація: відмивання від аміаку газу, що відходить зі стадії карбонізації (супроводжується уловлюванням невеликих кількостей вуглецю (IV) оксиду), попередня карбонізація, карбонізація з виділенням натрію гідрокарбонату в осаджувальних колонах, компримінування (перед подачею в карбонізаційні колони) вуглецю (IV) оксиду, що потрапляє зі стадій перероблення карбонатної сировини і кальцинації.

6. Фільтрація: відділення натрію гідрокарбонату на фільтрах та відсмоктування повітря вакуум-насосами.

7. Кальцинація: Зневоднення і розкладення натрію гідрокарбонату в содових печах, охолодження і очищення вуглецю (IV) оксиду після содових печей.

8. Регенерація аміаку (дистиляція): попереднє підігрівання і дисоціація в конденсаторі та теплообміннику дистиляції амонію карбонатів і гідрокарбонатів, що містяться в фільтровій рідині, змішання і взаємодія нагрітої рідини з вапняною суспензією в змішувачі та відгонка аміаку в дистилері.

Взаємний зв'язок окремих основних операцій содового заводу наведено на рис. 1.1.

В аміачному способі кальциновану соду отримують через гідрокарбонат амонію за реакцією:



На содових заводах амонію гідрокарбонат отримують із  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  безпосередньо у водних розчинах  $\text{NaCl}$ , тобто з хімічної точки зору отримати натрію гідрокарбонат можна за реакцією:



Оскільки вуглецю (IV) оксид погано розчиняється у воді за відсутності аміаку, то практично спочатку розчин  $\text{NaCl}$  (розсіл) збагачують аміаком, а потім отриманий амонізований розсіл обробляють  $\text{CO}_2$ , тобто процес

проводять у дві стадії. Перша стадія поглинання аміаку протікає у відділенні абсорбції, а друга – поглинання  $\text{CO}_2$  – у відділенні карбонізації.

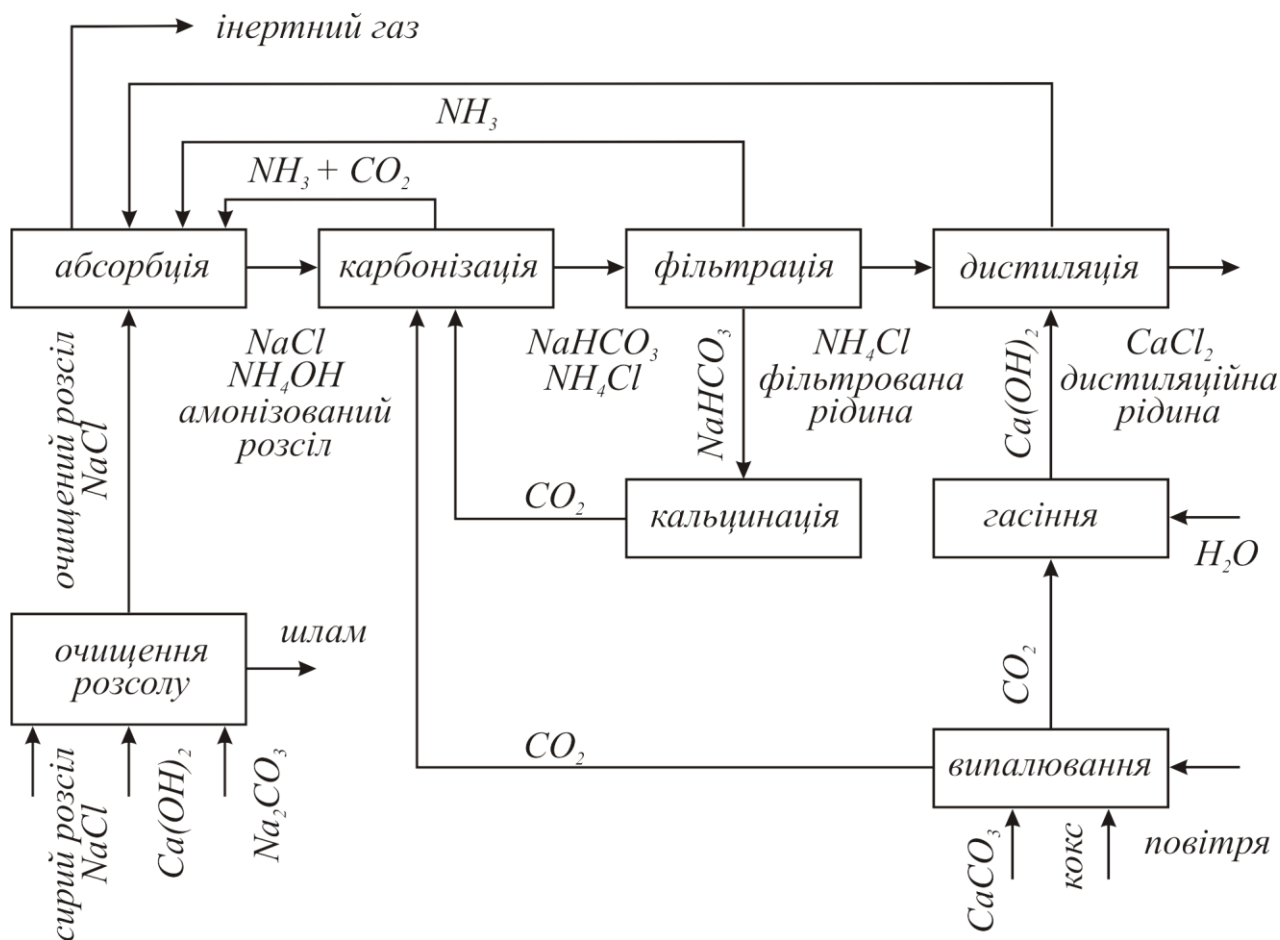
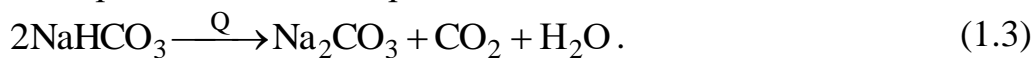


Рис. 1.1 – Принципова схема виробництва соди аміачним методом

Осад  $\text{NaHCO}_3$ , який випав у процесі карбонізації, відфільтровують, а далі він розкладається з отриманням соди за реакцією:



В залежності від конструкції печі температура розкладання  $\text{NaHCO}_3$  складає від 100 до 180 °С. Ця операція проходить у відділенні кальцинації. Вуглецю (IV) оксид, який при цьому виділяється, використовують у відділенні карбонізації.

Крім основних процесів на содових заводах здійснюється ряд побічних, які не мають безпосереднього відношення до отримання соди. Амонію хлорид ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), який утворюється за реакцією (1.2), завод може випускати як додатковий головний продукт. Однак зазвичай на содових заводах аміак регенерують із амонію хлориду і повертають назад у виробництво. Із цією метою гідрокарбонатний маточний розчин, який містить  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обробляють вапняним молоком за реакцією:



Аміак, який утворюється, відганяють із розчину і направляють у відокремлення абсорбції.

Розчин кальцію хлориду ( $\text{CaCl}_2$ ) є відходом виробництва. Операція регенерації аміаку протікає відокремлено від дистиляції. На деяких заводах розчин кальцію хлориду використовується для отримання продукційного  $\text{CaCl}_2$ .

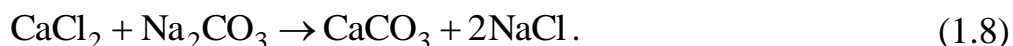
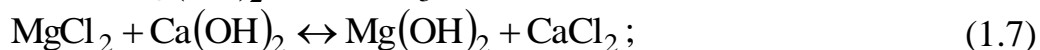
Для отримання вапняного молока потрібен кальцію оксид ( $\text{CaO}$ ), який на содових заводах отримують шляхом випалювання карбонатної сировини (крейди або вапна) у вапняно-випалювальних печах за температури від 1100 до 1200 °С за реакцією:



Вуглецю (IV) оксид, який утворюється при цьому, використовують у процесі карбонізації, а вапно ( $\text{CaO}$ ) гасять надлишком води з отриманням вапняного молока за реакцією:



І, нарешті, на всіх содових заводах проводиться попередня очистка водного розчину натрію хлориду (сирого розсолу) від домішок – солей кальцію, магнію за допомогою  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У процесі очищення утворюються практично нерозчинні  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  та  $\text{CaCO}_3$ , які випадають в осад:



Потім осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  та  $\text{CaCO}_3$  відокремлюють, а очищений розсіл надходить у виробництво.

В загальному вигляді основні реакції аміачно-содового процесу наведено на рис. 1.2.

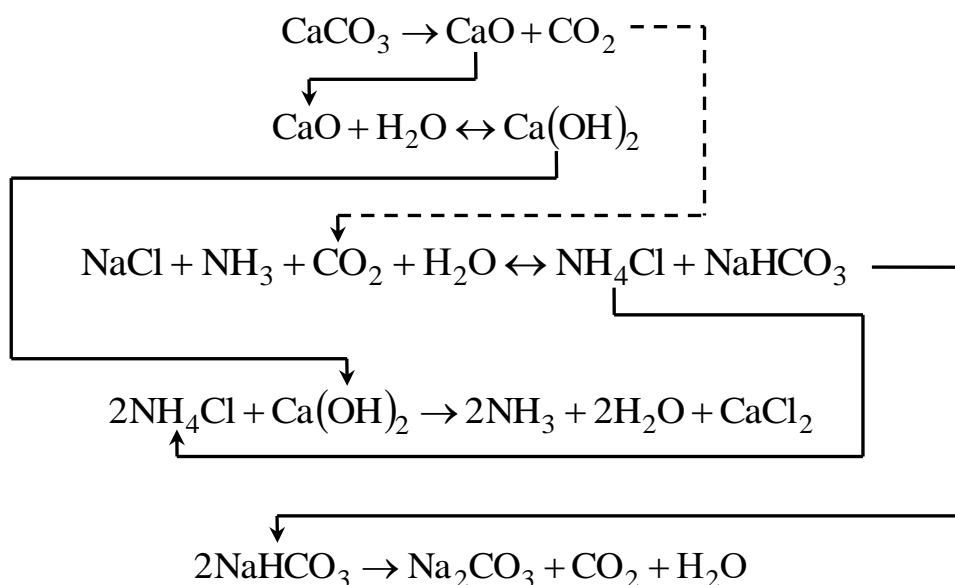


Рис. 1.2 – Хімічна схема аміачно-содового процесу

Для здійснення кожної з указаних на схемі операцій застосовують апарати, скорочені назви яких наведено в табл.1.1.

Таблиця 1.1 – Апарати для основних стадій виробництва соди

Назва	Скорочена назва
Абсорбер перший	АБ-1
Абсорбер другий	АБ-2
Дистилер	ДС
Дистилер слабої рідини	ДСР
Випарник	ВП
Карбонізаційна колона	КЛ
Колона попередньої карбонізації	КЛПК
Конденсатор дистиляції	КДС
Промивач газу вапняних печей	ПГВП
Промивач газу карбонізаційних колон перший	ПГКЛ-1
Промивач газу карбонізаційних колон другий	ПГКЛ-2
Промивач газу содових печей	ПГСП
Промивач газу абсорбції	ПГАБ
Промивач повітря фільтрів	ПВФЛ
Содова піч	СП
Змішувач	ЗМ
Теплообмінник дистиляції	ТДС
Холодильник дистиляції	ХГДС
Холодильник газу содових печей	ХГСП
Вапняна піч	ВП
Фільтр	ФЛ

## 1.2 Характеристика сировини, допоміжних матеріалів та продуктів виробництва

### 1.2.1 Характеристика сировини

Сировиною для отримання для отримання  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можуть бути природні речовини, які містять іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Натрію хлорид** (кухонна сіль). Кухонна сіль широко поширена в природі як у твердому вигляді (пласти кам'яної солі, самосадна сіль соляних озер), так і у вигляді розчинів (морська вода, соляні озера, соляні джерела). З родовищ кухонної солі, які були в наявності на території колишнього СРСР, в теперішній час використовуються Артемівсько-Слов'янське на Україні, Верхнекамське та Яр-Бишкаданське в Росії. На Україні використовується також соленосний водний басейн Криму: затока Сиваш-Азовського моря площею 2500 км<sup>2</sup>. Пласти кухонної солі залягають поміж осадових порід різноманітних

геологічних методів. Глибина залягання коливається приблизно від 200 до 1000 м, наявність NaCl в пластах у межах 70 – 90 % (решта домішки).

В аміачному способі виробництва соди застосовують не тверду сіль, а розсіл, що є великою перевагою, оскільки добування розсолу шляхом підземного вилуговування солі водою значно дешевше добування твердої солі звичайним шахтним способом. Використання для приготування розсолу твердої солі, піднятої на поверхню, допустиме лише в тих випадках, коли кухонна сіль є відходом виробництва (наприклад, в процесі отримання KCl з сильвініту). Отриманий будь-яким способом розсіл повинен мати за можливістю високу концентрацію NaCl.

У теперішній час розсіл отримують більш досконалим способом, так званим методом гідровруб. Сутність цього методу полягає в тому, що поблизу підшви соляного пласту попередньо за допомогою циркулюючої води розмивається камера в соляному пласті – гідровруб. Ця горизонтальна виробка висотою 3,5 – 4,5 м і діаметром близько 100 м. Щоб забезпечити розчинення пласту в ширину і запобігти розчиненню міцної соляної стелі камери, яка виникає, у свердловину вводять повітря або нафтопродукти (дизельне паливо). Останні, спливаючи, утворюють між стелею й водою ізолюючий шар (2 – 3 см), який запобігає розчиненню солі у стелі гідроврубу. Отже, сіль буде розчинятися тільки з дна та з боків камери. Така посередня підготовка камери триває протягом 1,5 – 2 років, після чого свердловина переходить на експлуатаційний режим роботи. Для цього захисний шар нафти (дизпаливо) або повітря прибирають, і розпочинається розчинення великої поверхні стелі камери, що утворилася. Завдяки цьому за допомогою гідроврубу досягається висока продуктивність свердловини від 35 м<sup>3</sup>/год розсолу на початку експлуатації і до 70 м<sup>3</sup>/год під кінець за коефіцієнту витягу солі з надр у межах 25 – 30 %. У стовбур свердловини (яка працює за методом гідроврубу), який проходить через покриваючі породи й пласти солі, опускаються три концентрично розташовані сталеві труби. Зовнішня обсадна труба служить для утримання свердловини від осипання порід свердловини і від проникнення в пласт солі ґрунтових вод. Друга труба діаметром 150 мм входить у пласт солі. В неї вставляють концентрично трубу діаметром 75 мм. По кільцевих просторах між трубами надходять вода та нафта (або повітря), по центральній трубі видавлюється на поверхню ґрунту розсіл. Труби з'єднані зі свердловиною системою вентилів (5 штук: 3 вентиля для подачі води, 1 – для подачі розсолу, 1 – для подачі нафти (повітря)).

Приблизний іонний та селевий склади розсолів, які застосовуються на содових заводах України, наведено у табл. 1.2.

Концентрація речовин у табл. 1.2 виражена у так званих нормальних діленнях (н.д.) – одиницях, прийнятих для содових заводів.

Одне нормальне ділення (1 н.д.) відповідає вмісту 1/20 еквіваленту речовини в 1 л розчину. Вимірювання концентрацій речовин в екв/л спрощує обчислення, полегшує його, порівнюючи оцінку в технічних звітах.

Розсіл із розсолопромислу подають на завод по трубопроводах, які зазвичай занурюють у землю нижче зони промерзання ґрунту і для захисту від

корозії покривають бітумом або використовують метод катодного захисту. На всьому протязі розсолوپроводу влаштовують оглядові колодязі, які забезпечені кранами або клапанами для випуску з трубопроводу повітря. Повітряні пробки ускладнюють перекачування розсолу відцентровими насосами. За великого протягу розсолوپроводу, а отже, за збільшені його гідравлічного опору встановлюють проміжні запасні резервуари. На заводі розсіл зберігають у сталених резервуарах ємністю до 5500 м<sup>3</sup>. Для захисту від корозії ці резервуари зсередини футерують шаром бетону, армованого сталюю сіткою. На виробництво 1 т кальцинованої соди витрачається близько 1,6 т кухонної солі.

Таблиця 1.2 – Склад розсолів різних родовищ (густина 1200 кг/м<sup>3</sup>)

Склад	Заводи			
	Лисичанський	Слов'янський	Кримський	
	Іонний склад, н.д.			
Ca <sup>2+</sup>	1,67	1,0	0,74	0,74
Mg <sup>2+</sup>	0,33	0,22	4,87	5,43
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,62	1,10	2,67	7,20
Cl <sup>-</sup>	106,00	106,0	106,2	103,0
Na <sup>+</sup>	105,62	105,88	103,26	104,03
	Сольовий склад (умовний), н.д.			
NaCl	104,20	104,92	102,6	99,09
CaSO <sub>4</sub>	0,06	0,06	0,06	0,06
CaCl <sub>2</sub>	1,61	0,94	0,68	0,68
MgSO <sub>4</sub>	0,13	0,08	1,95	2,20
MgCl <sub>2</sub>	0,20	0,14	2,92	3,23
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,43	0,96	0,66	4,94

**Карбонатна сировина.** Для отримання вуглецю (IV) оксиду та вапна на содових заводах застосовують вапняк або крейду, які називаються карбонатною сировиною. Більшу перевагу надають вапняку. Крейда, яка є пористою породою (густина 1800 – 2000 кг/м<sup>3</sup>), легко вбирає вологу (до 20 %), на випаровування якої у вапняній печі додатково витрачається паливо, що призводить до зниження концентрації CO<sub>2</sub> у пічному газі за розрахунок додаткової подачі повітря. Вапняк – більш тверда порода, його густина 2400 – 2900 кг/м<sup>3</sup>. Насипна густина вапняку у вигляді кусків розміром 60 – 150 мм складає близько 1,5 т/м<sup>3</sup>. З вапняку більшої густини можна отримувати більшу кількість вапна з одиниці об'єму печі. Крейда значною мірою розтріскується в процесі обпалювання. Утворенню дрібної крейди під час обпалювання сприяє також її мала твердість.

Приблизні склади крейди та вапняку подано в табл. 1.3. За вмістом CaCO<sub>3</sub> (в перерахунку на сухий продукт) крейда не поступається вапнякові.

Добування вапняку та крейди ведеться, як правило, методом відкритих розробок. Породу підривають, подрібнюють, потім направляють на дробильно-сортувальну установку, яка знаходиться в кар'єрі. Шматки розміром 30 – 120 мм



відділяють і транспортують (залізницею, канатною дорогою, транспортером) у залежності від відстані на содовий завод. Шматки розміром менше 30 мм складають відходи, які можуть бути використані для інших цілей: будівельних робіт, виробництва цементу, отримання вапняку та ін.

Таблиця 1.3 – Склад крейди та вапняку, (% мас)

Речовина	Сировина	
	Крейда	Вапняк
Кальцію карбонат $\text{CaCO}_3$	83 – 86	92 – 96
Магнію карбонат $\text{MgCO}_3$	0,6 – 1,0	2 – 2,1
$\text{SiO}_2$ та нерозчинний осадок	1,2 – 2,0	0,5 – 3,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2 – 0,4	0,3 – 0,6
Кальцію сульфат $\text{CaSO}_4$	0,1 – 0,3	0,3 – 0,5
Волога $\text{H}_2\text{O}$	12 – 15	до 0,5

### 1.2.2 Характеристика допоміжних матеріалів

Аміак у виробництві соди аміачним методом виконує замкнений цикл (див. рис. 1.1). Після регенерації у відділенні дистиляції він повертається назад на початкову стадію. Неминучі при цьому втрати компенсуються введенням аміачної води.

**Аміачна вода** – водний 25 % розчин аміаку, на більшості содових заводів застосовується кам'яновугільна аміачна вода, що обумовлено наявністю в ній амонію сульфід ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>S, який сприяє захисту сталюї апаратури і трубопроводів від корозійного руйнування. В процесі взаємодії зі сталюю поверхнею він утворює захисну плівку заліза сульфід. Кам'яновугільна аміачна вода є побічним продуктом коксохімічного виробництва, і має склад наведений в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Склад кам'яновугільної аміачної води

Речовина	Склад		
	1 сорт	2 сорт	3 сорт
Аміак, % не менше	19,9	18,3	18,0
Вуглецю (IV) оксид, г/л не більше	70	80	100
Сірководень, г/л не більше	30	40	50

Деяка частина аміаку в аміачній воді коксових заводів пов'язана з вуглецю (IV) оксидом, що зменшує летючість  $\text{NH}_3$ . Внаслідок цього зменшуються втрати під час перевезення, перекачування і зберігання.

Застосовується також синтетична аміачна вода – аміак водний технічний, що містить 25 % мас.  $\text{NH}_3$  (для першого сорту) і 22 % мас.  $\text{NH}_3$  (для другого сорту), яка надходить із заводів синтетичного аміаку.

**Натрію гідросульфід.**  $\text{NaHS}$  застосовується для запобігання корозії чавунної і сталевій апаратури в середовищі, що містить натрію і амонію хлориди та вуглеамонійні соли. Витрата натрію гідросульфиду становить від 5 до 10 кг/т соди в залежності від вмісту кисню у газах вапняно-випалювальних і содових печей. Натрію гідросульфід поставляють з вмістом основної речовини 22 %.

**Паливо.** У виробництві кальцинованої соди паливо застосовують у вапняних печах в процесі кальцинування натрію гідрокарбонату. Для обпалювання карбонатної сировини в шахтових вапняних печах потрібне паливо з незначним вмістом летких домішок (кокс або антрацит). Найкращим у цьому відношенні є кокс. У порівнянні з коксом антрацит має більш високу густину, тому він згорає повільніше пористого коксу, знижуючи продуктивність печі. Але антрацит містить більше летких речовин. Проте вартість коксу вища, ніж антрациту.

Під час оцінювання якості пального має значення його зольність. Зола, яка містить  $\text{SiO}_2$  та полуторні оксиди, сприяє шлакоутворенню в печі. Пальне, яке містить більше 10 % золи, не рекомендується застосовувати для обпалювання карбонатної сировини у содовому виробництві.

Не виключена можливість застосування в якості палива для обпалювання карбонатної сировини природного газу.

Теплота згорання антрациту й коксу складає  $27200 \div 29300$  кДж/кг, природного газу  $\approx 35700$  кДж/кг. Для кальцинування натрію гідрокарбонату в содових печах можна використовувати будь-які види палива: мазут, кам'яне вугілля, природний газ.

**Вода.** На содових заводах вода споживається в основному для охолодження рідини й газів. Порівняно менше її витрачається на технологічні потреби, наприклад, на приготування розсолу, вапняного молока і т. д. У теперішній час на заводах прагнуть використовувати так звану оборотну воду, отриману охолодженням уже використаної у холодильниках води, в спеціальних установках – градирнях. Потрібно зазначити, що відхід содових заводів  $\text{CaCl}_2$  сприяє підвищенню жорсткості води у розташованих поблизу водоймах і робить її непридатною для використання.

**Водяна пара.** На содових заводах на 1 т соди витрачається 5,02 – 5,44 ГДж пари (за тиском 3,6 МПа, 1,5 МПа і 1,2 МПа та за відповідної температури 400, 300 і 280 °С). Доцільне розміщення поблизу содових заводів ТЕЦ, відпрацьовану пару якої після парових турбін можна використовувати спочатку в турбокомпресорах содового виробництва, а потім у відділенні дистиляції для відгону аміаку.

Узагальнені видаткові норми для виробництва 1 т соди наведені в табл. 1.5.

Властиво виробництві кальцинованої соди на 1 т продукту приходяться такі відходи:

1. Хлоридні стоки в кількості  $9,1 \text{ м}^3$ , що містять приблизно 115 – 125 г/л  $\text{CaCl}_2$ , 55 – 58 г/л  $\text{NaCl}$  і 20 – 25 г/л  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{CaSO}_4$ .

2. Шлам від очищення розсолу в кількості 0,1 м<sup>3</sup>, що містить приблизно 250 – 300 г/л CaCO<sub>3</sub> та Mg(OH)<sub>2</sub>.

3. Недопал в кількості 55 кг, що отримується внаслідок випалювання вапняку або крейди, відділяється в процесі одержання вапняної суспензії та містить CaCO<sub>3</sub>, CaO та золу палива.

Таблиця 1.5 – Витратні коефіцієнти виробництва

№	Витрати	Кількість
1	Розсіл очищений (310 г/л NaCl), м <sup>3</sup>	5,1
2	Вапняк (100 % CaCO <sub>3</sub> ), кг	1280
3	Крейда (100 % CaCO <sub>3</sub> ), кг	1220
4	Аміачна вода (25,5 % NH <sub>3</sub> ), кг	9
5	Натрію гідросульфід (в перерахунку на 22 % NaHS), кг	5

### 1.2.3 Характеристика продуктів виробництва

Кальцинована сода являє собою безбарвний кристалічний порошок. Фізико-хімічні властивості натрію карбонату наведені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Фізико-хімічні властивості натрію карбонату

№	Властивість	Величина
1	Густина, кг/дм <sup>3</sup>	2,53
2	Температура плавлення, °С	853
3	Теплота розчинення за 18 °С, кДж/моль	23,0
4	Теплота утворення за 25 °С, кДж/моль	1131,7
5	Питома теплоємність за 15 – 98 °С, кДж/(кг · °С)	1,043

Температура кипіння насиченого розчину соди (44,5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на 100 г H<sub>2</sub>O) 104,8 °С. Із водних розчинів соди за температури нижче 32 °С кристалізується декагідрат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O у вигляді великих моноклінних кристалів густиною 1,45 кг/дм<sup>3</sup>, за температури 32 – 35,37 °С – ромбічний гептагідрат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O густиною 1,5 кг/дм<sup>3</sup>, вище 35,37 °С – ромбічний моногідрат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O густиною 2,25 кг/дм<sup>3</sup>. Безводна сода кристалізується за температури вище 112,5 °С.

Сода гігроскопічна, в процесі зберігання на повітрі поглинає вуглецю (IV) оксид і злежується; у більшості неорганічних розчинників нерозчинна.

Кальциновану соду упаковують в чотирьохшарові паперові мішки; соду, що поставляється для виробництва електровакуумного скла – у п'ятишарові паперові або п'ятишарові ламіновані мішки; соду, призначену для тривалого зберігання, упаковують у два чотиришарових мішка, вкладених один в другий.

Транспортують соду насипом у спеціальних контейнерах вантажовідправника, содо-, саже- і цементовозах, а упаковану в мішки – в критих залізничних вагонах, сухих судах, контейнерах. Зберігають у чистих складських приміщеннях, що захищені від попадання вологи. Технічну кальциновану соду випускають двох сортів (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Сортність технічної кальцинованої соди

Вміст в перерахунку на прожарену речовину, % мас.	1 сорт	2 сорт
Натрію карбонат $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не менше	99,2	99,0
Хлоридів в перерахунку на $\text{NaCl}$ , не більше	0,5	0,8
Нерозчинних у воді речовин	0,04	0,08
Заліза в перерахунку на $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не більше	0,003	0,008
Сульфатів в перерахунку на $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , не більше	0,05	не норм.

У технічної кальцинованої соді, що використовується у виробництві натрію нітриту для отримання капролактаму, сульфідних солей, відбілювачів, електровакуумного скла і для знежирення деталей в електровакуумній промисловості, вміст масел повинний бути не більш 0,01 % мас.

### 1.3 Виробництво вапна та вуглецю (IV) оксиду

Вуглецю (IV) оксид і вапно отримують в процесі випалювання карбонатної сировини (вапняку або крейди) в вапняно-випалювальних печах шахтного типу. Необхідне для випалювання тепло виділяється в процесі згоряння палива, що додають за певної пропорції до сировини. У виробництві соди процес протікає в відділенні вапняно-випалювальних печей. Основна функція цього відділення – одержання певної кількості  $\text{CO}_2$  і вапна, що в вигляді безперервних матеріальних потоків відповідно передаються в відділення карбонізації і вапняної суспензії з технологічними показниками, що наведені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Технічні показники відділення вапняно-випалювальних печей

№	Показник	Величина
1	Вміст $\text{CO}_2$ в пічному газі (випалювання вапняку), % об.	40 – 42
2	Вміст $\text{CO}_2$ в пічному газі (випалювання крейди), % об.	32 – 34
3	Вміст пилу в пічному газі, $\text{мг/м}^3$ , не більше	10
4	Вміст $\text{CaO}$ (вільн.) у вапні, % мас, не менше	80
5	Ступень розкладення $\text{CaCO}_3$ , %	91 – 95

#### 1.3.1 Фізико-хімічні основи процесу випалювання карбонатної сировини

Вапно та вуглецю (IV) оксид здобувають шляхом випалювання карбонатної сировини за реакцією:



Для зміщення реакції вправо необхідно забезпечити підведення тепла протягом всього процесу розкладення  $\text{CaCO}_3$ . Залежність тепловмісту системи за постійного тиску від температури згідно з законом Кірхгофа описується таким рівнянням:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad (1.10)$$

де  $\Delta C_p$  – різниця теплоємностей кінцевих та початкових продуктів реакції.

З ростом температури тепловий ефект реакції розкладення  $\text{CaCO}_3$  зменшується. Його можна розрахувати за формулою:

$$\Delta H_T^0 = 175,85 + 1,06 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,756 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,2 \cdot 10^2 \cdot T^{-1}. \quad (1.11)$$

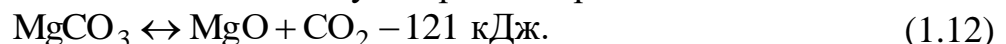
У вапняній випалювальній печі в процесі виділення  $\text{CO}_2$  змінюється його парціальний тиск у газовій фазі залежно від температури нагрівання  $\text{CaCO}_3$  (табл. 1.9).

Таблиця 1.9 – Рівноважні тиски вуглецю (IV) оксиду ( $P_{\text{CO}_2}^*$ ) над  $\text{CaCO}_3$

t, °C	$P_{\text{CO}_2}^*$ , кПа	t, °C	$P_{\text{CO}_2}^*$ , кПа	t, °C	$P_{\text{CO}_2}^*$ , кПа
800	24,4	852	50,6	894	95,2
819	31,2	871	71,5	898	101,1
830	34,0	881	80,1	950	198,0
840	41,4	891	90,9	1000	370,0

За температури 840 °C починається розкладення поверхневої частини кусків сировини. По мірі просування межі розкладення усередину кусків  $\text{CaCO}_3$  для їхнього повного розкладання необхідно мати над поверховістю нерозкладаної частини куска тиск  $\text{CO}_2$  101,1 кПа, а для цього необхідно збільшити температуру випалювання до 900 °C. Це вважається нижньою температурною межею випалювання. Однак для досягнення необхідної інтенсивності процесу і високого ступеня дисоціації температуру випалювання підтримують в інтервалі 1100 – 1200 °C. Вищою межею у зоні випалювання вважається температура 1200 °C.

В процесі випалювання карбонатної сировини розкладається також магнію карбонат, що міститься в вапняку та крейді за реакцією:



Однак розкладення протікає за більш низької температури, чим дисоціація кальцію карбонату, – в інтервалі від 402 до 480 °C. Розкладення  $\text{MgCO}_3$  посилюється під час нагрівання сировини до 700 °C. Магнію оксид менш активний порівняно з кальцію оксидом, тому в умовах роботи вапняних печей не взаємодіє з домішками шихти та футеровкою.

Для виробничих умов більш вагоме значення має швидкість розкладення кальцію карбонату, яка впливає на тривалість випалювання, а тому і на продуктивність печі. Швидкість розкладення залежить від температури згідно з рівнянням:

$$\lg R = 0,003145 \cdot t - 3,3085, \quad (1.13)$$

де R – швидкість пересування межі розкладення, см/г;

t – температура, °C.

Крім цього тривалість повного випалювання куска також залежить від розмірів, від швидкості згорання палива, від умов перемішування продуктів згорання та від їх контакту з випалюваним матеріалом.

В процесі випалювання карбонатної сировини протікають небажані побічні реакції: взаємодія кальцію оксиду, що утворюється, з кремнію, алюмінію та заліза оксидами. Останні знаходяться в сировині у вигляді домішок, а також входять до складу золи палива та вогнетривкої цегли, що застосовують для футеровки печі.

Кальцію сульфат в основному впливає на процес випалювання вапна, знижуючи температуру утворення рідкої фази. Домішка  $\text{CaSO}_4$  впливає також і на процес гідратації вапна, сильно сповільнюючи його.

Кальцію оксид, що входить до складу вапна, може бути у вигляді вільного (активного або неактивного) або зв'язаного, тобто що вступив у взаємодію з домішками і що утворив нові з'єднання (безповоротні втрати  $\text{CaO}$ ).

Активний  $\text{CaO}$  – це частина вільного кальцію оксиду, яка здатна реагувати з водою в звичайних умовах гасіння. Неактивний  $\text{CaO}$  – частина вільного кальцію оксиду, яка не реагує з водою в звичайних умовах гасіння.

Неактивний  $\text{CaO}$  утворюється внаслідок структурних змін під впливом високих температур, а також за рахунок обволікання зерен плівкою плаву, який з'являється внаслідок взаємодії з домішками. Під час цього посилюється взаємодія з футерівкою печі. За підвищенні температури вище допустимої може статися утворення більш-менш великих мас вапна, яке спеклося ("козли"), що порушує режим роботи печей.

Горіння твердого палива в шарі кускового матеріалу має такі особливості:

1. Відсутній суцільний палаючий шар (окремі шматки палива розділені інертною до горіння масою матеріалу, що випалюється, так як в шихті міститься від 6,5 до 10 % палива).

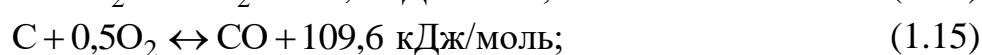
2. Поглинання тепла, що витрачається на розкладання карбонатів, відбувається безпосередньо в зоні горіння.

3. Горіння відбувається в потоці повітря, нагрітого в зоні підігріву.

4. Шматки палива, що зменшуються в процесі горіння, випереджають шар матеріалу, який рухається, що істотно позначається на процесі горіння в цілому.

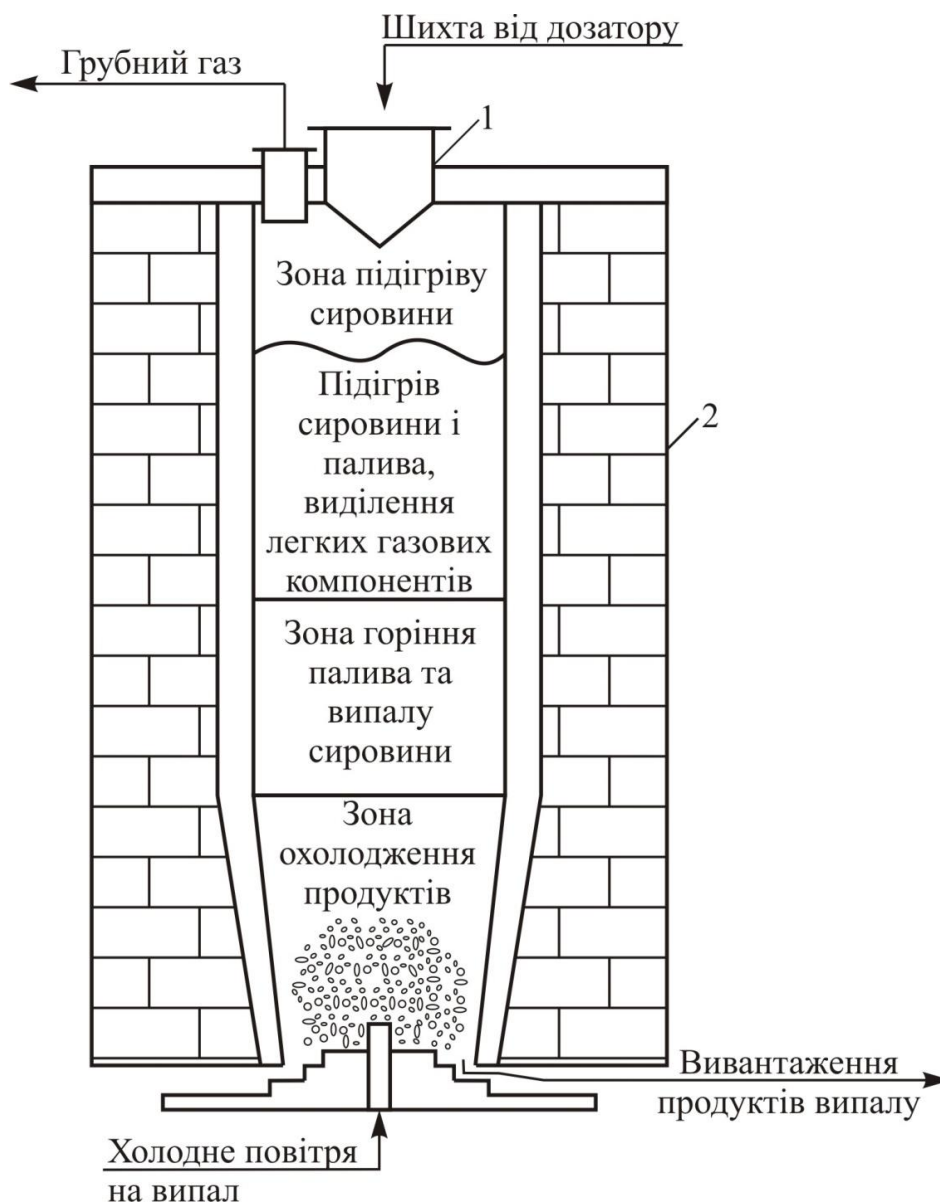
5. Летючі речовини палива, які виділяються в зоні підготовки палива, контактують з потоком гарячих газів, що майже не містять кисень, і відганяються, не згоряючи.

Під час випалювання поряд з основною реакцією дисоціації вапняку протікають екзотермічні реакції горіння вугілля з утворенням вуглецю (II) оксиду і вуглецю (IV) оксиду:



Відповідно до характеру термічних процесів, шахтну вапняну піч умовно поділяють на 3 послідовні зони (рис. 1.3 ). Верхня частина печі – зона підігріву, в ній відбувається підсушування сировини і палива. Паливом є антрацит або кокс. Нагрівання шихти до температури  $850^\circ\text{C}$  – початок розкладання  $\text{CaCO}_3$  –

відбувається за рахунок тепла гарячих газів, які надходять з зони випалювання назустріч сировині. На межі цих зон температура  $t = 900 - 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



1 – завантажувальний бункер, 2 – цегляна кладка печі випалу.

Рис. 1.3 – Шахтна піч для випалювання вапняної сировини

За подальшого переміщенні шихти вниз протікає горіння палива і розкладання  $\text{CaCO}_3$ . Наприкінці зони випалювання температура грудкового матеріалу і газів досягає  $1100 \div 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а розкладання  $\text{CaCO}_3$  припиняється. У нижній частині зони випалювання горіння палива продовжується, а здобуте тепло витрачається на нагрівання повітря, що надходить із зони охолодження. Висота зони горіння залежить від діаметра середнього шматка палива, рівномірності розподілу палива в шарі і концентрації кисню, а також від виду твердого палива.

Найкраще використання тепла в печі досягається за співвідношенні середніх розмірів шматків палива і сировини від 1 : 1 до 1 : 2.

Більш великі шматки палива не встигають згоріти в печі, а дрібні шматки провалюються в проміжки між шматками випалюваного матеріалу, випереджуючи їх під час руху шихти вниз. При цьому різко зростає довжина зони горіння, знижується температура в зоні випалювання, зменшується частка тепла, що витрачається на розкладання карбонатів, і зростають втрати тепла з газами, що відходять, і вапном, яке вивантажується.

Шихту перед завантаженням у піч готують із вапняку або крейди фракцій  $40 \div 120$  мм і коксу або антрациту (тобто, малозольного і висококалорійного палива) фракцій  $30 \div 70$  мм. Здійснюється ретельне перемішування компонентів і вагове дозування при подачі шихти в піч.

Повітря подається в нижню частину вентиляторам. Газ, виходячи з печі, охолоджується й очищається. Грубний газ забруднений пилом вапняку і палива, тому подається далі на очищення. Вапно вивантажується транспортером із нижньої частини печі, охолоджується і надходить на гасіння.

Швидкість розкладання карбонатної сировини, на яку впливають всі чинники, характерні для високотемпературних ендотермічних процесів, має велике значення, тому що вона визначає тривалість випалювання, а внаслідок цього продуктивність печей. Так, наприклад, для шматків вапняку з середнім розміром 100 мм тривалість випалювання за температури  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  досягає 10 годин, а за температури  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  – близько 2 годин.

Від температури випалювання та тривалості впливу цієї температури залежить також кристалева структура отриманого вапна. У м'яких умовах, коли температура випалювання дорівнює приблизно  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , утворюється пористе вапно з більш питомою поверхнею та з більш високою реакційною здатністю (активне вапно).

За більш високих температур випалювання починає відбуватися процес рекристалізації  $\text{CaO}$ . При цьому підвищується густина  $\text{CaO}$  і зменшується його питома поверхня та знижується реакційна можливість вапна.

Отже, температуру в зоні випалювання вище  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  підтримувати не можна.

Щоб запобігти втраті тепла від неповноти згорання палива, у піч подають надлишок повітря понад теоретично необхідного.

У содовому виробництві прагнуть отримати газ із максимально можливою концентрацією  $\text{CO}_2$ . Тому допускається втрата повітря не більше 5 %. У цьому випадку для повного згорання палива велике значення має рівномірне розподілення серед кусків карбонатної сировини як палива, так і повітря, яке надходить у піч. Останнє можливе тільки за наявності однакового опору шихти по поперечному перерізу печі.

Волога, що присутня як у карбонатній сировині, так і в паливу, потребує додаткового витрачення тепла на її випаровування, а отже, і додаткового палива і повітря.

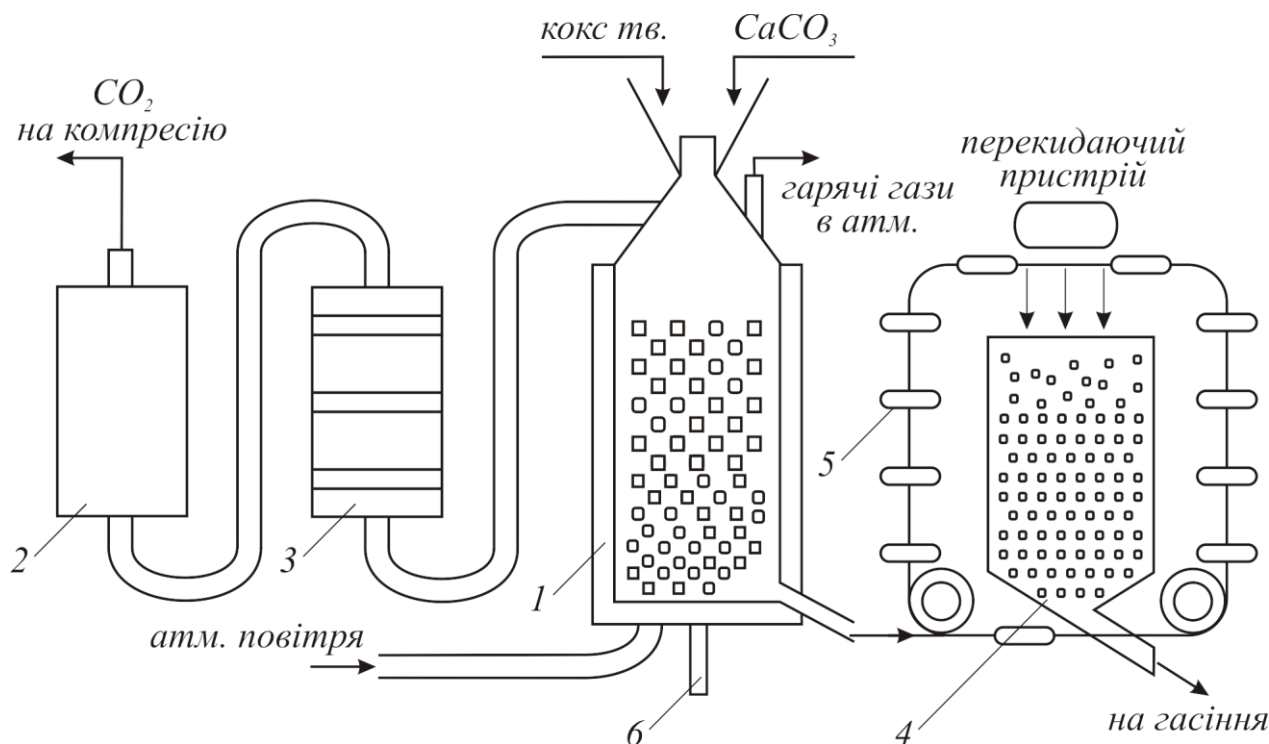
За теоретичних витрат палива, зумовлених лише розкладанням  $\text{CaCO}_3$ , потрібно 4,6 кг вуглецю на 100 кг  $\text{CaCO}_3$ . При цьому можна стримати газ, який



містить 49,2 %  $\text{CO}_2$ . У реальних умовах витрати вуглецю складають від 7 до 14 кг. Концентрація  $\text{CO}_2$  в газі – від 42 % до 33,7 %.

### 1.3.2 Технологічна схема виробництва вапна та вуглецю (IV) оксиду

Технологічна схема виробництва вапна та вуглецю (IV) оксиду наведена на рис. 1.4.



1 – піч; 2 – промивач газу; 3 – електрофільтр; 4 – збірник  $\text{CaO}$ ; 5 – елеватор-підйомник; 6 – привід основи печі, яка обертається.

Рис. 1.4 – Схема виробництва вапна та вуглецю (IV) оксиду

Вапняк або крейда разом з твердим паливом подають зазвичай на верхній майданчик печей у вагонетках підвісною канатною дорогою і висипають в завантажувальну воронку печі. Такий спосіб завантаження не забезпечує доброго розподілу шихти по перетину шахти печі.

Значне поліпшення розподілу шихти досягається завдяки попередньому перемішуванню палива і сировини, що в цілому покращує технологічні показники роботи печі. Карбонатна сировина і кокс системою стрічкових конвеєрів транспортуються у відповідні бункера шихтного відділення. Сюди ж надходять великі відходи гасителів (недопал). Сировина і паливо з бункерів вивантажується через електровібраційні живильники в бункерні електроваги, що дозують сировину і паливо за заданою масою і подають на стрічковий конвеєр, транспортуючий шихту в ківш скіпового підйомника. На кожну піч встановлено по дві вагові воронки для сировини, дві воронки для палива, два стрічкових транспортера. Ковші по черзі подають шихту в приймальну воронку

завантажувального пристрою. Певними пропорціями шихта за допомогою завантажувального пристрою періодично подається в піч.

Гарячі гази, що виходять із зони випалювання за температури близько 900 °С, підіймаються вгору до виходу з печі, нагрівають завантажену зверху в піч холодну шихту до температури займання палива, та охолоджуються при цьому до 100 – 150 °С.

З іншого боку, гаряче вапно, яке виходить із зони обпалювання за температури близько 900 °С, в процесі руху вниз до вивантаження зустрічає холодне повітря, яке подається в піч, і нагрівають його, охолоджується. При цьому в печі шахтного типу, повністю заповненій опалюваною шихтою, забезпечується добрий контакт між газовою й твердою фазами.

Повітря в піч подають вентилятором під тиском, який перевищує опір шихти. Гарячий газ, який виходить із печі, містить пил, леткі речовини з пального і вологу, яка випарилась. Тому перед подачею газу на компресор, гарячий газ повинен бути охолоджений, очищений від пилу та летких компонентів пального.

У промивачу газу 2 газ охолоджується й очищується від грубого пилу й частини водяних парів, які в процесі охолодження конденсуються.

В електрофільтрі 3 відбувається тонке очищення газу від найдрібніших частинок пилу та вологи. Охолоджений та очищений газ поступає на компресори, а звідти в карбонізаційні колони.

### **1.3.3 Характеристики основних апаратів відділення вапняних печей**

Вапняно-випалювальна піч складається з трьох основних частин: шахти, завантажуючого та розвантажуючого механізмів. Вертикальна цегляна шахта може мати різні розміри: діаметр 2,3 – 8 м, висота 12 – 35 м. Форма шахти – циліндрична. Усередині шахта викладена вогнестійкою цеглою. Зовнішня частина шахти викладена звичайною (червоною) цеглою. Між кладками з вогнестійкої та червоної цегли є зазор шириною 25 мм, заповнений теплоізоляційним прошарком. Завдяки зазору вогнестійка кладка може вільно розширяться в процесі нагрівання, що запобігає утворенню тріщин. Шахту, як правило, оточує сталевий кожух товщиною 12 мм. Між кожухом і кладкою печі також залишено зазор шириною 60 мм, заповнений битою шамотною цеглою. Зазор також виконує роль теплоізолятора. Шахта печі опирається на чавунне кільце, розташоване на восьми мірних колонах, які стоять на бетонному фундаменті і приймають на себе все навантаження. Зверху шахта закрита залізобетонним зводом, до якого кріпиться завантажувальний пристрій.

Для вивантаження вапна з печі є спеціальний пристрій у вигляді чавунної відмички з гвинтовою поверхнею, що обертається зі швидкістю 1 – 4 об/год і забезпечує видалення обпаленого вапна з печі до патрубку, сполученого зі спіральним лопатковим вивантажувачем (рис. 1.5)

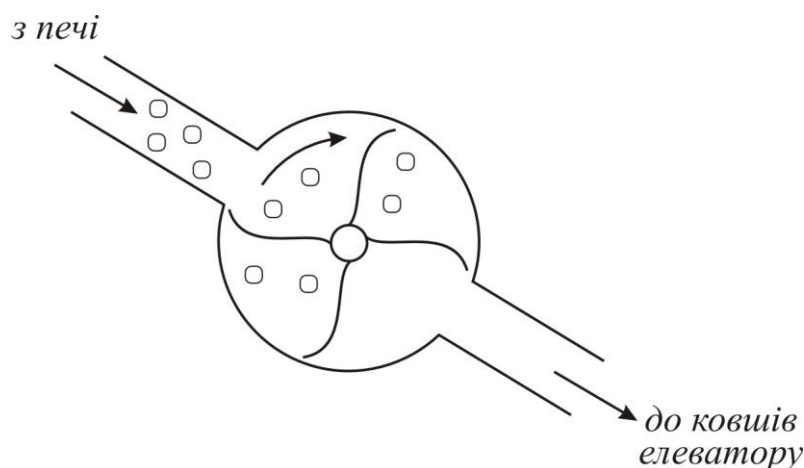


Рис. 1.5 – Лопатковий вивантажувач

Як газові промивачі застосовуються пінні апарати із сітчастими тарілками, промивачі типу труби Вентурі з розпиленням промивної води і промивачі циклонного типу.

Охолоджений до 30 – 35 °С газ надходить далі для тонкого очищення від пилу в електрофільтр, нижня частина якого представляє собою скруббер, заповнений насадкою, яка зрощується зверху водою для додаткового охолодження газу. У верхній частині електрофільтра розташовані осаджувальні електроди, які періодично очищуються від пилу, який осів, шляхом струшування та промивання водою.

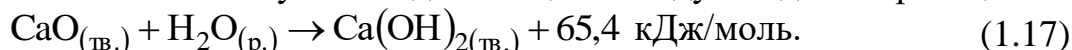
Для нормальної роботи содового заводу необхідна якісна сировина (карбонатна), в якій повинно міститися 75 – 80 % CaO. Витрати палива 130 – 170 кг/т стандартного вапна або 90 – 120 кг/т соди.

Витрати карбонатної сировини (у перерахунку на 100 % CaCO<sub>3</sub>) складають 1550 – 1750 кг/т стандартного вапна за ступеня розкладання CaCO<sub>3</sub>, який дорівнює 92 – 94 %. Витрати стандартного вапна ≈ 730 кг/т соди. Зняття стандартного вапна з 1 м<sup>2</sup> перетину печі складає від 7 до 14 т/добу.

## 1.4 Приготування вапняного молока

### 1.4.1 Фізико-хімічні основи процесу гасіння вапна

Процес гасіння полягає у взаємодії кальцію оксиду з водою за реакцією:



Реакція супроводжується великим екзотермічним ефектом, збільшенням об'єму твердої фази за використанням звичайного вапна і самодиспергуванням вихідного вапна. У табл. 1.10 наведена коротка характеристика вихідних речовин і продукту реакції.

Кальцію гідроксид не утворює стійких гідратів. Тому звичайно надлишок води, що міститься в різних зразках гідроксиду (до 1 моль на 1 моль CaO)

пов'язаний силами поверхневої адсорбції і залежить від умов протікання реакції гасіння, питомої поверхні і терміну зберігання.

Таблиця 1.10 – Характеристика вихідних речовин і продукту відділення гасіння

Властивість	Речовина		
	CaO	H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>
Молекулярна маса	56,1	18,0	74,1
Густина, кг/дм <sup>3</sup>	3,36	1,0	2,24
Мольний об'єм, дм <sup>3</sup> /кмоль	16,7	18,0	33,1
Пористість під час обпалювання, %	34 – 55	–	–

Розчинність кальцію оксиду і гідроксиду обернено пропорційна температурі в інтервалі  $0 \leq t \leq 100$  °C і визначається за формулами:

$$C_{\text{CaO}} = 0,14 - 0,00086 \cdot t, \% \text{ мас}; \quad (1.18)$$

$$C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,187 - 0,00119 \cdot t, \% \text{ мас}; \quad (1.19)$$

Процеси гідратації вапна класифікують залежно від мольного відношення взаємодіючих реагентів (водовапняне відношення).

Сухою гідратацією або сухим гасінням називають процес, під час якого вода, що надходить на гасіння вапна, повністю витрачається на хімічні реакції і випаровування. Продукт такої гідратації являє собою сухий порошок. Водовапняне відношення за сухої гідратації залежить від фізико-хімічних властивостей вихідного вапна і зазвичай становить близько 2.

Більш поширеним є процес мокрої гідратації, під час якого отримують тістоподібний продукт або вапняну суспензію.

На кінетику процесу гідратації, фізико-хімічні параметри одержуваної вапняною суспензії і вихід готового продукту впливають такі основні фактори:

- вид, структура і хімічний склад карбонатної породи;
- температура і тривалість випалювання;
- наявність домішок у застосовуваному паливі;
- гранулометричний склад вапна, час та умови його зберігання;
- температура води;
- водовапняне відношення;
- спосіб та інтенсивність перемішування в процесі гідратації;
- застосування добавок і т.д.

Виділяють такі основні стадії процесу гідратації вапна, які в практичних умовах можуть накладатися або замінити одна одну:

1. Абсорбція і капілярне проникнення води в глиб часток вапна.
2. Розчинення кальцію оксиду.
3. Утворення та дисоціація проміжного з'єднання.
4. Зародкоутворення і кристалізація Ca(OH)<sub>2</sub>.
5. Агломерація твердої фази та структурування суспензії.

В процесі сухої гідратації друга і четверта стадії відсутні. В процесі мокрої гідратації будь-яка з перших чотирьох стадій може виявитися лімітуючою. Так, найбільше впливають на першу і другу стадії процесу гідратації вигляд, структура і хімічний склад вихідної карбонатної сировини, а також умови її обпалювання. Тому для кожної конкретної вапняної сировини

встановлюють оптимальні температуру і тривалість випалювання, вид палива коефіцієнт надлишку повітря, розміри шматків гартованого матеріалу і т.д.

Вапно, що отримане за низьких температур має велику поверхневу активність і внутрішню змочуваність із-за розгалуженого характеру пір; процес гасіння протікає з високою швидкістю і характеризується значним підйомом температури.

Загальне збільшення швидкості гетерогенного процесу неминує викликає зміну співвідношення швидкостей окремих стадій. З підвищенням ступеня подрібнення і пористості вапна зростає пересичення розчину кальцію гідроксиду. Це призводить до збільшення швидкості процесу утворення зародків і зниження швидкості росту окремих кристалів, що обумовлює стійкість вапняної суспензії.

Із збільшенням температури швидкість гідратації зростає згідно рівняння:

$$k_i = k_0 \cdot 1,035^{t_i - t_0}, \quad (1.20)$$

де  $k_i$  – константа швидкості за температури  $t_i$ ;

$k_0$  – константа швидкості за температури  $t_0$ .

Це свідчить про лімітування реакції гасіння дифузійними процесами.

В процесі мокрого гасіння інтенсивне перемішування збільшує ступінь диспергування і швидкість гасіння (особливо на кінцевій стадії процесу).

Домішки, що впливають на процес гасіння можна розділити на дві групи: домішки, що потрапляють в зону реакції у твердій (тобто з вапном і паливом) і в рідкій фазах. Домішки, що містяться в сирій карбонатній породі і паливі в основному побічно впливають на процес гасіння, впливаючи на ступінь декарбонізації, структуру та активність вапна.

Деякі твердофазні домішки безпосередньо впливають на кінетику гідратації і якість вапняної суспензії. Так  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  сповільнюють процес гідратації, а добавка 5 % (мол.)  $\text{MgO}$  зменшує швидкість реакції на третину. Покриття із  $\text{CaCO}_3$  на поверхні гальмує, але не запобігає гідратації. Добавка кальцію сульфату суттєво уповільнює процес. Домішки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  підвищують в'язкість вапняного молока.

Велике значення має проблема впливу розчинних домішок, що містяться в рідині, яка подається на гасіння, на процес гасіння вапна, що обумовлено перспективністю використання промислових стоків содових заводів (наприклад, дистилерної рідини) для отримання вапняної суспензії. Ці домішки впливають на кінетику реакції гасіння, її тепловий ефект, фізико-хімічні властивості вапняної суспензії і навіть на кристалічну модифікацію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Швидкість гідратації збільшується з допомогою добавок їдких лугів, кальцію хлориду, натрію хлориду. Іон  $\text{SO}_4^{2-}$  не тільки уповільнює процес гасіння, але й сприяє утворенню грубодисперсної, вапняної суспензії, що швидко освітлюється.

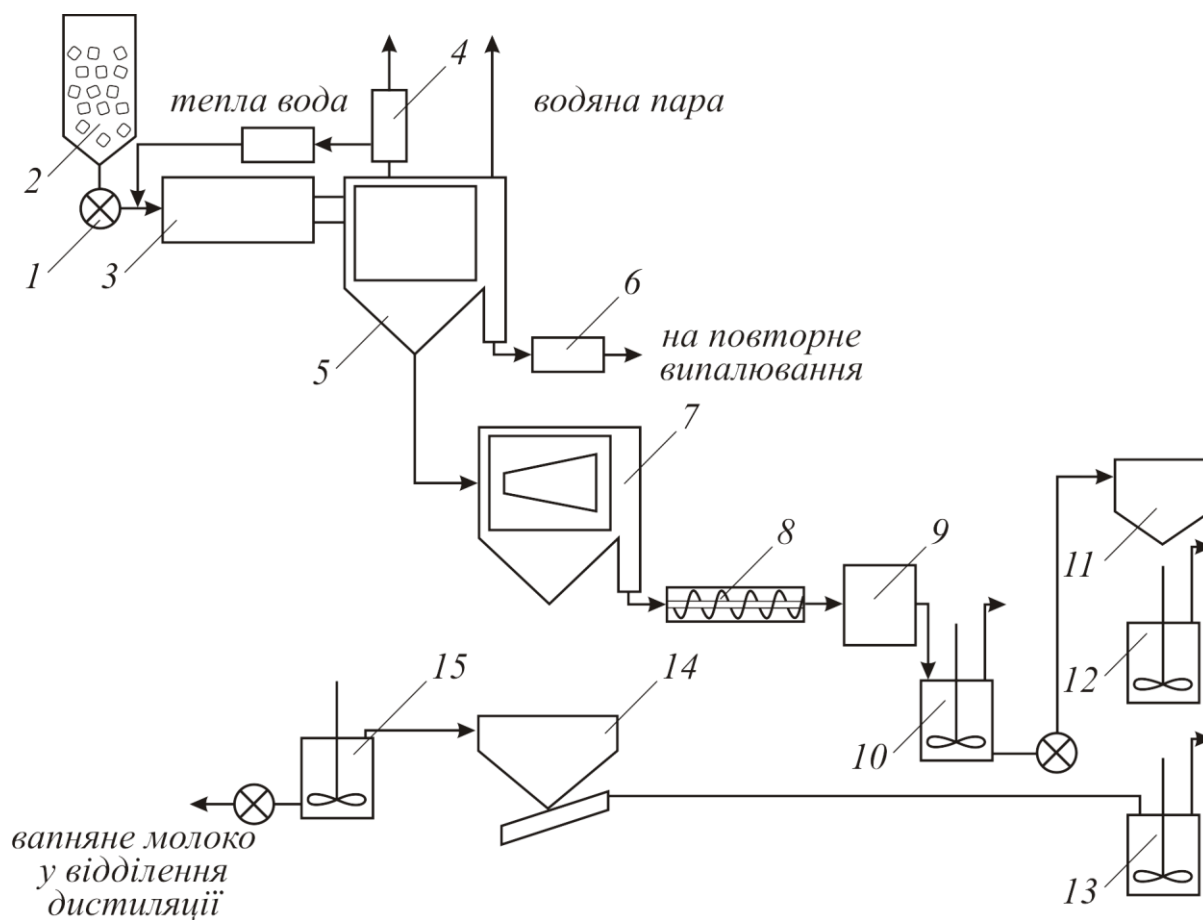
Чим більша швидкість гасіння, тим вищий ступінь дисперсності отриманого вапняного молока. Так при підвищенні температури води, яка подається на гасіння, зростає не тільки швидкість гасіння, але й ступінь

дисперсності отримуваної суспензії. На содових заводах початкова температура води, що подається, складає 60 – 80 °С.

### 1.4.2 Технологічна схема відділення гасіння

Технологічна схема відділення гасіння включає дві основні операції: гасіння вапна гарячою водою та очищення вапняного молока від великих шматків необпаленої карбонатної сировини, дрібних зерен недопалу та інших нерозчинних домішок.

Схема приготування вапняного молока наведена на рис. 1.6.



1 – лотковий живильник; 2 – робочий бункер; 3 – барабан-гаситель; 4 – конденсатор; 5 – сортувальний барабан для дрібних часток (недопалу); 6 – транспортер; 7 – сортувальний барабан для дрібного недопалу; 8 – шнек; 9 – коловий млин мокрому помелу; 10 – мішалка неочищеного слабого вапняного молока; 11 – віброгрохот; 12 – мішалка очищеного слабого вапняного молока; 13 – мішалка для непридатного шламу; 14 – класифікатор; 15 – мішалка концентрованого молока

Рис. 1.6 – Технологічна схема виробництва вапняного молока

З робочого бункера 2 вапно подається лотковим живильником 1 до обертаючого барабану-гасителя 3, куди одночасно надходять нагріта вода та вода після промивання побутових домішок вапна (слабке вапняне молоко). В процесі гасіння в гасителі 3 утворюється вапняне молоко з домішками твердих частинок різного розміру, яке поступає в сортувальний барабан 5, який представляє собою сито з отворами розміром 40 мм. Сортувальний барабан є продовження гасителя, обертається разом із ним і служить для відокремлення від вапняного молока великих кусків недопалу (розміром більш 40 мм). У кінці барабану 5 ці куски промиваються гарячою водою, поступають на транспортер 6 і передаються до вапняних печей для повторного обпалювання. Сортувальний барабан 5 закритий кожухом, обладнаний двома витяжними трубами для виділення водяної пари, яка утворюється в гасителі. Одна труба іде до конденсатора 4, де пар із гасителя підігріває воду, яка витрачається на гасіння, а друга труба виведена в атмосферу на випадок ремонту або чистки конденсатора.

Вапняне молоко разом із твердими частинками розміром менше 40 мм, які проходять через отвори в барабані 5, поступає в сортувальний барабан 7 (перфороване сито, яке обертається, з отворами  $2 \times 10$  мм). Тут від вапняного молока відокремлюються частинки розміром більше 2 мм, і воно, пройшовши сито, попадає в приймач кожуха, що має форму конуса, в який замкнений сортувальний барабан, і далі піддається остаточному очищенню від домішок у класифікаторі 14.

Шлам, що осідає на дні класифікатора, вигрібається ритковим механізмом, промивається гарячою водою і поступає в мішалку шламу 13. Концентроване молоко, що звільнене від шламу, подається в мішалку вапняного молока 15 і далі у відділення дистиляції.

Тверді частинки розміром більше 2 мм, які залишаються в сортувальному барабані 7, під час обертання барабану поступово перемішуються уздовж нього і вивантажуються в шнек 8, за допомогою якого вони передаються в шаровий млин мокромо помелу 9. У млині одночасно з розміром відбувається гасіння вапна, яке прискорюється внаслідок розмелу кусків. Слабке вапняне молоко, яке утворюється в млині, разом із домішками перетікає в мішалку 10, і далі для очищення від шламу відкачується відцентровим насосом (в/ц) у віброгрохот 11. Шлам із віброгрохоту поступає в мішалку непридатного шламу 13, а очищене слабке вапняне молоко направляється в мішалку 12, звідки насосом подається в гаситель.

Шлам із класифікатора і віброгрохоту розбавляється в мішалці 13 відкидною рідиною дистилеру і за допомогою (в/ц) насоса передається у покидьок (накопичувач побутової рідини, так зване "біле море").

### **1.4.3 Характеристики основних апаратів відділення гасіння**

**Гаситель вапна.** Він представляє собою сталевий зварений барабан діаметром 1,75 – 2,5 м і довжиною 12 – 15 м, який опирається бандажами на дві пари роликів і обертається з частотою 3 – 6 об/хв. Корпус гасителя зроблено із

листової сталі товщиною 12 – 15 мм і захищений усередині сталюю сорочкою (товщина 10 мм) від механічного впливу твердих частинок вапняного молока.

Барабан встановлюють із нахилом  $0,5^\circ$  у сторону виходу вапняного молока. Для прискорення переміщення вапна і кращого його перемішування всередині барабана приварені шість смуг на відстані  $60^\circ$  одна від одної по окружності.

З обох сторін гаситель закритий кришками, які мають центральні отвори, через які з однієї сторони з бункера 2 за допомогою лоткового живильника 1 подається вапно, вода і слабке вапняне молоко, а з другої – вивантажується концентровані та великі тверді потути. Останні видаляються з гасителя спеціальними вивантажуючими ковшами, в які в процесі обертання барабана попадають нерозкладані куски недопалу. Ці куски вивантажуються в сортувальний барабан крупного недопалу 10, який служить продовженням гасителя.

У теперішній час випробовується гаситель із протиточним рухом вапна та води.

**Сортувальний барабан для крупного недопалу.** Представляє собою циліндричний грохот, який прикріплений до торцевої частини гасителя, що обертається разом із ним навколо спільної осі.

Барабан грохоту зварено зі сталюх листів товщиною 10 – 12 мм, в яких просвердлено отвори діаметром 40 мм. До внутрішньої поверхні барабана приварено спрямовуючі кутники. Нерозкладані куски розміром більше 40 мм представляють собою недопал, із сортувального барабану їх направляють на повторне випалювання. Сортувальний барабан, закритий кожухом 9, обладнано двома витяжними трубами для виділення в гасителі пару, який утворюється.

Усе інше обладнання у відділенні гасіння вапна (змішувачі, грохот, шнек, транспортер, в/ц насоси) є стандартним.

#### 1.4.4 Технологічний режим відділення

До найбільш важливих регламентованих показників, які характеризують якість вапняного молока і забезпечують нормальну роботу відділення дистиляції, належать концентрація  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  або вільного  $\text{CaO}$  і температура вапняного молока. На содових заводах концентрацію вільного  $\text{CaO}$  у вапняному молоку називають титром молока, оскільки її визначають титруванням молока соляною кислотою в присутності індикатора – фенолфталеїну.

Для виробництва необхідно, щоб вміст  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у вапняному молоку був вищим, оскільки при цьому зменшується об'єм дистилятної рідини, а отже, підвищується продуктивність відділення дистиляції, знищуються витрати пари та втрати вапна й аміаку з рідиною дистиляту. Однак, з іншого боку, за надто високої концентрації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  підвищується в'язкість суспензії, ускладнюється робота гасителя та інших апаратів. Практика показала, що гранично допустима



концентрація  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у вапняному молоку (титр) не перевищує 250 н. д. (нормальних ділень) або 35 % (мас).

Температура вапняної суспензії не перевищує 90 °С. Побічно можливість підвищення температури вапняною суспензії обмежена необхідністю зберігати її в порівняно великих буферних ємностях – мішалках, при цьому вапняна суспензія остигає.

Продуктивність гасителю визначається потребою виробництва в реакційноздатному кальцію оксиду з урахуванням ступеня диспергування цього компонента в апаратах відділення гасіння та його виробничих втрат у відділенні регенерації аміаку. Витрата рідини, що подається на гасіння, є параметром регулювання, залежним від витрати вапна і регламентованої концентрації вапняної суспензії.

Продуктивність підтримується шляхом регулювання подачі вапна на гасіння і залежить від кількості вапняною суспензії, що витрачається споживачами.

## 1.5 Попереднє очищення сирого розсолу

Розчин натрію хлориду (розсіл) – вихідна сировина для виробництва кальцинованої соди – отримують шляхом підземного вилуговування кам'яної солі в свердловинах методом гідроврбу; розчиненням кам'яної солі, добутої в шахтах, а також шляхом садки солі в спеціальних басейнах або природних озерах з отриманням розсолу необхідної концентрації.

У будь-якому разі не вдається отримати чистий розсіл для безпосереднього використання у виробництві соди. Тому розсіл, що надійшов на содове підприємство, піддають очищенню від солей кальцію і магнію. Якщо їх попередньо не видалити, то в процесі поглинання аміаку і вуглецю (IV) оксиду із розсолу будуть випадати в осадок поганорозчинні сполучення  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , та  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , що призведе до засмічення апаратури, трубопроводів і засмічення готової продукції – соди.

### 1.5.1 Фізико-хімічні основи процесу очищення

На содових заводах сирій розсіл очищають від домішок вапняно-содовим способом. У цьому випадку для осадження солей кальцію використовують соду, для осадження солей магнію – вапняну суспензію. В основі вапняно-содового способу лежать реакції іонного обміну, що приводять до утворення важкорозчинних кальцію карбонату і магнію гідроксиду за реакціями:



Повнота виділення іонів магнію і кальцію в осад, а отже, ступінь очищення, визначається розчинністю  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у розчині натрію

хлориду (310 г/л NaCl), яка за надміром відповідних осаджувачів дуже мала (табл. 1.11).

Таблиця 1.11 – Розчинність CaCO<sub>3</sub> і Mg(OH)<sub>2</sub> у розсолі у присутності Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та NaOH

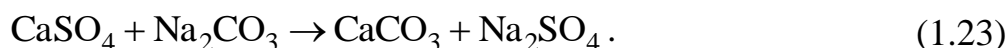
Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Розчинність CaCO <sub>3</sub> , мг/л	Вміст NaOH*		Розчинність Mg(OH) <sub>2</sub> , мг/л
г/л	н.д.		г/л	н.д.	
0,00	0,00	59,30	0,00	0,00	9,0
0,26	0,10	9,0	0,05	0,025	1,5
0,40	0,15	6,00	0,10	0,055	1,4
0,53	0,20	5,00	0,20	0,100	0,00
0,66	0,25	4,75			
0,80	0,30	4,25			

NaOH\* – кількість NaOH, що еквівалентна кількості доданого вапняного молока.

Як бачимо з таблиці, вищий ступінь очищення розсолу досягається вже за порівняно невеликих надмірів реагентів, що потребує вищої точності їх дозування. Збільшення надлишку осаджувальних реактивів понад мінімальних їх значень небажано, оскільки крім перевитрати реактивів, воно негативно впливає на швидкість і повноту відстоювання шламу.

В процесі очищення розсолу від іонів Mg<sup>2+</sup> вапняним молоком у розчин надходять іони Ca<sup>2+</sup>. Тому під час розрахунку кількості соди, яка необхідна для очищення розсолу, слід враховувати не тільки солі кальцію, які знаходяться у сирому розсолі, але і ті, що знову надходять у процесі очищення.

Іони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, що присутні у сирому розсолі, залишаються у розчинній солі Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, яка утворюється за реакцією:



Присутність Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ускладнює в подальшому регенерацію аміаку у відділенні дистиляції, у процесі якої на стінах дистилятора відкладається гіпс. Для видалення із розсолу іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не можна застосовувати BaCl<sub>2</sub>, оскільки в соді не допускається присутність солей барію. З метою зниження вмісту іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в сирому розсолі до рівня, який виключає утворення гіпсових інкрустацій в дистилері, запропоновано використовувати на стадії підземного вилуговування NaCl поверхнево-активні речовини, які здатні вибірково адсорбуватися на поверхні частинок CaSO<sub>4</sub>, включених в кам'яну сіль, і тим самим перешкоджають їх розчиненню. До таких речовин можна віднести деякі сульфопохідні аліфатичних і ароматичних сполук, гексаметафосфат і триполіфосфат натрію.

Установлено в процесі дослідження, що для досягнення високих швидкостей осадження вміст іонів Ca<sup>2+</sup> у сирому розсолі повинен бути в 3 – 9 разів більше вмісту іонів Mg<sup>2+</sup>. При цьому досягається і високий ступінь

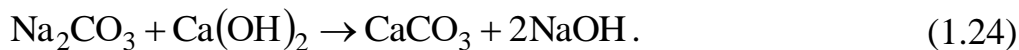
ущемлення осаду, що зменшує витрати очищеного розсолу зі шламом, який видаляється. За збільшенням вмісту в розсолі солей магнію, пластівці, які утворюються, стають більш міцними і важче руйнуються, тому об'єм шламу за рахунок цих пластівців збільшується.

Підвищення температури розсолу, що очищується, прискорює процеси іонного обміну й дегідратації і зменшує тривалість очищення. З підвищенням температури зменшується в'язкість розсолу, збільшується швидкість осадження й ущільнення суспензії. Однак надмірне збільшення температури розсолу може негативно впливати на наступні стадії виробництва (наприклад, на абсорбцію аміаку). Тому в процесі очищення температуру розсолу підтримують у межах 12 – 20 °С. Чим більше в розсолі солей магнію, тим повільніше відбувається осадження. Тому у випадку великого вмісту іонів  $Mg^{2+}$  очищення розсолу ведуть за температури 20 °С, а у випадку малого – за 12 °С.

Інтенсивність перемішування первинноутвореної суспензії впливає на кінетику осадження. Під час збільшення швидкості перемішування зменшується товщина адгезійного шару рідини біля поверхні твердого тіла, що прискорює іонний обмін між рідкою та твердою фазами, а також збільшує швидкість дегідратації. Тривалість перемішування осаджувальних реагентів із розсолом повинна забезпечити рівномірний розподіл їх в об'ємі розсолу, що очищується. До початку утворення пластівців перемішування має бути закінчене, інакше порушується процес утворення пластівців.

Послідовність введення осаджувальних реагентів у сирий розсіл також суттєво впливає на кінетику осадження солей і ущільнення шламу, особливо в процесі вапняно-содового очищення розсолу. Необхідно забезпечити одночасне осадження  $CaCO_3$  і  $Mg(OH)_2$ .

Під час використання для очищення розсолу від іонів  $Mg^{2+}$  вапна, розчинність якого мала, швидкість осадження  $Mg(OH)_2$  буде залежати від швидкості розчинення  $Ca(OH)_2$ , який знаходиться у вапняній суспензії. Щоб не затримувати утворення  $Mg(OH)_2$  внаслідок повільного розчинення  $Ca(OH)_2$  в процесі очищення розсолу з малим вмістом магнію, осаджувальні реагенти корисно попередньо змішати й нагріти. При цьому відбувається каустифікація соди за реакцією:



Внаслідок каустифікації в розчині підвищується концентрація іонів  $OH^-$ , а також збільшується швидкість і ступінь осадження  $Mg(OH)_2$ . Роздільне введення реагентів, особливо в розсоли, що бідні магнієм, порушує режим консолідованого осадження.

У випадку високого вмісту іонів  $Mg^{2+}$ , коли забезпечується утворення достатньої кількості  $Mg(OH)_2$ , реагенти можна вводити в розсіл послідовно: спочатку вапно, потім соду.

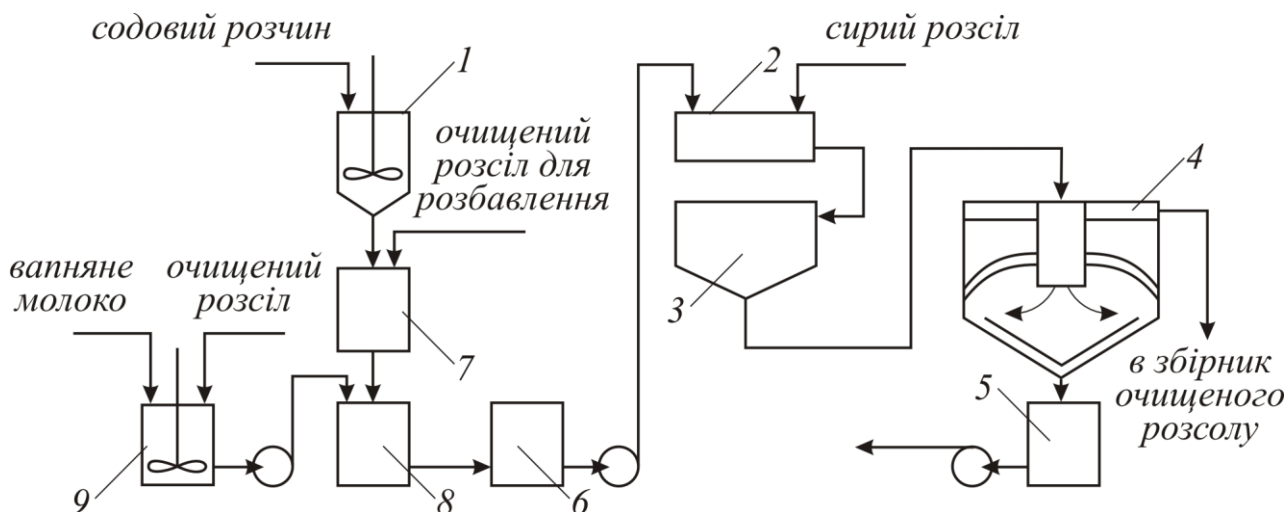
У деяких випадках для очищення розсолу в нього подають осаджувач (вапно і соду) у вигляді дрібних кристалів (ініціаторів), які відіграють роль

центрів кристалізації, що прискорює процес осадження шламу й осаду. Чим більше центрів кристалізації (ініціаторів), тим більше на них утворюється кристалів речовин, які осаджуються.

### 1.5.2 Технологічна схема очищення розсолу

Залежно від співвідношення в сирому розсолі іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  на содових заводах застосовують дві технологічні схеми для очищення сирого розсолу. В основному на содових заводах в сирому розсолі більше іонів  $\text{Mg}^{2+}$ . У цьому випадку застосовують одностадійну схему очищення розсолу з одночасним очищенням від солей кальцію та магнію.

Внаслідок дуже великого вмісту іонів  $\text{Mg}^{2+}$  в порівнянні з вмістом  $\text{CaCO}_3$  у процесі одночасного осадження солей  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  домогтися консолідованого відстою не вдається. Тому очищення такого розсолу проводять у дві стадії. На першій стадії вапняним молоком із сирого розсолу осаджують магнію гідроксид  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Його відокремлюють у відстійниках, а освітлену частину розсолу, що очищується направляють на другу стадію очищення, де з нього содовим розчином осаджують іони  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді  $\text{CaCO}_3$ . Шлам відокремлюється, а освітлений розсіл надходить у виробництво. Технологічна схема одноступінчатого очищення наведена на рис. 1.7.



1 – мішалка содового розчину, 2 – змішувач, 3 – реактор, 4 – відстійник, 5 – збірник шламу; 6,7 – збірники розчинів; 8 – каустифікатор; 9 – мішалка  
Рис. 1.7. Технологічна схема одноступінчатого очищення сирого розсолу вапняно-содовим способом

Содовий розчин, який містить близько 100 – 110 н. д.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  надходить у мішалку содового розчину 1. Розбавлене очищеним розсолем вапняне молоко

змішується з очищеним розсолем у мішалці 9. Содовий розчин після розбавлення його очищеним розсолем у ємності 7 та вапняне молоко направляється в каустифікатор 8, де відбувається хімічна реакція каустифікації (1.24).

Каустифікований содовий розчин через збірник 6 надходить у змішувач 2, куди подається сирий розсіл, а потім у реактор 3, де починає відбуватися процес одночасної кристалізації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Для завершення процесу кристалізації, отримання однорідних кристалів і для ущемлення й відокремлення шламу, який утворюється, від розсолу суспензія надходить у відстійник 4. Шлам гребковою мішалкою, яка здійснює 5 обертів за годину, ущільнюється, переміщується до центрального вивантажуючого отвору, надходить в збірник шламу 5, де розбавляється водою, і відкачується далі на "біле море". Якщо очищення сирого розсолу здійснюється без попередньої каустифікації содового розчину, із наведеної схеми виключається каустифікатор 8, а реагенти і сирий розсіл одночасно подаються у змішувач 2.

В процесі двоступінчатого очищення технологія оформлення кожного ступеня ідентична схемі, поданої на рис. 1.7, за винятком лише того, що на перший ступінь дається тільки вапняне молоко, а на другий – содовий розчин.

### 1.5.3 Основна апаратура відділення очищення розсолу

Відстійник призначено для освітлення очищеного розсолу, представляє собою сталевий циліндричний резервуар із конічним днищем. Діаметр апарата 18 м (бувають також із діаметром 10 м), загальна висота 7,9 м, висота циліндричної частини 6,7 м. Відстійник лежить на двох таврових балках, розташованих на кільцевому бетонному фундаменті. Центральна частина фундаменту переходить у залізобетонну колону, яка доходить до верху колони відстійника і закрита у сталевий кожух. На центральній трубі кріпляться гребки, які, обертаючись із частотою 5 об/год., переміщують згущений шлам до вивантажуючих труб.

Суспензія надходить згори до центральної частини відстійника, виконану у вигляді труби, і попадає у відстійну зону, виконану у вигляді квадратного короба висотою 1 м. Освітлений розсіл переливається в кільцевий жолоб через зливний поріг, який повинен бути чітко горизонтальний. Горизонтальність зливного порогу забезпечує рівномірне осадження шламу по всьому перерізу відстійника. Днище кільцевого жолоба має нахил у сторону штуцера, через який освітлений розсіл виходить із жолоба.

Інша апаратура відділення є стандартною. Її характеристика наведена в табл. 1.12. Реактор представляє собою сталеву циліндричну ємність із конічним днищем. Для підігрівання очищеного розсолу використовуються шестиходовий кожухотрубний підігрівач. Ємності для вапняного молока і содового розчину постачаються мішалками.

Таблиця 1.11 – Характеристика основного устаткування відділення очищення розсолу

№	Устаткування	Технологічне призначення	Основні габарити		
			D, м	H, м	V, м <sup>3</sup>
1	Збірник сирого розсолу	Зберігання запасу сирого розсолу	19,1	10,62	3000
2	Реактор	Здійснення основних реакцій процесу очищення розсолу	5,0	10,57	145
3	Відстійник	Відстоювання осаджених частинок і відділення шламу	18,0	8,2	–
4	Мішалка шламу (n = 13,5 об/хв.)	Збір і видалення шламу з відстійника	1,5	1,5	2,6
5	Напірний бак содового розчину	Створення напору содового розчину	4,0	2,515	25
6	Мішалка розведеної содової суспензії	Зберігання содової суспензії	2,75	4,0	16
7	Трубчастий теплообмінник (F = 40 м <sup>2</sup> )	Підігрів очищеного та сирого розсолів	0,8	3,37	–

#### 1.5.4 Норми технологічного режиму

1. Для отримання очищеного розсолу (табл. 1.12) з мінімальним вмістом іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в очищеному розсолі необхідно мати надлишок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який регламентується вмістом іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  та іонів  $\text{OH}^-$ .

2. Для підтримання зимою необхідної температури розсолу, що освітлюється, передбачається нагрівання содового розчину до 85 – 90 °С; в літній час достатньо тепла, яке виділяється в процесі розчинення соди.

3. Загальна лужність шламу характеризує вміст у ньому  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , тобто вказує на ступінь ущільнення шламу: чим він вищий тим менше очищеного розсолу втрачається зі шламом.

За дотримання норм на 1 м<sup>3</sup> сирого розсолу залежно від вмісту в ньому солей  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  витрачають 1,7 – 2,7 л вапняного молока (вміст активного  $\text{CaO}$  220 н. д.), або 0,8 – 1,0 кг 85 % вапна, а також у середньому 4 – 6 кг кальцинованої соди.

В процесі очищення розсолу утворюється шлам такого складу:

- тверді речовини  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  –  $250 \pm 20$  г/л;
- загальна лужність –  $115 \pm 15$  н. д.;
- хлорид-іони –  $100 \pm 3$  н.д.

Підтримання визначеної концентрації іонів хлору в содовому розчині запобігає можливості виділення натрію хлориду в осад.

Таблиця 1.12 – Характеристика очищеного розсолу

№	Показник	Величина
1	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1,19 – 1,201
2	Вміст Ca <sup>2+</sup> , н. д., не більше	0,02
3	Вміст Mg <sup>2+</sup> , н. д., не більше	0,007
4	Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , н. д.	0,2 – 0,3
5	Вміст NaOH, н. д.	0,05 – 0,09
6	Вміст Cl <sup>-</sup> , н. д., не менше	103,6
7	Температура, °C	12 – 22

Втрати розсолу зі шламом складають приблизно 5 % загальної кількості очищеного розсолу. Витрати очищеного розсолу, який містить 310 г/л NaCl, дорівнюють в середньому 5,08 м<sup>3</sup>/т соди.

## 1.6 Амонізація очищеного розсолу

У содовому виробництві розсіл перед насиченням вуглецю (IV) оксидом в карбонізаційних колонах направляється у відділення абсорбції для поглинання аміаку і частково вуглецю (IV) оксиду з парогазової суміші відділень дистиляції, карбонізації, а також з газоповітряної суміші вакуум-фільтрів.

Основне призначення відділення абсорбції полягає в отриманні певної кількості амонізованого розсолу у вигляді безперервного матеріального потоку, що передається у відділення карбонізації. При цьому відділення абсорбції повинно забезпечувати поглинання аміаку з вихлопних газів содового виробництва з доведенням концентрації аміаку в них до санітарних норм.

### 1.6.1 Фізико-хімічні основи процесу амонізації

Аміак у виробництві соди служить для накопичення в розсолі іонів HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в вигляді NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> і для зв'язування іона хлору у вигляді NH<sub>4</sub>Cl за реакцією:



Аміак не входить до складу кінцевого продукту (соди) і після регенерації з амонію хлориду повертається знову на амонізацію розсолу. Основний потік аміаку, який складає приблизно 460 кг/т соди, надходить до станції амонізації з відділення дистиляції, де проводиться розкладення амонію хлориду і вуглеамонійних солей, які містяться у маточній рідині після фільтрів і в слабкій рідині.

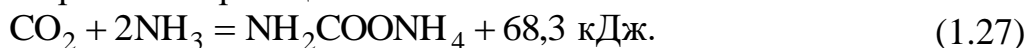
Менша кількість аміаку (75 кг/т) надходить до станції амонізації з газами з відділення карбонізації і близько 4 кг/т з повітрям відсмоктується з барабанних вакуум-фільтрів. Усі ці потоки газу містять крім аміаку вуглецю (IV) оксид (CO<sub>2</sub>) і водяну пару (H<sub>2</sub>O). Так із газами дистиляції на 1 т соди надходить приблизно 260 кг CO<sub>2</sub> і 140 кг водяної пари, із газами карбонізації –

70 кг CO<sub>2</sub> і 40 кг H<sub>2</sub>O. Аміак розчиняється у воді з виділенням тепла за реакцією:

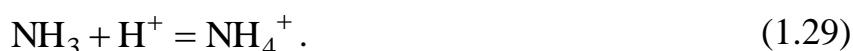
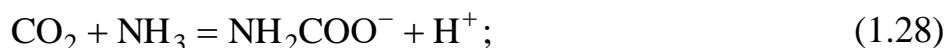


У водяному розчині встановлюється рівновага між гідратованою та негідратованою формами аміаку.

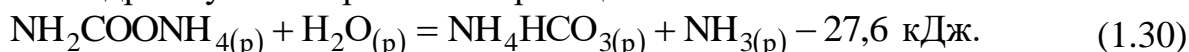
Вуглецю (IV) оксид погано розчиняється у воді, і процес гідратації розчинного CO<sub>2</sub> проходить повільно. З іншого боку, розчинний негідратований вуглецю (IV) оксид легко взаємодіє з негідратованим розчинним аміаком, та утворює амонію карбамат за реакцією:



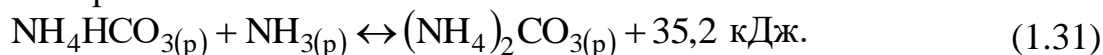
Ця реакція проходить через такі можливі проміжні стадії:



Отриманий амонію карбамат представляє собою сіль слабких кислот і основи та гідролізується в розчині за реакцією:



У результаті вуглецю (IV) оксид переходить у гідратовану форму HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Однак гідроліз карбамату, як і гідратація CO<sub>2</sub> проходить повільно. Між NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, який утворюється, і вільним аміаком (NH<sub>3</sub> чи NH<sub>4</sub>OH) у розчині встановлюється рівновага:



По мірі поглинання вуглецю (IV) оксиду концентрація вільного аміаку зменшується і рівновага реакції зрушується в бік утворення кислої солі NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> і накопичення іонів HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Оскільки гідроліз карбамату проходить повільніше реакції його утворення, то в процесі поглинання CO<sub>2</sub> амонізованим розсоллом отримують нерівноважні (пересичені) по відношенню до карбамату розчини (карбаматне пересичення). З плином часу в результаті проходження вказаних реакцій у рідкій фазі досягається рівновага між іонами карбонату, гідрокарбонату, карбамату і вільним аміаком (NH<sub>3</sub> і NH<sub>4</sub>OH), а в газовій фазі встановлюється рівноважний тиск CO<sub>2</sub> і NH<sub>3</sub>. З підвищенням температури швидкість гідролізу карбамату зростає й прискорюється зняття карбаматного пересичення. В процесі поглинання аміаку і вуглецю (IV) оксиду розсоллом утворюється чотирикомпонентна система NH<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O. З деяким приближенням можна розрахувати, що порівняно невеликі коливання концентрації NaCl у процесі амонізації розсолу мало впливають на рівноважний склад системи. Тому цю систему можна розглядати як трикомпонентну NH<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. Діаграма такої системи зображується в прямокутних координатах (рис. 1.8) за загального тиску P = 101 кПа.



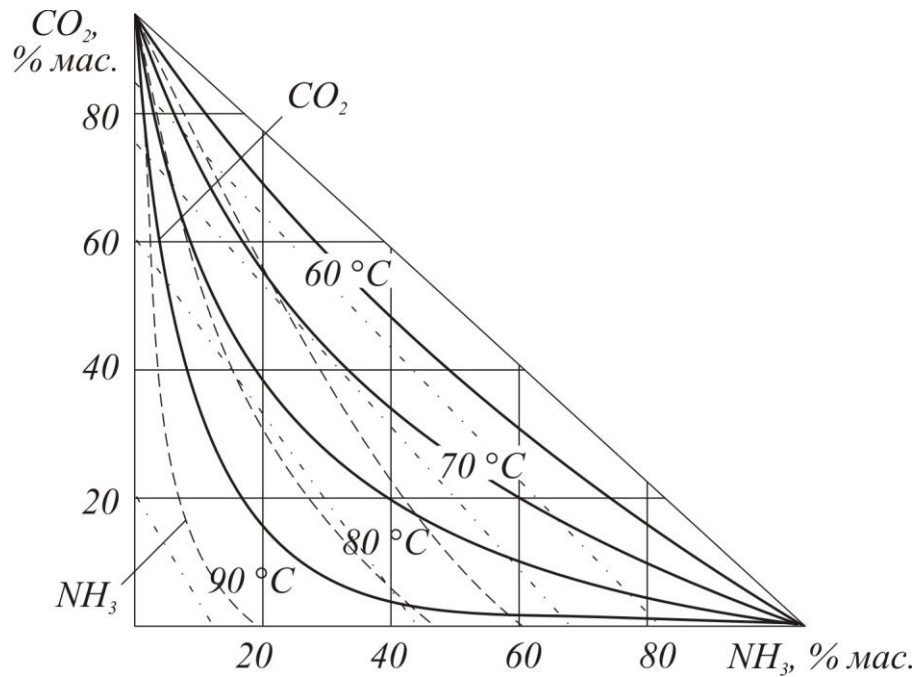


Рис. 1.8 – Діаграма системи  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  за тиску  $P = 101$  кПа

Знаючи загальний тиск і задавшись значеннями двох інших величин, із діаграми шляхом інтерполяції можна визначити інші величини. В процесі розрахунку аналітичним шляхом рівноважного вмісту аміаку в газовій фазі за концентрації  $\text{NaCl}$  у межах 85 – 95 н. д. складають рівняння, які отримані на основі експериментальних даних, наприклад, рівняння Г. І. Микуліна:

$$\lg P_{\text{NH}_3} = 3,6633 - \frac{1711,34}{T} + 0,3935 \cdot \lg T + 1,144 \cdot \lg \left[ x \cdot (1 - 0,0056 \cdot R - 0,000021 \cdot R^2) \right] \quad (1.32)$$

де  $P_{\text{NH}_3}$  – рівноважний тиск аміаку над розчином, кПа;

$T$  – абсолютна температура, К;

$x$  – концентрація аміаку в розчині (прямий титр), н. д.;

$R$  – ступінь карбонізації амонізованого розчину, %.

Для розрахунків можна також застосовувати рівняння Є. Я. Турхана:

$$\lg P_{\text{NH}_3} = -\frac{1750}{T} + n \cdot \lg N + c, \quad (1.33)$$

де  $N$  – концентрація титрованого аміаку, н. д.;

$n$  і  $c$  – коефіцієнти, що залежать від вмісту  $\text{CO}_2$  у розчині (табл. 1.13).

Присутність  $\text{CO}_2$  у розсолі знижує рівноважний тиск аміаку над розчином і цим сприяє його поглинанню. У газі, який надходить в абсорбер із відділення дистиляції, що працює в режимі підвищеного тиску, парціальний тиск аміаку дорівнює приблизно 58,5 кПа, і амонізований розсіл, який виходить з абсорбера, вміщує близько 100 н. д.  $\text{NH}_3$  і 40 н. д.  $\text{CO}_2$ . За такої концентрації  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  на основі рівнянь (1.32) і (1.33) можна розрахувати граничну температуру рідини для абсорбції аміаку, яка дорівнює 70 °С. За відсутності

CO<sub>2</sub> в розчині ця температура буде нижче, приблизно 56 °С. Тому в цьому випадку для поглинання 100 н. д. аміаку знадобилось би більше охолодження.

Таблиця 1.13 – Значення коефіцієнтів n і c для рівняння Є. Я. Турхана

C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , н. д.	0	10	20	30	40	50	60	70	80
n	1,13	1,25	1,38	1,55	1,83	2,15	2,50	2,87	3,30
c	5,67	5,36	5,08	4,73	4,13	3,40	2,65	1,83	0,85

Поглинання аміаку і CO<sub>2</sub> розсолем є складним хемосорбційним процесом. Аміак належить до добре розчинних газів, швидкість абсорбції яких велика і визначається лише дифузійним опором газової плівки. Вуглецю (IV) оксид погано розчиняється у воді, швидкість абсорбції CO<sub>2</sub> розсолем мала і визначається опором рідинної плівки.

За присутності аміаку процес поглинання CO<sub>2</sub> ускладнюється оберненою хімічною реакцією, яка проходить у рідкій фазі. Крім того, за присутності аміаку значно зменшується рівноважний тиск CO<sub>2</sub> над розсолем. Так над амонізованим розсолем, який виходить з абсорбера та має 100 н.д. NH<sub>3</sub>, рівноважний тиск CO<sub>2</sub> за 70 °С приблизно рівний 106,0 Па. У газі дистиляції, який потрапляє на абсорбцію, парціальний тиск CO<sub>2</sub> дорівнює приблизно 17000 Па. Тому складається велика рушійна сила процесу, завдяки чому забезпечується висока швидкість поглинання CO<sub>2</sub> амонізованим розсолем.

Крім аміаку і вуглецю (IV) оксиду в абсорбер потрапляє водяна пара. Рівноважний тиск водяної пари над амонізованим розсолем (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>\*</sup>) можна розрахувати за рівнянням А. П. Білопольського:

$$P_{H_2O}^* = P_0 \cdot (1 - 0,82 \cdot [NaCl] - 1,5 \cdot [NH_3] + 0,1 \cdot [CO_2]), \quad (1.34)$$

де P<sub>0</sub> – тиск пари води над чистою водою, мм. рт. ст.;

[NaCl], [NH<sub>3</sub>], [CO<sub>2</sub>] – концентрації компонентів, кг/кг розчину.

В процесі амонізації більша частина водяних парів конденсується, при цьому об'єм розсолу збільшується на 3 – 4 %, тому, відповідно, знижується концентрація NaCl. Для зменшення розбавлення амонізованого розсолу й зниження теплового навантаження на абсорбер, газ перед потраплянням в абсорбер охолоджується в холодильнику газу дистиляції. Однак за зниження температури газу менше 55 °С буде йти взаємодія NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O з утворенням твердих солей (вуглеамонійних солей), які відлягають на стінках труб та апаратів, забивають канали для проходження газу.

Тверді амонію карбонати утворюються, вочевидь, у тих випадках, коли концентрація NH<sub>3</sub> і CO<sub>2</sub> у газовій фазі перебільшує рівноважну концентрацію NH<sub>3</sub> і CO<sub>2</sub>, над насиченим розчином.

Склад газової фази, що надходить із відділення дистиляції та виражається у вигляді співвідношення CO<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> не залежить від температури та тиску і визначається за матеріальним балансом апаратів відділення дистиляції. Якщо

знехтувати втратами  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  у процесі дистиляції, то відношення  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$  у вихідному газі дорівнювати відношенню  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$  у рідині, яка надходить. За нормального складу цієї рідини масове відношення в ній  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 0,53$ . Температура, за якої починається утворення твердої солі з газової фази знаходиться близько  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , при цьому склад утвореної солі відповідає амонію карбамату. Склад газу дистиляції приведений у табл. 1.13.

Таблиця 1.13 – Склад газу дистиляції

Тиск, Р		t, °C	Склад, %(мас.		
кПа	мм. рт. ст.		$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
16,0	120	22	26,2	49,3	24,5
22,6	170	30	26,9	50,8	22,3
25,3	190	33	27,3	51,5	21,2
38,6	290	40	28,3	53,4	18,3
50,5	380	45	29,4	55,4	15,2
75,8	570	50	30,6	57,6	11,8
93,1	700	52	31,3	59,1	9,6
95,7	720	50	32,1	60,5	7,4
100,4	755	40	33,0	62,3	4,7
101,0	760	38	33,2	62,5	4,3
109,0	820	30	34,2	64,5	1,3

З табл. 1.13 бачимо, що за збільшення тиску від 16,0 до 93,1 кПа збільшується і температура утворення твердої фази. За тиску вище 93,1 кПа, коли в газі майже не залишається водяної пари, з'являється твердий амонію карбамат  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ . В умовах виробництва, під час проведення дистиляції під тиском, газ, не виходячи з холодильника газу дистиляції, має тиск близько 93,1 кПа. Звідси межа температура охолодження цього газу складає  $52\text{ }^\circ\text{C}$ . Практично цю температуру, в разі деяких коливань технологічного режиму, не слід знижувати менше  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . Як завжди ця температура дорівнює приблизно  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Кінцева концентрація аміаку в амонізованому розсолі визначається вимогами наступної стадії технологічного процесу – стадії карбонізації. Ця концентрація повинна належати відношенню  $\text{NH}_3 : \text{NaCl} = 1,1 : 1,15$ . В процесі поглинання аміаку зменшуються розчинність  $\text{NaCl}$  і густина розчину, тому збільшується його сольовий об'єм. Якщо концентрація  $\text{NaCl}$  в очищеному розсолі складає 106 н. д., то в амонізованому розсолі вона знижується до 88 – 90 н. д. за рахунок зменшення густоти рідкої фази й конденсації водяної пари з газів дистиляції. Тому концентрація аміаку в амонізованому розсолі за відношення  $\text{NH}_3 : \text{NaCl} = 1,1 : 1,15$  повинна бути приблизно 101 – 104 н. д. Практично вона коливається в межах 100 – 106 н. д.

## 1.6.2 Технологічна схема відділення абсорбції

У відділенні абсорбції повинен бути високий ступінь очищення газів, які відходять, від аміаку, тому тут гази промивають свіжим розсолем чи розсолем, який вміщує мінімальну кількість аміаку. Крім того, у відділенні абсорбції повинен бути отриманий розсіл, який містить 100 – 106 н. д. аміаку. Для цього необхідно відводити тепло, яке виділяється в процесі розчинення  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  у розсолі та їх взаємодії, а також в процесі конденсації водяної пари.

Залежно від способу відводу тепла розрізняють декілька технологічних схем відділення абсорбції. Найчастіше застосовують схеми з охолодженням тільки рідкої фази або одночасно і рідкої і газової. Така схема наведена на рис. 1.9.

Очищений розсіл подають у напірний бак 1, звідки він прямує у промивач повітря фільтрів 2 та другий промивач газу колон (ПГКЛ-2) 3. У другий промивач газу колон звичайно потрапляє 75 % всієї кількості розсолу; останні 25 % потрапляють у промивач повітря фільтрів (ППФЛ). З ППФЛ і ПГКЛ-2 розсол потрапляє у промивач газу абсорбції 4 (ПГАБ). У промивачу повітря фільтрів поглинається аміак із повітря, що пройшло через фільтруючу тканину вакуум-фільтрів і має 0,5 – 2 % (об.)  $\text{NH}_3$ , який виходить із фільтрової рідини.

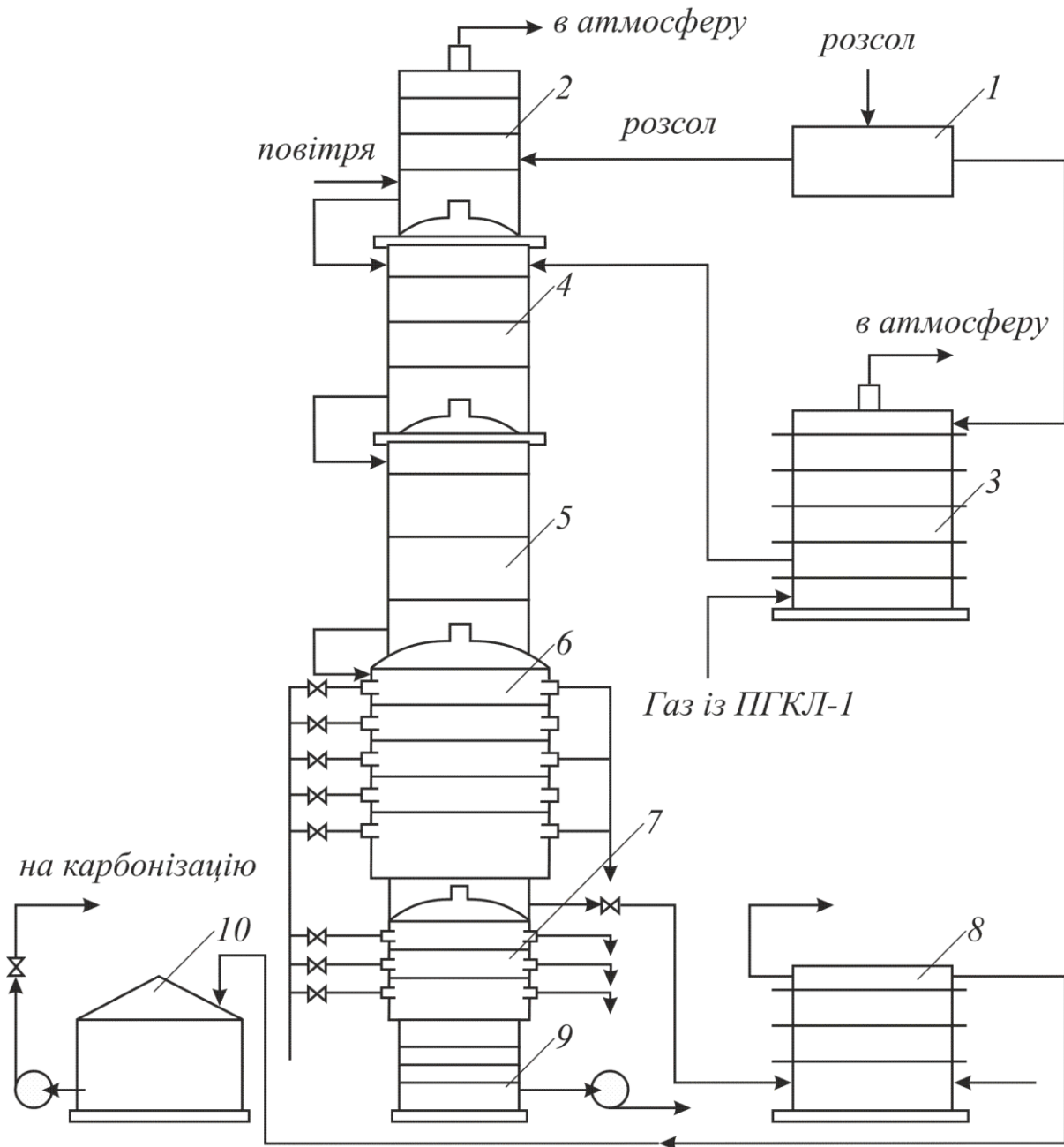
У промивачу газів абсорбції 4 розсіл поглинає аміак, який залишився в газі після абсорберів. В ПГКЛ-2 поглинається аміак із газів, що відходять з відділення карбонізації і містять до 10 % (об.) аміаку.

Після промивки газів, які відходять, розсіл із ПГАБ 4 потрапляє у перший абсорбер (АБ-1) 5, а потім у другий абсорбер (АБ-2) 6. Протитоком розсолу через АБ-2, а потім АБ-1 проходить аміачний газ із відділення дистиляції. Цей газ потрапляє у відділення абсорбції за температури 70 °С. До потраплення в АБ-2 він охолоджується до 58 °С у холодильнику газу дистиляції (ХГДС) 7.

У першому абсорбері 5 поглинається приблизно половина аміаку, який потрапляє з відділення дистиляції. Поступово з газу добувається також вуглецю (IV) оксид. У разі поглинання аміаку та його взаємодії з  $\text{CO}_2$  температура розсолу в АБ-1 збільшується до 60 – 63 °С. Подальше поглинання аміаку у другому абсорбері 6 проходить одночасно з охолодженням розсолу й газу в трубчатих холодильниках, які знаходяться в абсорбері АБ-2. Охолоджуючі трубки холодильників зрошують зверху через розподільну плиту розсолем з АБ-1, а знизу в міжтрубному просторі піднімається газ із ХГДС. В процесі поглинання  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  виділяється тепло, яке відводиться охолодженою водою, яка проходить по трубках.

Амонізований розсіл, який виходить з другого абсорберу (АБ-2) за 65 °С, охолоджується далі в холодильнику 8 і за температури не більше 40 °С потрапляє в збірник амонізованого розсолу (ЗАР) 10. Для охолодження розсолу найчастіше використовують зрошувальні, трубчаті та пластинчаті холодильники. З напірного баку, який знаходиться на висоті 48,5 м розсіл проходить усі апарати самопливом, що полегшує регулювання потоків, усуває

можливість втечі розсолу через сальники насосів і дозволяє зменшити потребу електроенергії.



1 – напірний бак; 2 – промивач повітря фільтрів (ППФЛ); 3 – другий промивач газу колон (ПГКЛ-2); 4 – промивач газу абсорбції (ПГАБ); 5, – перший абсорбер (АБ-1); 6 – другий абсорбер (АБ-2); 7 – холодильник газу дистиляції (ХГДС); 8 – холодильник амонізованого розсолу; 9 – збірник конденсату; 10 – збірник амонізованого розсолу (ЗАР).

Рис. 1.9 – Технологічна схема відділення абсорбції

Щоб забезпечити рух розсолу самопливом з другого абсорбера (АБ-2) через холодильник у збірник амонізованого розсолу (ЗАР), його розміщують на постаменті на висоті 12,5 м.

Постамент 9 є збірником конденсату, який утворюється в ХГДС в процесі охолодження вологого газу, який потрапляє з відділення дистиляції. Конденсат, який містить  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ , передається в дистилят слабої рідини (ДСР) для відгонки аміаку та вуглецю (IV) оксиду. Останні повертаються в процес і надходять, минаючи ХГДС, але пройшовши свій холодильник (ХГДС), безпосередньо до другого абсорбера 6. Газ з ПВФЛ виходить вакуум-насосами в атмосферу. Газ із промивача газу абсорбції (ПГАБ), який має не менше 75 % (об.)  $\text{CO}_2$ , за допомогою вакуум-насоса видаляється та змішується з газами промивача газів содових печей (ПГСП) або з'єднується перед холодильником газів содових печей (ХГСП) із  $\text{CO}_2$  содових печей. Далі цей газ змішується у співвідношенні з  $\text{CO}_2$  газу вапняних печей, стискається компресором і надходить на карбонізацію. Газ з ПГКЛ-2 видаляється в атмосферу.

Схема абсорбції, де передбачено охолодження тільки рідини, відрізняється від вищеописаної схеми (рис. 1.9) за допомогою холодильника, розташованого не в абсорбері для охолодження рідини (АБ-1). У цьому випадку абсорбція аміаку проходить у 2 ступені. Після АБ-1 розсіл охолоджується в зрошувальному холодильнику до 28 – 32 °С і потрапляє в АБ-2. Тут розсіл знову нагрівається до 65 – 68 °С, удруге охолоджується в зрошувальному холодильнику та передається в збірник амонізованого розсолу (ЗАР).

### 1.6.3 Основне устаткування відділення абсорбції

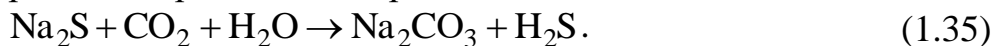
Для поглинання аміаку та вуглецю (IV) оксиду у відділення абсорбції можуть пристосовуватись апарати барбатажного та насадкового типу. Для поглинання аміаку кращі насадкові (скрубєрні) апарати, для поглинання  $\text{CO}_2$  – барбатажні. Однак найбільша повнота поглинання  $\text{CO}_2$  досягається в присутності аміаку – активного компонента, що взаємодіє з  $\text{CO}_2$  та тим самим сприяє його поглинанню. З цієї точки зору для абсорбції  $\text{CO}_2$  кращі апарати з проточечю газу та рідини, що може проходити в апаратах скрубєрного типу.

В процесі використання проточечі вуглецю (IV) оксид, який потрапляє в апарат, із самого початку та до виходу з апарату контактує з рідиною, багатою аміаком, тоді як в процесі протитечного руху, газ не виходячи з апарату зустрічається з рідиною з меншим вмістом аміаку, ніж під час проточечі.

До недоліків скрубєрних апаратів слід віднести їхню меншу дольову продуктивність, необхідність чистки насадки внаслідок забруднення, важкість підтримання стабільних гідродинамічних режимів та забезпечення рівномірної змочуємості насадки. Так в наш час на содових заводах працюють ковпачкові апарати барботажного типу з протитоком газу та рідини. Абсолютний тиск газу на вході в АБ-2 складає 93,1– 101,0 кПа (700 – 760 мм. рт. ст.).

Тиск на виході газу з ПВФЛ дорівнює 53,2 кПа (400 мм. рт. ст.), на вході газу в ПГКЛ-2 – 120 кПа (близько 900 мм. рт. ст.), а на виході – 106,4 кПа (800 мм. рт. ст.). Рідина перетікає між апаратами, які працюють за різних тисків, по сифонам, що утворюють гідравлічні затвори.

Для запобігання корозії в апаратах в АБ-1 вводять на 1т соди близько 1кг 62 %  $\text{Na}_2\text{S}$  чи 6,8 кг 22 % розчину  $\text{NaHS}$ . В процесі взаємодії  $\text{Na}_2\text{S}$  із вуглецю (IV) оксидом утворюється сірководень за реакцією:



Сірководень в процесі взаємодії з поверхнею чавунних і сталевих апаратів, покриває її захисною плівкою заліза сульфату. Якщо витрати аміаку у виробництві компенсують додаванням аміачної води, яка надходить з коксових заводів і, звичайно, містить амонію сульфід, то  $\text{Na}_2\text{S}$  більше не вводять.

У кожному абсорбційному апараті є декілька ковпачкових тарілок, які затиснуті між фланцями окремих царг, розташованих одна над другою. Рідина з однієї тарілки на другу потрапляє по спеціальних переливних отворах (у вигляді сегментів – частин тарілок). Зливні отвори мають зливні пороги для підтримання постійного рівня рідини на поверхні тарілки. Нижні краї зливних перегородок поглинаються в шарі рідини на нижче розташовані тарілки, утворюючи гідравлічний затвор для зменшення течії газу через зливні отвори.

Під час монтажу апарата перевіряють положення тарілок наливаючи на їх поверхню воду та спостерігаючи за одночасним зануренням у воду всіх ковпачків.

У відділенні абсорбції всі барбатажні апарати (ПВФЛ, ПГАБ-2, ПГАБ, АБ-1, АБ-2) мають діаметр 2,8 м, однакові за конструкцією та розрізняються лише кількістю барбатажних тарілок. Промивач повітря фільтрів ПВФЛ і промивач газів абсорбції ПГАБ мають по 4 барбатажні тарілки та 6 царг; другий промивач газу колон ПГКЛ-2 має 6 барбатажних тарілок і 8 царг, у ньому є 3 барбатажні тарілки. Верхні 3 царги є опорою для першого абсорбера. Це дозволяє утворювати напір, який забезпечує самотечу рідини з апарата АБ-1 в АБ-2 і який перевищує опір холодильника амонізованого розсолу.

Інший тип другого абсорбера, в якому одночасно протікає абсорбція і відводиться тепло, що при цьому виділилося, складається з 7 чавунних царг загальною висотою близько 12 м. Середні 5 царг є холодильниками. В кожному з них із протилежних сторін є прямокутні вікна з фланцями, до яких прикріплені трубні грати, що служать для монтажу холодильних трубок діаметром 50 × 65 мм та довжиною 3150 мм, виконаних із легованого хромонікелевого чавуна.

Трубні грати закриті кришками, що утворюють переточені камери, через які в трубки потрапляє охолоджуюча вода. Для підвищення швидкості протікання води та інтенсивності теплопередачі переточені камери розділені перегородками на 8 ходів. У міжтрубному просторі знизу вгору рухається газ. Зовні трубки зрошуються розсолем з АБ-1.

У верхній царзі апарата встановлено розподільну плиту для рівномірного розташування рідини по перерізу другого абсорбера. Рідина з АБ-1 поступає на

розподільну плиту через гідрозатвор, прикріплений до дна першого абсорбера. Газ із холодильника газу дистиляції потрапляє в нижню царгу АБ-2.

Холодильник газу дистиляції ХГДС має 7 царг, 5 із яких обладнані холодильними трубами аналогічно АБ-2. Охолоджений газ рухається у міжтрубному просторі згори вниз. Для кращого перемішування та охолодження газу між царгами є частково перекриваючі перетини апарата перегородки, які утворюють зигзагоподібний рух газу. Охолоджуюча вода рухається протитоком газу також, як і в АБ-2. Утворений в процесі охолодження газу конденсат, що містить  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  виводиться з апарата.

У наш час на содових заводах упроваджено новий тип абсорбера з трубно-гратовими тарілками. Інтенсифікація процесу абсорбції на протитечних трубно-гратових контактних елементах, порівняно з працюючими в наш час на содових заводах ковпачковими тарілками та трубчатими холодильниками, досягається за рахунок утворення додаткового контакту фаз і турбулізації міжфазної поверхні унаслідок збільшення швидкості взаємодіючих потоків і інтенсивного відведення тепла із зони газорідного контакту.

Унаслідок зниження рівноважних тисків  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  над розчином росте рушійна сила абсорбції та збільшується швидкість масопередачі. Достоїнством цих тарілок порівняно, наприклад, із сітчастими, є дещо ширший діапазон навантажень по газу та рідині, за яких вони працюють.

Крім указаних вище основних апаратів у відділенні абсорбції є допоміжні апарати – резервуари, сепаратори, бризкоуловлювачі.

#### 1.6.4 Технологічний режим відділення абсорбції

У відділеннях двоступінчатої абсорбції з охолодженням рідини в зрошувальних холодильниках встановлено такі норми технологічного режиму (табл. 1.14).

Таблиця 1.14 – Норми технологічного режиму відділення абсорбції

Параметр	Величина
<b><i>Перший абсорбер (АБ-1)</i></b>	
Газ на вході:	
розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	33,3 – 34,7 (250 – 260)
температура, °С	30 – 40
Рідина на вході:	
прямий титр, н. д.	15 – 20
вміст $\text{CO}_3^{2-}$ , н. д.	2 – 5
температура, °С	20 – 25
Рідина на виході:	
прямий титр, н. д.	55 – 60
вміст $\text{CO}_3^{2-}$ , н. д.	15 – 20
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	95 – 96
температура, °С	60 – 65



<i>Другий абсорбер (АБ-2)</i>	
Газ на вході:	
розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	8,0 – 10,6 (60 – 80)
температура, °С	58 – 60
Газ на виході:	
розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	13,3 – 16,0 (100 – 120)
Рідина:	
температура на вході, °С	28 – 32
температура на виході, °С	65 – 68
<i>Збірник амонізованого розсолу (ЗАР)</i>	
прямий титр, н. д.	100 – 106
вміст $\text{CO}_3^{2-}$ , н. д.	36 – 38
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	88 – 90
температура, °С	28 – 32
<i>Промивач повітря фільтрів (ППФЛ)</i>	
Рідина на виході:	
прямий титр, н. д.	1
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	102 – 104
Газ на вході:	
розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	46,7 – 50,7 (350 – 380)
<i>Промивач газу абсорбції (ПГА)</i>	
Газ на виході:	
розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	34,7 – 37,3 (260 – 280)
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	75 – 80
температура, °С	25 – 30
Рідина на виході:	
прямий титр, н. д.	5 – 10
<i>Другий промивач газу колон (ПГКЛ-2)</i>	
Газ на вході:	
надлишковий тиск, кПа (мм. рт. ст.)	18,7 – 20 (140 – 150)
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	5 – 6
температура, °С	40 – 45
Газ на виході:	
надлишковий тиск, кПа (мм. рт. ст.)	5,3 (40)
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	4 – 5
Рідина на виході:	
прямий титр, н. д.	≤ 20

Під час застосування абсорбційних колон із внутрішнім охолодженням незначно змінюється тиск газу всередині колон, а температура рідини на вході до другого абсорбера практично дорівнює температурі рідини, яка залишає перший абсорбер і складає 60 – 65 °С, а температура рідини на виході з другого абсорбера ≈ 55 °С.

Наведені показники суворо контролюються під час проведення технологічного процесу.

За вмістом  $\text{CO}_2$ , який виходить із ПГАБ, можна перевірити герметичність апаратів і трубопроводів відділення абсорбції, що працюють під вакуумом. За наявності в апаратах потоку повітря збільшується навантаження на вакуум-насоси та винос аміаку. Внаслідок порушення нормальної роботи вакуум-насосів у системі змінюється вакуум, що приводить до відхилення оптимального режиму не тільки відділення абсорбції, але й відділення дистиляції.

Оскільки газ із ПГАБ змішується з газом содових печей, то підсос повітря у відділенні абсорбції буде, крім того, знижати концентрацію  $\text{CO}_2$  в газі, який надходить на карбонізацію.

Щоб запобігти цьому передбачено підтримувати вміст  $\text{CO}_2$  у газі ПГАБ не нижче 75 %, що досягається шляхом старанної герметизації апаратів і трубопроводів, які працюють під вакуумом, і за допомогою підтримання нормальної роботи гідравлічного затвора-сифона на шляху рідини з ПГКЛ-2 в ПГАБ.

Другий промивач має значно більше навантаження по аміаку, ніж інші апарати. Розчин, який виходить із нього, має 16 – 19 н. д. аміаку, або 70 – 80 кг/т соди. Збитки аміаку з газом із ПГКЛ-2 складають приблизно 0,3 – 0,4 кг/соди. З збільшенням концентрації аміаку в рідині цього промивника будуть зростати збитки аміаку з газом, тому прямий титр або загальна лужність, рідини з ПГКЛ-2 повинен бути не більше 20 н. д.

Прямий титр амонізованого розсолу повинен дорівнювати 100 – 106 н. д. За узгодженої роботи відділень содового заводу, які працюють за схемою охолодження тільки рідини, нормальному поглинанню аміаку та одержанню відповідного розчину може перешкоджувати збільшення температури рідини на вході в другий абсорбер більше ніж 28 – 32 °С. Аміак, який надходить з газом дистиляції поглинається приблизно порівну у першому й другому абсорберах. При цьому температура рідини, яка виходить з АБ-1, не перевищує 60 – 65 °С.

### **1.7 Карбонізація амонізованого розсолу**

Процес карбонізації (насичення амонізованого розчину вуглецю (IV) оксидом), в результаті якого утворюється натрію гідрокарбонат, є основним процесом содового виробництва. У відділенні карбонізації отримують задану кількість суспензії, що містить натрію гідрокарбонат, у вигляді безперервного матеріального потоку, який передається у відділення фільтрації з показниками, наведеними у табл. 1.15.

Процес, що протікає в карбонізаційній колоні, дуже складний, тому, отримавши на виході з апарату суспензію не можна однозначно визначити її якість. Якість суспензії визначається якістю продукту, що в ній міститься – натрію гідрокарбонату ( $\text{NaHCO}_3$ ). Визначальною оцінкою якості суспензії є

вміст залишкової вологи в натрію гідрокарбонаті, отриманого фільтрацією цієї суспензії в стандартних умовах.

Таблиця 1.15 – Характеристика освітленої частини суспензії натрію бікарбонату

Показник	Величина
Вміст загального аміаку, н. д.	92 – 97
Вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	95
Вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	32 – 42
Прямий титр, н. д.	23 – 27
Температура, $^{\circ}\text{C}$	26 – 32

Оцінку роботи карбонізаційної колони можна дати, використовуючи безрозмірний технічний критерій оптимальності, який розраховується за формулою:

$$\theta = V_c \cdot x_c^{3B} \cdot (4,2 - 0,1 \cdot W_c), \quad (1.36)$$

де  $V_c$  – витрата суспензії, що виходить з карбонізаційної колони,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

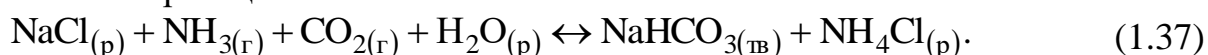
$x_c^{3B}$  – концентрація зв'язаного аміаку в освітленої частини суспензії, н. д.;

$W_c$  – вміст залишкової вологи в натрію гідрокарбонаті, %.

Отже, чим вище продуктивність за натрію гідрокарбонатом і менше залишкова волога в продукті, тим краще працює карбонізаційна колона, тобто необхідно прагнути до збільшення абсолютного значення критерію оптимізації.

### 1.7.1 Фізико-хімічні основи процесу карбонізації

На стадії карбонізації проходить абсорбція вуглецю (IV) оксиду амонізованим розсолем та осадження натрію гідрокарбонату, який утворюється. У загальному виді цей хімічний процес (хемосорбційний) можна описати такою реакцією:



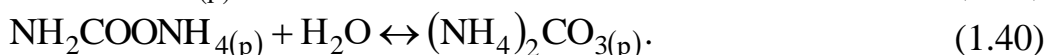
Реакція (1.37) характеризує тільки кінцевий результат взаємодії  $\text{NaCl}$  з  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . В насправді процес карбонізації протікає набагато складніше.

Ймовірна схема хімічних перетворень така.

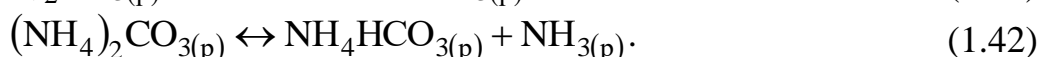
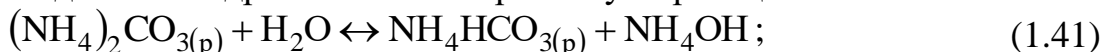
1. Утворення амонію карбамату за реакцією:



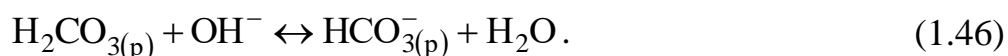
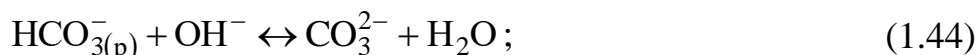
2. Гідроліз амонію карбамату за реакціями:



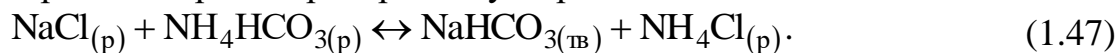
3. Розкладення та гідроліз амонію карбонату за реакціями:



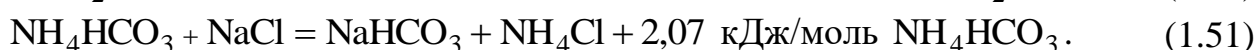
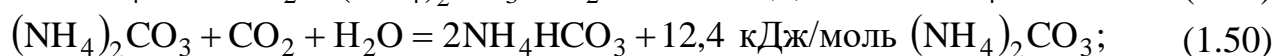
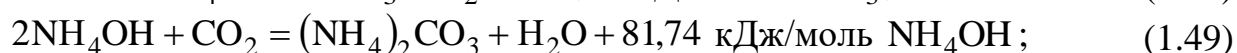
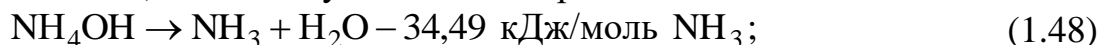
Одночасно протікають реакції прямої гідратації вуглецю (IV) оксиду за реакціями:



4. Утворення натрію гідрокарбонату за реакцією:



В основу технологічних розрахунків покладено спрощений механізм процесу карбонізації, який описується такими реакціями:



Кількість  $\text{CO}_2$ , абсорбованого амонізованим розсолем, характеризується рівнем карбонізації системи  $R_c$ , яка визначається як відношення кількості поглинаючого вуглецю (IV) оксиду (включно його вміст у твердій фазі) до спільного вмісту  $\text{NH}_3$  у рідкій фазі за формулою:

$$R_c = \frac{z_c + 2 \cdot x_c^{3B}}{x_c^{\text{заг}}} \cdot 100, \quad (1.52)$$

де  $z_c$  – концентрація  $\text{CO}_2$  в освітленій частині суспензії, н. д.;

$x_c^{\text{заг}}$  – загальна концентрація аміаку в освітленій частині суспензії, н. д.

Кількість  $\text{CO}_2$  у твердій фазі еквівалентна осадженому  $\text{NaHCO}_3$ , визначається по вмісту у розчині зв'язаного аміаку, тобто у тій частині хлориду амонію, яка міститься у розчині, що відповідає осадженому  $\text{NaHCO}_3$ . Кількість зв'язаного аміаку обчислюють за різницею між спільним вмістом аміаку та прямим титром. Прямий титр характеризує лужність розчину та визначається безпосереднім титруванням проби розчину соляною кислотою. При цьому титруються присутні у розчині  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . Амонію хлорид соляною кислотою не титрується.

У результаті титрування присутній у розчині напівзв'язаний аміак переходить у амонію хлорид, відзначаючи у розчині звичайним способом (наприклад, відгонка), спільний аміак, отримують, вираховуючи з нього прямий титр, вміст  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , еквівалентне тільки осадженому  $\text{NaHCO}_3$ . Ця кількість  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і є у содовому виробництві зв'язаним аміаком.

В умовах виробництва кількість  $R_c$  складає 187 – 193 %. Розчинність у системі реакції (1.47), була досліджена П.П. Федотьєвим за тиском  $\text{CO}_2$  у газі, поданим на карбонізацію, 98 кПа (1 атм). За такого тиску  $\text{CO}_2$  ступінь карбонізації  $R_c$  не може досягти 200 %.

Досліджуючи розчинність солей, які беруть участь у реакції (1.47) П.П. Федотьев знайшов, що у межах 0 – 30 °С стабільною парою солей є NH<sub>4</sub>Cl та NaHCO<sub>3</sub>. Це свідчить про те, що в межах досліджених температур тверді фази NaCl та NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> не можуть існувати й переходять у більш стабільну пару – NaHCO<sub>3</sub> та NH<sub>4</sub>Cl. Тому з чотирьох солей, присутніх у цій реакції, у твердій фазі можуть бути одночасно дві стабільні солі та одна нестійка, тобто NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl та NaCl.

Важливим показником технологічного процесу є ступінь використання Na, що визначається за формулою:

$$U_{\text{Na}} = \frac{x_c^{\text{зв}}}{y_c} \cdot 100, \quad (1.53)$$

де  $y_c$  – концентрація іонів хлору в освітленій частині суспензії, н. д.

Ступінь використання натрію залежить від температури розчину. З підвищенням температури ступінь використання натрію збільшується і, як показали дослідні дані, досягає свого максимального значення за 32 °С. За подальшого підвищення температури можливе існування розчинів, насичених тільки солями NaHCO<sub>3</sub> та NH<sub>4</sub>Cl, розчинність яких у воді велика, що знижує ступінь використання натрію. Розрахунок взаємних обмінних реакцій у співвідношенні з рівнянням (1.47) зручніше проводити за допомогою квадратної діаграми даної системи (рис. 1.10).

Квадратна діаграма розчинності в системі NaCl – NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub>Cl (сітка ізогідрат у моль H<sub>2</sub>O на 1 моль сухого залишку за температури 15 °С). Початкові системи являють собою суміш насиченого за NH<sub>4</sub>Cl та NaHCO<sub>3</sub> розчину з твердими NaCl та NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> у різних співвідношеннях, характеризуються діагоналлю BD, що з'єднує ці солі. Точка O, яка лежить на схрещенні діагоналей, відповідає еквівалентному вмісту в розчині початкових солей.

Розчин у точці P<sub>1</sub> на рис. (1.10) містить солі NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> та NaCl, тоді як в осаді (якщо провести лінію кристалізації) містяться: NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> і NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, тобто стовщені лінії. Точка P<sub>1</sub> відповідає інконгруентно насиченому розчину, а точка P<sub>2</sub> як бачимо з рисунка – конгруентно насиченому розчину. Точки, що розташовані на більшій частині діагоналі BD, лежать у ділянці насичених розчинів NaHCO<sub>3</sub>, тому в процесі взаємодії первісних солей у тверду фазу буде виділятися NaHCO<sub>3</sub>. При цьому склад розчину буде змінюватися уздовж лінії NaHCO<sub>3</sub> до перехрещення з ізогідратом, де розчин стає рівноважним із твердою фазою NaHCO<sub>3</sub>. Залежно від вмісту води в системі, лінія, що відповідає NaHCO<sub>3</sub>, може продовжуватись до перехрещення з кривою 4 P<sub>1</sub> або з точками P<sub>1</sub> та P<sub>2</sub> залежно від складу первісної суміші (точки с, а, в відповідно). При цьому склад твердої фази, відділяється, буде характеризуватися точкою перехрещення з тою або іншою суміжною кривою.

Наприклад, у точці перехрещення  $d$  у тверду фазу будуть відділятися  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

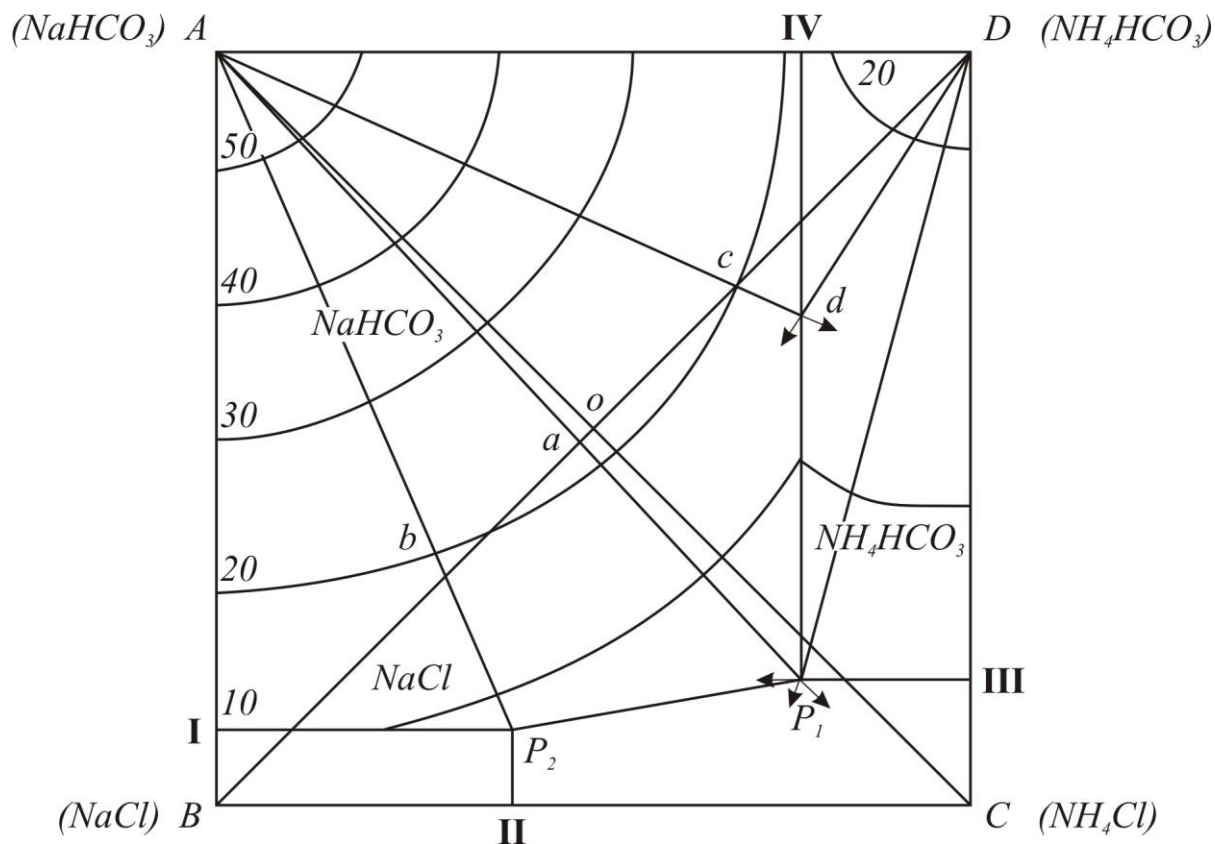


Рис. 1.10 – Квадратна діаграма розчинності системи  $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$

У дослідженнях П.П. Федотьева не розглядався вплив парціального тиску  $\text{CO}_2$  у карбонізуючому газі на максимальне значення ступеня використання натрію. У виробничих умовах спільний тиск складає близько 245 кПа,  $P_{\text{CO}_2} = 98$  кПа. Дослідження, що проведені Н.Ф. Юшкевичем за парціальних тисків  $\text{CO}_2$  у межах 49 – 294 кПа в основному підтвердили висновки П.П. Федотьева та дозволили встановити дуже мале збільшення  $U_{\text{Na}}$  (біля 1 %) за підвищення тиску  $\text{CO}_2$  до 294 кПа. Такий результат пояснюється різким підвищенням тиску  $\text{CO}_2$  над розчином за кінцевих вищих ступенів карбонізації. Таким чином, показано, що за аміачного способу одержання соди можна досягти ступені використання натрію близько 84 %. Однак у виробничих умовах величина  $U_{\text{Na}}$ , звичайно, не перевищує 75 %, і теоретичну межу практично не можна досягти. Це пояснюється тим, що кінцеві розчини насичені тільки натрію гідрокарбонатом. Крім цього на практиці не вдається встановити у системі рівноважний стан, оскільки для досягнення його потрібний тривалий час, що економічно невигідно. Нарешті, щоб досягти максимального значення  $U_{\text{Na}}$  та отримати відповідний розчин, до розсолу слід додати аміак і тверду

кухонну сіль. Остання розчиняється у процесі карбонізації і в осадок випадає  $\text{NaHCO}_3$ , при цьому концентрація іонів хлору у кінцевому розчині збільшується до потрібної певної величини. Технічна кухонна сіль звичайно вміщує суміші іонів кальцію та магнію, тому додати таку сіль можна після очищення, що економічно невигідно.

За наявності на содовому заводі чистої кухонної солі було б варто додати її у карбонізаційну колону разом із газом, що утворює аміак. Тоді можливе проведення реакції (1.47).

Для розрахунку рівноважного складу такої системи слід знати чотири перемінні, наприклад, температуру та концентрації трьох компонентів із чотирьох:  $y_c$ ,  $x_c^{\text{заг}}$ ,  $z_c$  і  $x_c^{\text{зв}}$  або ступінь карбонізації, замість одного з останніх трьох.

Отже, знаючи концентрації трьох компонентів, можна розрахувати концентрацію четвертого за певної температури.

Проведена Г. Н. Микуліним графічна обробка численних експериментальних даних дозволила отримати таке рівняння:

$$x_c^{\text{зв}} = 68 + 0,47 \cdot (y_c - 95) + 0,56 \cdot (x_c^{\text{заг}} - 92) + 0,57 \cdot (R_c - 190) - 0,14 \cdot (t - 25). \quad (1.54)$$

Це рівняння дійсне у наступних умовах (концентрації виражені у н. д.):

- концентрація хлорид-іону  $105 \geq y_c \geq 85$ ;
- загальна концентрація аміаку  $104 \geq x_c^{\text{заг}} \geq 80$ ;
- температура  $30 \geq t \geq 20$  °С;
- ступінь карбонізації  $200 \geq R_c \geq 180$  %.

З меншою точністю рівняння (1.54) можна використати і за більш низьких ступенів карбонізації та за вищих температур. З рівняння (1.54) випливає, що зі збільшенням концентрації початкових речовин кількість осажденного  $\text{NaHCO}_3$  підвищується. Тому у виробництві соди прагнуть подавати зі шпарини розсіл із максимально можливою концентрацією  $\text{NaCl}$ , а також запобігати розбавленню розсолу в процесах його очищення та амонізації.

Підвищення концентрації аміаку у розчині обмежено виділенням в осадок із карбонізованого розчину  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . За температури 30 °С, близькій до виробничої, співвідношення  $x_c^{\text{заг}} : y_c$  приблизно дорівнює одиниці. Оскільки у процесі карбонізації близько 15 % аміаку вивітрюється карбонізуючим газом, це співвідношення в амонізованому розсолі, який надходить на карбонізацію, підтримуються рівним 1,1 – 1,15. Досягнення максимально можливого ступеня карбонізації залежить від концентрації  $\text{CO}_2$  у карбонізуючому газі за інших однакових умов. Вуглецю (IV) оксид надходить на карбонізацію із содових та вапняних печей. Газ із содових печей, який містить 85 – 90 %  $\text{CO}_2$ , йде на карбонізацію повністю. До нього додають необхідну кількість газу вапняних печей, що містять 33 – 40 %  $\text{CO}_2$ . Усі витрати  $\text{CO}_2$  у виробництві відтворюються подачею газу вапняних печей, тому збільшення витрат  $\text{CO}_2$  призведе до зменшення його середньої концентрації у газі, який надходить на

карбонізацію, що вкрай небажано. Отже, необхідно знижувати витрати  $\text{CO}_2$  у виробничому циклі.

З рівняння (1.54) виходить, що для збільшення виходу осадженого  $\text{NaHCO}_3$  треба знизити температуру карбонізованого розчину. Ця потреба не суперечить наведеним вище висновкам П. П. Федотьєва для трьох точок  $P_1$ , оскільки у виробничих умовах кінцевий розчин насичений тільки однією сіллю  $\text{NaHCO}_3$ , він не є рівноважним, та не є відповідного складу. За зниження температури зменшується розчинність  $\text{NaHCO}_3$  та збільшується його вихід.

Рівноважний склад систем в цілому, тобто склад рідин та газових фаз, можна визначити, використовуючи правило фаз, константи рівноваги реакцій, які проходять в аміачно-содовому процесі, та закон Генрі. Це було зроблено І. Н. Шокінім. Для вуглецю (IV) оксиду закон Генрі справедливий. З деякими припущеннями його можна вважати справедливим і для аміаку:

$$[\text{NH}_3] = H \cdot P_{\text{NH}_3}^*, \quad (1.55)$$

Константу рівноваги реакції гідролізу амонію карбамату (1.39) визначаємо за формулою:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}, \quad (1.56)$$

Вирішуючи спільно рівняння (1.55) та (1.56), з'єднав константи  $H$  та  $K_1$  у коефіцієнт пропорційності  $M$ , отримуємо рівняння для визначення рівноважного тиску аміаку над розчином:

$$P_{\text{NH}_3}^* = M \cdot \frac{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}. \quad (1.57)$$

Для вуглецю (IV) оксиду записуємо рівняння закону Генрі:

$$[\text{CO}_2] = H \cdot P_{\text{CO}_2}^*, \quad (1.58)$$

Розв'язуємо спільно рівняння (1.58) та рівняння констант рівноваги реакцій (1.43) та (1.44) та з'єднуємо константи у постійну  $N$ . Отримуємо рівняння для визначення рівноважного тиску  $\text{CO}_2$ :

$$P_{\text{CO}_2}^* = N \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}, \quad (1.59)$$

З отриманих рівнянь бачимо, що для розрахунку складу газової фази потрібно знати концентрації залежних компонентів –  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{NH}_2\text{COO}^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , а також концентрацію вільного аміаку  $[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]$ , тобто аміаку, не зв'язаного з вуглецю (IV) оксидом хлорид-іоном.

Отже, для визначення рівноважного складу рідкої фази у процесі карбонізації, потрібно знати вісім перемінних: чотири незалежні –  $u_c$ ,  $x_c^{3\text{ar}}$ ,  $z_c$  і  $x_c^{3\text{b}}$  та чотири залежні перемінні –  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{NH}_2\text{COO}^-]$  та  $[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]$ . Для розрахунку системи за даної температури, згідно з правилом фаз, повинні



бути відомі концентрації трьох незалежних перемінних. Відповідно для розрахунку інших п'яти потрібно мати п'ять рівнянь. Одним із таких рівнянь може бути рівняння константи рівноваги реакції гідролізу карбамату (рівняння 1.56).

У рівнянні (1.56) замість концентрації негідратованого аміаку можна підставити пропорційну їй концентрацію всього вільного аміаку та рівняння (1.56) матиме такий вигляд:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_{3(\text{вільн})}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]}. \quad (1.60)$$

Другим рівнянням може бути рівняння константи рівноваги реакції нейтралізації гідрокарбонату амонію:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{HCO}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]}. \quad (1.61)$$

У рівнянні (1.61) концентрацію гідратованого аміаку  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  можна замінити пропорційною їй величиною: концентрацією  $[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]$ :

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_{3(\text{вільн})}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}. \quad (1.62)$$

Третім рівнянням із деякими припущеннями може бути прийнято рівняння добутку розчинності  $\text{NaHCO}_3$ :

$$L = [\text{Na}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = ([\text{Cl}_{\text{заг}}^-] - [\text{NH}_{3(\text{зв'яз})}]) \cdot [\text{HCO}_3^-]. \quad (1.63)$$

Тут різниця  $[\text{Cl}_{\text{заг}}^-]$  та  $[\text{NH}_{3(\text{зв'яз})}]$  дорівнює концентрації іонів  $\text{Na}^+$ , куди входять і іони  $\text{Na}^+$  із  $\text{NaHCO}_3$ , який знаходиться у розчині;  $[\text{HCO}_3^-]$  – концентрація іонів  $\text{HCO}_3^-$ , куди входять і іони  $\text{HCO}_3^-$  розчинного  $\text{NaHCO}_3$ .

І, нарешті, як четверте та п'яте рівняння можна прийняти рівняння матеріальних балансів вуглецю (IV) оксиду та аміаку:

$$[\text{CO}_{2(\text{заг})}] = [\text{NH}_2\text{COO}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + 2 \cdot [\text{HCO}_3^-]; \quad (1.64)$$

$$[\text{NH}_{3(\text{заг})}] = [\text{NH}_{3(\text{вільн})}] + [\text{CO}_{2(\text{заг})}] - [\text{HCO}_3^-]. \quad (1.65)$$

У всіх наведених рівняннях концентрації виражені у н. д., тому у рівнянні (1.64) величина  $2 \cdot [\text{HCO}_3^-]$  відповідає кількості  $\text{CO}_2$ , що міститься у вигляді  $\text{HCO}_3^-$ . У рівнянні (1.65) різниця  $[\text{CO}_{2(\text{заг})}]$  та  $[\text{HCO}_3^-]$  відповідає кількості аміаку, який міститься у вуглеамонійних солях.

Значення констант, які входять у рівняння (1.57), (1.59), (1.60), (1.62) та (1.63) можна розрахувати за рівняннями:

$$\lg M = -\frac{2064}{T} + 7,38; \quad (1.66)$$

$$\lg N = -\frac{1248}{T} + 4,24; \quad (1.67)$$

$$\lg K_1 = -\frac{395}{T} + 1,67; \quad (1.68)$$

$$\lg K_2 = -\frac{1717}{T} + 6,96; \quad (1.69)$$

$$\lg L = -\frac{679}{T} + 4,87. \quad (1.70)$$

Рівняння для визначення констант  $M$  і  $N$  отримані на основі експериментальних даних для рівноважних тисків пари  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ , а рівняння для визначення констант  $K_1$ ,  $K_2$  та  $L$  на основі експериментальних даних, отриманих в процесі дослідження амонізованих розсолів в ізотермічних умовах (температура  $20 - 60$  °C,  $[\text{Cl}_{\text{зар}}^-] = 84 - 93$  н. д.,  $[\text{NH}_{3(\text{зар})}] = 78 - 97$  н. д.,  $R_c = 190$  %). Отже, за спільного розв'язування рівнянь (1.66) – (1.70) можна визначити рівноважні склади рідкої та газової фаз, які утворюються у процесі карбонізації.

Слід зауважити, що рівняння (1.57), що виведене для розрахунку рівноважного тиску аміаку, можна видозмінити, користуючись вираженням (1.60):

$$P_{\text{NH}_3}^* = \frac{M}{K_1} \cdot [\text{NH}_{3(\text{вільн})}]. \quad (1.71)$$

Аналогічно видозмінюється і рівняння (1.59) для розрахунку рівноважного тиску  $\text{CO}_2$ , використовуючи рівняння (1.60) та (1.62):

$$P_{\text{CO}_2}^* = \frac{N \cdot K_2}{K_1} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{NH}_2\text{COO}^-]} = N \cdot K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]} \quad (1.72)$$

На рис. (1.11) показано зміну рівноважних тисків  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ , розрахованих за рівняннями (1.71) та (1.72) за різних температур і вмісту  $\text{CO}_2$  у розчині і постійному вмісту  $\text{NH}_3$ .

При спільному розв'язуванні вищенаведених рівнянь найбільш складні розрахунки мають місце в таких випадках:

1. Відомі перемінні  $[\text{NH}_{3(\text{зар})}]$ ,  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]$  та  $[\text{CO}_{2(\text{зар})}]$ .

У цьому випадку спочатку визначають концентрацію іонів  $\text{HCO}_3^-$  з рівняння:

$$[\text{HCO}_3^-]^2 + \left( [\text{NH}_{3(\text{зар})}] - [\text{NH}_{3(\text{зв})}] - [\text{CO}_{2(\text{зар})}] + \frac{2}{S} \right) \cdot [\text{HCO}_3^-] - \frac{[\text{CO}_{2(\text{зар})}]}{S} = 0, \quad (1.73)$$

де  $S$  – коефіцієнт, що розраховується за формулою:

$$S = \frac{K_1 + K_2}{K_1 \cdot K_2}. \quad (1.74)$$

2. Відомі перемінні  $[\text{NH}_{3(\text{зар})}]$ ,  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]$  та  $[\text{Cl}_{\text{зар}}^-]$ . В цьому випадку спочатку розраховують концентрацію  $[\text{CO}_{2(\text{зар})}]$  за рівнянням:

$$[\text{CO}_{2(\text{зар})}] = \frac{\left\{ \left( \frac{K_2}{K_1} + 1 \right) \cdot \left( [\text{NH}_{3(\text{зар})}] - [\text{NH}_{3(\text{зв})}] + [\text{HCO}_3^-] \right) + 2 \cdot K_2 \right\} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{\left( \frac{K_2}{K_1} + 1 \right) \cdot (K_1 + [\text{HCO}_3^-]) - K_1}. \quad (1.75)$$

Величину  $[\text{HCO}_3^-]$  визначають із рівняння (1.63).

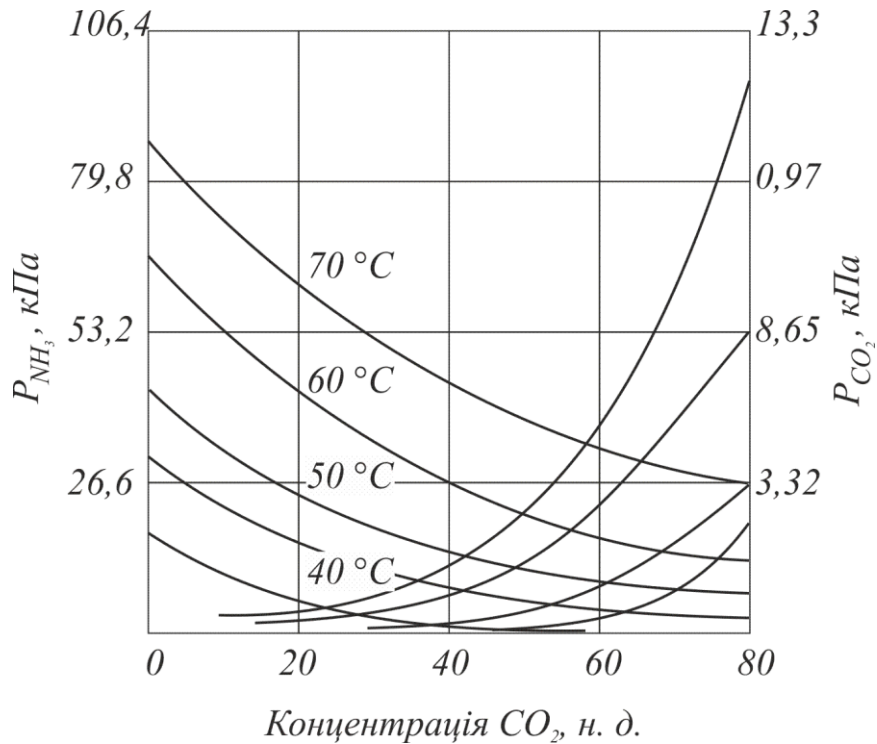


Рис. 1.11 – Рівноважний тиск  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  над амонізованим розсолон

3. Найбільш складний випадок, коли відомі  $[\text{NH}_{3(\text{зар})}]$ ,  $[\text{Cl}_{\text{зар}}^-]$  та  $R_c$ . У цьому випадку розв'язують рівняння третього ступеня:

$$r^3 + \frac{1}{2} \cdot \left\{ R_c \cdot [\text{NH}_{3(\text{зар})}] + L \cdot S - 2 \cdot [\text{Cl}_{\text{зар}}^-] \cdot r^3 - \frac{1}{2} \cdot L \cdot \right. \\ \left. \cdot S \cdot [\text{Cl}_{\text{зар}}^-] + \frac{2}{S} - [\text{NH}_{3(\text{зар})}] \cdot (R_c - 1) \right\} \cdot r - \frac{1}{2} \cdot L^2 \cdot S = 0. \quad (1.76)$$

У цьому рівнянні величина  $r$  дорівнює:

$$r = [\text{NaCl}] = [\text{Cl}_{\text{зар}}^-] - [\text{NH}_{3(\text{зв})}]. \quad (1.77)$$

Усі вищенаведені рівняння належать до рівноважних умов. Однак на практиці будь-який процес може проходити тільки за відхилення системи від стану рівноваги. Швидкість протікання будь-якого процесу залежить від ступеня видалення від стану рівноваги.

У процесі карбонізації амонізованого розсолу швидкість гідролізу карбамату залежить від перенасичення карбаматом, тобто від різниці

концентрації карбамату у метастабільному (нерівноважному)  $[\text{NH}_2\text{COO}^-_{(м)}]$  та рівноважному розчинах  $[\text{NH}_2\text{COO}^-_{(р)}]$ .

Швидкість кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  також залежатиме від перенасичення, тобто від різниці концентрації  $\text{NaHCO}_3$  у метастабільному та рівноважному розчинах, або, інакше кажучи, від різниці концентрації  $[\text{NH}_{3(зар)}]$  в рівноважному та метастабільному розчинах. Оскільки у процесі карбонізації тиск  $\text{CO}_2$  над розчинами залежить від їх складу, то на швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  впливатиме різниця тиску  $\text{CO}_2$  у карбонізуючому газі і над метастабільним розчином.

Дослідження показали, що під час зберігання ізольованого аміачного розсолу рівноважний склад у ньому досягається дуже повільно. Тому методами хімічного аналізу розчину можна визначити досить точно нерівноважні й рівноважні концентрації незалежних компонентів  $[\text{NH}_{3(зар)}]$ ,  $[\text{NH}_{3(зв)}]$ ,  $[\text{Cl}^-_{зар}]$ ,  $[\text{CO}_{2(зар)}]$  та концентрацію карбамату  $[\text{NH}_2\text{COO}^-]$  за умов, що відбір необхідних для цього двох паралельних проб розчину виробляється досить швидко – протягом однієї хвилини. Для визначення складу розчинів у нерівноважному стану одна з проб аналізується негайно, а друга витримується у термостаті до настання рівноважного складу.

Метастабільна система відрізняється від рівноважної і за складом газової фази. Особливо важливим є тиск вуглецю (IV) оксиду над метастабільною рідинною фазою, тому що від нього залежить рушійна сила абсорбції  $\text{CO}_2$ .

Для розрахунку тиску  $\text{CO}_2$  над метастабільним розчином за його складом можна скористатися рівнянням:

$$P_{\text{CO}_2}^M = N_M \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]_M^2 \cdot [\text{NH}_{3(зар)}]_M}{[\text{CO}_{2(зар)}]_M \cdot [\text{NH}_2\text{COO}^-]_M}, \quad (1.78)$$

де  $N_M$  – коефіцієнт пропорційності, який залежить від температури за рівнянням:

$$\lg N_M = -\frac{2400}{T} + 8,94. \quad (1.79)$$

Продуктивність карбонізаційної колони за постійного складу рідини, яка надходить, і ступеня використання натрію залежить від найбільш повільного процесу, який проходить у колоні. Таким процесом є ріст кристалів натрію гідрокарбонату. Одержання досить великих кристалів  $\text{NaHCO}_3$  потребує часу. Тривалість ж перебування рідини у колоні з моменту утворення кристалевих зародків залежить від вільного об'єму колони, зайнятого суспензією, який і визначає її продуктивність. Тому ковпачки у барбатажній тарілці роблять із дуже малою випуклістю, щоб зменшити об'єм газу, який знаходиться під ковпачком, і тим самим збільшити об'єм, зайнятий суспензією.

Процес кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  визначає і температурний режим карбонізаційної колони. До якості кристалів  $\text{NaHCO}_3$  пред'являють високі вимоги: кристали повинні бути досить великими (100 – 200 мкм) та однорідними за розміром та формою.

Від дотримання цих вимог залежить робота послідовних апаратів – вакуум-фільтрів, содових печей, а також якість готового продукту – соди. Маленькі, мулисті або голчаті кристали, які зрослися, важко фільтруються та промиваються, забивають пори фільтруючої тканини й утримують багато вологи та маточного розчину, що у свою чергу спричиняє збільшення витрат тепла у содових печах і підвищення вмісту хлорид-іону у готовій соді.

Швидкість кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  у процесі карбонізації амонізованого розсолу залежить від кристалізаційного перенасичення і за постійної температури може бути виражена таким рівнянням:

$$W_k = k_k \cdot [\text{NH}_{3(\text{зв})}]_p - [\text{NH}_{3(\text{зв})}]_m, \quad (1.80)$$

де  $W_k$  – швидкість кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ , н.д./хв.;

$k_k$  – константа швидкості кристалізації;

$[\text{NH}_{3(\text{зв})}]_p$  та  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]_m$  – концентрації зв'язаного аміаку у рівноважному та метастабільному розчинах, н. д.

Оскільки  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]_p$  виражає кількість осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , то різниця між  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]_p$  та  $[\text{NH}_{3(\text{зв})}]_m$  дорівнюватиме перенасиченню розчину за  $\text{NaHCO}_3$  у даному випадку.

Константу швидкості кристалізації розраховують за формулою:

$$\lg k_k = -\frac{724}{T} + 1,504. \quad (1.81)$$

З підвищенням температури константа  $k_k$  збільшується. Відповідно зростає і швидкість кристалізації за незмінного насичення. У виробничих умовах у зоні утворення кришталевих зародків збільшують температуру до 60 – 65 °С (при цьому зменшується кількість зародків кристалів).

Для росту утворюваних зародків перенасичення підтримують шляхом охолодження й карбонізації розчину. Поступове рівномірне охолодження розчину у процесі кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  необхідне для правильного росту утворюваних кристалів, які повинні мати фору коротеньких циліндрів (бочок). За постійного охолодження розчину, коли утворюються кристали задовільної якості, температура суспензії, що виходить з карбонізаційної колони, як встановлено практикою, знижується до 25 – 30 °С.

Отже для отримання кристалів доброї якості необхідно суворо дотримувати температурний режим усього процесу карбонізації. Підвищення температури до моменту утворення зародків кристалів у карбонізаційній колоні досягається за рахунок тепла абсорбції  $\text{CO}_2$  та проходження хімічних реакцій між  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$ . Кількість поглинаючого у карбонізаційній колоні вуглецю (IV) оксиду до моменту утворення кришталевих зародків, а відповідно, і кількість

тепла, яке виділилось, залежить від вмісту у розчині, що надходить, вуглецю (IV) оксиду, тобто від ступеня карбонізації амонізованого розчину, який подається у колону. Чим більший ступінь карбонізації, тим вища повинна бути температура розсолу, який надходить, щоб до моменту початку утворювання кристалів вона складала 60 – 65 °С. Абсорбція вуглецю (IV) оксиду амонізованим розсолом являє собою хемосорбційний процес.

Активним компонентом, що реагує з вуглецю (IV) оксиду, який абсорбується, є вільний аміак. Процес абсорбції  $\text{CO}_2$  у даній системі можна розділити на дві стадії:

- перша початкова стадія проходить без виділення  $\text{NaHCO}_3$  в осад;
- друга стадія ускладнюється кристалізацією  $\text{NaHCO}_3$ .

Залежність швидкості абсорбції  $\text{CO}_2$  амонізованим розсолом від ступеня карбонізації розчину було досліджено А.П. Білопольским в ізотермічних умовах та наведено на рис. 1.12.

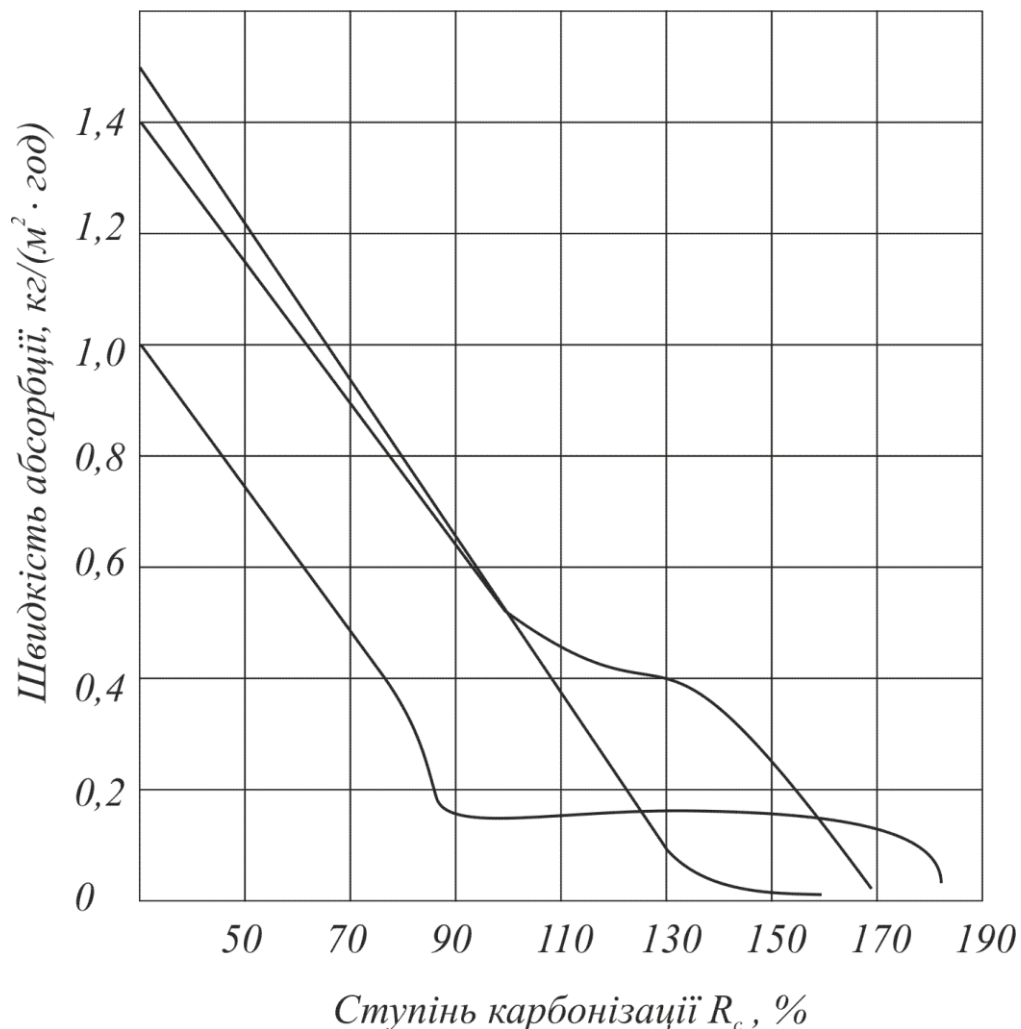


Рис. 1.12 – Швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  в процесі карбонізації амонізованого розсолу

З підвищенням ступеня карбонізації розчину (тобто зі зниженням концентрації вільного аміаку) на першій стадії абсорбції швидкість поглинання  $\text{CO}_2$  різко знижується до моменту початку кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ , після чого ці зниження зупиняються, а за низьких температур ( $20^\circ\text{C}$ ) швидкість абсорбції навіть підвищується.

Константу абсорбції  $\text{CO}_2$  амонізованим розсолом у широких межах ступеня карбонізації системи досліджував А.П. Білопольський.

Досліджуючи процес абсорбції, супроводжений зворотною хімічною реакцією між  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  з утворенням амонію карбонату А.П. Білопольський отримав рівняння:

$$N_{\text{CO}_2} = \beta \cdot H \cdot K_p \cdot (P_{\text{CO}_2}^{\text{Г}} - P_{\text{CO}_2}^{\text{М}}). \quad (1.82)$$

де  $N_{\text{CO}_2}$  – кількість поглиненого  $\text{CO}_2$  в одиницю часу одиницею об'єму розчину;

$\beta$  – параметр, який показує в скільки разів зменшується опір рідинної плівки під час хімічної реакції;

$H$  – константа Генрі;

$K_p$  – коефіцієнт абсорбції для рідинної плівки;

$P_{\text{CO}_2}^{\text{Г}}$  – парціальний тиск  $\text{CO}_2$  у карбонізуючому газі;

$P_{\text{CO}_2}^{\text{М}}$  – тиск  $\text{CO}_2$  над метастабільним розчином.

Дослідження І.Н. Шокіна показали, що хімічний параметр  $\beta$  пропорційний концентрації активного компонента  $[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]_{\text{М}}$  у розчині. З'єднавши коефіцієнт  $H$  і  $K_p$  у вигляді константи  $K_a$ , отримаємо видозмінне рівняння Білопольського:

$$N_{\text{CO}_2} = [\text{NH}_{3(\text{вільн})}]_{\text{М}} \cdot K_a \cdot (P_{\text{CO}_2}^{\text{Г}} - P_{\text{CO}_2}^{\text{М}}). \quad (1.83)$$

де  $N_{\text{CO}_2}$  – швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ;

$[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]_{\text{М}}$  – вміст вільного аміаку, н. д.

Для першої стадії карбонізації значення  $[\text{NH}_{3(\text{вільн})}]_{\text{М}}$  і  $P_{\text{CO}_2}^{\text{М}}$  у рівнянні (1.83) можливо замінити рівноважними величинами внаслідок їх невеликої різниці.

Коефіцієнт  $K_a$ , як показали лабораторні дослідження, залежить від температури:

$$\lg K_a = -\frac{760}{T} - 1,855. \quad (1.84)$$

Слід зауважити, що величина  $K_a$  залежить і від гідродинамічних умов, за яких проходять абсорбція  $\text{CO}_2$ . Проведене обстеження робочих карбонізаційних колон на Слов'янському содовому заводі підтвердило справедливості рівняння (1.83), що свідчить про залежність швидкості абсорбції  $\text{CO}_2$  амонізованим розсолом від швидкості дифузії активного компонента

(вільного аміаку) у рідкій фазі до поверхні розділу фаз. Тому швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  за підвищення температури збільшується.

З іншої сторони, із підвищенням температури збільшується рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над рідинною фазою, відповідно зменшується рушійна сила та швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$ . Абсорбція  $\text{CO}_2$  на другій стадії карбонізації ускладнюється кристалізацією  $\text{NaHCO}_3$ , яка впливає на кінетику абсорбції  $\text{CO}_2$ . Отже, встановлено взаємозв'язок швидкості абсорбції  $\text{CO}_2$  від швидкості кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ .

Процес кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  у свою чергу залежить від процесів гідролізу карбамату. Кристалізація натрію гідрокарбонату стимулює гідроліз карбамату, в процесі якого утворюються вільний аміак і іони  $\text{HCO}_3^-$  у вигляді  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , сприяючи абсорбції  $\text{CO}_2$  і кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ .

Для визначення кількості натрію гідрокарбонату, що можна осадити з карбонізуемого початкового розчину під час досягнення рівноваги (якщо відомі температура та ступінь карбонізації кінцевого карбонізованого розчину), можна використовувати емпіричне рівняння Г.І. Микуліна:

$$D = 0,46 \cdot P + 0,54 \cdot A + 0,62 \cdot R_c - 0,17 \cdot t - 140, \quad (1.85)$$

де  $D$  – кількість осадженого  $\text{NaHCO}_3$ , г-екв/кг  $\text{H}_2\text{O}$  в вихідному розчині;

$P$  – кількість  $\text{NaCl}$ , г-екв/кг  $\text{H}_2\text{O}$  в вихідному розчині;

$A$  – кількість аміаку, г-екв/кг  $\text{H}_2\text{O}$  в вихідному розчині;

$t$  – температура суспензії, що виходить з карбонізаційної колони, °С.

Отже, з збільшенням концентрації вихідних речовин кількість натрію гідрокарбонату, що осаджується збільшується. Тому на виробництві прагнуть отримати розсіл, близький до насиченого – з вмістом натрію хлориду приблизно 310 г/л (106 н. д.).

Ступінь карбонізації в рівнянні (1.85) залежить від вмісту  $\text{CO}_2$  в карбонізуючому газі. Чим вище середній вміст  $\text{CO}_2$ , тим вище продуктивність карбонізаційної колони, і значить меншій об'єм газу, що проходить через карбонізує мий розчин. Це, в свою чергу, знижує видування аміаку та зменшує витрату енергії на транспортування газу.

### 1.7.2 Технологічна схема відділення карбонізації

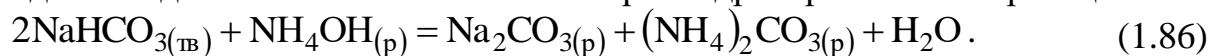
У процесі карбонізації внутрішні поверхні карбонізаційної колони поступово покриваються кіркою  $\text{NaHCO}_3$ , що кристалізується з розчину. Кристали, що пристали до поверхні, полегшують наступне відкладення кристалічної маси. Тому шар осаду поступово збільшується, а вільний перетин для проходу рідини й газу зменшується. За сильного засмічення рух рідини через звужену ділянку може зовсім припинитися.

Відкладення кристалів на охолодній поверхні знижує її теплопровідність. Нормальна робота колони порушується, тому її необхідно періодично промивати. Однак промивання не рекомендується проводити до повного



розчинення осілої кірки  $\text{NaHCO}_3$  внаслідок корозійного руйнування поверхні заліза й забруднення соди заліза оксидом, що утворюється.

Карбонізаційну колону промивають амонізованим розсолем, що надходить із відділення абсорбції. Цей розчин містить вільний аміак, що взаємодіє з осажденним на стінках колон натрію гідрокарбонатом за реакцією:



Без промивання колона працює 3 – 4 доби. Промивання триває 16 – 20 годин. Щоб забезпечити безперервність процесу карбонізації встановлюють декілька карбонізаційних колон (наприклад, 4 колони, у яких іде осаження й 1 промивна).

Для кращого перемішування рідини і, отже, для прискорення розчинення осаду в промивну колону подають знизу з вапняних печей газ, що містить 35 – 40 %  $\text{CO}_2$ . У такий спосіб промивання колони сполучається з попередньою карбонізацією амонізованого розсолу. У цей період карбонізаційну колону, що перебуває на промиванні, називають колонної попередньої карбонізації (КЛПК).

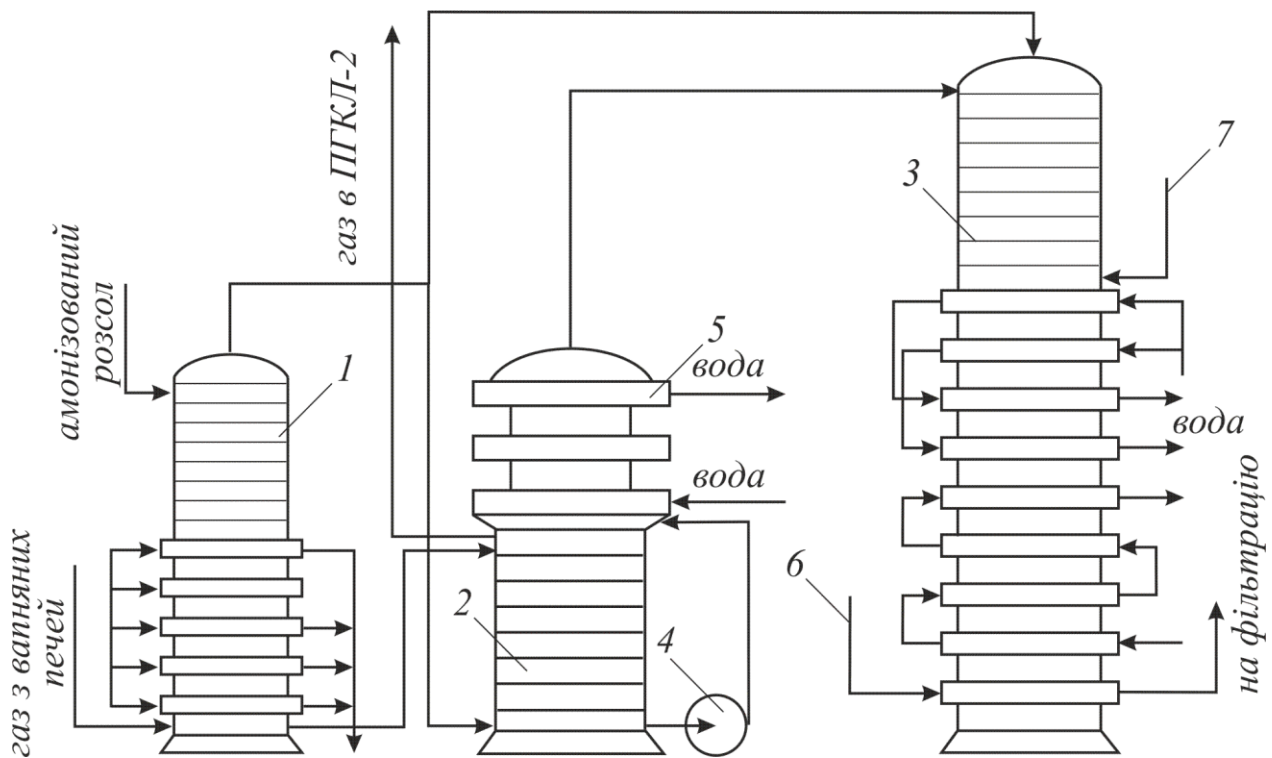
Гранична кількість  $\text{CO}_2$ , яку можна ввести в розчин в процесі попередній карбонізації, обмежено можливістю кристалізації. Цей критичний ступінь карбонізації становить приблизно 82 %, що відповідає вмісту в рідині 80 н. д.  $\text{CO}_2$ . Отже, в процесі попередній карбонізації в амонізований розсіл можна ввести більше 60 н. д.  $\text{CO}_2$  без виділення у тверду фазу натрію гідрокарбонату. Таку додаткову, більше глибоку, карбонізацію здійснюють у першому промивачу газу осаджувальних колон ПГКЛ-1.

У відділенні карбонізації поглинається 820 – 840 кг  $\text{CO}_2$ , з них 77 – 80 % в осаджувальній колоні, 15 % у колоні попередньої карбонізації, приблизно 2 – 6 % у ПГКЛ-1 і близько 2 % у ПГКЛ-2. Ступінь використання  $\text{CO}_2$  у відділенні карбонізації досягає приблизно 85 %. Втрати компенсуються подачею слабого газу вапняних печей.

В процесі поглинання  $\text{CO}_2$  виділяється тепло. При цьому температура рідини підвищується, зростає тиск аміаку над розчином і підсилюється його видування з розчину газом, що карбонізує. Тому в процесі попередньої карбонізації до або після ПГКЛ-1 ставлять холодильник рідини. Можна також охолоджувати рідину в колоні попередньої карбонізації.

Технологічна схема відділення карбонізації наведена на рис. 1.13. Амонізований розсіл із збірника амонізованого розсолу (ЗАР) за допомогою ц/б насоса надходить у верхню частину промивної колони (колони попередньої карбонізації КЛПК). На рис. 1.13 промивною колоною служить карбонізаційна колона 1. У її нижню частину компресором подають газ вапняних печей.

Проходжуючи через КЛПК, амонізований розсіл розчиняє натрію гідрокарбонат, що осів на внутрішніх поверхнях колони, і поглинає  $\text{CO}_2$  із газу содових печей. Для охолодження рідини у холодильнику промивної колони подають охолоджену воду.



1 – колона попередньої карбонізації КЛПК; 2 – перший промивач газу колони ПГКЛ-1; 3 – осаджувальна карбонізаційна колона; 4 – насос; 5 – холодильник; 6 – трубопровід для подання змішаного газу; 7 – трубопровід для подання газу вапняних печей.

Рис. 1.13 – Технологічна схема відділення карбонізації

Розчин, який вийшов з КЛПК і містить не більше 60 н. д.  $\text{CO}_2$ , звичайно самопливом, а іноді за допомогою відцентрового насоса або газліфту подають у перший промивач газу колони 2, у нижню частину якої надходить газ з осаджувальних колон 7 і з КЛПК. Колони групуються у серії по 4 – 5 штук. Кожна колона серії через 3 – 4 доби поперемінно працює як промивна колона.

У ПГКЛ-1 розчин додатково поглинає  $\text{CO}_2$  з газу після осаджувальних колон, причому середній вміст  $\text{CO}_2$  у розчині стає близько 70 н. д., надходить у збірник (на схемі не показаний), а потім відцентровим насосом 9 розподіляється по чотирьох осаджувальних колонах 3.

Для охолодження рідини у схемі передбачено холодильник 5, встановлений до або після ПГКЛ-1. Перевага охолодження рідини до ПГКЛ-1 полягає в зменшенні унесення аміаку з промивника, а недолік – у зниженні швидкості поглинання та ступеня витягу  $\text{CO}_2$  із газу осаджувальних колон. Газ з ПГКЛ-1 уходить через бризкоуловлювач у виділенні абсорбції і надходить у другий промивач газу колон для вловлювання аміаку.

Вуглецю (IV) оксид подають в осаджувальні колони із содових та вапняних печей. По мірі поглинання  $\text{CO}_2$  у колоні рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином збільшується. Тому для зберігання рушійної сили процесу абсорбції

на досить високому рівні у нижню частину колони, де рідина найбільш насичена  $\text{CO}_2$ , компресором подають газ, який містить 70 – 80 %  $\text{CO}_2$ . Останній отримують змішуванням газу содових печей (87 – 91 %  $\text{CO}_2$ ) із газом вапняних печей (35 – 40 %  $\text{CO}_2$ ).

В процесі подання у нижню частину осаджувальних колон концентрованого газу (газ першого вводу) отримують розчин із високим ступенем карбонізації і тим самим досягають вищого ступеня використання натрію. Залишкову частину газу вапняних печей подають іншим компресором через другий вхід, розташований над царгами з охолодженими трубами (на содових заводах їх називають холодильними бочками) робочих колон, де рідина менш насичена  $\text{CO}_2$  і концентрація вуглецю (IV) оксиду у газі, який іде знизу по колоні, наближується до концентрації  $\text{CO}_2$  газу вапняних печей.

Подання частини газу через другий ввід, де опір стовпу рідини у колоні менший, знижує витрати енергії на стиснення газу. Крім того, зменшення кількості газу у нижній частині колони, де проходить густа суспензія, яка містить на виході з колони до 26 % (мас.) осадженого  $\text{NaHCO}_3$ , знижує можливість підвищення рідини у колоні.

Для осадження розчину, що карбонізується, нижню частину колони складають з елементів, що охолоджують. У трубках холодильників знизу послідовно проходить охолоджуюча вода. Охолоджена суспензія виходить знизу осаджувальних колон і самопливом під тиском стовпу рідини у колоні надходить у розподільний жолоб, а звідти – на вакуум-фільтри для виділення натрію гідрокарбонату від маточної рідини.

### 1.7.3 Основне устаткування відділення карбонізації

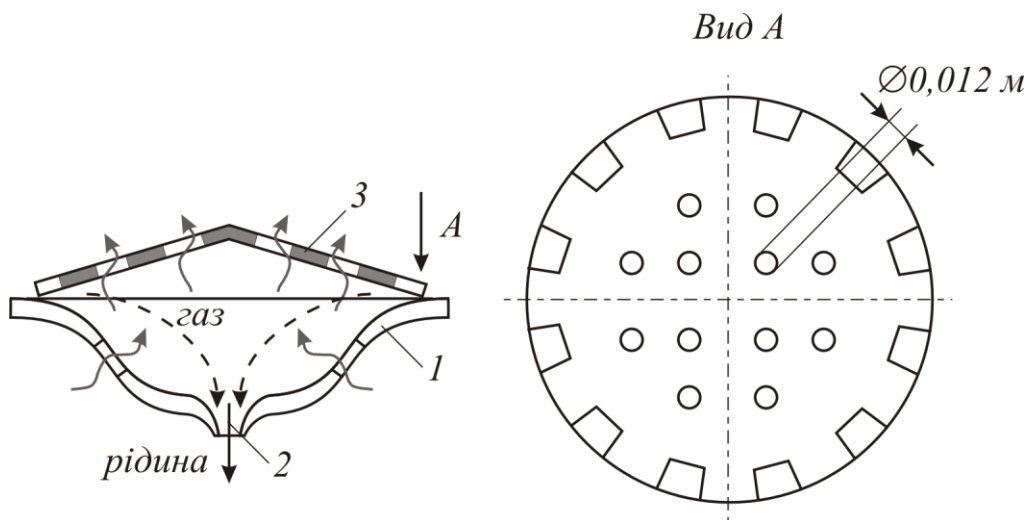
**Карбонізаційна колона КЛ** є основним апаратом відділення карбонізації і являє собою циліндричну порожнисту ємність діаметром до 3 м і висотою до 28 м, складену з ряду чавунних царг. Зверху у колону надходить з ПГКЛ-1 або з холодильника карбонізуємий розчин. Працююча колона заповнена розчином до визначеного рівня, який підтримується на постійній висоті, тому об'єм розчину, який надходить у колону, буде відповідний об'єму відібраної з колони суспензії. Газ, який надходить у колону, повинен здійснити опір стовпу рідини у колоні.

Тиск газу, який надходить, залежить від цього опору, тобто від висоти стовпу рідини та її густини. Остання залежить від ступеня насичення рідини газом, тобто газонаповнення: чим більше у рідині газу, тим менше її густина.

Пухирці газу, що розташовані у рідині, займають 30 – 35 % робочого об'єму колони. Газонаповнення залежить від навантаження колони по газу, а також від концентрації  $\text{CO}_2$  у газі, який надходить: чим вище концентрація, тим менше газонаповнення, більший опір стовпу рідини, та відповідно, більший і тиск газу, який надходить, що за нормальних умов складають  $\approx 225 - 245$  кПа.

Проходячи через рідину, газ її перемішує. Для більш повного витягу  $\text{CO}_2$  з газу й досягнення вищого ступеня карбонізації кінцевого розчину газ та рідина рухаються у колоні протитечею.

Тарілка карбонізаційної колони (рис. 1.14) складається з основи (дно тарілки у вигляді увігнутої поверхні), горловини (центрального отвору в основі тарілки) і ковпака (який перекриває основу тарілки).



1 – основа; 2 – горловина; 3 – ковпак.

Рис. 1.14 – Тарілка карбонізаційної колони

Через центральний отвір 2 у днищі рідина рухається вниз. Близьче до периферії у днищі є декілька отворів для проходження газу. Ковпак конічної або сферичної форми, поставлений по краях зубцями, що призначені для розбивання газу, який піднімається у рідині, на окремі струми, що збільшує поверхню контакту рідини з газом і тим самим сприяє поглинанню вуглецю (IV) оксиду.

Для цього ж у ковпаках просвердлено велику кількість конічних отворів діаметром на зовнішній стороні 12 та на внутрішній 25 мм. Створену у процесі карбонізації суспензію з кристалами солі  $\text{NaHCO}_3$  поступово охолоджують, що забезпечує ріст кристалів і збільшує кількість солі у суспензії. Для цього у нижній частині колони встановлено холодильники трубчатого типу, а між ними розташовано барбатажні тарілки.

У верхній частині колони встановлено дві порожні сепараційні царги, що призначені для виділення бризів рідини, які несуться разом із газом. Зверху колона закрита кришкою, на якій є штуцери (патрубки) для виходу газу і встановлення запобіжного клапана.

Тиск газу на виході з колони залежить від гідравлічного опору двох промивачів газу і з'єднаних трубопроводів до виходу газу в атмосферу. Для промислових колон цей тиск складає  $\approx 19,6$  кПа.

У газі, який виходить із колони, присутні  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Внаслідок порушення температурного режиму ці домішки взаємодіють між собою з

утворенням твердих амонію карбонатів. Осідаючи на стінках трубопроводів, вони підвищують їх гідравлічний опір, збільшуючи тиск у колоні. Щоб уникнути надмірного підвищення тиску – більш 249 кПа (не вище 3 атм.) – на виході газу з колони на кришці використовують запобіжний клапан.

В основі карбонізаційної колони встановлено базова царга із сферичним дном і патрубками, через які виходить суспензія натрію гідрокарбонату і подається компресором змішаний газ першого вводу.

Для рівномірного розподілу газу по перетину апарату та взмучуванню осадженого на дні колони натрію гідрокарбонату у нижній царзі є конічний відбивач із зубчастим краєм. Газ другого вводу подають у зону холодильних елементів.

Царги та барбатажні тарілки колони виготовляють із чавуну марки СЧ 18-36. Тонкостінні трубки холодильників елементів роблять з вуглецевої або нержавіючої сталі або зі спеціального чавуну, який містить 0,5 % Ni, 0,4 % Mn та 3,3 % C.

Товщина стінок трубок  $\delta = 6$  мм. На содових заводах встановлено стандартні карбонізаційні колони. Їх характеристики наведено у див. табл. 1.16. Таблиця 1.16 – Характеристики промислових карбонізаційних колон

Параметр	Тип колони		
	1	2	3
Діаметр, м	1,8	2,68	3,0
Висота, м	23,4	26,1	28,0
Кількість холодильних царг, шт.	4	10	8
Кількість абсорбційних царг, шт.	22	24	19
Поверхня теплопередачі, м <sup>2</sup>	290	1000	1344
Продуктивність, т/добу	60	170	230

У теперішній час проводять роботи по виготовленню колон продуктивністю 500 т/добу і більше.

Продуктивність карбонізаційної колони за подачі рідини постійного складу та однакового ступеня використання натрію залежить від найповільнішого процесу, який проходить у колоні. Таким процесом є ріст кристалів натрію гідрокарбонату.

Для отримання досить великих кристалів потрібно багато часу. Тривалість перебування рідини у колоні з моменту утворення центрів кристалізації залежить від вільного об'єму колони, зайнятого суспензією, який і визначає продуктивність колони. Тому ковпаки у барбатажній тарілці виконують із дуже малою випуклістю, при цьому зменшується об'єм газу, який знаходиться під ковпаком, та збільшується об'єм зайнятий суспензією.

З ростом продуктивності колони повинна підвищуватись охолоджуюча поверхня холодильників.

У теперішній час на деяких вітчизняних заводах встановлено карбонізаційні колони нової конструкції, розроблені Харківським НПО "Карбонат", що забезпечує за зберігання існуючого діаметра більшу

продуктивність і менший гідравлічний опір. Ці колони ХНПО "Карбонат" постачені перехресно-точними тарілками.

Абсорбційна частина колони має 17 перехресно-точних тарілок, холодильна – 8 холодильних царг із холодильниками звичайної конструкції.

Рух газу й рідини в колоні аналогічний руху у типових колонах. Для виготовлення карбонізаційних колон і їх елементів застосовують сірий чавун марки СЧ 18-36. Перехресно-точна тарілка має отвір діаметром 40 – 60 мм за вільного перетинання тарілки  $\approx 2 - 3 \%$  і постачена трубчатим переливом. Вільний перетин тарілки такий, що суспензія не провалюється через отвір, а рухається до переливу перпендикулярно руху газу. Це збільшує довжину шляху суспензії у колоні, що, як вважають автори розроблення цієї конструкції колони, позитивно впливає на однорідність кристалів. За даними НХПО "Карбонат", колона з перехресно-точними тарілками діаметром 3 м і висотою 26,9 м (за міжтарілчастої відстані 0,8 м) має продуктивність 320 – 350 т/добу (типова колона таких ж розмірів має продуктивність 230 т/добу).

**Перший промивач газу колони ПГКЛ-1** – апарат скрубєрного типу – являє собою циліндричну порожнисту колону, складену з ряду чавунних царг діаметром 2800 мм. Колона заповнена керамічними кільцями або хордовими насадками, розташованими двома секціями на колосникових решітках. Спільна висота насадки 17 м. Газ з усіх осаджувальних колон надходить під нижню колосникову решітку.

На першому промивачі газу в колоні розташований холодильник для охолодження рідини до і після ПГЛК-1, складений з чотирьох типових холодильних царг. Маточний розчин після виділення на вакуум-фільтрі осадженого  $\text{NaHCO}_3$ , названий фільтровою рідиною, надходить у збірник, який служить буферною ємністю між виділеннями карбонізації та дистиляції. Збірник розрахований звичайно на 3-годинний об'єм фільтрової рідини. Рівень рідини у ньому суворо контролюють, оскільки його зміна свідчить про порушення згідної роботи виділенням карбонізації та дистиляції.

#### **1.7.4 Технологічний режим виділення карбонізації**

Внаслідок підтримання технологічного режиму відділення карбонізації забезпечується висока ступінь використання натрію з розсолу, гарна якість кристалів натрію гідрокарбонату, висока ступінь використання вуглецю (IV) оксиду і аміаку та висока продуктивність карбонізаційних колон.

Норми технологічного режиму наведено в табл. 1.16.

Одним з основних факторів, від яких залежить величина ступеня використання натрію, є висока концентрацією  $\text{NaCl}$ , що визначається аналітично вмістом іонів  $\text{Cl}^-$  в очищеному розсолі.

У процесі амонізації розсолу можливе сильне розбавлення розсолу, внаслідок ряду причин: наприклад, під час підвищення вмісту водяної пари у газі дистиляції через недостатнє його охолодження в холодильнику газу дистиляції ХГДС або внесення з останнього дуже великої кількості бризок

конденсату, або в результаті протікання труб холодильника у абсорбері з внутрішнім охолодженням розсолу. Згадані причини розбавлення амонізованого розсолу контролюються вмістом іонів  $\text{Cl}^-$ , що повинний бути не нижче 89 н. д.

Таблиця 1.14 – Норми технологічного режиму відділення карбонізації

Параметр	Величина
<b><i>Колона попередньої карбонізації (КЛПК)</i></b>	
Газ на вході:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	31 – 40
надлишковий тиск, МПа, не більше	0,27
температура, °С	30 – 40
Газ на виході:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	4 – 5
надлишковий тиск, МПа	0,02
температура, °С	40 – 42
Рідина на виході:	
густина, $\text{кг/м}^3$	1180 – 1190
прямий титр, н. д.	98 – 102
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	98 – 101
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	89
вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	55 – 60
температура, °С	42 – 46
<b><i>Перший промивач газу колон (ПГКЛ-1)</i></b>	
Газ на вході:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	10,0 – 12,0
надлишковий тиск, МПа	0,03
температура, °С	35 – 45
Газ на виході:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	5,0 – 7,0
температура, °С	36 – 40
Рідина на виході:	
густина, $\text{кг/м}^3$	1190 – 1193
прямий титр, н. д.	98 – 102
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	97 – 100
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	88
вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	60 – 76
температура, °С	42 – 46
<b><i>Осаджувальна карбонізаційна колона (КЛ)</i></b>	
Суспензія	
густина, $\text{кг/м}^3$	1350 – 1450
прямий титр, н. д.	23 – 27

вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	92 – 97
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	95
вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	35 – 44
температура, $^{\circ}\text{C}$ , не більше	32
вміст залишкової вологи у $\text{NaHCO}_3$ , %, не більш	18
Газ першого вводу:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	70 – 80
надлишковий тиск, МПа	0,32
температура, $^{\circ}\text{C}$	30 – 45
Газ другого вводу:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.)	31 – 40
надлишковий тиск, МПа	0,2
температура, $^{\circ}\text{C}$	30 – 45
Газ на виході:	
вміст $\text{CO}_2$ , % (об.), не більше	14
надлишковий тиск, МПа	0,02
температура, $^{\circ}\text{C}$	45 – 52
Вода на виході з холодильної зони:	
температура, $^{\circ}\text{C}$	35 – 45

У процесі карбонізації об'єм розчину зменшується відповідно до кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  і видування аміаку з рідини, тому у розчині збільшується концентрація хлорид-іонів. Зниження вмісту  $\text{Cl}^-$  вказує на наявність протікання у трубах холодильних царг КЛ. Кількість аміаку, який видувається, контролюється за вмістом загального  $\text{NH}_3$  у рідині на виході з КЛ (92 – 96 н.д.). Знаючи вміст загального  $\text{NH}_3$  і іонів  $\text{Cl}^-$ , можна обчислити ступінь видування аміаку, звичайно ця кількість складає 12 – 15 %.

Внаслідок підвищення температури суспензії, що виходить з КЛ, зменшується вихід осадженого  $\text{NaHCO}_3$  або ступінь використання натрію. Припустимо зниження температури суспензії (до 25  $^{\circ}\text{C}$ ), якщо кількість кристалів  $\text{NaHCO}_3$  залишається додатною. Внаслідок зниження температури суспензії, що виходить з КЛ, зменшуються також втрати аміаку в процесі видування його на вакуум-фільтрах.

Значення прямого титру звичайно є орієнтованим показником ступеня карбонізації, так як внаслідок збільшення ступеня карбонізації підвищується кількість  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , та відповідно і кількість осадженого  $\text{NaHCO}_3$ . Крім цього, більше аміаку зв'язується у вигляді  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Внаслідок підвищення ступеня карбонізації системи в осадок виділяється  $\text{NaHCO}_3$ , що супроводжується зменшенням у розчині концентрації  $\text{CO}_2$ . В осаджувальних колонах звичайно не досягається можливий рівноважний



ступінь карбонізації, тому що для цього потрібно багато часу, тому нормують припустимий вміст  $\text{CO}_2$  у рідині після КЛ у межах 34 – 38 н. д.

Шляхом підтримання температурного режиму роботи осаджувальної колони повинна забезпечуватися необхідна кількість кристалів  $\text{NaHCO}_3$ . Щоб у зоні зав'язки кристалів підтримувалась температура не нижче  $63\text{ }^\circ\text{C}$ , температура розчину, який надходить, повинна бути у межах  $42\text{ -- }44\text{ }^\circ\text{C}$ . Карбонізуючий газ, проходячи через гарячу зону, де починається кристалізація  $\text{NaHCO}_3$ , нагрівається і до виходу з колони не завжди встигає охолонути до температури розчину, який надходить.

Температура газу, який відходить, ( $48\text{ -- }52\text{ }^\circ\text{C}$ ) служить показником розташування по висоті колони гарячої зони, де проходить зав'язування кристалів  $\text{NaHCO}_3$ . Зниження цієї температури свідчить про спускання зони нижче нормального положення. Це, звичайно, примушує зменшити відбір рідини з колони і, навпаки, за підвищення температури газу, що відходить, – збільшувати відбір.

Продуктивність осаджувальної колони лімітується якістю кристалів або швидкістю росту центрів кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ . Остання визначає необхідний час перебування суспензії у колоні, залежно від робочої ємності колони. На випадок попередньої карбонізації кристалізацію у колоні починають раніше, у вищих зонах, і робоча ємність, що зайнята суспензією, збільшується, також підвищується продуктивність колони за зберігання якості кристалів  $\text{NaHCO}_3$ .

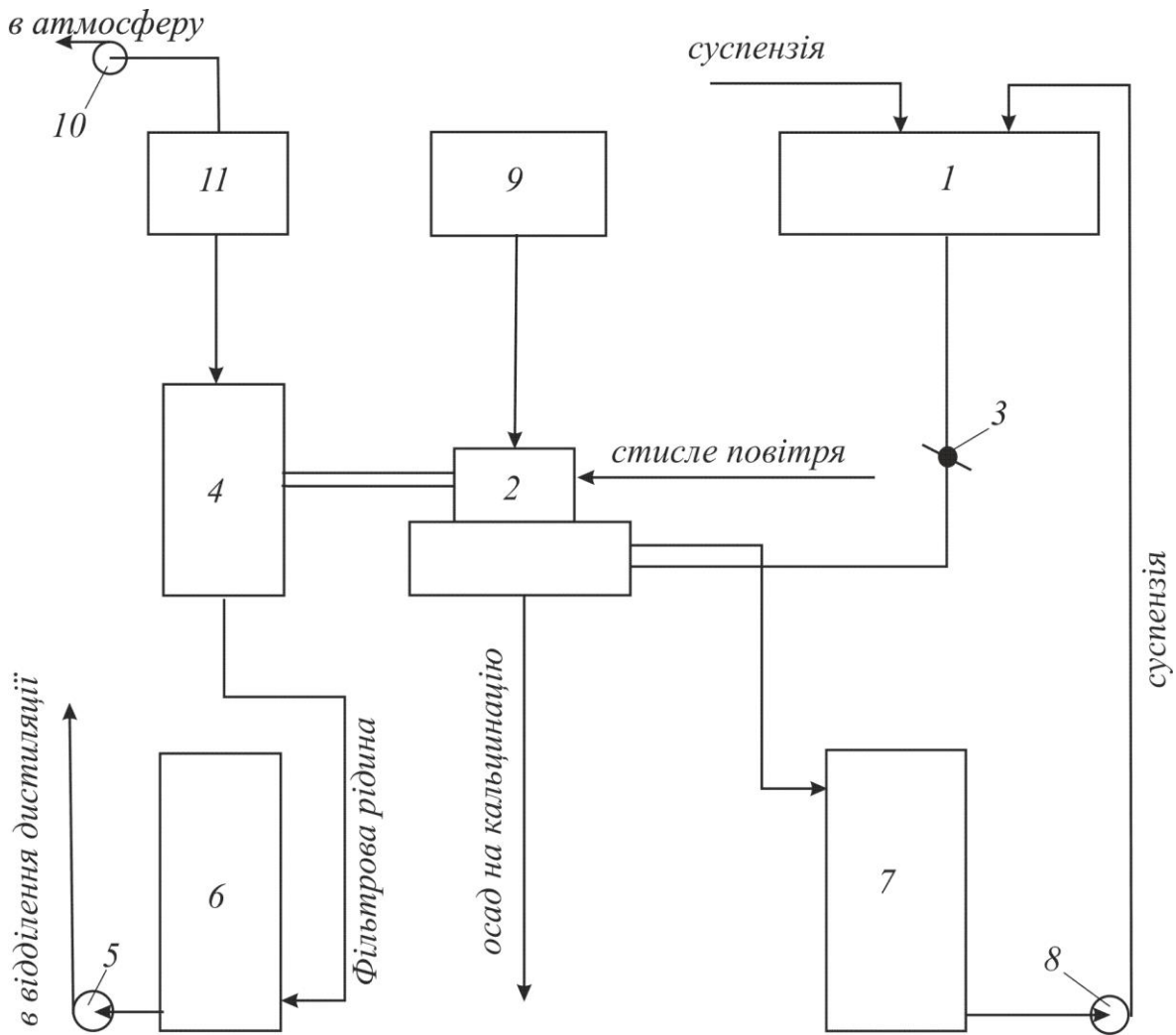
### **1.8 Фільтрування гідрокарбонатної суспензії**

У виробництві аміачної соди процес фільтрування використовується для виділення кристалів натрію гідрокарбонату із суспензії карбонізаційних колон. Отримані кристали направляють в відділення кальцинації, а маточний розчиниз промивною водою (фільтрова рідина) потрапляє в відділення дистиляції для регенерації аміаку.

На рис. (1.15) наведена спрощена типова схема відділення фільтрування виробництва кальцинованої соди. На схемі зображений один вакуум фільтр, тоді як на виробництві їх звичайно три.

Суспензія із карбонізаційних колон по трубопроводах потрапляє в ємність 1, яка являє собою відкрите корито або закритий трубопровід великого діаметру. Далі суспензія по трубопроводу потрапляє в корито вакуум-фільтру 2, причому кількість суспензії регулюється дросельними заслінками 3. На барабанному вакуум-фільтрі відбувається розділення суспензії. Осад знімається з барабану фільтру і по жолобу поступає на транспортер, що направляє натрію гідрокарбонат в відділення кальцинації.

Суміш повітря і фільтрової рідини поступає в сепаратор 4, де розділюється. Фільтрова рідина із сепаратора 4 поступає в збірний колектор, а по ньому – в збірник фільтрової рідини 6, з якого насосом 5 подається в відділення дистиляції. З сепаратора 4 повітря відсмоктується через загальний вакуумний колектор вакуум-насосом 10 і викидається в атмосферу.



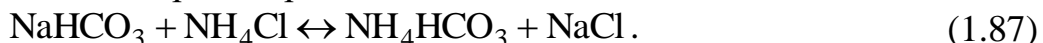
1 – ємність для суспензії; 2 – вакуум-фільтр; 3 – дросельна заслінка; 4 – сепаратор; 5, 8, 10 – насоси; 6 – збірник фільтрової рідини; 7 – буферний збірник; 9 – збірник рідини для промивання осаду на фільтрах; 11 – промивач повітря фільтрів.

Рис. 1.15 – Схема відділення фільтрування

Між сепараторами вакуум-фільтрів і вакуум-насосами встановлюють промивач повітря фільтрів 11, що призначений для уловлювання аміаку та вуглецю (IV) оксиду, які містяться у повітрі.

Рідина з збірника 9 використовується для промивання осаду натрію гідрокарбонату на фільтрах. Для регенерації фільтрувальної тканини на фільтри за допомогою повітрорудки подається стисле повітря. З метою піддержання постійного рівня в корито фільтра подається небагато більша кількість суспензії, чим може переробити фільтр. Надлишок її із корита перетікає через перелив по трубопроводу в буферний збірник 7 з мішалкою. Зі збірника 7, насосом 8 суспензію перекачують в ємність 1. Процес необхідно вести так, щоб в збірник 7 потрапляла мінімальна кількість суспензії.

Під час проведення процесу фільтрування неминучі втрати натрію гідрокарбонату через його часткове розчинення в промивній воді й проході у вигляді дрібних кристалів через фільтруючу перегородку, а також у результаті часткового протікання зворотної реакції:



Втрати в процесі фільтрування зростають за збільшення температури промивної води вище 45 °С і кількості промивної води, а також внаслідок порушення цілісності фільтруючої перегородки. Особливу увагу в процесі фільтрування необхідно обертати на зниження вологості в одержуваному технічному натрію гідрокарбонаті.

Основним апаратом відділення фільтрації є барабанний вакуум-фільтр безперервної дії.

На содових заводах широко використовують вакуум-фільтри з поверхнею фільтрації 5,6 м<sup>2</sup>, які мають барабани діаметром 1,8 м та довжиною 1 м, що обертаються зі швидкістю 0,73 – 3,0 об/хв. Продуктивність таких фільтрів 9,5 – 12,3 т вологого натрію гідрокарбонату на годину за середньої вологості осаду 16 – 17 %. У теперішній час використовують також вакуум-фільтри з поверхнею фільтрації 32 м<sup>2</sup>.

Як фільтруючу тканину на поверхні стінок барабанних вакуумних фільтрів використовують тканині матеріали (шерстяна байка, сукно). Ці тканини на відміну від бавовно-паперових матеріалів мають рівномірну пористість, незмінну під час роботи вакуумних фільтрів. Під фільтрованою тканиною розміщують сітку, вироблену з кордових ниток, або картонову сітку. Іноді використовують металеву сітку.

Барабан вакуум-фільтра розділений на 18 осередків і постачений розподільним пристроєм; завдяки цьому на поверхні барабана одночасно протікає ряд процесів. Залежно від процесу, що протікає, барабан фільтра можна умовно розділити на такі зони:

- зона власне фільтрації; в умовах вакууму маточна рідина відсмоктується в барабан, а кристали натрію гідрокарбонату затримуються на поверхні фільтруючої тканини та утворюють осад;

- зона попереднього сушіння: у цей момент поверхня барабана перебуває над суспензією, і з осаду усередину барабана відсмоктується маточна рідина;

- зона промивання осаду: на поверхню барабана подається промивна вода; вона проходить крізь осад у барабан, витісняючи маточну рідину з міжкристалічного простору осаду;

- зона основного сушіння: у неї подається повітря; воно проходить через шар осаду й витісняє промивну воду з міжкристалічного простору осаду, знижуючи в ньому вміст вологості;

- закрыта зона: осад віддаляється за допомогою знімного ножа з поверхні барабана; при цьому запобігають підсмоктуванню повітря усередину барабана в проміжку між знімним ножом і зоною підсмоктування маточної рідини;

- зона підсмоктування маточної рідини: так звана "мокра" продувка тканини, здійснюється перед продувкою стисненим повітрям, що необхідно для збільшення терміну служби фільтрувальної тканини;

– зона продувки: в осередок подається стиснене повітря для регенерації фільтрувальної тканини в напрямку, протилежному руху газорідинної суміші, що надходить у барабан внаслідок вакууму. Стиснене повітря спочатку витісняє з осередку через фільтрувальну тканину маточну рідину, що надійшла в зоні підсмоктування маточної рідини. Проходячи крізь тканину, маточна рідина не тільки витісняє з її пор дрібні кристали, але й розчиняє їх, що прискорює процес регенерації. Після цього пори фільтрувальної тканини продуваються стисненим повітрям.

– перехідна зона, призначена для запобігання влучення стисненого повітря, подаваного на продувку, у вакуумну порожнину.

За один оборот барабана відбувається повний цикл фільтрування, а кожний осередок проходить всі зони. Кожна зона вимірюється частиною кола або градусами, оскільки повний цикл відповідає 360 °. У табл. 1.15 наведено приблизний розподіл зон в градусах.

Таблиця 1.15 – Розподілення зон барабану у вакуум-фільтрі

Зони барабану фільтра	Градуси
Власне фільтрація	0 – 40
Попереднє сушіння	40 – 80
Промивання осаду	80 – 100
Основне сушіння	100 – 260
Закрита зона	260 – 300
Підсмоктування маточної рідини	300 – 320
Продувка тканини	320 – 340
Перехідна зона	340 – 360

Продуктивність барабана вакуум-фільтра (т/год) можна визначити за формулою:

$$Q_{\text{фл}} = 60 \cdot F \cdot \delta \cdot \rho_{\text{г}} \cdot n \cdot W \cdot \varphi, \quad (1.88)$$

де  $F$  – фільтруюча поверхня,  $\text{м}^2$ ;

$\delta$  – товщина осаду, м;

$\rho_{\text{г}}$  – густина натрію гідрокарбонату, ущільненого на вакуум-фільтрі,  $\text{т}/\text{м}^3$ ;  
звичайно приймається  $\rho_{\text{г}} = 1,32 \text{ т}/\text{м}^3$ ;

$n$  – частота обертання вакуум-фільтру, об/хв;

$W$  – вихід соди з  $\text{NaHCO}_3$ ,  $W = 0,52$ ;

$\varphi$  – коефіцієнт зняття.

Фільтруюча поверхня визначається за формулою:

$$F = \pi \cdot D \cdot L, \quad (1.89)$$

де  $D$  – діаметр вакуум-фільтру, м;

$L$  – ширина шару  $\text{NaHCO}_3$  на фільтрі, м.

Зазвичай на фільтрі під ножем залишається незрізаний шар натрію гідрокарбонату товщиною 5 – 8 мм. Якщо прийняти його рівним 6 мм, то після перетворень продуктивність барабана вакуум-фільтра можна розрахувати за формулою:

$$Q_{\text{фл}} = 129,3 \cdot D \cdot L \cdot (\delta - 6) \cdot n. \quad (1.90)$$

Барабан, розподільну голівку та корито фільтра виготовляють зі спеціального чавуну (стійкого в лужному середовищі), мішалку фільтр – із вуглецевої сталі Ст.3, зрізаючий ніж – із нержавіючої сталі.

Нормальна робота вакуум-фільтрів залежить, насамперед, від якості кристалів натрію гідрокарбонату. Для промивання дрібного осаду потрібні великі витрати промивної води, а з цим пов'язані великі витрати  $\text{NaHCO}_3$  від розчинення та розбавлення фільтрової рідини. Одночасно знижується продуктивність фільтрів, збільшується вологість  $\text{NaHCO}_3$  та витрати тепла у процесі кальцинації.

Максимально можливий розмір кристалів  $\text{NaHCO}_3$  дорівнює 200 мкм, середній розмір кристалів добре фільтрованого осаду  $\approx 75$  мкм.

Одним із важливих показників нормальної роботи вакуум-фільтрів є втрати натрію гідрокарбонату від розчинення у промивній воді, які складають не більш ніж 3,5 %. Ці втрати залежать від питомих витрат промивної води, її температури та складу. Витрати промивної води визначають залежно від зміни вмісту загального хлорид-іона у рідині після карбонізаційної колони та вакуум-фільтра. Температура промивної води не повинна перевищувати 30 – 40 °С. Присутність у промивній воді іонів натрію знижує розчинність гідрокарбонату. Тому для промивки використовують і солі слабкої рідини, яка містить  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NaHCO}_3$ , що знижує втрати. Не допускається присутність у промивній воді солей жорсткості  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ , оскільки  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , які утворюються, швидко забивають фільтрувальну тканину.

Важливим показником роботи вакуум-фільтрів є вихід соди (у розрахунку на 100 мас. часток сирого натрію гідрокарбонату).

Вихід соди з хімічно чистого  $\text{NaHCO}_3$  дорівнює 63,1 %. У присутності вологи та солей амонію вихід знижується до 52 %.

Стабільність роботи вакуум фільтрів значною мірою залежить від постійності розрядження (вакууму) у загальному колекторі фільтрів. Вакуум може знизитись за рахунок всмоктування повітря з резервних фільтрів не відключених від працюючих, розгерметизації системи, зупинки роботи вакуум-насосів та ін.

Основні показники нормального режиму процесу фільтрації сирого натрію гідрокарбонату натрію наведено в табл. 1.16.

Таблиця 1.16 – Норми технологічного режиму відділення фільтрування

Параметр	Величина
Рідина після сепараторів вакуум-фільтрів:	
густина (відносна)	1,115 – 1,125
прямий титр, н. д.	24 – 28
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	90
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	88 – 92
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д.	36 – 40

Промивна вода з напірного баку	
густина (відносна)	1,005 – 1,030
прямий титр, н. д.	4 – 6
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не більше	0,2
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д.	5,0 – 2,5
температура, °C	30 – 40
Сирий натрію гідрокарбонат:	
вміст $\text{NaHCO}_3$ , % (мас.)	77 – 84
вміст $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , % (мас.)	2 – 3
вміст $\text{NH}_3$ , % (мас.)	0,6 – 0,8
вміст $\text{NaCl}$ , % (мас.), не більше	0,4
вміст вологи, % (мас.)	15 – 17
вихід соди, %, не менше	52
Газ із загального колектора вакуум-фільтрів:	
тиск, кПа	47,9 – 66,5
Повітря для продування тканини у фільтрі:	
тиск, кПа	112 – 117
Фільтрова рідина:	
втрати $\text{NaHCO}_3$ на фільтрах, %, не більше	3,5

У теперішній час після фільтрування використовують центрифуги для додаткового видалення вологи з  $\text{NaHCO}_3$ . Це дозволяє у 2 – 3 рази знизити вологість  $\text{NaHCO}_3$  та збільшити продуктивність содових печей.

## 1.9 Кальцинація натрію гідрокарбонату натрію

Кальцинація – це термічне розкладення натрію гідрокарбонату.

Основним призначенням відділення кальцинації є отримання певної кількості кальцинованої соди у вигляді безперервного матеріального потоку з такими показниками:

- вміст натрію карбонату – не менш 99,2 %;
- вміст хлоридів в перерахунку на  $\text{NaCl}$  – не більш 0,5 %;
- насипна густина – 0,5 – 0,55 т/м<sup>3</sup>;
- температура (у печах з ретуром) – 140 – 160 °C.–

### 1.9.1 Фізико-хімічні основи процесу

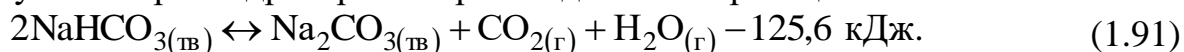
Відфільтрований і відмитий вологий натрію гідрокарбонат потрапляє в відділення кальцинації. Дослід показує, що аміак не можна відмити в процесі промивання осаду, його не вдається повністю видалити навіть під час нагрівання до 100 °C. За допомогою хімічного аналізу встановлено, що аміак у технічному гідрокарбонаті перебуває у вигляді натрію карбамату. Виділення

його у тверду фазу проходить протягом усього процесу кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  у карбонізаційній колоні, тобто натрію карбамат осаджується разом із натрію гідрокарбонатом. Його кристали включаються у кристалічну решітку  $\text{NaHCO}_3$ , що пояснює важкість виділення аміаку промиванням.

Натрію карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  може утворюватись в процесі гідролізу  $\text{NaHCO}_3$  і декарбонізації розчиненого  $\text{NaHCO}_3$ , на фільтрі. Пояснити присутність  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у технічному гідрокарбонаті кристалізацією  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у процесі карбонізації не можна через малу концентрацію іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  у карбонізаційному розчині.

Внаслідок зниження тиску  $\text{CO}_2$  над суспензією під час виходу її з карбонізаційної колоні і на вакуум-фільтрі проходить процес ретроградації, тобто перехід осадженого  $\text{NaHCO}_3$  у розчин і його взаємодія з  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . У результаті цього, а також із-за розчинення  $\text{NaHCO}_3$  у промивній воді, спостерігається підвищення прямого титру рідини після фільтрів на 0,5 – 1,5 н. д., незважаючи на розбавлення її промивною водою й видування на фільтрі деякої кількості аміаку. Ступінь використання натрію після фільтрів зменшується приблизно на 2,5 % порівняно з цим ступінь використання натрію для суспензії, яка виходить із колоні у середньому становить 73 %. Відповідно до цього, втрати  $\text{NaHCO}_3$  на фільтрах досягають приблизно 3,5 %.

Сухий натрію гідрокарбонат розкладається за реакцією:



З підвищенням температури рівновага реакції зрушується вправо. З точки зору правил фаз ця система має один ступінь свободи. Отже, рівноважний тиск газової фази залежатиме тільки від температури.

В процесі розкладення вологого натрію гідрокарбонату кількість компонентів і фаз підвищується на одиницю, система стає багатоваріантною. У цьому випадку для вологої солі  $\text{NaHCO}_3$  кожній температурі відповідатиме рівноважний тиск газової фази.

Волога у натрію гідрокарбонаті є його насиченим розчином, тому рівноважний тиск газової фази над вологим  $\text{NaHCO}_3$  визначається рівноважним тиском над насиченим розчином цієї солі. За даної температури цей тиск вище, ніж над сухим натрію гідрокарбонатом. Тому в процесі нагрівання вологої солі спочатку розкладається розчинений гідрокарбонат із виділенням у газову фазу не тільки води, а і вуглецю (IV) оксиду (рис. 1.16). Після виділення води рівноважний тиск над сухим натрію гідрокарбонатом знижується, у зв'язку з чим його розкладення стає труднішим. За допомогою термограм було встановлено, що розкладення сухого  $\text{NaHCO}_3$  за сумарного тиску  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$ , що утворюються, рівним 98 кПа, проходить за 120 °С за реакцією (1.91).

Вологий  $\text{NaHCO}_3$  може розкладатися і за температури 110 °С (рис. 1.16).

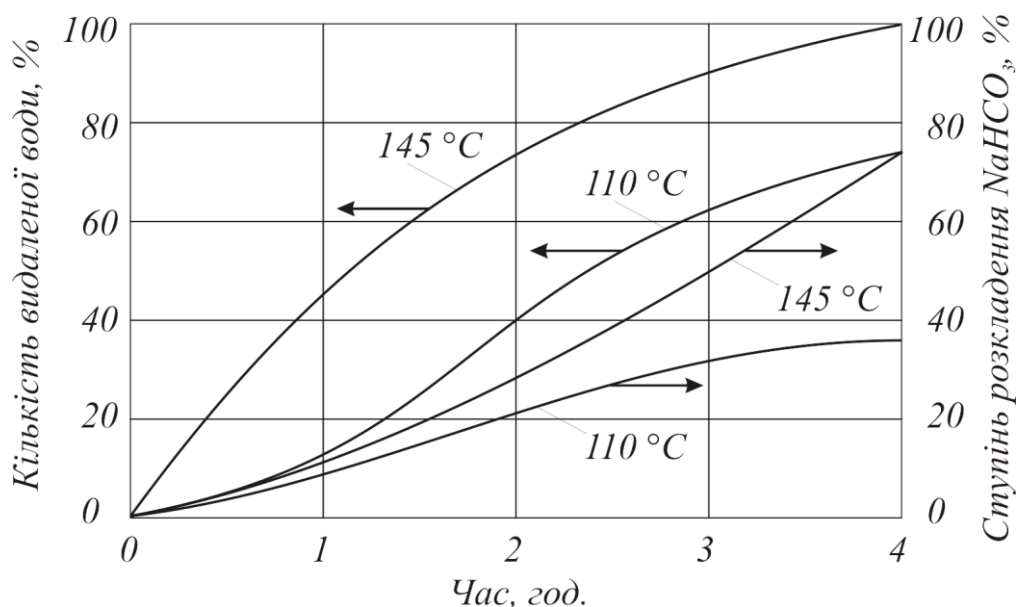
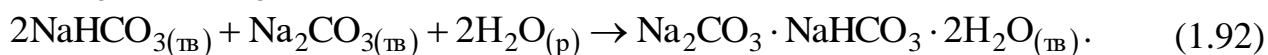


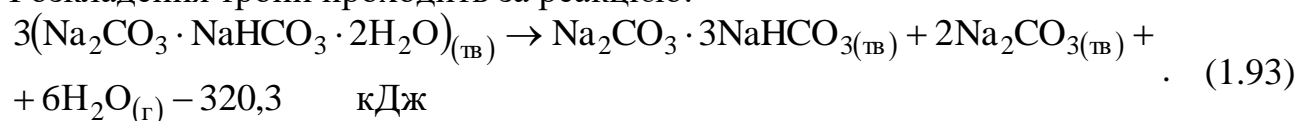
Рис. 1.16 – Відносна швидкість розкладення вологого натрію гідрокарбонату

За доступу у зону розкладення повітря або іншого газу, який знижує сумарний тиск  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$  над осадам, розкладення може проходити і за більш низьких температур.

У практичних умовах процес кальцинації сирого технічного натрію гідрокарбонату ускладнюється присутністю домішок та великою кількістю вологи, що викликає злежування солі, погіршує її змішування й процес теплопередачі. Крім цього, під час випарювання вологи, яка являє собою насичений розчин солей, виділяється тверда фаза, яка, кристалізуючись на стінках печей, утворює корку, яка щільно пристає до поверхні стінки печі. Твердий шар солі, що проявляє погану теплопровідність, погіршує теплопередачу і може служити причиною прогорання сталевих стінок печі, що обігрівається ззовні. Щоб уникнути цих недоліків, сирій технічний натрію гідрокарбонат перед кальцинацією змішують із готовою гарячою содою (ретурна сода). При цьому утворюється, як показали мікроскопічні та рентгеноскопічні дослідження, нова тверда фаза – трона  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

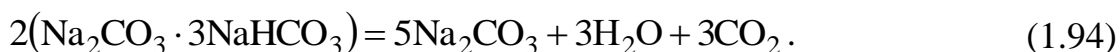


Таким чином гіроскопічна волога натрію гідрокарбонату переходить в процесі утворення трони у кристалізаційну вологу. Суміш стає сухою, розсипчастою, і кальцинація такої суміші проходить без ускладнень. Розкладення трони проходить за реакцією:



Стосовно термографічних даних спочатку за  $111^\circ\text{C}$  трона втрачає кристалізаційну воду, а потім приблизно за  $127^\circ\text{C}$  відбувається розкладення подвійної солі  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ , що лімітує процес розкладення в цілому:



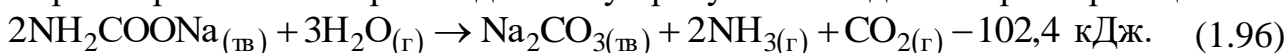


Як показали дослідження, сумарний рівноважний тиск  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$  над подвійною сіллю за  $100\text{ }^\circ\text{C}$  дорівнює  $24,2\text{ кПа}$ , за  $115\text{ }^\circ\text{C}$  –  $55,86\text{ кПа}$ , а за  $120\text{ }^\circ\text{C}$  –  $73,28\text{ кПа}$ . Цю залежність можна виразити рівнянням:

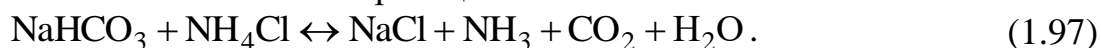
$$\lg(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 11,72 - \frac{3525}{T}. \quad (1.95)$$

Розрахунок за цим рівнянням показує, що тиск над подвійною сіллю рівний  $98\text{ кПа}$ , досягається за  $126\text{ }^\circ\text{C}$ , що близько до вищевказаного. Отже, на практиці процес кальцинації має здійснюватися за температури не нижче ніж  $126\text{ }^\circ\text{C}$ . Однак для прискорення процесу температуру збільшують до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  та більше.

Крім вологи технічний натрію гідрокарбонат має натрію карбамат, кристали якого вкраплені у його кристалічну решітку. В процесі утворення трони відбувається руйнування кристалічної решітки натрію гідрокарбонату і натрію карбамат легко розкладається у присутності водяної пари за реакцією:



З фільтровою рідиною у технічний натрію гідрокарбонат потрапляють домішки амонію карбонату та амонію і натрію хлоридів. Отже, у процесі кальцинації технічного натрію гідрокарбонату крім реакцій (1.91), (1.93) – (1.96) протікає також така основна реакція:



Найбільш легко протікають реакції (1.93) та (1.97), трохи важче – реакції (1.91) та (1.96) і, нарешті, найбільш повільно, лімітую швидкість усього процесу реакція (1.94).

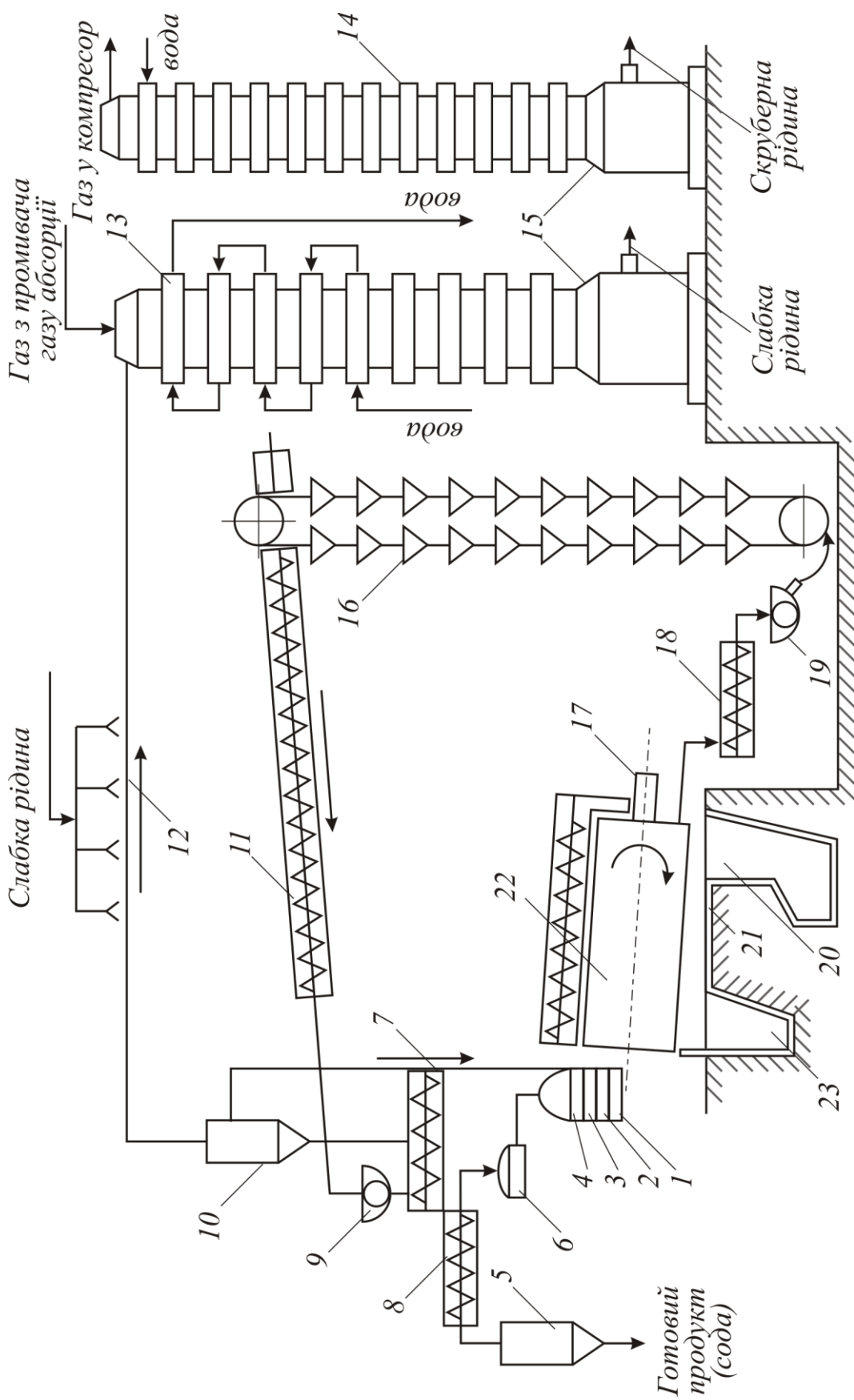
Дослідження кінетики процесу кальцинації показують, що розкладення натрію гідрокарбонату протікає у тепловій області, тобто швидкість розкладення залежить від швидкості підводу тепла до зони розкладення, тобто від питомої поверхні теплообміну, її температури та гідравлічних умов.

## 1.9.2 Технологічна схема процесу кальцинації

На рис. 1.17 наведена схема процесу кальцинації з використанням печей з зовнішнім факельним обігрівом, що працюють із застосуванням ретурної соди.

Промитий сирий  $\text{NaHCO}_3$  з вакуум-фільтру 6 подається скребковим транспортером 4 у приймач 3 з вертикальною мішалкою, яка розрихлює й проштовхує сіль у живильник 2 і далі у змішувач 1. Сюди ж шнековим транспортером 7 подається гаряча ретурна сода у завданому співвідношенні. Отримана суміш потрапляє далі в обертову барабанну содову піч 22, де і відбувається процес кальцинації.

Готова сода з содової печі з допомогою вивантажного шнеку 17 та передаточного шнеку 18 передається у загальний збірний шнековий транспортер 19, а потім до елеватора 16.



1 – змішувач; 2 – живильник; 3 – приймач; 4 – скребковий транспортер; 5 – бункер; 6 – вакуум-фільтр; 7, 11, 18, 19 – шнекові транспортери; 8, 9 – транспортні труби; 10 – циклон; 12 – колектор газу содових печей; 13 – холодильник газу содових печей; 14 – промивач газу содових печей; 15 – збірник слабкої рідини; 16 – елеватор; 17 – шнек для вивантаження; 20 – цегляний канал; 21 – газохід; 22 – содова піч; 23 – топка

Рис. 1.17 – Технологічна схема відділення кальцинації

Елеватор подає соду на транспортер 11, із якого за допомогою розподільного шнеку 9 частина соди (ретур) розподіляються по содових печах, а частина – готова продукція – передається на склад у бункери 15 транспортером 8.

Газ, який виходить із содових печей за 150 °С, містить  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , водяну пару та содовий пил і спрямовується у циклон 10, де більша частина содового пилу вловлюється та повертається у содову піч шнековим транспортером 7. З циклону газ потрапляє у загальний для всіх печей газохід 12 – колектор газу содових печей, який зрошується усередині слабкою рідиною, що отримують під час охолодження газу у тому ж колекторі до 80 °С і далі у холодильнику газу содових печей (ХГСП) 13 до 38 °С.

Утворений конденсат витягує з газу содовий пил, що залишається після циклону, а також  $\text{CO}_2$  та  $\text{NH}_3$ . Цей розчин, що містить  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  та вуглеамонійні солі, називають слабкою рідиною. Частина цієї рідини повертається назад на зрошування колектора газу содових печей, а частина спрямовується у відділення дистиляції для відгонки  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  і потім на вакуум-фільтри для промивки натрію гідрокарбонату.

Колектор газу содових печей має уклін в сторону холодильника ХГСП, тому слабка рідина з колектора стікає у холодильник, зрошує охолоджуючі трубки і разом із додатково створеним у холодильнику 13 конденсатом стікає у збірник слабкої рідини 15. У холодильнику 13 газ іде зверху вниз у міжтрубному просторі, а в трубках протитечією проходить охолоджуюча вода.

У ХГСП потрапляє також газ з ПГАБ для використання вуглецю (IV) оксиду, у газі, що залишився у газі після амонізації розсолу. З ХГСП газ іде для остаточного очищення й охолодження у промивач газу содових печей (ПГСП) 14 скрубєрного типу, в якому хордова насадка зрошується зверху водою. Скрубєрну рідину після ПГСП додають до слабкої рідини. Охолоджений та очищений газ після ПГСП змішують з газом вапняних і подають компресором у карбонізаційні колони. На деяких содових заводах холодильник і промивач газу содових печей об'єднано у одну колону.

На содових заводах є схеми кальцинації, у яких ретурна сода не використовується. У цьому випадку сирий натрію гідрокарбонат за допомогою спеціального пристрою закидається вглиб содової печі, де вже є сода, яка в даному випадку і виконує роль ретурної. Глибина закиду до 9,5 м. Під час безретурного живлення печей спрощується транспортування готової соди. Сирий натрію гідрокарбонат із приймача 3 йде у апарат-накидач, який монтується на місці змішувача 1. При цьому температура кальцинації збільшується.

Корпус накидача охолоджується водою, яка подається в сорочку, що зменшує можливість налипання сиріє солі до стінок накидача. В процесі безретурного живлення шнекові транспортери 11 і 9 використовуються тільки для заповнення печей содою перед пуском їх у роботу після ремонту.

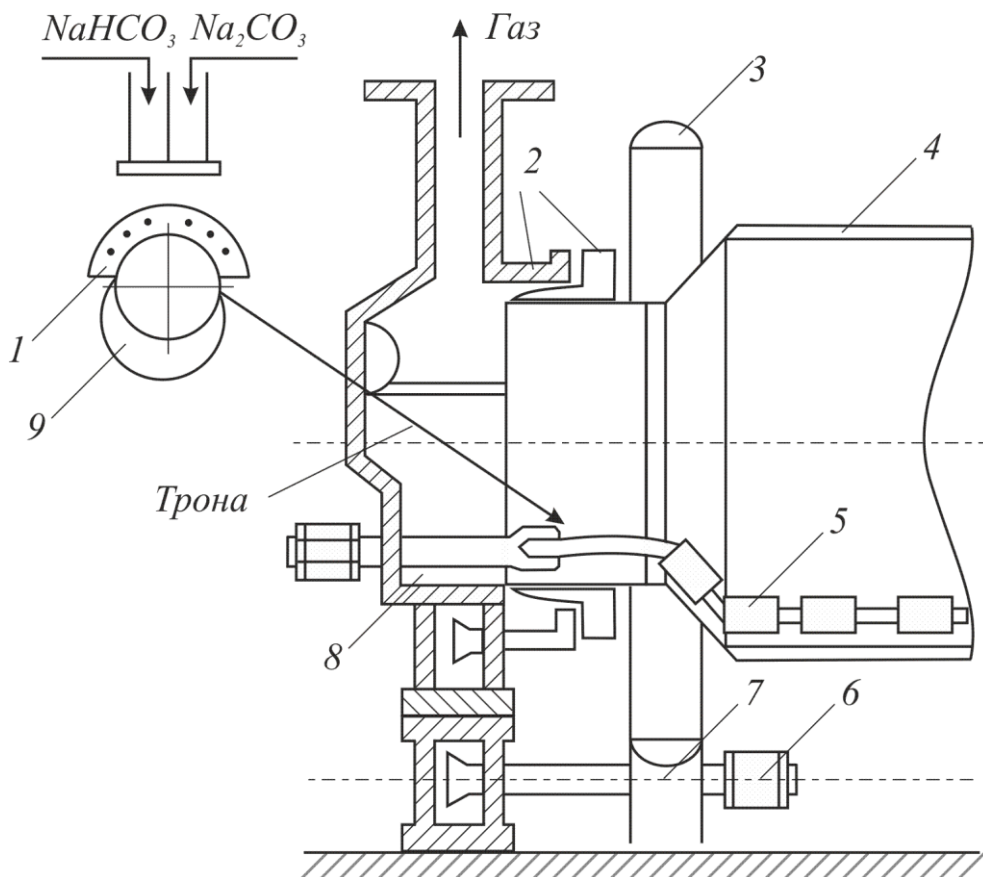
### 1.9.3 Основна апаратура відділення кальцинації

**Содові печі.** На содових заводах використовуються содові печі, характеристика яких наведена в табл. 1.17.

Таблиця 1.17 – Характеристика содових печей

Показник	Печі			
	безретурні		ретурні	
Діаметр барабана, м	2,5	2,5	2,5	2,65
Довжина обігрівуючої ділянки барабана, м	22	22	24	21
Частота обертання, об/хв.	5	5	4,13	5
Середня продуктивність, т/добу соди	155	160	190	160
Температура газів, які відходять, °С	500	500	500	460
Коефіцієнт використання палива	0,6	0,65	0,8	0,84
Паливо	Природний газ		Мазут – природний газ	

На рис. (1.18) і (1.19) зображено вогнева содова піч з ретурним живленням з боків її завантаження і вивантаження відповідно.

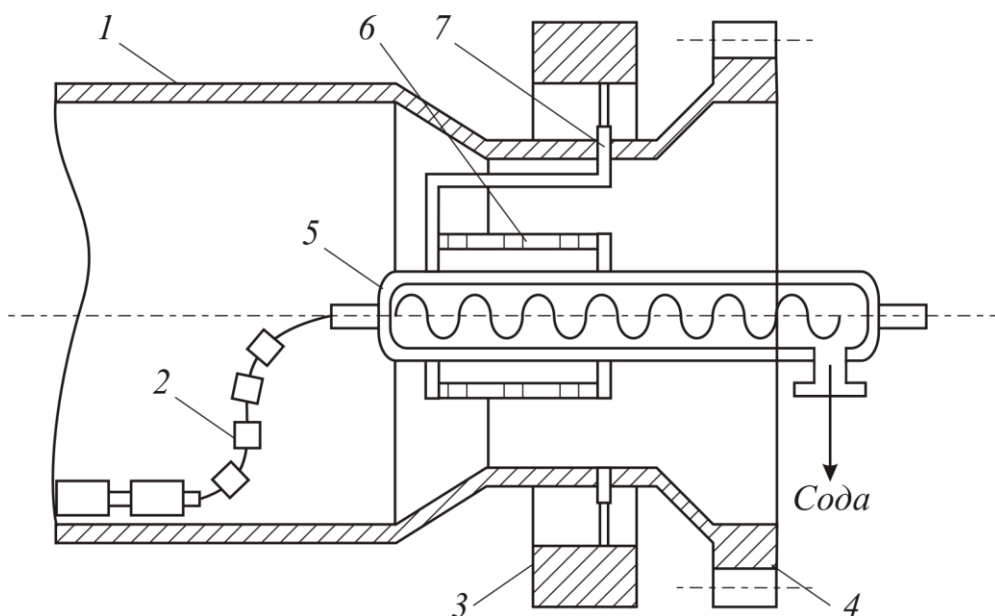


1 – змішувач сирого  $\text{NaHCO}_3$  і ретурної соди; 2 – ущільнення; 3 – бандаж; 4 – содова піч; 5 – ланцюг содової печі; 6 – підшипник опорного ролика; 7 – опорний ролик; 8 – загрузочна камера; 9 – живильник.

Рис. 1.18 – Вузол содової печі з боку завантаження

Горловина передньої частини (рис. 1.18) входить у нерухому завантажувальну камеру 8. Горловина, що обертається ущільнена за допомогою сальника 2, у якому вона може переміщуватися вздовж осі барабана під час зміни його довжини у процесі обігріву. Завантажувальна камера має витяжну трубу для відведення газів, які виділяються в процесі кальцинації. З внутрішнього боку завантажувальної камери прикріплено зубчастий ланцюг 5, який служить для очищення внутрішньої поверхні барабана від можливих содових відкладень, для дрібнення грудок соди і перемішування. Ланцюг складається з віддільних масивних чавунних кілець масою до 135 кг, шарнірно зв'язаних одне з одним.

Завантаження натрію гідрокарбонату і ретурної соди відбувається за допомогою змішувача 1 і живильника 9. В процесі змішування сирого натрію гідрокарбонату з гарячою ретурною содою, як було зауважено раніше, проходить розкладення натрію карбамату з виділенням аміаку у газову фазу. Тому змішувач-живильник має бути герметичним.



1 – барабан содової печі; 2 – ланцюг малий; 3 – бандаж; 4 – вінцева шестерня; 5 – шнек вивантаження; 6 – сито циліндричне; 7 – корці.

Рис. 1.19 – Вузол содової печі з боку вивантаження

Горловина задньої розвантажувальної камери печі 1 (рис. 1.19) зачинена кришкою з центральними отворами для введення в піч вивантажувального шнеку 5. Корпус шнека зверху має виріз для потрапляння соди. Для герметизації шнека його гвинт зроблено з розривом, що забезпечує утворення содової пробки, яка перешкоджає прориву газу з печі. Біля шнека разом із барабаном обертається циліндричне сито 6, що прикріплене до кришки печі. На зовнішній поверхні сита мають вісім корців-лопаток. В процесі обертання барабана корці забирають соду у нижньому положенні і зсипають її на сито у верхньому положенні.

Сода, яка пройшла крізь сито, потрапляє на шнек і перемішується до розвантажувального штуцера. Великі куски соди засипаються із сита назад у піч, де поступово дрібняться.

Барабан печі за допомогою вінцевої шестерні 4 обертається з частотою 5 об/хв. Своїми бандажами 3 содова піч упирається на дві пари роликів. Задні ролики постачені ребордами, які фіксують положення кінця барабана. Передня пара опорних роликів не має ребордів. Завдяки цьому під час подовження барабану у разі нагріву змішується тільки передній його край, що дає можливість вимірювати подовження барабана, а отже, і ступінь його нагріву.

Для обігріву содових печей можна використовувати паливо будь-яких видів. Під час роботи на вугіллі конструкція топки ускладнюється необхідністю розміщення в ній колосникової решітки та пристрою для видалення золи. Тому переважним є рідке (мазут) та, головним чином, газове паливо (природний газ).

Для рівномірного обігріву барабану печі горілки для спалювання природного газу розташовані по довжині барабану на відстані  $\approx 10$  м одне від одного. Використовують безполум'яні (панельні) горілки з керамічною насадкою, температура випромінюючої поверхні насадки 900 – 950 °С. Панельні газові горілки дозволяють спалювати паливо з невеликим надлишком повітря  $\alpha = 1,05 - 1,1$ , що знижує втрати тепла з відхідними топковими газами. Відпрацьовані топкові гази за температури 400 – 500 °С використовують у рекуператорі тепла для підігріву повітря, яке потрапляє на спалювання палива, або у котлі-утилізаторі для отримання пари.

**Паровий кальцинатор.** В останній час для кальцинації натрію гідрокарбонату замість вогневого обігріву барабану содової печі стали використовувати у якості теплоносія пару. При цьому, як відомо, зростають коефіцієнти тепловіддачі та теплопередачі, барабан печі не перегрівається. За однакової потужності апаратів об'єм приміщення, який зайнятий паровим кальцинатором значно менший. Слід також зауважити відсутність громіздкої, підданої зношенню вогнетривкої обмурівки, меншу вартість апарата і низькі витрати на експлуатацію. Недоліками парових кальцинаторів є збільшена вартість пари порівняно з газовим і рідким паливом та велике винесення содового пилу у процесі кальцинації.

Паровий кальцинатор влаштований таким чином. Усередині сталюого барабана, що обертається, розташовано концентрично три ряди теплопередаючих труб, розвальцьованих на кінцях у стінках кільцевих камер. Барабан кальцинатора і обігриваючі труби мають уклін у бік вивантаження соди. Пара подається у кільцеву парову камеру через штуцер в нерухомій частині печі.

Утворений конденсат стікає через спеціальні отвори. Кальцинатор працює з введенням ретурної соди. Зовнішня поверхня кальцинатора має теплову ізоляцію. Кальцинатор обігривається паром під тиском 2,5 – 3,5 МПа. Температура соди досягає 190 – 250 °С, тому одержуваний продукт має більш високу насипну густину.

Швидкість кальцинації у парових кальцинаторах вище ніж у вогневих содових печах. Обігриваючі труби для збільшення поверхні постачені по всій

довжині поперечним оребренням. За однакових розмірів продуктивність парових кальцинаторів більша ніж вогневих содових печей. Так, наприклад, продуктивність парового кальцинатора з барабаном довжиною 20 м і діаметром 2,6 м досягає 300 т/добу у перерахунку на 95 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Витрати пари складають 1,2 – 1,7 т. Частота обертання барабана 7 об/хв. Ступінь заповнення барабана 30 %. Парові кальцинатори діаметром 3 м і довжиною 33 м випускають у добу до 600 т соди. Перспективною конструкцією є паровий кальцинатор із трубками, що гріють, які розміщені у киплячому шарі матеріалу, що кальцинується.

Такий апарат дешевше та простіший за конструкцією.

Суттєвим достоїнством печі з киплячим шаром є відсутність частин, що обертаються. Проектна потужність таких печей досягає 600 – 700 т/добу. "Кипіння" шару досягається подачею ретурного газу, який вийшов із кальцинатора після очищення від содового пилу та підігріву.

Завдяки інтенсивному перемішуванню матеріалу у киплячому шарі забезпечується хороший теплообмін, рівномірність підігріву та невисока температура соди, яка виходить.

**Циклон** – це апарат, що вловлює содовий пил із газу содових печей. Для запобігання конденсації циклон теплоізольований. У циклоні з механічним вивантаженням соди встановлено мішалку, яка зсовує до вивантажувального отвору вловлений содовий пил та, крім цього, очищує від соди внутрішню поверхню циклона та зовнішню поверхню центральної труби, яка виводить газ із циклона.

**Холодильник газу содових печей (ХГСП)** – складається з ряду з'єднаних одне з одним холодильних царг (бочок), які аналогічні тим, що використовуються у карбонізаційній колоні. Газ та слабка рідина з колектору газу содових печей надходить зверху у міжтрубний простір та рухаються вниз. Протитечією газу у трубах іде охолоджуюча вода. Для отримання 1т соди/добу необхідно близько 2 м<sup>2</sup> охолоджуючої поверхні труб.

**Промивач газу содових печей (ПГСП)** – чавунний апарат скрубєрного типу діаметром 2 – 2,8 м та висотою 10 – 14 м. На висоті 7 – 10 м апарат заповнюють хордовою дерев'яною насадкою або кільцями Рашигу, що зрошуються водою.

Транспортування сирого гідрокарбонату здійснюється за допомогою **скребкових або стрічкових транспортерів**. Суха гаряча сода пилить, тому для її транспортування використовуються закриті транспортери – шнекові або трубчаті у вигляді труби, яка опирається на ролики і обертається, ззовні якої укріплена гвинтова поверхня, що під час обертання пересуває натрію гідрокарбонат вздовж труби. Такі трубчасті транспортери одночасно можуть служити і для охолодження гарячої соди в процесі подання її у бункер готової продукції. У цьому випадку транспортер зрошують охолоджуючою водою. Для охолодження соди служать також спеціальні апарати з киплячим шаром соди.

### 1.9.4 Технологічний режим відділення кальцинації

Нормальна робота содових печей залежить від якості кристалів натрію гідрокарбонату. У випадку дрібного мулистого осаду підвищуються вологість сирого натрію гідрокарбонату і витрата тепла в процесі кальцинації, знижується продуктивність содових печей та збільшується здатність сирого соли замазувати гріючу поверхню барабана печі.

В табл. 1.18 наведено показники нормального режиму процесу кальцинації натрію гідрокарбонату.

Таблиця 1.18 – Норми технологічного режиму відділення кальцинації

Параметр	Величина		
<b>Содова піч (СП)</b>			
Здовження барабана содових печей, мм не більш	115		
Надлишковий тиск, Па, не більше	40		
Кальцинована сода на виході з печей:			
густина насипна, т/м <sup>3</sup>	0,50 – 0,56		
температура в печах з ретуром, °С	140 – 160		
вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , % (мас.)	99,4	99,2	99,0
вміст NaCl, % (мас.), не більше	0,4	0,5	0,8
втрати при прожарюванні, %	–	0,8	1,5
Газ на виході із содової печі:			
вміст CO <sub>2</sub> , % (об.)	97,5		
Топкові гази:			
тиск, кПа	112 – 117		
вміст CO <sub>2</sub> , % (об.)	10 – 12		
температура на вході, °С	450 – 500		
температура на виході, °С, не більше	200		
<b>Промивач газу содових печей (ПГСП)</b>			
Газ содових печей на вході в ПГСП:			
вміст CO <sub>2</sub> , % (об.), не менше	90		
тиск, кПа	100		
Газ содових печей на виході з ПГСП:			
вміст CO <sub>2</sub> , % (об.), не менше	85		
тиск, кПа	97		
температура, °С, не більше	32		
Рідина на виході з промивача:			
густина відносна	1,0 – 1,1		
прямий титр, н. д.	4 – 6		
вміст Cl <sup>-</sup> , н. д., не більше	0,2		
вміст загального CO <sub>2</sub> , н. д.	8 – 10		
вміст загального NH <sub>3</sub> , н. д.	2 – 5		
температура, °С, не більше	40		



У Держстандарті не нормують вміст аміаку у соді, кількість якого досягає 0,001 – 0,004 %. Припускають, що цей аміак знаходиться у соді у вигляді адсорбованого амонію хлориду та видаляється з неї лише за 400 °С.

Насипна густина соди залежить від її температури на виході з печі та якості натрію гідрокарбонату. Насипна густина соди змінюється у межах 0,46 – 0,56 т/м<sup>3</sup> у ретурних та безретурних печах та збільшується до 0,6 т/м<sup>3</sup> у парових кальцинаторах.

Чим вища насипна густина соди, тим нижчі питомі витрати на її упакування та транспортування. Крім цього, така сода менше пилить. З цієї точки зору мають перевагу парові кальцинатори.

Про температурний режим содової печі судять по здовженню барабана печі, які залежать від довжини барабана та від температури. Температура барабана, у свою чергу, залежить від кількості натрію гідрокарбонату, що подається в піч, його вологості, кількості ретурної соди та витрат палива. Отже, залежно від здовження барабана можливо підтримувати правильне навантаження печі по гідрокарбонату, ретурі та паливу. Маса ретурної соди звичайно складає 0,75 – 1,0 кг/кг сирого натрію гідрокарбонату.

Нормальний режим топки контролюється вмістом CO<sub>2</sub> у топкових газах та температурою факелу, яка досягає 1400 °С. Топкові гази, що утворені в процесі згорання палива, виходять із топки за 800 – 900 °С та після обігріву барабана надходять у рекуператор тепла з температурою 450 – 500 °С. Після використання тепла газ викидають в атмосферу. За нормального режиму витрати умовного палива складають 110 – 130 кг/т соди.

Вуглецю (IV) оксид та водяна пара, що утворюються в процесі розкладення натрію гідрокарбонату, видаляються з барабана та нагнітаються компресором у карбонізаційні колони.

У барабані печі підтримується надлишковий тиск не більш ніж 40 Па (4 мм. вод. ст.). За такого тиску ущільнювання у барабані працюють задовільно та втрати газу з печі практично виключені.

Вміст CO<sub>2</sub> у газі, який виходить з барабана, в розрахунку на сухий газ має бути не меншим ніж 97,5 % (об.) та аміаку – до 5 % (об.).

З газами з барабана печі видувається содовий пил. Частина його вловлюється в циклоні, частина після циклону потрапляє в слабку рідину. Кількість цієї соди визначають аналізом слабкої рідини як різницю між прямим титром та вмістом загального аміаку.

Температура газу на входе в ПГСП звичайно дорівнює 60 – 70 °С, на вході в ХГСП – 90 – 100 °С та на виході з содової печі – близько 150 °С.

## 1.10 Виробництво важкої соди

Насипна густина звичайної кальцинації коливається в середньому в межах 0,5 – 0,56 т/м<sup>3</sup> соди. Така сода називається "легкою". Вона пилить і тому незручна для застосування, пакування та транспортування. Гранулометричний склад "легкої" соди наведено табл. 1.19.

Таблиця 1.19 – Гранулометричний склад "легкої" соди

Розмір частинок, мм	> 0,4	0,4 – 0,2	0,2 – 0,1	0,1 – 0,07	< 0,07
Вміст частинок, %	1,0	5,2	28,6	35,0	30,2

Сода з насипною густиною 0,9 – 1,0 т/м<sup>3</sup> називається "важкою" содою. Її отримують в процесі видалення кристалізаційної води з моногідрату Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, що має густину 1,15 т/м<sup>3</sup>, під час його нагрівання. При цьому кристалічна структура моногідрату зберігається.

В табл. 1.20 наведений гранулометричний склад початкового моногідрату та отриманої "важкої" соди.

Таблиця 1.20 – Гранулометричний склад початкового моногідрату та отриманої "важкої" соди

Розмір частинок, мм	Вміст, %		Розмір частинок, мм	Склад, %	
	у моногідраті	у "важкій" соді		у моногідраті	у "важкій" соді
1,2 – 0,6	1,5 – 18,0	13,5	0,1 – 0,07	5,0 – 4,5	4,5
0,6 – 0,4	1,5 – 19,0	11,5	< 0,07	1,0 – 1,5	4,0
0,4 – 0,2	46,0 – 42,0	44,0	0,2 – 0,1	45 – 15	22,5

У "важкій" соді збільшується вміст частинок розміром 0,2 – 0,4 мм.

На рис. 1.20 наведено технологічна схема виробництва "важкої" соди з моногідрату.

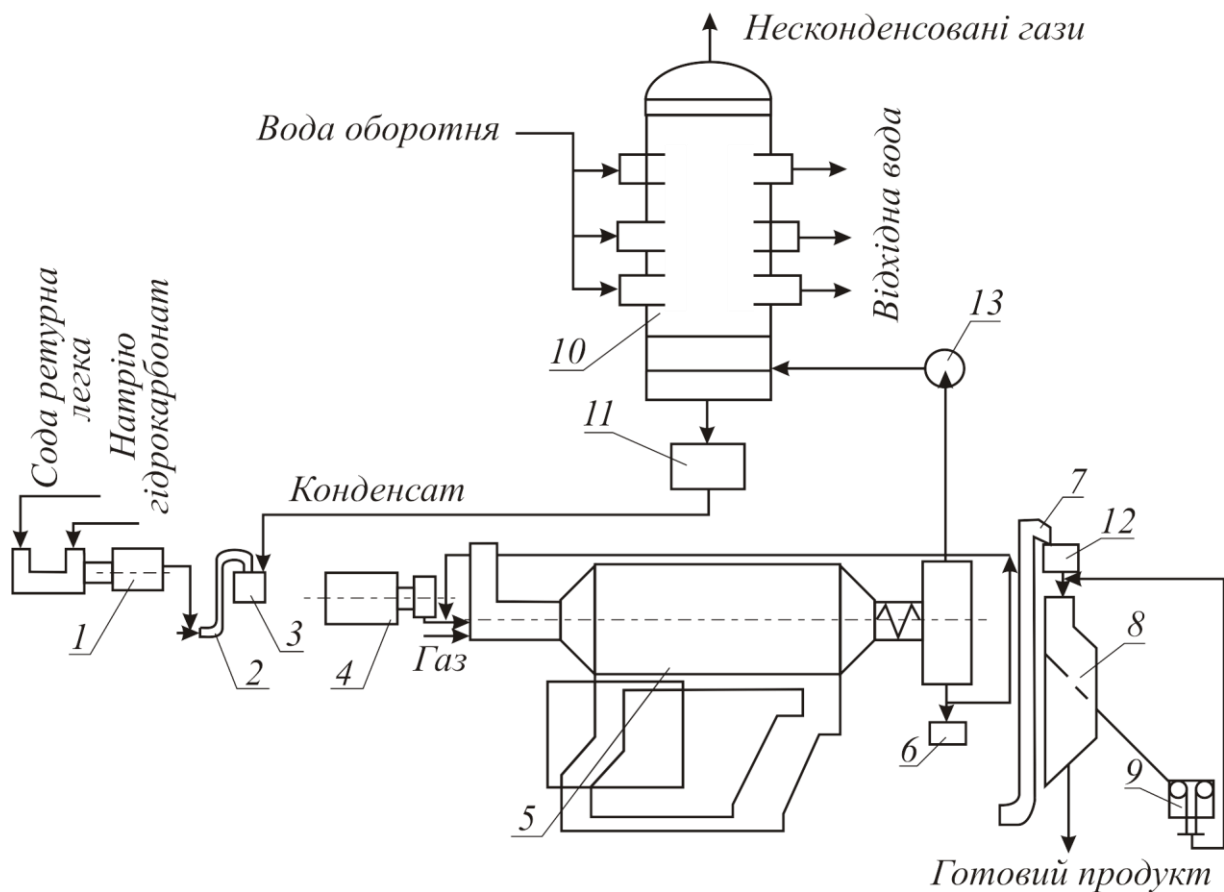
Сирий натрію гідрокарбонат та ретурна сода надходять у паровий кальцина тор 1. Утворена в кальцинаторі сода зволожується конденсатом і за допомогою скребкового транспортера 3 спрямовується в барабанний кристалізатор 4. Водяна пара із кристалізатора 4 та содової печі 5 вентилятором 13 подаються в конденсатор 10. З кристалізатора 4 моногідрат після попереднього змішування з ретурною "важкою" содою потрапляє у содову піч 5. З печі 5 "важка" сода проходить віброгрохот 8, звідки товарна фракція спрямовується на склад готової продукції, а крупна фракція здрібнюється на валковій дробарці 9 і повертається на віброгрохот 8.

Усі стадії виробництва "важкої" соди здійснюються у типових апаратах, які використовуються у виробництві кальцинованої соди. Як кристалізатор використовують горизонтальну багатолопатну мішалку завдовжки 6 м.

В табл. 1.21 приведені норми технологічного режиму виробництва "важкої соди".

Таблиця 1.21 – Норми технологічного режиму виробництва "важкої соди"

Параметр	Величина
Температура "легкої" соди, °С не нижче	100
Загальна лужність моногідрату після зволоження (у перерахунку на Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), % не менше	78
Тривалість змішування у кристалізаторі, хв.	20 – 30
Температура моногідрату у кристалізаторі, °С	90 – 105
Температура "важкої соди", °С	160
Температура конденсату перед кристалізатором, °С	40 – 60
Кількість ретурної "важкої" соди, %	13 ± 2



1 – паровий кальцинатор; 2, 7 – ковшовий елеватор; 3, 6, 12 – транспортери; 4 – барабанний кристалізатор; 5 – содова піч; 8 – віброгрохот; 9 – валкова дробарка; 10 – конденсатор; 11 – збірник конденсату; 13 – вентилятор  
 Рис. 1.20 – Технологічна схема виробництва "важкої" соди з моногідрату

Велике значення у виробництві "важкої" соди моногідратним способом має правильне дозування конденсату.

В процесі утворення кристалогідрату виділяється 1180 кДж/кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , що сприяє збільшенню температури моногідрату, що утворюються, та випарюванню частини води. Тому кількість введеного конденсату має бути більша, ніж теоретично необхідна для створення моногідрату. Проте надлишок конденсату шкідливий, оскільки маса, яка отримується, буде приставати до стінок кристалізатору та його лопаток. Внаслідок недостачі конденсату отримують менш "важку" соду, яка містить більшу кількість пилу. Тому об'єм конденсату та його температуру суворо регламентують. Для зволоження соди використовують попередньо охолоджений конденсат. За низької температури у кристалізаторі зменшується кількість води, що випаровується та покращується гранулометричний склад "важкої" соди.

Останнім часом "важку" соду отримують шляхом пресуванням "легкої" соди на валковому пресі. Щільні пластинки "важкої" соди далі роздроблюють та сортують на ситах. Отриманий за таким способом продукт має більш однорідні за розмірами зерна, які володіють великою міцністю під час

роздроблення та стирання у процесах транспортування, пакування та використання. Установа пресування компактніше та економічне, ніж установка по виробництву "важкої" соди з моногідрату.

### 1.11 Регенерація аміаку та вуглецю (IV) оксиду

Процес регенерації аміаку і вуглецю (IV) оксиду, що містяться в маточній рідині (фільтрова рідина) у вигляді розчинених солей амонію хлориду, карбонату і гідрокарбонату, а також натрію гідрокарбонату називають дистиляцією.

Основним призначенням відділення дистиляції виробництва соди є практично повна відгонка вуглецю (IV) оксиду і аміаку з маточної рідини і формування безперервного матеріального потоку парогазової суміші, що направляється у відділення абсорбції.

У відділенні дистиляції крім маточної рідини (близько 80 % навантаження відділення) переробляються також флегма конденсатора-холодильника газу дистиляції та рідини, що утворюється в результаті промивання газів і апаратів, а також рідина зі збірних аміачних каналів і аміачна вода в разі її подачі в апарати дистиляції для поповнення втрат аміаку.

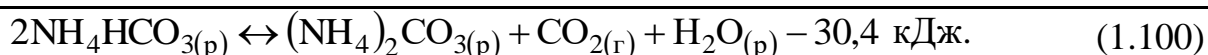
#### 1.11.1 Фізико-хімічні основи процесу

У табл. 1.22 наведено вміст основних компонентів у фільтрової рідині, що надходить у відділення дистиляції на перероблення.

Таблиця 1.22 – Склад фільтрової рідини (н. д.)

Параметр	Величина	Перерахунок на солі
Загальний $\text{Cl}^-$	90	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (еквівалентний осадженому $\text{NaHCO}_3$ ) $= 91 - 25 = 66$
Прямий титр	25	$\text{NaCl} = 90 - 66 = 24$
Загальний $\text{NH}_3$	91	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 37 - 25 = 12$
Загальний $\text{CO}_2$	37	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 25 - 12 = 13$ (включно з амонію карбаматом)
$\text{SO}_4^{2-}$	1,5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1,5$

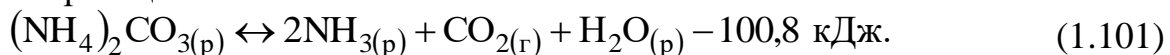
Амонію гідрокарбонати гідролізуються у розчині. При цьому малорозчинний вуглецю (IV) оксид виділяється у газову фазу, а добре розчинний аміак залишається у розчині, зміщуючи рівновагу в сторону утворення середньої солі:



Отже, на 1 моль вуглецю (IV) оксиду, який утворюється, затрачується 30,4 кДж тепла.

Вуглецю (IV) оксид починає виділятися у газову фазу вже за 35 – 40 °С.

Процес аналогічного розкладення більш стабільної середньої солі протікає за реакцією:



В цьому випадку витрачається 100,8 кДж тепла на створення 1 молю вуглецю (IV) оксиду, виділення якого у газову фазу спостерігається тільки за 65 – 70 °С. В табл. 1.23 наведено склад газової фази, що утворюється в процесі нагрівання фільтрової рідини вказаного вище складую

Таблиця 1.23 – Кількість  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$  у газовій фазі

Температура, °С	Вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	Вміст $\text{NH}_3$ , н. д.
50	5,7	0,1
60	10,8	0,2
70	16,1	0,8
80	23,0	2,1

Отже, за 80 °С виділяється 62 %  $\text{CO}_2$  та тільки  $\approx 9$  %  $\text{NH}_3$  від вмісту в рідині. Внаслідок високої розчинності аміаку його неможливо видалити з рідини шляхом нагрівання навіть за 100 °С.

Для зниження розчинності аміаку та видалення його у газову фазу необхідно знизити тиск аміаку у газовій фазі. Для цього на содовому заводі використовують водяну пару, яка барботує крізь рідину, нагріває її, та, виділяється у газову фазу, тим самим розбавляє газ, знижує парціальний тиск аміаку і, відповідно до закону Генрі, сприяє його видаленню з рідини. Перехід аміаку з водного розчину у газову фазу потребує витрати 34,8 кДж/моль  $\text{NH}_3$ . Присутність  $\text{CO}_2$  у рідині знижує рівноважний тиск аміаку над рідиною і тим самим заважає його відгонці. З цієї ж причини погіршується відгонка  $\text{CO}_2$  за присутності у розчині аміаку.

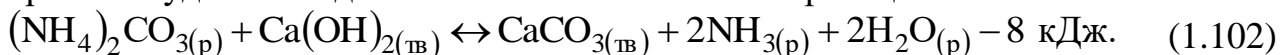
Отже, швидкість та повнота відгонки аміаку з рідини залежить від температури, тиску аміаку у газовій фазі та від складу рідини.

Для регенерації аміаку з амонію хлориду необхідна дія сильнішої луги, яка змогла б витиснути іон  $\text{NH}_4^+$  із хлориду. У содовому виробництві для цього використовують вапняне молоко. В процесі додання вапняного молока протікає реакція:



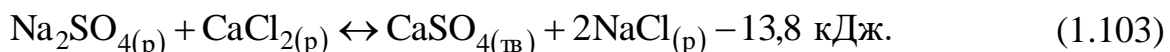
Швидкість реакції (1.101) визначається швидкістю розчинення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , тобто залежить від ступеня дисперсності вапняного молока. Високий ступінь дисперсності має велике значення в кінці розкладення амонію хлориду, коли концентрація останнього та надлишок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  малі, а концентрація  $\text{CaCl}_2$  або іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , що заважають розчиненню  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  велика. Аміак, що утворюється в процесі розкладення  $\text{NH}_4\text{Cl}$  відганяється шляхом дистиляції під час нагрівання рідини до 95 – 115 °С гострою парою.

Перед подачею вапняного молока необхідно щільно розкласти амонію карбонат та видалити з розчину вуглецю (IV) оксид. В іншому разі амонію карбонат буде взаємодіяти з вапняним молоком за реакцією:



Це приводить до втрати  $\text{CO}_2$  та перевитрати вапняного молока.

У фільтровій рідині присутня деяка кількість  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , яка утворюється в процесі очищення сирого розсолу від  $\text{CaSO}_4$  та  $\text{MgSO}_4$ . За наявності у розчині іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CaCl}_2$ ) протікає реакція:



Кристалізація та виділення кальцію сульфату у процесі дистиляції викликає небажані ускладнення: сіль, що утворюється, відкладається на внутрішніх поверхнях апаратів та трубопроводів, знижує їх пропускну здатність, а отже і продуктивність, збільшує гідравлічний опір.

Розчинність кальцію сульфату у воді залежить від температури. За температур нижче  $97^\circ\text{C}$  гіпс кристалізується у вигляді  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вище  $97^\circ\text{C}$  – у вигляді  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . У присутності  $\text{NaCl}$  та  $\text{CaCl}_2$  температура кристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  знижується від  $97$  до  $93 - 95^\circ\text{C}$ .

У процесі дистиляції до моменту розкладення  $\text{NH}_4\text{Cl}$  розчин представляє собою систему  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ , після розкладення  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вапняним молоком та виділення  $\text{CO}_2$  система має вигляд  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ .

У першій системі за присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  помітно збільшується тиск  $\text{CO}_2$  над розчином, внаслідок кислих властивостей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , та зміщення в присутності іонів  $\text{H}^+$  рівноважної реакції  $-\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  вліво.

Для розчинів, що потрапляють на змішування з вапняним молоком та мають прямий титр  $25 - 35$  н.д. за невеликої залишкової кількості  $\text{CO}_2$  ( $2 - 4$  н.д.), можливо розрахувати рівноважний парціальний тиск  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , та  $\text{H}_2\text{O}$  у межах  $70 - 90^\circ\text{C}$  за такими рівняннями Г.І. Микуліна:

$$\lg P_{\text{NH}_3}^* = 6,245 - \frac{2000}{T} + 0,059 \cdot [\text{NH}_3] - 0,001 \cdot [\text{CO}_2] + \lg[\text{NH}_3]; \quad (1.104)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 50,42 - 0,31 \cdot T + 0,048 \cdot T^2 - 0,022 \cdot [\text{NH}_3] + \lg[\text{CO}_2]; \quad (1.105)$$

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 8,183 - \frac{2000}{T} + 0,059 \cdot [\text{NH}_3] - 0,001 \cdot [\text{CO}_2] + \lg(1 - 0,01153[\text{NH}_3]), \quad (1.106)$$

де  $T$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ;

$P$  – тиск пари, мм. рт. ст.;

$[\text{NH}_3]$  – прямий титр розчину, н.д.;

$[\text{CO}_2]$  – вміст  $\text{CO}_2$  у розчині, н.д.

### 1.11.2 Технологічна схема відділення дистиляції

Зальна кількість аміаку, що циркулює у виробництві складає близько 530 кг/т соди. З цих приблизно 450 кг регенерується з фільтрової рідини за схемою так званої великої дистиляції, що наведена на рис. 1.21.

Фільтрова рідина з напірного баку 6 крізь витратомір 5 потрапляє в трубки кожухотрубного теплообмінника 4 – конденсатора дистиляції (КДС) – та рухається в ньому зверху вниз. У міжтрубному просторі КДС протитоком рідини рухається гаряча парогазова суміш, що виходить з теплообмінника дистиляції (ТДС) 2. В результаті теплообміну фільтрова рідина нагрівається та амонію гідрокарбонат, що знаходиться у рідині, розкладається. Вуглецю (IV) оксид, що виділяється, знижує інтенсивність теплопередачі, тому він видаляється з трубок та приєднується до основного потоку газу, що виходить із міжтрубного простору КДС.

Парогазова суміш, проходячи міжтрубний простір, охолоджується і з неї конденсується водяна пара. У конденсаті, що утворився, розчиняється частина  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  з газу. Конденсат видаляється з КДС по окремій лінії трубопроводів для окремої регенерації аміаку за спеціальною схемою малої дистиляції. У разі необхідності цей конденсат можливо передавати безпосередньо у ТДС.

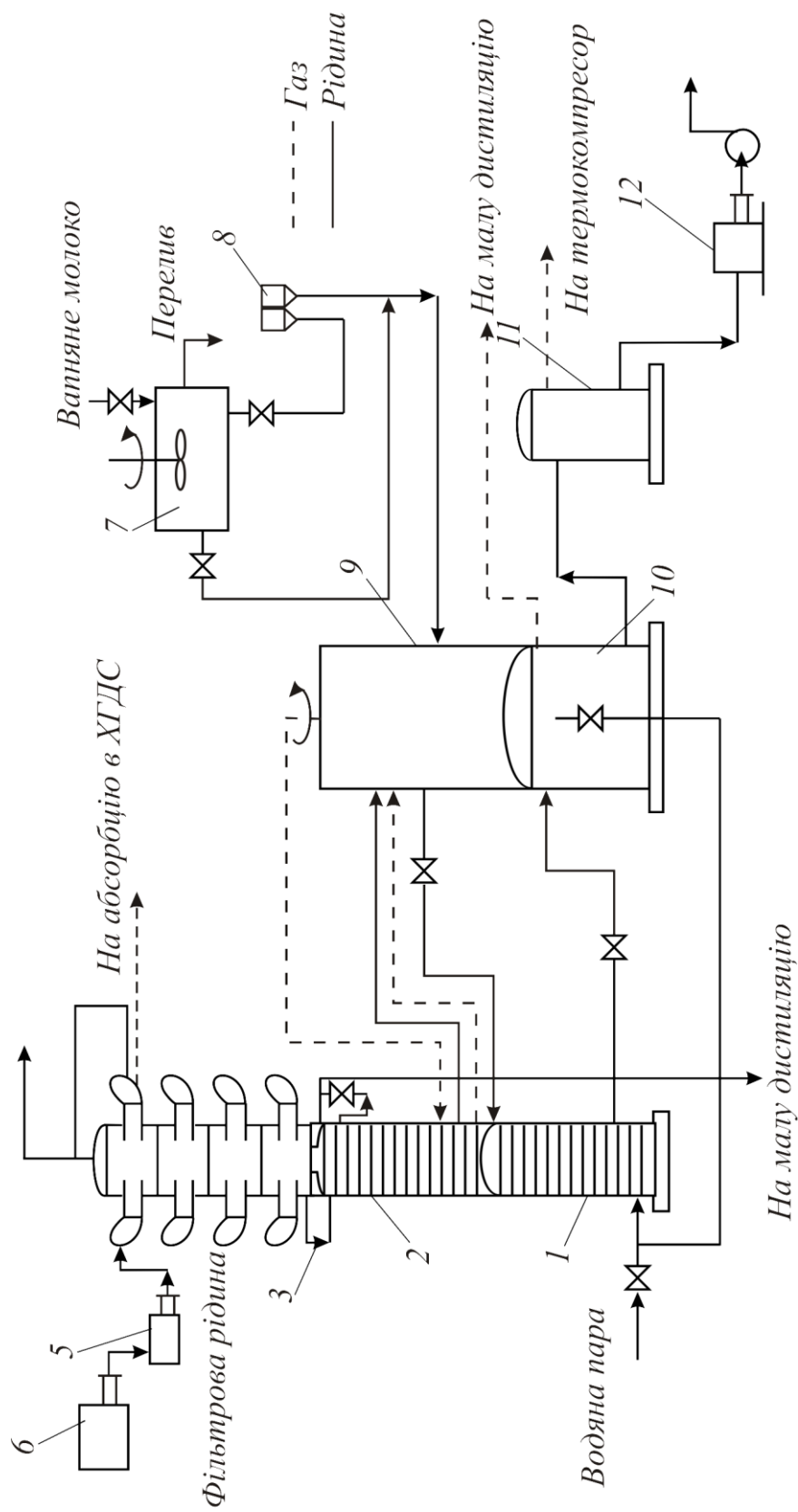
Газ з КДС спрямовують для додаткового охолодження й сушіння в холодильник газу дистиляції (ХГДС), який знаходиться у відділенні абсорбції.

У результаті охолодження газу також утворюється конденсат, який містить  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ , його спрямовують далі на малу дистиляцію.

Після КДС фільтрова рідина надходить крізь зовнішній перелив 3 у ТДС 2 і рухається зверху вниз, нагріваючись за безпосереднього контакту з гарячою парогазовою сумішшю, що піднімається з дистилера (ДС) 1. При цьому амонію карбонати практично повністю розкладаються з виділенням вуглецю (IV) оксиду у газову фазу. У теплообміннику 2 закінчується також розкладення невеликої кількості  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в процесі їх взаємодії з амонію хлоридом. Розкладання карбонатів і виділення  $\text{CO}_2$  із рідини і є основним призначенням ТДС.

Після виділення вуглецю (IV) оксиду рідина змішується у змішувачу 9 з вапняним молоком, який надходить із мішалки 7 крізь витратомір 8. У результаті взаємодії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  із  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворюються  $\text{CaCl}_2$  та  $\text{NH}_3$ . Невелика кількість амонію карбонату, що залишається в рідині також реагує із  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що призводить до надмірних витрат вапняного молока та втраті вуглецю (IV) оксиду.

Рідина зі змішувача 9 потрапляє у дистилер 1 для відгону аміаку. У нижню частину ДС подають гостру пару, яка нагріває рідину. При цьому виділяється аміак, його рівноважний тиск над розчином збільшується, а парціальний тиск у парогазовій фазі знижується. Це сприяє десорбції аміаку з рідини.



1 – дистилер; 2 – теплообмінник; 3 – зовнішній перелив рідини; 4 – конденсатор; 5, 8 – витратоміри; 6 – напірний бак; 7 – мішалка вапняного молока; 9 – змішувач; 10 – перший випарник; 11 – другий випарник; 12 – піскоуловлювач.

Рис. 1.21 – Технологічна схема відділення дистиляції



Парогазова суміш з ДС потрапляє в ТДС, перед цим проходячи верхню частину змішувача, що не заповнена рідиною та виконує роль бризкоуловлювача.

Для використання тепла гаряча рідина з ДС потрапляє у перший випарник (ВИП-1) 10, де у результаті зниження тиску до атмосферного видаляється пара, яка використовується в схемі малої дистиляції. У "гарячому" режимі, коли температура рідини у змішувачу перебільшує 93 °С, а на виході з ДС складає 115 °С, для більш повного використання тепла рідини її спрямовують з ВИП-1 у другий випарник (ВИП-2) 11. Тут за рахунок вакууму, який створюється термокомпресором, видаляється додаткова кількість пари зі знизеними тиском та температурою, що використовують на стадії малої дистиляції.

З ВИП-2 дистилерна рідина йде у піскоуловлювач 12 для сепарації крупних частинок гіпсу та кальцію карбонату, що відділилися від стінок дистилера, а потім за допомогою відцентрових насосів відкачується у накопичувач відкидів "біле море". На ряді заводі пісковловлювач відсутній.

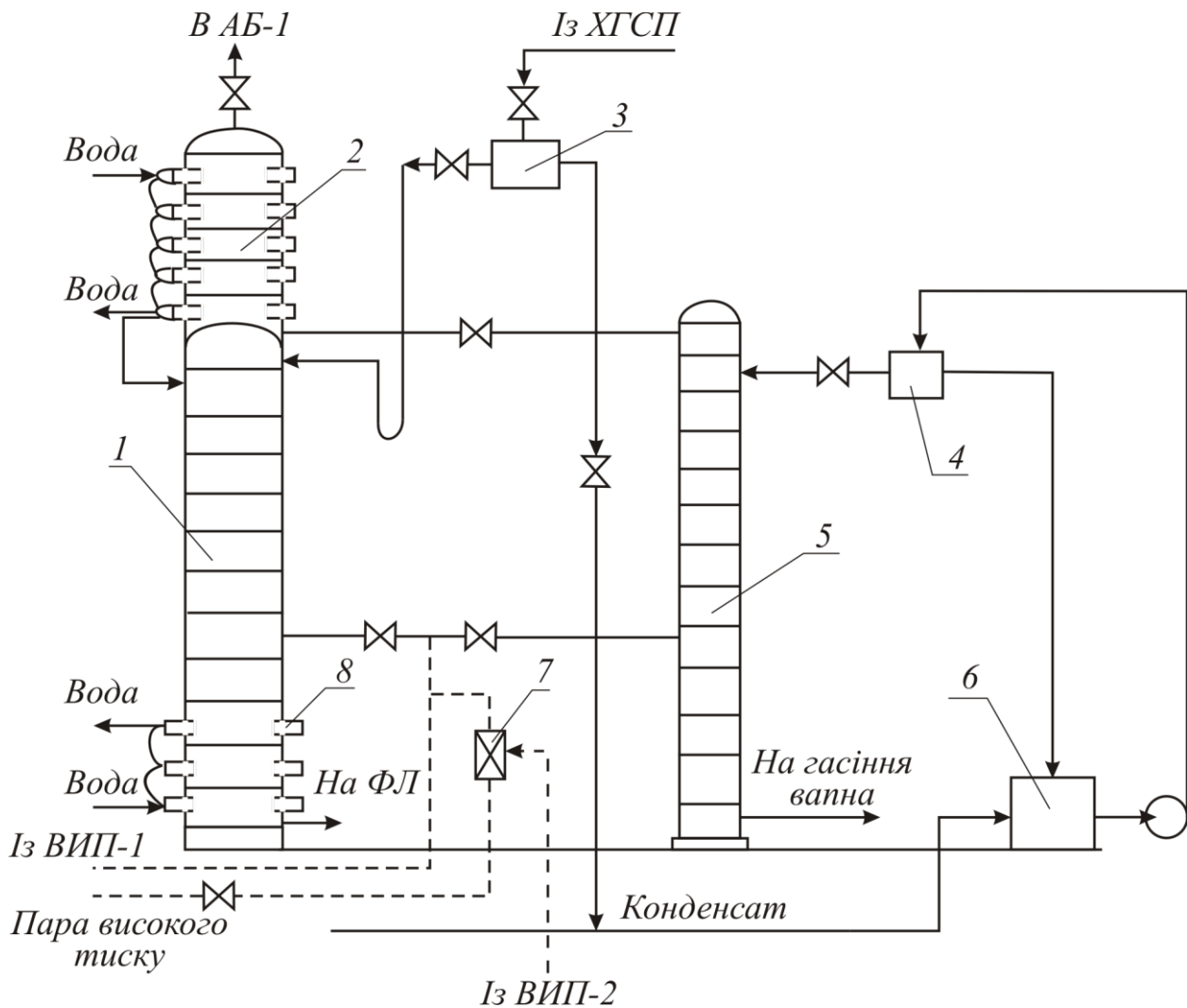
У відділенні дистиляції також регенерується аміак з указаних вище конденсатів та так званої слабкої рідини, що утворюється у процесі охолодження та очищення від содового пилу газу содових печей. Аміачні конденсати і слабку рідину доцільно перероблювати окремо від фільтрової рідини. При цьому навантаження ТДС знижується приблизно на 15 % та ДС – на 10 %. Крім цього, зменшується кількість відкидної рідної з дистилера, і отже знижується витрата пари та втрати аміаку та вапна з цією рідиною.

Слабка рідина на відміну від конденсатів містить додатково  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Звичайно в ній відсутні амонію та натрію хлориди, які можуть потрапити в конденсат внаслідок унесення бризок фільтрованої рідини з ТДС. Ці дві рідини доцільно переробляти окремо, оскільки в процесі перероблення слабкої рідини, яка містить  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , та відгонки з неї вуглецю (IV) оксиду та аміаку отримують розчин соди, який далі може бути використаний для промивання осаду  $\text{NaHCO}_3$  на фільтрах або для отримання содового розчину в процесі виробництва очищеного натрію гідрокарбонату або їдкою натру вапняним способом. Гарячі конденсати з ХГДС та КДС після відгонки з них вуглецю (IV) оксиду та аміаку можуть бути використані для гасіння вапна.

Технологічна схема малої дистиляції наведена на рис. 1.22.

Слабка рідина з ХГСП надходить крізь мірник у перший дистилер слабкої рідини (ДСР-1) 1, у верхню частину якого подають гостру пару із ВИП-1 та ВИП-2. Пара з ВИП-2 більш низького тиску подається термокомпресором 7. Пара нагріває рідину у ДСР-1 та відганяє  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  у газову фазу. Парогазова суміш потрапляє у холодильник газу дистиляції слабкої рідини (ХГДСР) 2 і після охолодження йде в АБ-1 відділення абсорбції. Флегма з ХГДСР стікає в ДСР-1.

Розчин, що містить  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , після відгонки  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  надходить з ДСР-1 у трубчастий холодильник слабкої рідини (ХСР) 8 та далі у відділення содових печей на промивання натрію гідрокарбонату.



1 – перший дистилятор слабкої рідини; 2 – холодильник газу дистиляції слабкої рідини; 3 – мірник слабкої рідини; 4 – мірник конденсату; 5 – другий дистилятор слабкої рідини; 6 – збірник аміачних конденсатів; 7 – термокомпресор; 8 – холодильник слабкої рідини

Рис. 1.22 – Технологічна схема малої дистиляції

Аналогічно переробляються й аміачні конденсати в другому дистилері слабкої рідини (ДСР-2) 5, куди вони надходять зі збірника аміачних конденсатів 6 крізь мірник 4. Гріюча пара для ДСР-2 є та ж змішана пара з ВИП-1 та ВИП-2. Парогазова суміш з ДСР-2 надходить у ХГДСР 2 і разом з газом із ДСР-1 спрямовується у відділення абсорбції.

Оскільки в аміачних конденсатах, звичайно, міститься невелика кількість амонію хлориду, то у схемі передбачено можливість додавання до аміачних конденсатів необхідної кількості слабкої рідини з ХГСП, яка містить  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ці солі розкладають амонію хлорид з утворенням аміаку. Гарячий конденсат з ДСР-2 після відгонки  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  передають на гасіння вапна.

### 1.11.3 Основна апаратура відділення дистиляції

**Конденсатор дистиляції (КДС).** КДС служить для охолодження та сушіння парогазової суміші, яка надходить з ТДС шляхом теплообміну з фільтровою рідиною, що нагрівається у трубках конденсатора. Під час безпосереднього контакту рідини та парогазової суміші неможливо охолодити газ до потрібної температури, оскільки розчинність аміаку та вуглецю (IV) оксиду у холодній рідині, що потрапляє з фільтрів супроводжується виділенням великої кількості тепла.

Для зручності чистки труб фільтрову рідину, як потенційне джерело корозії та забруднення, подають звичайно, усередину труб КДС, та парогазову суміш – у міжтрубний простір.

Конденсатор дистиляції (КДС) представляє собою циліндричний кожухотрубний теплообмінник, який складається з восьми чавунних царг. Внутрішній діаметр 3000 мм, висота – 1300 мм. Кожна царга має прямокутні приливи, на яких розташовані трубні решітки. У них закріплені 184 теплообмінні трубки діаметром 70 мм та довжиною 3350 мм з лугостійкого чавуна марки СЧЦ-2. Загальна поверхня теплообміну становить 1160 м<sup>2</sup>.

Теплообмінні трубки переходять у переточені камери, де є перегородки, що розподіляють труби на вісім секцій. Фільтрова рідина перетікає крізь всі секції труб кожної царги, що збільшує швидкість проходження рідини по трубках, а отже, і коефіцієнт теплопередачі. Фільтрова рідина переходить з однієї перетічної камери до іншої зверху вниз, крізь штуцери, що з'єднані зворотами (калачами), і виходить з апарата у ТДС. На кінці ТДС є штуцери для виходу охолодженої парогазової суміші та відводу у загальний потік газу CO<sub>2</sub>, що виділився в трубках КДС, а також штуцер для запобіжного клапана. Знизу КДС закінчується перехідною царгою, що з'єднує його з ТДС. Ця царга обладнана штуцером для відведення конденсату.

**Теплообмінник дистиляції (ТДС).** Він призначений для розкладення амонію карбонатів та виділення CO<sub>2</sub>, що утворюється, із фільтрової рідини. Це здійснюють шляхом нагрівання рідини під час безпосереднього контакту з гарячою парогазовою сумішшю, яка надходить із дистилера.

Використовуються теплообмінники барбатажного та скрубєрного типів. Барбатажні апарати прості в обслуговуванні та надійні у роботі. У них забезпечується добре перемішування та більш тривалий контакт між газом та рідиною (порівняно з насадковим апаратом). Це має особливе значення для відгонки CO<sub>2</sub> з розчину, оскільки швидкість десорбції в процесі розкладення карбонатів суттєво залежить не тільки від дифузії, але й від швидкості хімічної реакції дегідратації вугільної кислоти.

Великий гідравлічний опір барбатажного теплообмінника (до 10 кПа), що працює в гарячому режимі також має позитивне значення, оскільки при цьому збільшується тиск та температура гріючої пари.

Теплообмінник дистиляції (ТДС) складається з 7 чавунних царг діаметром 3000 мм та висотою 1000 мм. Загальна висота апарата 13500 мм. Між

фланцями царг затиснуті барбатажні тарілки (всього 11 штук), що мають горловини, які перекриті ковпачками з внутрішніми трубчатими переливами.

Дві верхні царги є бризкоулавлювачами. Друга зверху царга ТДС заповнена насадкою з керамічних кілець Рашига, насипаних на чавунну колосникову решітку. Шар насадки покращує видалення з газу бризок рідини. Нижня царга, яка з'єднує ТДС з дистилером має штуцер із розподільником для входу пари та штуцер для виходу рідини. Для спостереження за рівнем рідини у нижній царзі ТДС є водомірне скло. Апарат ззовні має теплоізоляцію.

Теплообмінник дистиляції (ТДС) скрубєрного типу представляє собою звичайну пустотілу колону, складену з царг, заповнених насадкою, яка розташована в декілька ярусів (секцій) на колосникових решітках. У ТДС звичайно використовується хордова дерев'яна насадка, яка має малий гідравлічний опір.

В табл. 1.24 показано залежність питомої поверхні насадки від вмісту  $\text{CO}_2$  у рідині, що виходить з (ТДС) за постійного складу вхідної рідини, навантаження за парою і рідиною та висоти насадки.

Таблиця 1.24 – Залежність питомої поверхні насадки від вмісту  $\text{CO}_2$  у рідині

Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{м}^3$	20	40	60	80	100	120	140
Вміст $\text{CO}_2$ , н. д.	9,6	5,2	3,0	1,8	1,1	0,7	0,4

Недоліками скрубєрних ТДС є нерівномірність розподілу рідини по насадці, можливість розшарування потоків рідини та гарячої парогазової суміші, що піднімається по насадці. Це знижує ефективність роботи апарата. Ще одним значним недоліком скрубєрного ТДС є велике віднесення бризок та велика висота апарата, яка потрібна для забезпечення необхідного ступеня відгонки  $\text{CO}_2$ . Тому на содових заводах частіше використовується ТДС барбатажного типу з ковпачковими або з провальними тарілками.

**Дистилер** – чавунний або металевий апарат барбатажного типу – служить для відгонки аміаку з рідкої фази. Утворювання гіпсових відкладень на поверхню апарату не дозволяє використовувати для цього скрубєрні або тарілчасті барбатажні апарати.

Звичайно, промисловий дистилер складається з 14 чавунних царг внутрішнім діаметром 3000 мм. Загальна висота ДС 17,1 м. Дистилер має 11 барбатажних царг, забезпечених кільцевими днищами з горловиною, перекритою зубчастим ковпаком. Кожні дві сусідні барбатажні царги забезпечені переливами, які складають одне ціле з царгою. Дві верхні царги служать бризкоуловлювачами. Парогазова суміш, проходить бризко уловлювач та виходить з апарата. Пара, що надходить у дистилер, проходить під зубчастий ковпак (колокол), а потім крізь шар парорідинної емульсії на тарілці.

Для зручності чищення переливи постачені знімними кришками на відкидних болтах. Вхідний та вихідний переливи розташовані рядом; вони відділяються одне від одного перегородкою, що створює круговий рух рідини на тарілці.

В процесі розрахунку числа теоретичних тарілок у ДС можливо користуватися звичайним графічним методом розрахунку процесу дистиляції

двохкомпонентної системи:  $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ . Коефіцієнт корисної дії тарілки у зв'язку з великим бризковіднесенням (до 30 % маси рідини, що надходить на тарілку) приймається рівним 0,7.

**Змішувач** служить для змішування рідини фільтрів із вапняним молоком, тут же протікає реакція між  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . У змішувачі виникає також взаємодія  $\text{CaCl}_2$  з натрію сульфатом, що присутній у рідині, та взаємодія залишеного нерозкладаним амонію карбонатом із  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При цьому осаджуються  $\text{CaSO}_4$  та  $\text{CaCO}_3$ , що схильні до утворення перенасичених розчинів. У результаті на поверхні змішувача і дистилера відкладаються корки, що важко видаляються.

Реакція між  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  проходить достатньо швидко (3 – 5 хв.) під час використання нормально обпаленого вапна, тому об'єм змішувача не повинен бути великим. Однак із метою ліквідації перенасичення розчину по  $\text{CaSO}_4$  та  $\text{CaCO}_3$  і збільшення строку роботи ДС між чистками, перебування рідини у ЗМ збільшують до 30 – 40 хв. Об'єм рідини, яка проходить крізь ЗМ за годину, та час перебування в ньому рідини визначають об'єм апарата, рівний в умовах виробництва  $120 \text{ м}^3$ .

Змішувач представляє собою резервуар обладнаний рамною мішалкою, у якій безперервно самотечею надходить вапняне молоко та рідина з ТДС та також самотечею виходить рідина у дистилер. Верхня частина змішувача залишається незаповненою і служить бризкоуловлювачем для парогазової суміші, яка проходить крізь змішувач. Зовні змішувач термоізолюваний.

В ХНПО "Карбонат" для проведення процесу регенерації аміаку з фільтрової рідини розроблено дистиляційну колону нової конструкції, яка забезпечує наряду зі збільшенням продуктивності помітне зниження гідравлічного опору та швидкості забруднення дистилера гіпсовими інкрустаціями. Достоїнством апарату є його стійка робота, яка спостерігається починаючи з 20 – 30 % номінального навантаження.

У верхній частині дистиляційної колони замість кожухотрубного конденсатора дистиляції розташовується конденсатор-холодильник (КХДС), який виконує таке ж завдання, що й типовий КДС. Він представляє собою вертикальний прямокутного зрізу пластинчатий апарат, складений з конденсаційної та холодильної частини. Холодильна частина КХДС аналогічна конденсаційній частині, бо вона простіша у виготовленні, оскільки не має системи відведення стяжних газів, які виділяються. Висока ефективність роботи холодильної частини КХДС зумовлена високою швидкістю руху охолоджуючої води по рідинному каналу.

КХДС можливо використовувати й для перероблення слабких рідин за схемою малої дистиляції.

Конденсаційна частина КХДС складається з корпусу з установлених одна над одною секціями пластин, на яких протікає теплообмін. Пластини стиснуті одна з одною за допомогою спеціальних стяжок, утворюють закриті рідини та відкриті газові канали, для кращого розподілу рідини та газів, що виділяються з

неї ззовні каналів, які мають спеціальні фігурні перетинки. Рідина перетікає від секції до секції зверху донизу крізь спеціальні розширювачі, що обладнані патрубками для відведення газу. Закриті канали з'єднані один з одним за допомогою патрубків підводу та відводу рідини та патрубка відводу газу, приварених до теплопостачаючих пластин. Рівномірний стиск пластин здійснюється з допомогою плити та стяжних штанг. Між пластинами встановлюються гумові прокладки.

Фільтрова рідина потрапляє у порожнину каналів та рухається зверху до низу, отримуючи тепло від парогазової суміші, яка конденсується у газових каналах. Виділений з рідини газ потрапляє у газовідвідний отвір пластини, а потім у газові канали. Нагріта рідина виводиться у перетічний розширювач та потрапляє у наступну секцію конденсатора. Конструкція апарата дозволяє збільшити швидкість рідини до 0,7 – 0,9 замість 0,4 – 0,5 м/с у типових КДС. У теперішній час на содових заводах використовується дистилятори з щілинними та дірчастими контактними елементами.

Теплообмінник дистиляції забезпечений протиточним гранованими тарілками. Над верхньою протиточною тарілкою встановлено розподільчий устрій (зрошувач), у якому подається фільтрова рідина з КХДС. Над розподільчим пристроєм встановлено жалюзійний сепаратор парогазової суміші. Рідина, що пройшла ТДС, відводиться від нього у ЗМ крізь штуцер.

Дистилятор має протиточні дірчасті контактні елементи. Суспензія потрапляє у ДС з змішувача крізь патрубок, який має по довжині ряд отворів діаметром 20 мм для забезпечення вільного проходу суспензії. Гостра пара подається у дистилятор крізь штуцер, який закінчується колоколом (розширювачем) з отвором для кращого розподілення по перетину апарату. Парогазова суміш виходить із ДС та через сепараційний простір змішувача потрапляє у ТДС. Протиточна гранована тарілка встановлена у ТДС, складається з легкозамінних секцій зі стандартними щілинами 110 × 15 мм. Вільний перетин протиточних тарілок, встановлених у ТДС складає 0,3 – 0,4 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> (30 – 40 %). Автори розробки вказують, що інтенсифікація процесів теплопередачі та десорбції СО<sub>2</sub> на протиточних гранованих тарілках у зрівнянні з багатоковпачковими тарілками, які використовуються на содових заводах, досягається за рахунок збільшення об'єму контактної поверхні, додаткового розвитку поверхні контакту, додаткової турбулізації поверхні контакту у разі збільшення швидкостей рідини та парогазової суміші в апараті. Починаючи з 30 – 40 % номінального навантаження, вони працюють у пінному режимі (на тарілці створюється шар піни висотою 200 – 300 мм). Швидкість парогазової суміші при цьому становить 0,6 – 1,0 м/с. За високих навантажень (швидкість газу 3,5 – 5 м/с) пінний режим переходить у пульсаційний, який супроводжується накопиченням піни та наступним викидом піни на висоту 500 – 600 мм.

Для здійснення міжфазного контакту у дистиляторі, у рідкій фазі якого присутня тверда фаза використовують дірчасті тарілки. Дірчаста тарілка забезпечена отворами 90 – 140 мм та має вільний перетин 0,2 – 0,4 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> (20 – 40 %). Використання отворів такого діаметру (звичайні тарілки мають отвори 1

– 20 мм) дозволяють збільшити тривалість роботи тарілок без чищення, оскільки крупнодірчасті тарілки не заростають кристалами соди.

Середня швидкість пари складає 2,0 – 2,5 м/с. Для забезпечення продуктивності содового заводу 900 – 1000 т/добу (у теперішній час продуктивність содових елементів складає 600 т/добу) ТДС та ДС мають внутрішній діаметр 3,2 м та висоту відповідно 16,6 та 21,7 м. Царги в апаратах виконані із сірого чавуну С4-24-44. Загальне число царг в апаратах – 14 та 22. Відстань між тарілками в обох апаратах – 900 мм. Тарілки виконані з титану марки ВТІ-0. Ущільнення тарілок, затиснутих між фланцями царг, здійснюється за допомогою гуми. Зовнішні поверхні апаратів теплоізовані.

КХДС содового заводу такої ж продуктивності має прямокутний перетин  $2,9 \times 2,2$  м та висоту 15,7 м. Конденсаційна частина апарата складається з чотирьох окремих корпусів, холодильна – із двох. У кожному корпусі встановлено по три секції. Кожна секція складається з 60 пакетів, що утворюються парами теплопередаючих пластин та притискних плит. Поверхня теплообміну одного пакета  $1,46 \text{ м}^2$ , загальна –  $1576 \text{ м}^2$ . Число пакетів у конденсаційній частині – 720, у холодильній – 360.

#### **1.11.4 Технологічний режим відділення дистиляції**

Режим роботи апаратів у відділенні дистиляції залежить від тиску внизу дистилера. Він визначає тиск та температуру пари, що гріє. Тиск внизу ДС визначається опором послідовно з'єднаних апаратів дистиляції та абсорбції, крізь які проходять регеновані  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  та швидкістю газового потоку. Під час використання барбатажних апаратів тиск у нижній частині ДС може досягати 160 – 170 кПа за температури гріючої пари 114 – 116 °С. В процесі використання скрубєрних (крім ДС) апаратів тиск внизу ДС може бути 77 – 100 кПа, а температура 94 – 100 °С.

Робота за підвищених тисків та температури має ряд переваг. Насамперед збільшується продуктивність апаратів дистиляції, що дуже важливо, оскільки відділення дистиляції звичайно є вузьким місцем у виробництві соди.

Гранична продуктивність апаратів дистиляції визначається максимально допустимою швидкістю парогазової суміші у вільному перетині апарату. Перебільшення цієї швидкості приводить до різкого збільшення гідравлічного опору та віднесення бризок (аж до "зависання" рідини в апаратах) та зменшення відносної поверхні масообміну, а отже, і до погіршення ступеня відгонки  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ . У дистилері максимально допустима швидкість парогазової суміші складає 1,5 м/с і в скрубєрному ТДС – 2 м/с, якщо розраховувати на вільний перетин. З збільшенням тиску об'єм парогазової суміші зменшується, тоді за тих же швидкостей через апарат можна пропустити більшу кількість пари (а також тепла), тобто збільшити продуктивність апарата. Крім цього зі збільшенням температури інтенсифікуються процеси, що протікають в апаратах, що теж сприяє збільшенню продуктивності.

Зі збільшенням температури у ТДС настають більш сприятливі умови для відгонки  $\text{CO}_2$ . За практичними даними, за тиску у верхній частині ТДС 93,0 – 106,0 кПа у розчині після ТДС залишається 0,2 – 0,3 н. д.  $\text{CO}_2$ , тоді як за тиску 44,0 – 60,0 кПа залишається 1,5 – 2,5 н. д.  $\text{CO}_2$ . Зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  у рідині ТДС приводить до зниження витрат вапна.

З підвищенням тиску та температури рідини після ДС збільшується кількість пари, що накопичується у випарниках. Потрібна кількість цієї пари й визначає економічно доцільну межу підвищення тиску в процесі дистиляції. Розрахунок показує, що оптимальний тиск у нижній частині ДС є 166,0 кПа.

До недоліків підвищеного тиску за інших однакових умов, крім необхідності щільної герметизації апаратів та трубопроводів, можна віднести більші втрати аміаку з рідиною ДС через нещільність апаратів та трубопроводів. Для усунення цього збільшують число тарілок в апараті.

По мірі забруднення дистилера гіпсовою коркою, що осідає на його поверхнях, його продуктивність знижується. Робочий період ДС коливається в межах 1,5 – 6 місяців та більше. Він залежить від конструкції ДС, ємності змішувача, якості вапняного молока та розсолу, а також від температурного режиму дистилера та змішувача.

Для зменшення утворювання відкладень гіпсу на поверхні ДС процес проводять за температур або вище 93 °С ("гарячий" режим дистиляції), або нижче 93 °С ("холодний" режим дистиляції). За температури 93 °С  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходить у  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Показники "гарячого" та "холодного" режимів дистиляції наведено у табл. 1.25.

Таблиця 1.25 – Параметри "гарячого" та "холодного" режимів дистиляції

Параметр	Величина	
	"Холодний" режим	"Гарячий" режим
<b>Конденсатор дистиляції (КДС)</b>		
Температура вхідної рідини, °С	29	29
Температура вихідної рідини, °С	62	74
Температура вхідного газу, °С	78	88
Температура вихідного газу, °С	64	72
Тиск вхідного газу, кПа	72,2	100,5
Тиск вихідного газу, кПа	76,6	101,6
<b>Теплообмінник дистиляції (ТДС)</b>		
Температура вихідної рідини, °С	85	95
Температура вхідного газу, °С	86	96
Тиск вхідного газу, кПа	82,4	122,7
<b>Змішувач (ЗМ)</b>		
Температура вхідного вапняного молока, °С	91	96
Температура вихідної в ДС рідини, °С	80	94
<b>Дистилер (ДС)</b>		



Температура вхідної пари, °С	95	115
Температура вихідної рідини, °С	94	114
Тиск вхідної пари, кПа	113,0	166,0

В "гарячому" режимі працює ТДС барботажного типу і в змішувач подається деяка кількість пари.

Гарячий режим дистиляції за підвищеного тиску є переважним. В табл. 1.26 наведено норми технологічного режиму відділення дистиляції, що працює за "гарячим" режимом.

Таблиця 1.26 – Норми технологічного режиму відділення дистиляції

Параметр	Величина
<b>Конденсатор дистиляції (КДС)</b>	
Рідина на вході:	
температура, °С	28 – 32
густина (відносна)	1,11 – 1,12
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	89 – 90
прямий титр, н. д.	24 – 28
Рідина на виході:	
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	85 – 90
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д.	20 – 26
температура, °С, не більше	74
Газ на виході:	
температура, °С	68 – 75
<b>Теплообмінник дистиляції (ТДС)</b>	
Рідина на виході:	
температура, °С	95 – 96
густина (відносна)	1,07 – 1,08
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	80 – 84
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	77 – 81
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д., не більше	1
прямий титр, н. д., не більше	23
Газ на виході:	
тиск, кПа	101,6
температура, °С	68 – 75
<b>Змішувач (ЗМ)</b>	
Рідина на виході:	
температура, °С	94 – 95
густина (відносна)	1,12 – 1,13
прямий титр, н. д.	45 – 49
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	67 – 69
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	44 – 48
вміст активного $\text{CaO}$ , н. д.	2,0 – 3,5
Газ на виході:	

тиск, кПа	122,3
температура, °С	94 – 96
<b><i>Дистилер (ДС)</i></b>	
Рідина на виході:	
температура, °С	110 – 115
густина (відносна)	1,13 – 1,14
прямий титр, н. д., не більше	0,1
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не менше	61
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д., не більше	0,1
вміст загального $\text{Ca}^{2+}$ , н. д.	44 – 48
вміст $\text{SO}_4^{2-}$ , н. д.	0,2 – 0,4
Суспензія на виході:	
вміст активного $\text{CaO}$ , н. д., не більше	2,5
вміст $\text{CaCO}_3$ , н. д.	2 – 4
вміст $\text{CaSO}_4$ , н. д.	0,4 – 0,6
вміст зважених речовин, г/л	17 – 45
Газ на виході:	
тиск, кПа	123,7
температура, °С	95 – 97
<b><i>Перший випарник дистиляції (ВИП-1)</i></b>	
Рідина на виході:	
температура, °С	105 – 108
Пара на виході:	
тиск, кПа	116
<b><i>Другий випарник дистиляції (ВИП-2)</i></b>	
Рідина на виході:	
температура, °С	87 – 97
<b><i>Холодильник газу дистиляції (ХГДС)</i></b>	
Конденсат на виході:	
температура, °С	58 – 62
прямий титр, н. д.	175 – 225
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д.	150 – 200
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д.	відсутній
Газ на виході:	
температура, °С	58 – 62
<b><i>Збірник слабкої рідини</i></b>	
Рідина на виході:	
густина (відносна)	0,99 – 1,05
вміст $\text{Cl}^-$ , н. д., не більше	0,2
вміст загального $\text{NH}_3$ , н. д.	40
вміст загального $\text{CO}_2$ , н. д.	60

Основним показником роботи КДС є температура газу, що відходить з апарату. Вона дозволяє контролювати ступінь використання тепла гріючої пари в апаратах дистиляції: чим нижче температура, тим менше тепла втрачається з вихідною парогазовою сумішшю. Тому вона має бути мінімально можливою за умов достатньо доброї відгонки  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  із фільтрової рідини. Практика показує, що внаслідок виконання цих умов температура становить  $68 - 75$  °С за тиску 101,0 кПа. Підвищення температури свідчить про надлишкову витрату пари або про перевантаження апаратів дистиляції за рідиною.

Основним джерелом тепла для нагрівання фільтрової рідини є водяна пара, що конденсується. Конденсат, що утворюється, абсорбує з газу деяку кількість  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ , вміст яких в конденсаті залежить від температури.

В процесі нагрівання фільтрової рідини амонію гідрокарбонат, що міститься в ній, починає розкладатись з виділенням  $\text{CO}_2$  у газову фазу. Газ, що виділяється з фільтрової рідини в трубках КДС, містить  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Він видаляється з трубок та приєднується до основного потоку газу, що виходить із міжтрубного простору КДС.

Основним показником нормальної роботи ТДС служить вміст  $\text{CO}_2$  у вихідної рідини, а показником повноти відгонки  $\text{CO}_2$  та нормальної витрати пари є прямий титр рідини ТДС. Недостатня відгонка аміаку з рідини ТДС вказує на погану відгонку  $\text{CO}_2$  у разі недостатньої кількості пари. Якщо прямий титр рідини ТДС нижче норми, це свідчить не тільки про добру відгонку  $\text{CO}_2$ , але й про надмірну витрату пари, що подається у ДС. Показником нормальної роботи ТДС служить також температура вихідної рідини.

Основним показником роботи змішувача є надлишок реагенту – активного  $\text{CaO}$  – у рідині, що виходить зі змішувача і гарантує повне розкладання амонію хлориду. Цей надлишок складає не більше 3,5 н. д. У змішувачі з рідини виділяється у газову фазу до 20 % аміаку. Для підігріву у змішувач подають пару.

У дистилері протікає відгонка аміаку. Для забезпечення нормованого вмісту аміаку у рідині, що виходить з ДС, в нижній частині ДС контролюють тиск та температуру, а також вміст активного  $\text{CaO}$  у вихідній суспензії. Крім  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у суспензії, що виходить з ДС, містяться і такі домішки, як  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  та пісок (20 кг на тонну соди). З рідиною у дистилері видаляється 40 – 45 н. д.  $\text{CaCl}_2$ , 16 – 23 н. д.  $\text{NaCl}$  та близько 0,3 н. д.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , або в середньому на 1 тонну соди 1 тонна  $\text{CaCl}_2$  та 0,5 тонни  $\text{NaCl}$ .

У всіх апаратах відділення дистиляції визначають вміст іону  $\text{Cl}^-$  у рідині. На виході з ДС вміст  $\text{Cl}^-$  знижується майже до 60 н.д., тобто об'єм рідини у процесі дистиляції збільшується більш ніж на 30 % та складає на вході в КДС приблизно  $5,7$  м<sup>3</sup>/т та на виході з ДС складає  $8 - 9$  м<sup>3</sup>/т соди. З них на частку вапняного молока припадає  $2 - 2,5$  м<sup>3</sup>/т.

Збільшення об'єму рідини у ДС за рахунок пари, що конденсується, майже компенсується зменшенням об'єму внаслідок видалення аміаку з рідини. Від об'єму рідини, що виходить з ДС, а також від температур та тисків у системі залежать витрата пари, а також втрати  $\text{NH}_3$  та  $\text{CaO}$ . За нормальних умов витрата пари складає 1,5 т/т соди, або приблизно  $200 \text{ кг/м}^3$  дистилерної рідини.

Загальна витрата вапна на 1 т соди коливається у межах 700 – 850 кг (у перерахунку на стандартне вапно, що містить 85 % вільного  $\text{CaO}$ ) в залежності від якості сировини, режимів його обпалювання і гасіння та ін.

Загальні втрати аміаку у виробництві соди складають 10 кг/т соди. Ці втрати компенсуються додаванням аміачної води у фільтрові рідини.

Основним показником роботи малої дистиляції є температура газу після холодильника газів малої дистиляції (ХГДСР), оскільки за температури нижче  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  можлива конденсація твердих амонію карбонатів, а також зниження ступеня відгонки аміаку із слабкої рідини, що залежить від витрати пари. У свою чергу кількість пари, що потрапляє на малу дистиляцію з випарників, залежить від зниження тиску у випарнику над рідиною дистилера та її температури.

Вміст  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  у газовій фазі після дистилера слабкої рідини визначають за аналізом рідини, що виходить із збірника та дистилера слабкої рідини.

## 1.12 Перероблення вторинних матеріальних ресурсів

З технологічного циклу виробництва кальцинованої соди аміачним способом виводяться дистилерна суспензія, яку можна розділити на освітлену рідину й твердий шлам; тверді шлами після стадії очищення розсолу; газоподібні речовини.

Якщо газові викиди містять речовини в межах припустимих норм, їх виводять в атмосферу. Однак освітлену дистилерну рідину і тверді шлами необхідно переробляти в продукти, що корисні для господарської діяльності. У зв'язку із цим освітлену дистилерну рідину і шлами варто розглядати не як відходи содового виробництва, а як вторинні матеріальні ресурси.

В процесі створення маловідходної, або екологічно раціональної технології прагнуть забезпечити потреби в даному продукті з найбільш повним використанням природних ресурсів (матеріальних та енергетичних), тобто передбачається організація перероблення вторинних матеріальних ресурсів і виключення шкідливих викидів а також максимальне зменшення втрат тепла в навколишнє середовище.

Розробка можливих шляхів зменшення відходів одночасно повинна приводити до інтенсифікації процесу й до збільшення його ефективності.

Основні напрямки в створенні екологічно раціональних технологічних процесів такі:

1. Розробка технологічних систем і водооборотних циклів з відведенням рідких відходів і викидом шкідливих газів у межах, що допускаються, для даного регіону.

2. Перероблення вторинних матеріальних ресурсів у корисні продукти.

3. Зниження втрат тепла в навколишнє середовище за рахунок утилізації вторинних енергоресурсів.

4. Створення територіально-промислових комплексів із замкнутою структурою матеріальних потоків сировини й відходів усередині комплексу.

Виробництво великого асортименту продуктів дозволяє здійснити замкнуту структуру використання матеріальних потоків сировини й відходів. При цьому варто враховувати, що потреба в кальції хлориді висока й еквівалентна потреби в кальцинованій соді, а потреба в продуктах, вироблених із твердих вторинних матеріальних ресурсів (шламу), перевищує річний вихід вторинних матеріальних ресурсів содового виробництва.

Маловідходний комплекс виробництва кальцинованої соди має дві системи водообороту, що споживають близько  $18 \text{ м}^3$  свіжої води на виробництво 1 т соди, близько  $2 \text{ м}^3$  води на стадію фільтрації шламу з дистилерної суспензії, а крім того, приблизно  $18 \text{ м}^3$  витрачається на інші технологічні потреби (усього  $38 \text{ м}^3$  на 1 т соди).

Споживання свіжої води може бути скорочене за рахунок такого:

1. Застосування шламів дистиляції з концентрацією хлорид-іонів 8 % (тобто без промивання на стадії фільтрування) для одержання корисних продуктів. У цьому випадку на гасіння вапна будуть потрапляти слабкомінералізовані стоки, а не промивні води фільтрації шламу (використання води зменшується на  $2 \text{ м}^3/\text{т}$  соди).

2. Ліквідації стоку, що виводиться з водооборотної системи виробництва соди на розсолпромісел для розчинення солі, і виведення стоку з водооборотної системи кальцію хлориду для спеціального очищення. У цьому випадку використання води зменшується приблизно на  $9 \text{ м}^3/\text{т}$  соди.

3. Очищення від зважених речовин, вуглецю (II) оксиду та вуглецю (IV) оксиду слабкомінералізованого стоку після вапняного цеху; стік може далі направлятися на повторне використання; у цьому випадку використання води зменшується приблизно на  $8,5 \text{ м}^3/\text{т}$  соди.

4. Використання умовно чистого конденсату у водооборотній системі кальцію хлориду з економією води близько  $6 \text{ м}^3/\text{т}$  соди.

У такий спосіб можливо знизити споживання води до  $10 \text{ м}^3$  на 1 т соди з створенням безстічної системи виробництва. Однак для реалізації цього необхідні додаткові дослідження.

### **1.12.1 Виробництво кальцію хлориду**

В процесі створення маловідходного комплексу виробництва соди передбачається впровадження високоефективної технології переробки освітленої дистилерної рідини, що може або перероблятися з одержанням

кальцію хлориду або після відповідної підготовки закачуватися в нафтові свердловини.

Дистилерна рідина являє собою водяний розчин мінеральних солей, основними компонентами якого є кальцію хлорид (10 – 14 %) і натрію хлорид (5 – 7 %). Одержання  $\text{CaCl}_2$  засноване на концентруванні розчину.

Застосування кальцію хлориду засновано на його високої гігроскопічності, тобто здатності поглинати з повітря значну кількість вологи й легко розчинятися у воді; зниженої в порівнянні з водою температурі замерзання й підвищеній температурі кипіння концентрованих розчинів (так, 30 % розчин  $\text{CaCl}_2$  замерзає за температури – 55 °С і кипить за температури 111,6 °С).

Основними споживачами кальцію хлориду є хімічна промисловість (виробництво синтетичного каучуку, флотаційні процеси та ін.), холодильна техніка, будівництво (збільшує швидкість схоплювання бетону), кольорова металургія, обробка руд для запобігання змерзання, текстильна промисловість і ін.

Основним споживачем одержуваного натрію хлориду є сільське господарство (готування комбікормів і кормових сумішей), іноді  $\text{NaCl}$  повертають у голову процесу для одержання соди.

У виробництві технічного плавленого кальцію хлориду з дистилерної рідини одержують приблизно 72 % розчин в інтервалі температур 179 – 188 °С. Внаслідок незначного охолодження такого розчину з нього кристалізується  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Технологічна схема виробництва кальцію хлориду наведена на рис. 1.23.

Вхідна дистилерна суспензія проходить попередню карбонізацію газом, що містить вуглецю (IV) оксид, у карбонаторі 1, після чого направляється на відстоювання від зважених часток у відстійник 2 (можливі схеми з подвійним відстоюванням до і після карбонізації). Шлам з відстійника направляють на подальше перероблення у виробництво вапняного меліоранта і кормових добавок, а освітлений розчин зливають в ємність 3. Сюди додають затравку з активного ангідриду  $\text{CaSO}_4$  для запобігання інкрустації теплопередаючих поверхонь випарної батареї.

Освітлена дистилерна рідина з затравкою з ємності 3 насосом 4 подається в трьохкорпусну прямооточну випарну батарею 5, де рідина випаровується до вмісту 18 %  $\text{CaCl}_2$ . З останнього корпусу випарної установки суспензія зливається у відстійник 7. Згущену суспензію, що являє собою затравку, через ємність з мішалкою 8 насосом 9 повертають в ємність 3 для подальшого використання затравки.

Частково випарена і освітлена від затравки дистилерна рідина з бака 10 насосом 11 направляється на другу випарну трьохкорпусну прямооточну установку 12. Тут дистилерна рідина концентрується до 38 %  $\text{CaCl}_2$  і виділяється основна маса натрію хлориду. Останні корпуси випарних установок 5 і 12 працюють під вакуумом.

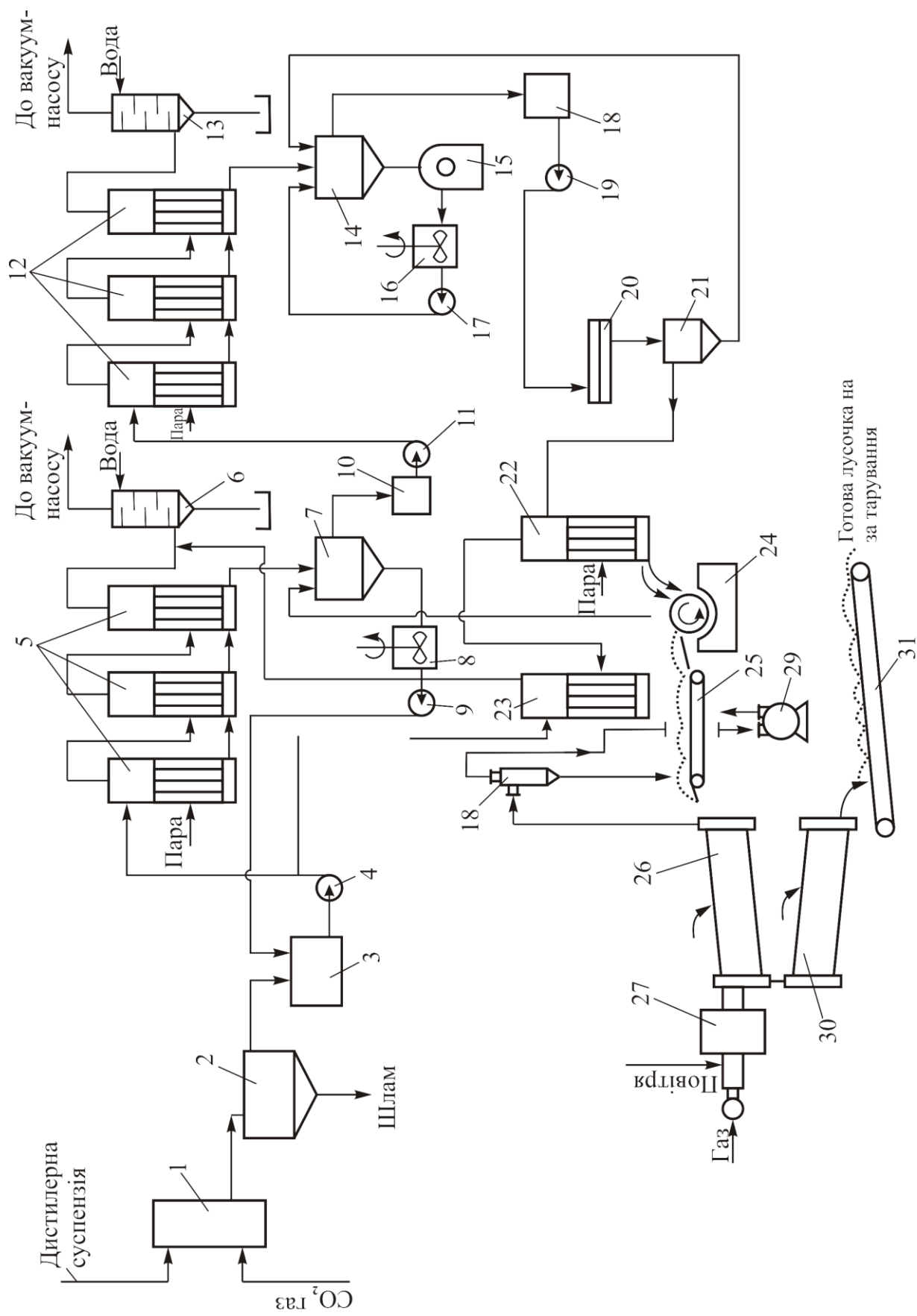


Рис. 1.23 – Схема виробництва кальцію хлориду

Вторинний пар з останніх корпусів направляється в конденсатори змішання 6 і 13. Повітря і пар, що не сконденсувався, з конденсаторів відсмоктуються вакуум-насосами. Конденсат, що утворився в випарних установках, направляється на розсолпромісел, що дозволяє зменшити витрату чистої води.

Суспензія натрію хлориду в 38 % розчині кальцію хлориду зливається у відстійник 14. Згущена частина з відстійника далі надходить на центрифугу 15, звідки твердий натрію хлорид направляється споживачам або повертається у виробництво соди. Фугат через збірник фугату 16 насосом 17 повертається у відстійник 14. Освітлений 38 %  $\text{CaCl}_2$  розчин зливається в ємність 18, а потім насосом 19 подається на всмоктуючу лінію циркуляційного насоса вакуум-кристалізаційної установки. У вакуум-кристалізаторі відбувається подальше концентрування розчину до вмісту 40 %  $\text{CaCl}_2$ , причому в тверду фазу виділяється додаткова кількість натрію хлориду. Суспензія натрію хлориду в 40 % розчині  $\text{CaCl}_2$  з вакуум-кристалізатора направляється у відстійник солі 21; згущена соляна пульпа далі надходить у відстійник 14.

Освітлений 40 % розчин кальцію хлориду направляється в випарній апарат 22, що працює за атмосферного тиску, де розчин випаровується до стану плаву (72 %  $\text{CaCl}_2$ ). Вторинний пар апарату 22 використовується для обігріву апарату-утилізатору 23, що працює (за струмом рідини) паралельно випарної установки 5. Плав кальцію хлориду надходить в корито апарату лушіння 24, а в барабан апарату подається охолоджуюча вода. "Сира" лусочка зрізується з барабана ножем і з допомогою транспортера 25 направляється в апарат для загартування 26. Сушка лусочки проводиться топковими газами, що проходять протитечією до матеріалу, що висушується. Топкові гази в барабан для загартування надходять з топки 27, де згорає суміш природного газу і повітря. Топкові гази після гартувального барабана проходять циклон 28 і вентилятором 29 викидаються в атмосферу.

Гаряча загартована лусочка з вмістом основної речовини приблизно 72 %  $\text{CaCl}_2$  пересипається в барабан для охолодження, стінки якого охолоджуються водооборотною водою. Готову охолоджену лусочку транспортером 31 відправляють на тарування і потім на склад готової продукції.

Розроблений спосіб отримання гранульованого 67 % і безводного кальцію хлориду із застосуванням барабанного гранулятора-сушарки (БГС). У цьому випадку сушіння і гранулювання кальцію хлориду здійснюють шляхом розбризкування концентрованого розчину кальцію хлориду в апараті барабанного типу. Сушильним агентом служать топкові гази, що отримані під час спалювання газоподібного палива в виносний топці. Діаметр БГС рівний 4,5 м, довжина 16 м.

Для карбонізації дистилерної суспензії застосовуються порожні карбонізатори з барбртером в нижній частині. Діаметр апарату 3 м, робоча висота 17 м, робочий об'єм 119 м<sup>3</sup>. Кількість апаратів розраховують їх умови, що в 1 м<sup>3</sup> робочого об'єму апарату реагує 13 кг 100 % вуглецю (IV) оксиду. Для



освітлення дистилерної суспензії служать відстійники гравітаційного типу, що серійно випускаються.

Випарні апарати – однотипні з винесеною гріючою камерою і зоною кипіння. Поверхня нагрівання кожного апарата 384 м<sup>2</sup>. Коефіцієнт теплопередачі для першої установки прийнятий рівним 1050 Вт/(м<sup>2</sup> · °С), а середній коефіцієнт для другої установки – 870 Вт/(м<sup>2</sup> · °С). Діаметр гріючої камери 1,4 м, довжина труб 5 м. Температурний напір випарної станції 100 °С.

В даний час застосовуються також апарати з примусовою циркуляцією (теплообмінна поверхня 630 м<sup>2</sup>); довжина теплообмінних труб 5 м, діаметр труб 38 мм, число труб 1200, діаметр гріючої камери 1800 мм.

Затравку виділяють в одноярусному згущувачі гравітаційного типу з центральним приводом; його діаметр 25 м, поверхня відстою 500 м<sup>2</sup>.

В якості апаратів плаву використовуються апарати Роберта з поверхнею нагріву 350 м<sup>2</sup> і середнім коефіцієнтом теплопередачі 430 Вт/(м<sup>2</sup> · °С). Температурний перепад між робочим середовищем і теплоносієм 20 °С, діаметр апарату 2,4 м, висота 10,1 м.

Вакуум-кристалізатор має зовнішній діаметр 2,4 м, висоту 18,15 м і об'єм 32,7 м<sup>3</sup>.

Сушарка барабанна протivotочна має об'єм 60,8 м<sup>3</sup>, діаметр 2,2 м, завдовжки 16 м. Середній температурний перепад між робочим середовищем і теплоносієм 200 °С. Теплоносієм є продукти згорання газоподібного палива.

Апаратура, що використовується загальновідома і випускається серійно.

Витратні коефіцієнти для одержання 1 т кальцію хлориду (67 % CaCl<sub>2</sub>) такі:

- дистилерна рідина – 7,3 м<sup>3</sup>;
- газ вапняних печей – 96,6 м<sup>3</sup>;
- оборотна вода – 162 м<sup>3</sup>;
- пара – 16,4 ГДж;
- електроенергія – 410 МДж.

### **1.12.2 Закачування дистилерної рідини в нафтові свердловини**

Другий варіант утилізації дистилерної рідини – використання її після спеціальної підготовки для закачування в нафтові свердловини. Якщо виробництво соди розташовано в районі видобування нафти, то цей варіант володіє такими перевагами:

1. Виключається потреба нафтопромислів у свіжій воді.
2. Збільшується нафтовіддача за рахунок використання рідини з більшою густиною.

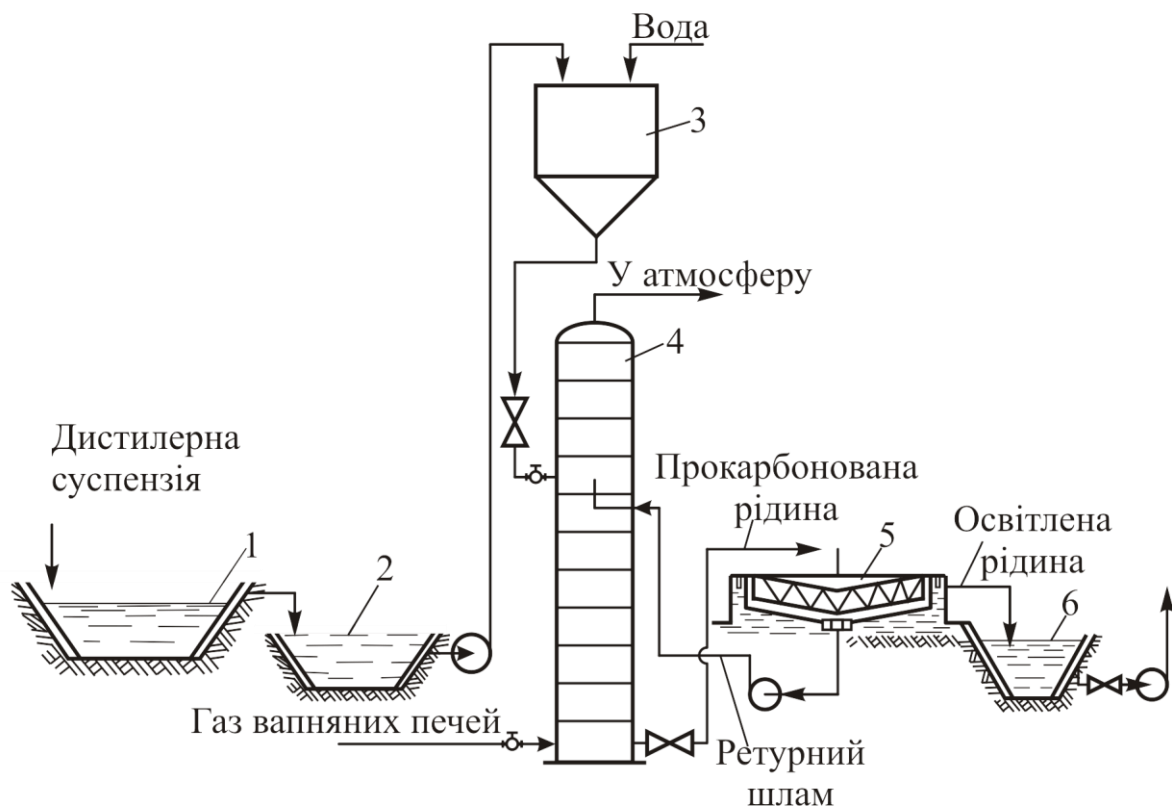
3. Відпадає необхідність витрати великої кількості тепла для випаровування води у виробництві кальцію хлориду внаслідок виділення солей, що містяться в дистилерній рідині.

4. Можливість використання для підготовки рідини накопичувачі – "білі моря", – що традиційно розташовуються біля кожного содового заводу.

Спосіб підготовки дистилерної рідини, що використовується для закачування, включає такі стадії:

1. Відстоювання дистилерної суспензії в накопичувачі "біле море".
2. Розведення освітленої дистилерної рідини водою з метою зняття пересичення за гіпсом.
3. Карбонізація розведеної дистилерної рідини газом вапняних печей у присутності ретурного шламу.
4. Відстоювання і транспортування карбонізованої дистилерної рідини.

Схема підготовки дистилерної рідини для закачування в нафтопромисли наведена на рис. 1.24.



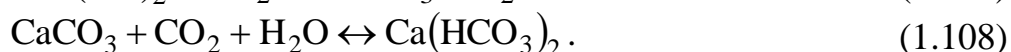
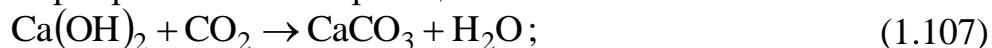
1 – перший відсік відстійника ("біле море"); 2 – другий відсік відстійника; 3 – резервуар змішання; 4 – карбонізаційна колона; 5 – згущувач; 6 – ємність освітленої рідини.

Рис. 1.24 – Схема підготовки дистилерної рідини для закачування в нафтопромисли

Дистилерна суспензія з відділення дистиляції по шламопроводам надходить в перший відсік відстійника – "біле море" – 1. З метою зниження температури дистилерної суспензії до неї відразу ж після випарника додають воду повторного використання (наприклад, стоки цеху вапняно-випалювальних печей) або освітлену холодну дистилерну рідину. У першому відсіку відстійника 1 осідає шлам, а освітлена рідина перетікає у другий відсік 2, з якого насосом подається в резервуар змішання 3. Для зняття пересичення за

кальцію сульфатом в резервуар змішання 3 додають воду, кількість якої залежить від концентрації хлорид- і сульфат-іонів в дистилерної рідині і її температури.

Розбавлена дистилерна рідина, що містить близько 50 н. д. хлоридів і близько 0,24 н. д. кальцію сульфату, направляється на карбонізацію. В нижню частину карбонізаційних колон 1 надходить газ вапняних печей, що містить близько 39 % вуглецю (IV) оксиду. Витрата газу приблизно становить 1,7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> рідини. У карбонізаторі протікають такі реакції:



Реакція (1.108) є побічною і протікає лише за надлишку CO<sub>2</sub>, тобто кількість кальцію гідрокарбонату, що утворюється, знаходиться в прямій залежності від надлишку CO<sub>2</sub>. Кальцію гідрокарбонат є нестійким з'єднанням і знову переходить в карбонат.

Протікання побічної реакції вкрай небажано, оскільки може привести до утворення додаткової кількості осаду CaCO<sub>3</sub> у відсіку "білого моря" і інкрустації магістрального трубопроводу під час додання до нього рідини, що містить кальцію гідрокарбонат. У зв'язку з цим необхідно суворе регулювання подачі газу вапняних печей залежно від лужності і витрати дистилерної рідини, що надходить в карбонізатор.

З метою зменшення швидкості утворення інкрустацій на стінках карбонізаційних колон в апарат подають ретурний шлам зі згущувача 5 (18 – 22 % від об'єму дистилерної рідини, що подається). Концентрація CaCO<sub>3</sub> в ретурному шламі близько 240 г/л, а в суспензії, що виходить з карбонізаційних колон, до 40 г/л. Суспензія після карбонізації надходить в згущувач 5, де від неї відокремлюються ретурний шлам і шлам, що утворюється під час карбонізації. Через переливний карман згущувача освітлена рідина надходить в ємність 6 (відсік "білого моря") для остаточного освітлення, а потім направляється на закачування.

Шлам з нижньої частини згущувача спеціальним насосом транспортується в шламонакопичувач.

Основним технологічним апаратом відділення підготовки дистилерної рідини є карбонізаційна колона. У цьому випадку процес карбонізації характеризується малим співвідношенням газу й рідини. Тому в процесі розроблення карбонізатора прийнята конструкція апарата без контактних елементів, що раціонально за відносно малих витрат газу, й виключає інкрустування стінок гіпсовими й карбонатними відкладеннями. Рекомендовані карбонізатори виконані зі сталі Ст. 10, висота 20 м, діаметр 3 м. Колона постачена кільцеподібним розподільником газу П-образного перетину із зубцями для розподілення газу.

Досвід експлуатації карбонізаторів показав, що у верхній частині колони інкрустації досить малі, у нижній частині – є пухкий осад. Найбільш піддається інкрустуванню середня частина колони, де щільні відкладення досягають 5 мм.

Тому рекомендують промивати карбонізатори раз у два місяці водою в присутності газу вапняних печей і пари.

Описаний спосіб підготовки дозволяє одержати для заводнення нафтових шарів дистилерну рідину такої якості:

- відсутність іонів  $\text{OH}^-$ , які з іонами  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  утворюють нерозчинні осади, що здатні кальматувати шар;
- відсутність зважених і механічних домішок у кількостях, що перевищують гранично припустиму концентрацію (20 мг/л);
- відсутність пересичення за гіпсом.

### 1.12.3 Виробництво меліоранту та кормової мінеральної добавки

Для окультурення і підвищення родючості кислих і лужних ґрунтів у них вносять вапняні меліоруючі речовини.

Меліорант, отриманий із вторинних карбонатних продуктів содового виробництва, по своїй ефективності не тільки не уступає вапняному борошну, дефекату, гіпсу, крейді і іншим меліоруючим компонентам, а часто й перевершує їх, що пояснюється більше високою активністю іонів кальцію у твердій фазі дистилерної суспензії (шламі), кращим фізичним станом його та наявністю сірки і магнію.

Внесення меліоранту впливає на фізико-хімічні властивості ґрунтів.

Схема виробництва меліоранту наведена на рис. 1.25.

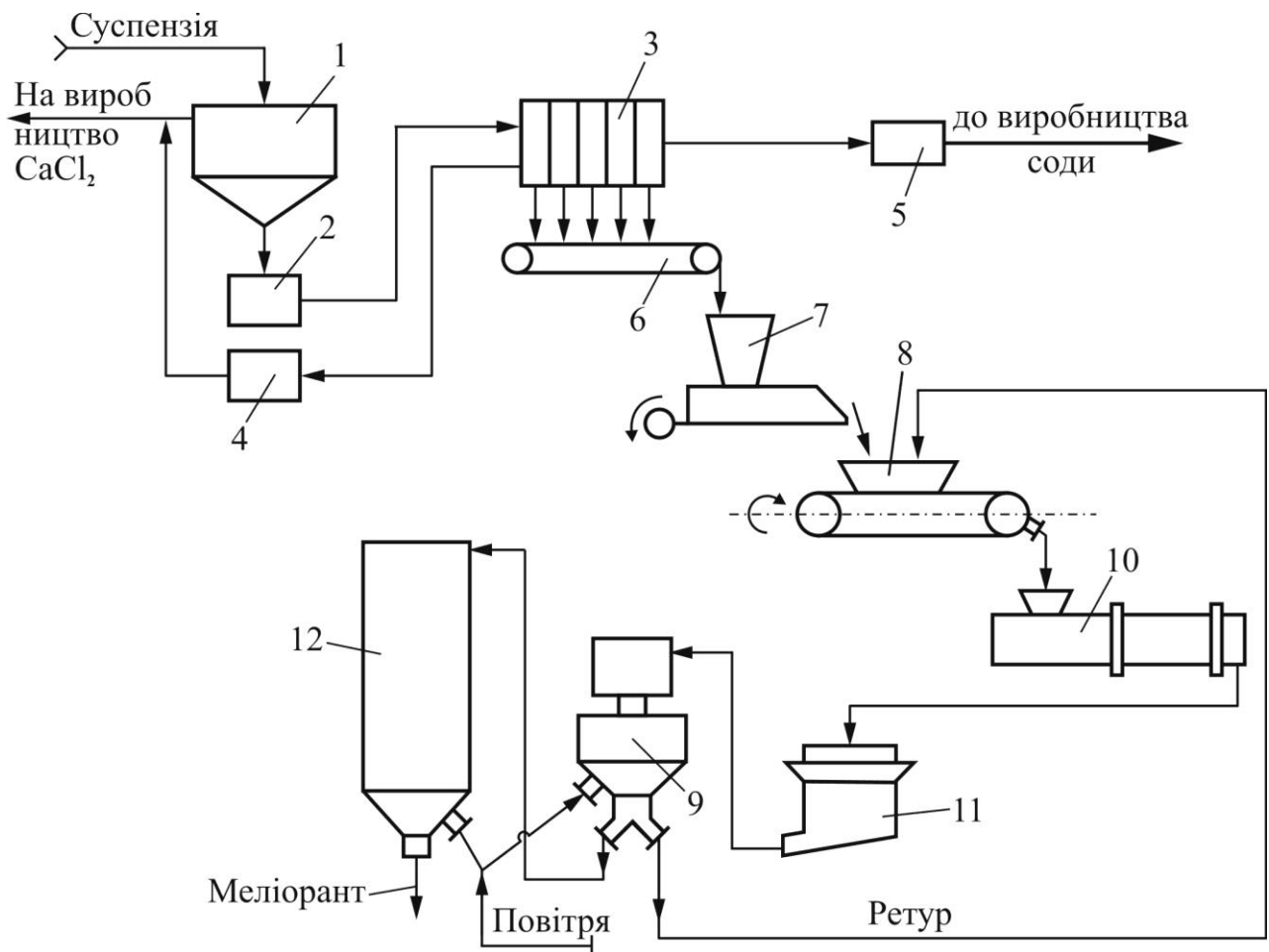
Дистилерна суспензія надходить у відстійник 1, звідки освітлена фаза направляється на виробництво кальцію хлориду, а згущена – у проміжну ємність 2 і потім у камерний фільтр-прес 3. Фільтрат зі збірника 4 направляється у виробництво кальцію хлориду. Промивний фільтрат, а також регенераційна рідина після промивання фільтрової тканини збирають у ємності 5 і направляють на гасіння вапна, готування вапняного молока та інші технологічні потреби.

Відфільтрований осад транспортером 6 подається в бункер-вібродозатор 7 і далі – у змішувач 8. У змішувач же надходить частина продукту в якості ретура (відношення 1 : 1,5). Після змішання вологого шламу і ретура матеріал завантажують у барабанну сушарку 10, де він висушується до вологості 8 %. Після сушіння матеріал подрібнюється в молотковій дробарці 11 і надходить у пневмоустановку 9, а далі в силос 12. Із силосу 12 продукт направляється споживачеві.

Норми технологічного режиму виробництва меліоранту наведено у табл. 1.27.

Відстійник-згущувач діаметром 40 м та з номінальною поверхнею осадження 1250 м<sup>2</sup>. Число апаратів розраховують залежно від необхідної поверхні осадження.

Для фільтрування застосовують камерний фільтр-прес корисною площею 500 м<sup>2</sup>.



1 – відстійник; 2 – проміжна ємність; 3 – камерний фільтр-прес; 4 – збірник фільтрату; 5 – збірник промивних вод; 6 – транспортер; 7 – бункер-вибродозатор; 8 – змішувач; 9 – пневмоустановка; 10 – барабанна сушарка; 11 – молоткова дробарка; 12 – силос.

Рис. 1.25 – Схема виробництва меліоранту

Для змішування відфільтрованого осаду шламу з ретуром висушеного продукту служить спеціальний змішувач безперервної дії. Діаметр барабана змішувача 2800 мм, довжина барабана 6000 мм, частота обертання барабана 6,35 об/хв.

Сушіння продукту здійснюється в апараті діаметром 3,5 м, довжиною 27 м і об'ємом 260 м<sup>3</sup>.

Для здрібнювання висушеного продукту застосовують однороторну молоткову дробарку з ротором діаметром 1 м, довжиною 0,8 м і частотою обертання ротора 1000 об/хв.

Важливою проблемою є також виробництво кормової мінеральної добавки, основу якої становлять вапняні мінерали.

Кормова мінеральна добавка також заміняє крейду в раціоні сільськогосподарських птахів і тварин.

Таблиця 1.27 – Норми технологічного режиму виробництва меліоранту

Параметр	Величина
<b>Відділення фільтрації</b>	
Концентрація твердої фази в збірнику згущеної суспензії, кг/м <sup>3</sup>	90 – 100
<b>Камерний фільтр-прес</b>	
Тривалість фільтрування, хв.	90
Тривалість промивання осаду, хв.	10
Тривалість сушіння повітрям, хв.	5 – 10
Тиск фільтрування, МПа	0,6
Тиск промивання осаду, МПа	0,4 – 0,6
Вологовміст осаду, %	45 – 55
Витрата промивної рідини, м <sup>3</sup> /т сухого осаду	5,7
Вміст іону Cl <sup>-</sup> (в перерахунку на сухої продукт), %, не більше	2
<b>Відділення сушіння (барабана сушарка)</b>	
Вологість сухого продукту, %, не більше	8
Температура газоповітряної суміші на вході, °С	800
Температура теплоносія на виході, °С	150
Температура матеріалу на виході, °С	140

У процесі виробництва мінеральної кормової добавки для птахів дистилерна суспензія содового виробництва надходить а відстійник-згущувач. Згущена частина, що містить 90 – 100 кг/м<sup>3</sup> твердої фази, направляєється з відстійника в проміжну мішалку, звідки подається на дискові вакуум-фільтри або фільтр-преси. Освітлена частина з відстійника використовується у виробництві кальцію хлориду. Осад вологістю до 65 % скидається з дискових фільтрів на стрічковий транспортер і надходить у змішувач. Крім шламу в змішувач подають дроблену крейдову крихту, ретур сухого продукту та дрібнодисперсний пил із пилоочисних споруджень. Співвідношення між кількостями осаду та крейдової крихти повинні бути в межах 1 : 2,5. Кількість ретуру підбирають таким чином, щоб забезпечити сумарну вологість вихідної суміші близько 25 %.

Суміш шламу, крейди та ретуру надходить у барабанну сушарку, де сушиться до залишкової вологи 7 %. Висушений продукт за допомогою механічного транспортера через магнітний сепаратор подається в дробарку і збирається в бункер. З бункера продукт пневмонасосом направляєється в силос. Запилені та відпрацьовані гази після барабанної сушарки, а також запилене повітря від системи пневмотранспорту надходить у пилоочисні пристрої. Очищене повітря викидається в атмосферу. Апаратура аналогічна тієї, що використовується у виробництві меліоранту.

У процесі виробництва комплексної мінеральної добавки для тварин відфільтровані тверді залишки содового виробництва і розсолоочищення змішують із ретуrom, кількість якого регулюється для одержання вихідної суміші на вході в сушарку із сумарною вологістю в межах 25 %. Висушена до вологості не більше 6 % суміш являє собою порошкоподібний матеріал, що направляєється в грохот. Дрібна фракція, що пройшла через грохот, надходить у

бункер готового продукту, а велика фракція – на дроблення в молоткову дробарку, а потім за допомогою механічного транспортера – частково в бункер ретуру, а частково в бункер готового продукту.

У якості ретуру можна застосовувати натрію хлорид з вологістю 8 %, що одержують під час виробництва кальцію хлориду. До отриманого продукту додають кормовий натрію хлорид, що виходить як попутний продукт у виробництві кальцію хлориду, технічну сірку та кормовий знефторений кальцію фосфат.

Карбонатні відходи можуть бути також використані для виробництва сировинного компонента для портландцементу, мінерального наповнювача для асфальтобетону, газобетону, речовин, що в'яжуть вапняно-білітного типу та ін.

#### **1.12.4 Очищення газу від шкідливих викидів в атмосферу**

Системи, що дозволяють скоротити викиди пилу до гранично припустимих норм, були описані в розділі 1.3.

Існують абсорбери, що дозволяють ефективно вловлювати аміак з газів, які вкидаються в атмосферу, при цьому його вміст досягає ГДК.

У процесі виробництва 1 т соди утворюється 27 кг вуглецю (II) оксиду й 5,6 кг сірки (IV) оксиду. Для зменшення (виключення) цих викидів розроблений апарат регенеративного типу для допалювання токсичних газів, що складається із двох реакційних камер, які з'єднуються між собою через камеру згоряння. У камері згоряння відбувається інтенсивна турбулізація потоку технологічного газу, що містить токсичні горючі компоненти й незначну кількість (1 – 2 %) кисню. Інтенсивна турбулізація забезпечує попереднє допалювання домішок (зокрема, смолистих сполук) на розвиненій нагрітій поверхні перед подачею газової суміші на каталізатор. В якості каталізатора застосовують боксит, на поверхні якого відбувається безполум'яне спалювання вуглецю (II) оксиду, сірководню та інших токсичних горючих домішок за температури 750 – 800 °С. Процес проводять в нестаціонарному режимі за періодичних змін напряму подання в реакційні камери газу з низькою температурою.

Найкращим є режим, за якого не витрачається природний газ, а необхідні температури в зонах підтримуються за рахунок тепла, що виділяється в процесі допалювання газу.

Якщо спостерігається зниження концентрації горючих компонентів нижче межі, за якої можливий автотермічний режим, в роботу включається пальник, що працює на природному газу. Витрата природного газу не перевищує величини, що необхідна для компенсації недостатньої кількості горючих домішок, так як в апараті відбувається повне згоряння всіх горючих компонентів.

За вмісту в технологічних газах 1,5 – 2,3 % вуглецю (II) оксиду апарат працює в автотермічному режимі. При цьому температура в шарі каталізатора досягає 750 – 800 °С, а температура газів, що відходять, – 140 – 160 °С. Вуглецю (II) оксид і сірководень випалюються повністю.

Гази, що відходять, являють собою вторинні енергетичні ресурси, які можуть бути використані, наприклад, для сушіння натрію гідрокарбонату або отримання холоду в абсорбційних холодильних установках.

### **1.12.5 Маловідходні комбіновані технології на основі виробництва соди**

Створення маловідходних комбінованих виробництв різних продуктів на основі комплексного використання сировини дозволяє розширити номенклатуру товарів і вирішити проблеми захисту навколишнього середовища.

Для регенерації аміаку з фільтрової рідини можна використовувати магнію гідроксид (замість кальцію гідроксиду), що, пройшовши стадії процесу утворення магнію хлориду і його гідролізу з отриманням хлористого водню, повертається на початкові стадії процесу. При цьому в циклі перебуває постійна кількість магнію оксиду, втрати якого поповнюються. Побічною стадією процесу є виділення натрію хлориду з дистилерної рідини в процесі упарювання. Хлористий водень, що утворюється в процесі гідролізу, може знайти застосування у виробництві хлорорганічних сполук, використатися для отримання хлоргазу, хімічно чистої соляної кислоти, технічного амонію хлориду, барію хлориду та інших хімічних продуктів.

Схема перероблення передбачає певну послідовність операцій. У першу чергу має бути організовано виробництво безводного кальцію хлориду на основі кальцію карбонату (відходи крейдяних або вапнякових кар'єрів). Безводний кальцію хлорид, що отриманий цим методом, знайде застосування у виробництві нових видів цементів.

За цим методом можна отримати також висококонцентрований вуглецю (IV) оксид (в необхідній для содового виробництва кількості).

Подальший етап реалізації цієї схеми пов'язаний з організацією виробництва преципітату (тукового або кормового) і кальцію хлориду (рідкого і твердого), що значно покращить техніко-економічні показники содового виробництва в цілому, оскільки газоподібний хлороводень використовується для отримання і того і іншого продукту. Організація такого виробництва дозволить виключити з існуючої схеми цех вапняно-випалювальних печей, "білі моря", і в значній мірі скоротити крейдяні (вапнякові) кар'єри, а також ліквідувати тверді і рідкі відходи.

Одним з перспективних напрямів створення маловідхідної технології є організація комбінованого виробництва соди, хлору і мінеральних добрив (калію та амонію нітратів) з сильвініту, азотної кислоти, аміаку і експанзерного газу, яке включає такі технологічні операції:

1. Оброблення сильвініту ( $KCl \cdot NaCl$ ) азотною кислотою з утворенням розчинів калію і натрію нітратів і в газовій фазі хлору, нітрозилу хлориду ( $NOCl$ ) і водяної пари.

2. Розкладання газоподібного  $NOCl$  азотною кислотою з виділенням в газову фазу азоту (IV) оксиду, хлору і водяної пари; розділення суміші газів



( $\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$ ) низькотемпературною ректифікацією на  $\text{NO}_2$  і  $\text{Cl}_2$  (останній після компримування випускають в якості товарного продукту).

3. Синтез з азоту (IV) оксиду, парів води і кисню 70 % азотної кислоти, що повертається на першу стадію (для окиснення використовують повітря).

4. Очищення газів, що виходять з колони синтезу, від азоту оксидів до санітарних норм і виділення їх в атмосферу.

5. Відгонка води шляхом ректифікації рідини, що видаляється після першої стадії і містить у розчині натрію і калію нітрати і азотну кислоту підвищеної концентрації.

6. Виділення з розчину азотної кислоти розчиненої солі  $\text{NaNO}_3$  шляхом вакуум-кристалізації ( $\text{NaNO}_3$  відділяється на центрифугі і використовується для виробництва соди та аміачної селітри, маточні розчини випаровують шляхом відгону азотної кислоти і виділяють калієву селітру, що є товарним продуктом).

7 Отримання соди з  $\text{NaNO}_3$  шляхом розчинення солі в ретурному маточнику після виділення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , амонізація отриманого розчину аміаком, карбонізація амонізованого розчину вуглецю (IV) оксидом, що виходить в процесі кальцинації і поставляється ззовні (експанзерний газ), відділення утвореного натрію гідрокарбонату фільтруванням, кальцинація  $\text{NaHNO}_3$  з отриманням товарного продукту – соди і вуглецю (IV) оксиду.

8. Дегазація і випарювання фільтрової рідини, що містить у розчині аміачну селітру; вакуум-кристалізація кристалів  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  з подальшим відділенням їх на центрифугах; сушіння і використання  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в якості товарного продукту (маточник направляють на розчинення  $\text{NaNO}_3$ ).

Отже, комбіноване виробництво не має рідких і твердих відходів, газоподібні викиди знешкоджуються відомими методами.

### **1.13 Захист обладнання від корозії**

В якості конструкційних матеріалів в процесі виготовлення апаратури для виробництва кальцинованої соди аміачним способом традиційно застосовували сірий чавун і вуглецеву сталь. Згодом на підставі досвіду експлуатації все виробниче обладнання виготовляли з чавуну, який відрізнявся задовільною стійкістю.

Основним корозійним агентом у виробництві кальцинованої соди є кисень, який поступає в апаратуру з газом вапняних і содових печей. Введення інгібіторів корозії – сульфідних з'єднань – для захисту чавунного обладнання, а також утворення інкрустацій на стінках апаратів сприяє зменшенню корозійного руйнування чавуну до цілком допустимих величин і дозволяє отримувати кальциновану соду необхідної якості. Роль сульфідного іона як інгібітору корозії полягає у зв'язуванні вільного кисню, а також в утворенні захисної оксидної плівки на чавуні. Якщо концентрація сульфід-іона непостійна

і періодично знижується до нуля, сульфід втрачає свої інгібуючі властивості і перетворюється в стимулятор корозії.

У хімічній промисловості застосування інгібіторів обмежене внаслідок їх малої ефективності в парогазовій фазі і на межі розділу фаз.

Введення стадії попереднього очищення розсолу, попередня карбонізація, збільшення продуктивності обладнання значно посилюють корозійний знос металу, що викликає гостру необхідність заміни чавуну більш корозійностійкими матеріалами. Застосування нових конструкційних матеріалів стало необхідним для реалізації технології перероблення вторинних матеріальних ресурсів содового виробництва.

Особливого значення набуває боротьба з корозією в даний час у зв'язку з підвищеними вимогами до якості продукції, а саме: зниження вмісту заліза в кальцинованій соді. Тривалість служби устаткування, його експлуатаційна надійність, продуктивність, а також якість отриманої продукції в значній мірі залежать від корозійної стійкості конструкційного матеріалу. Тому в содовому виробництві і в суміжних виробництвах (кальцію та амонію хлоридів і ін.) в якості конструкційних матеріалів широко застосовують нержавіючі сталі і титанові сплави.

Процесу корозії в основному піддається поверхневий шар металу, тому для виготовлення хімічних апаратів можна рекомендувати поверхнево-леговані матеріали, що істотно знизить вартість апаратури.

Поверхнєве легування – це нанесення на конструкційну сталь спеціального захисного шару, що володіє всіма антикорозійними властивостями нержавіючої сталі або титану. Легування не має погіршувати інші технологічні або робочі характеристики металу (матеріалознавчий принцип), істотно підвищувати ціну металу або робити його більш дефіцитним (економічний принцип), а також погіршувати співвідношення залишених природних запасів легуючого елемента із запасами заліза (геохімічний принцип). Цим трьома принципами задовольняє спосіб поверхневого легування.

Отже, основним напрямком антикорозійного захисту устаткування содового і суміжних виробництв є застосування поверхнево-легованих конструкційних матеріалів.

Основними середовищами содового виробництва є концентровані змішані сольові розчини, що відрізняються високим вмістом хлоридів.

Процеси корозії чавуну і вуглецевої сталі в розчинах відділення очищення розсолу неінтенсивні, що пояснюється малим вмістом кисню в насиченому соляному розчині, лужним характером середовища, а також відкладеннями солей жорсткості на поверхні обладнання, що стикається з сирим і частково очищеним розсолом.

Проте в газовій фазі і на межі розділу фаз корозія чавуну і вуглецевої сталі збільшується. Це пов'язано з вільним доступом кисню, що проникає через тонку плівку розчину на поверхню металу. В результаті значної корозії піддаються сталеві кришки ємностей, ділянки поверхні над рівнем розчину збірників, змішувачів, мішалок і трубопроводів.

Сталеve устаткування, що контактує з газами вапняно-випалювальних печей, руйнується під дією кисню, що міститься у газах, механічних домішок, високодисперсних частинок солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{NaCl}$ , продуктів згоряння органічних речовин, пари води. Під час охолодження газу конденсуються пара води, що утворює з  $\text{SO}_2$  слабку сульфитну кислоту, а також стійкий аерозоль натрію і калію хлоридів, що погано відділяється від газу під час його очищення. Цим і пояснюється висока агресивність газів вапняно-випалювальних печей, які викликають корозійний знос сталевий апаратури, колекторів газу, осаджувальних труб електрофільтрів.

Найбільш інтенсивні процеси корозії у відділенні фільтрування. Агресивність розчинів цього відділення обумовлена впливом маточної рідини, що містить до 180 г/л амонію хлориду і кисень повітря. Корозія обумовлена безперешкодним проникненням кисню через тонку плівку електроліту до поверхні, що кородірує, а також легкістю протікання катодного процесу кисневої деполяризації.

У відділенні кальцинації корозійний вплив чинять топкові гази, а також содовий розчин.

Устаткування, що контактує з содовим розчином, піддається корозійно-ерозійному руйнуванню за температури 100 – 104 °С. Теплообмінна апаратура відділення дистиляції (КДС, ХГДС, ХГДСР, КДСР), що виготовлена із чавуну, характеризується зниженою корозійною стійкістю. Термін служби чавунних труб в цих апаратах не перевищує трьох років. Крім цього у теплообмінній апаратурі спостерігається значне зниження коефіцієнтів теплопередачі з-за утворення в процесі експлуатації на поверхні труб товстих пористих шарів продуктів корозії.

Гази дистиляції містять  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , водяні пари, деяку частку кисню, а також хлориди, що несуться з ТДС і КДС. Вони викликають інтенсивну корозію, і насамперед поверхонь, що передають тепло.

Найбільш схильні до інтенсивної корозії чавунні труби ХГДС. В результаті конденсації малої кількості вологи флегма ХГДС більш концентрована, ніж флегма КДС, що підсилює корозію теплообмінних труб.

На підставі лабораторних досліджень і тривалих заводських випробувань для теплообмінної апаратури стадій абсорбції і дистиляції рекомендований і успішно застосовується титан (труби КДС, ХГДС за високого вмісту хлоридів у флегмі, АБ-2), алюміній (труби ХГДС за вмісту хлоридів не більше 2 – 3 г/л), для відділення карбонізації – нержавіюча сталь 12Х18Н10Т (труби карбонізаційних колон, окремі насоси, трубопроводи). Однак висока вартість титану і легованих матеріалів обмежує оснащення содової промисловості цими конструкційними матеріалами. Тому для виробництва кальцинованої соди використання дифузійно-легованих металів є перспективним.

## 1.14 Перспективи розвитку виробництва соди аміачним методом

Шляхи вдосконалення виробництва кальцинованої соди включають такі напрямки:

1. Впровадження маловідходних комплексів з виробництва кальцинованої соди, кальцію хлориду (або закачування освітленої дистилерної рідини в нафтові свердловини), меліоранту, консерванту, мінеральних кормових добавок та ін.

2. Розробка і впровадження технологічної лінії виробництва соди потужністю 1000 – 1200 т соди в добу, що оснащена колонами з дірчастими протитечними і перехресно-течними контактними елементами, плівковими, пластинчастими і горизонтально трубчастими теплообмінниками та конденсаторами, високоефективними вакуум-фільтрами і кальцинаторами.

3. Розробка і впровадження карбонізаційної колони з пластинчастими (або вертикально-трубчастими) холодильними царгами, що встановлюються поперемінно з перехресно-точними дірчастими контактними елементами з подвійним переливом, а також з подвійним введенням амонізованого розчину.

4. Створення системи карбонізаційна колона – гідроциклон – центрифуга, що забезпечить отримання натрію гідрокарбонату з мінімальною вологістю.

5. Впровадження для корозійної захисту обладнання з дифузійно-захищених сталі і чавуну та виключення застосування титану і нержавіючих сталей як конструкційних матеріалів для виготовлення апаратів содового виробництва.

6. Розробка і впровадження способу скорочення об'єму дистилерної рідини за рахунок отримання вапняної суспензії репульпацією сухого кальцію гідрокарбонату (пушонки) дистилерною рідиною, безпосереднім гасінням кускового вапна дистилерною рідиною, прямої взаємодії сухого вапна з вільної від вуглецю (IV) оксиду фільтровою рідиною; вибір способу залежить від конкретних умов впровадження.

7. Енергетичне вдосконалення содового виробництва.

Особливої уваги вимагають енергетичні проблеми.

До основних енергоспоживаючих стадій та операцій содового виробництва відносяться: випалювання вапняної сировини; кальцинація натрію гідрокарбонату, що проводиться в обертових печах із зовнішнім обігрівом або в обертових кальцинаторах, в яких використовується тепло конденсації пари високих параметрів; регенерація аміаку і вуглецю (IV) оксиду з гідрокарбонатного маточника (фільтрової рідини); карбонізація амонізованого розчину; охолодження води, що відводить тепло екзотермічних реакцій; пристрої для транспортування твердих, рідких і газоподібних продуктів і напівпродуктів, а також пристрої, що перемішують.

В табл. 1.28 наведено дані про використання тепла у відділеннях виробництва соди.

Таблиця 1.28 – Використання тепла у відділеннях виробництва соди

Відділення	Частка від загального теплоспоживання, %	Тепловий коефіцієнт корисної дії, %
Обпалювання вапна	19,89	72,8
Кальцинація (содова піч)	26,83	37,0
Дистиляція	41,72	25,1
Карбонізація	3,3	60,1
Охолоджуюча вода	3,54	70,0
Транспортування і перемішування	4,72	80,0

В даний час тепловий коефіцієнт корисної дії виробництва аміачної кальцинованої соди за застосування вогневої кальцинації становить 43 %.

Для підвищення ступеня використання підведеного тепла і зниження питомих енерговитрат варто зменшити кількість "теплових відходів" (вторинних енергетичних ресурсів) за рахунок удосконалювання процесу або агрегату – джерела цих ресурсів, а також підвищення ступеня використання вторинних енергоресурсів без перегляду процесу – джерела.

Інший напрямок в застосуванні до діючого виробництва є більше мобільним. Так, буде здійснена часткова утилізація тепла дистилерної рідини у випарних термокомпресорних установках, що працюють за схемах "перший випарник – термокомпресор – регенерація аміаку і вуглецю (IV) оксиду" і "другий випарник – термокомпресор – дистиляція слабких рідин". Ці заходи дозволять збільшити тепловий ККД до 48 % з відповідним зниженням кількості споживаного первинного палива.

До цього ж напрямку ставиться утилізація тепла дистилерної рідини для нагрівання хімічно очищеної або зворотної мережної води в апаратах миттєвого скипання, що працюють за схемою "випарник – конденсатор", спосіб утилізації тепла газів кальцинації для тих же цілей, спосіб утилізації тепла продукційної соди в апаратах киплячого шару з нагріванням сиріої води. Прикладом утилізації тепла основного виробництва на теплоджерелі може служити застосування абсорбційних холодильних машин, що працюють у зимовий час у режимі теплового насоса для одержання охолодженої води, що необхідна в содовому виробництві, і з одночасним виробленням тепла, що використовується для теплофікації. Застосування "пікових" холодильних машин і "сухих" градирень дозволить стабілізувати виробництво соди за рахунок застосування охолоджувальної води за температури 19 – 21 °С, знизити витрату матеріальних і енергетичних ресурсів, одержати значний екологічний ефект, а також поліпшити показники роботи технологічних апаратів, у яких приділяється тепло.

Роботи з першого напрямку вимагають перегляду основної технології й створення оптимальних енерготехнологічних схем і прийомів, у яких критерієм оптимальності служить енергоємність усього підприємства із супутніми виробництвами та виробництвами, що переробляють відходи. У цьому випадку до енерготехнологічного прийому варто віднести зміну технології або

апаратного оформлення процесу, що спричинить зміну виду або параметрів енергоносіїв, а отже, виду, кількості й параметрів вторинних енергоресурсів. Приклад такого прийому – часткове концентрування дистилерної рідини, що використовується далі для одержання кальцію хлориду, за рахунок тепла газів содових печей, що відходять. Стадія концентрування сполучається з карбонізацією рідини й підвищує тепловий ККД вогневих апаратів на 7 – 8 %. Перераховані прийоми дозволять підвищити тепловий ККД виробництва соди до 69 %.

Подальші роботи повинні бути спрямовані на пошук способів більш повного використання палива або на його заміну у виробництві вапна, на заміну енергоносія – водяної пари – у процесах кальцинації і дистиляції, на одержання пари низьких параметрів за рахунок охолодження газів, що компрімуються і т.д.

Рішення цих завдань дасть змогу значно знизити енергоємність содового виробництва і підвищити тепловий ККД на 15 – 20 %.

## 2 ВИРОБНИЦТВО СОДИ З НЕФЕЛІНОВОЇ СИРОВИНИ

Комплексне перероблення нефелінів включає процеси одержання глинозему, кальцинованої соди, поташу, цементу та деяких інших продуктів. Достоїнствами такого перероблення є повне використання сировини, практично повна відсутність рідких і твердих відходів виробництва й гарних техніко-економічних показників процесу.

### 2.1 Характеристика сировини

Нефелін – мінерал, що є складовою частиною великої групи лужних алюмосилікатних порід. Свою назва він одержав від грецького слова "нефелі" – хмара. Назва зв'язана із властивістю кристалів нефеліну внаслідок впливу кислоти каламутніти з утворенням навколо них хмароподібної суспензії кремнезему. Хімічний склад нефеліну можна виразити формулою  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2+n)\text{SiO}_2$ , де  $n$  змінюється від 0 до 2. Співвідношення між  $\text{K}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}$  непостійне та істотно змінюється для нефелінів різних родовищ.

Нефелін легко реагує з різними неорганічними й деякими органічними кислотами. Концентровані розчини лугів за високих температур розкладають нефелін.

Лужні алюмосилікатні породи, що містять значні кількості нефеліну, об'єднані в групу порід під загальною назвою нефелінові сієніти. Нефелінові сієніти містять 50 – 60 %  $\text{SiO}_2$ , 18 – 24 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 13 – 17 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

Відомі великі залежи нефелінових сієнітів. Насамперед це апатито-нефелінові руди Кольського півострова (Росія), руди Кія-Шалтирського родовища (Кемеровська область, Росія), руди Тежсарського родовища (Вірменія), нефелінові породи у Середньої Азії. На Україні відомі маріуполіти в Донецькій області.

Апатито-нефелінова руда після дроблення і здрібнювання піддається флотації з одержанням апатитового концентрату і хвостів, у які переходять нефелін і супутні йому мінерали. Мінералогічний склад хвостів у перерахуванні на суху речовину такий:

- нефелін – 60 – 70 %;
- егірін ( $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ ) – 14 – 15 %;
- сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) – 3 – 3,5 %;
- титаномagnetит (механічна суміш із зерен magnetиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та ільменіту ( $\text{FeTiO}_3$ )) – 2 – 2,5 %;
- польовий шпат – 6 – 8 %;
- апатит – 3 – 4 % та інші мінерали (2 – 3 %).

Отримані хвости у вигляді пульпи, що містять 20 – 22 % твердої фази, класифікують у гідроциклонах і після відділення пісків подають на вторинну (нефелінову) флотацію; при цьому в камерному продукті утворюється

нефеліновий концентрат, що містить близько 29 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Витягають приблизно 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Повний хімічний склад нефелінового концентрату (у перерахуванні на сухий продукт) наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад нефелінового концентрату

Речовина	Вміст, %	Речовина	Вміст, %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29,2	$\text{TiO}_2$	0,5
$\text{SiO}_2$	43,3	$\text{CaO}$	1,6
$\text{Na}_2\text{O}$	12,1	$\text{MgO}$	0,5
$\text{K}_2\text{O}$	7,1	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,5	Втрати під час прожарювання	1,0
$\text{FeO}$	1,0	Інші	1,0

Трохи меншим вмістом алюмінію оксиду і значно зниженим вмістом оксидів лужних металів характеризується нефелінова руда Кія-Шалтирського родовища. Руда Тежарського родовища містить близько 21,7 % алюмінію оксиду і 12,6 % натрію і калію оксидів. Ужурські (Красноярський край, Росія) сієніти містять близько 23 % алюмінію оксиду та близько 10 % натрію і калію оксидів.

## 2.2 Методи перероблення нефелінових руд

Методи перероблення нефелінових руд за способом розкладання можна розділити на дві основні групи – кислотні і лужні.

Перевагою кислотних способів є відділення  $\text{SiO}_2$  на самому початку процесу, що особливо важливо в процесі перероблення низькоякісних руд. У різному ступені вивчений ряд кислотних способів переробки алюмосилікатних руд з використанням практично всіх мінеральних кислот і їхніх ангідридів. Загальними для всіх способів є стадії розкриття руди, відділення кремнеземного залишку від розчину сполук алюмінію, очищення розчинів цільових продуктів від домішок, одержання цільових продуктів, регенерації оборотної кислоти. Однак поки не знайдено задовільних технічних рішень по реалізації великотоннажного виробництва.

У значно більшому ступені розроблені лужні способи переробки алюмосилікатних порід.

Детальна розроблено і реалізовано комплексне перероблення нефелінової сировини на глинозем, соду, поташ і цемент, що засновано на таких процесах (рис. 2.1).

1. Розмелювання у багатокамерних кульових млинах нефелінового концентрату або руди із дробленим вапняком і наступне коректування отриманої шихти в басейнах для досягнення мольного співвідношення  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3$  у шихті – 1,0 – 1,05 і мольного співвідношення  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,98 - 2,00$ .



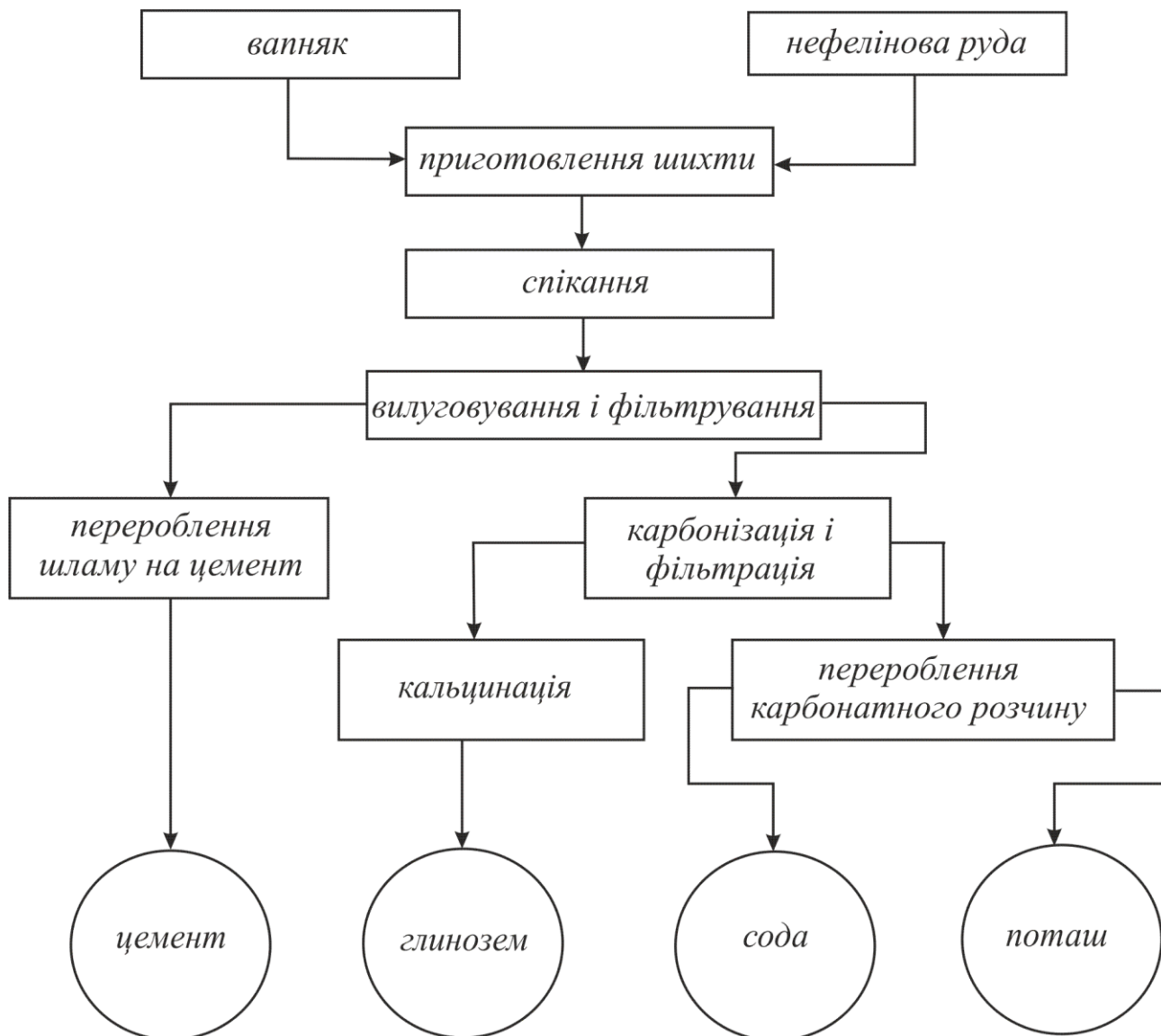
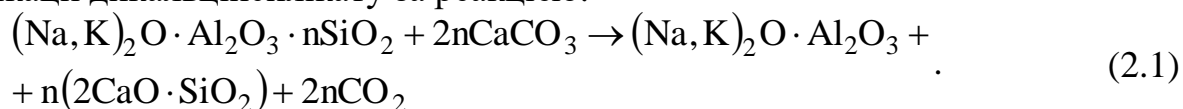


Рис. 2.1 – Принципова технологічна схема комплексного перероблення нефелінового концентрату

2. Спікання шихти з одержанням калію і натрію алюмінатів і  $\beta$ -модифікації дикальційсилікату за реакцією:



Шихту спікають в обертових печах за 1280 – 1320 °С. Отриманий пористий спік легко вилуговується і містить біля 16 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , 24 %  $\text{SiO}_2$ , 44 %  $\text{CaO}$  та до 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. Вилуговування охолодженого спека в кульових млинах оборотним лужним розчином з одержанням розчину натрію і калію алюмінатів і шламу 2 – дикальційсилікату.

4. Відділення ы промивання нефелінового шламу в патронних фільтрах-згущувачах. Основним елементом згущувача є патрон у вигляді усіченого конуса з перфорованою бічною поверхнею, що обтягнута фільтрувальною

капроною тканиною. Патрони з поверхнею 0,44 м<sup>2</sup> кожний з'єднуються по чотирьох штуки в секції. Усього в згущувачі 23 секції; вони пов'язані із центральною розподільною голівкою. Фільтрування здійснюють за допомогою вакууму. Шлам з поверхні патронів видаляють періодичним продуванням повітрям. Віджати́й шлам збирається на дні згущувача, звідки його безупинно відводять шнеком. Відфільтрований розчин калію і натрію алюмінатів містить 80 – 85 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і близько 2,5 % SiO<sub>2</sub>. Промитий шлам направляють на виробництво цементу.

5. Знекремнювання розчину калію і натрію алюмінатів у процесі нагрівання до 90 – 95 °С у підігрівниках і до 160 – 170 °С у автоклавах за тиску 0,6 – 0,7 МПа. При цьому з розчину випадає важкорозчинний натрію алюмосилікат. Для кращого знекремнювання розчину калію і натрію алюмінатів в один з автоклавів батареї додають вапняне молоко концентрацією 200 – 250 г/л СаО. Вміст в знекремненому розчині 0,18 г/л SiO<sub>2</sub> забезпечує одержання стандартного глинозему.

6. Розкладання алюмінатного розчину шляхом карбонізації і декомпозиції – так званого викручування. Карбонізація калію і натрію алюмінатів протікає за реакцією:

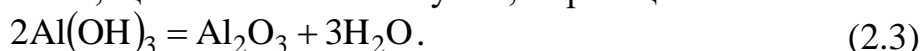


Реакція проводиться у карбонізаторах за 70 – 80 °С; газ містить 10 – 14 % СО<sub>2</sub>. Газ нагрівають турбоповітродувкою. Для одержання содопоташного розчину з мінімальним вмістом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> карбонізацію здійснюють переважно у дві стадії. На першій стадії вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшується до 4 – 5 г/л, пульпа алюмінію гідроксиду відстоюється, і злив надходить на другу стадію карбонізації, на якій вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшується до 1 г/л. В отриманому матковому розчині каустичний луг відсутній, а карбонати частково переходять у гідрокарбонати, вміст яких у перерахуванні на NaHCO<sub>3</sub> досягає 25 – 30 г/л. Розчин піддається викручуванню протягом 2 – 3 годин, у результаті чого вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знижується до 0,1 – 0,15 г/л. Після цього розчин фільтрують, фільтрат направляють на виробництво содопродуктів, а осад змішують зі свіжим алюмінатним розчином.

Після знекремнювання частина розчину натрію і калію алюмінатів піддається на другій галузі процесу неглибокої одностадійної карбонізації і наступному викручуванню з розрахунком одержання підвищеного каустичного відношення в розчині, що направляється на вилуговування. Це запобігає мимовільному розкладанню розчину. На другу стадію розкладання алюмінатного розчину направляється також ущільнена пульпа Al(OH)<sub>3</sub> з першої стадії двохстадійної карбонізації, що сприяє поліпшенню фільтруємості Al(OH)<sub>3</sub>.

Пульпа Al(OH)<sub>3</sub> після викручування на другій стадії процесу відстоюється, фільтрується та направляється на кальцинацію.

7. Кальцинацію  $\text{Al}(\text{OH})_3$  з одержанням товарного глинозему здійснюють за  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в обертових печах, що опалюються мазутом, за реакцією:



Глинозем, що виходить із печі, охолоджують у барабанних холодильниках, що зрошуються водою. Вологість готового продукту  $0,04\%$ .

Нефеліновий шлам після фільтрації і промивання в кількості  $5 - 6$  т на  $1$  т глинозему надходить, як правило, на виробництво цементу. Залежно від вихідної сировини та умов технологічного процесу в нефеліновому шламі міститься (у перерахуванні на суху речовину)  $24 - 31\%$   $\text{SiO}_2$  і  $50 - 58\%$   $\text{CaO}$  за мольного співвідношення  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ . Крім того в ньому міститься від  $2$  до  $5\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; стільки ж  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; до  $2\%$   $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ;  $0,2 - 2,2\%$   $\text{MgO}$ . Втрати внаслідок прожарювання  $1 - 5,5\%$ .

Під час використання шламу в суміші з вапняком у виробництві цементу істотно підвищується вихід клінкера, знижується витрата карбонатної сировини і палива та підвищується продуктивність цементних печей.

Гідрохімічний лужний спосіб перероблення алюмосилікатів заснований на реакції розкриття нефеліну розчином гідроксидів лужних металів і натрієво-кальцієвого гідросилікату складу  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Процес протікає за температури  $270 - 280\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрації лугу в перерахуванні на натрію гідроксид  $300 - 400\text{ г/дм}^3$  і великому надлишку вільного гідроксиду.

Відповідно до цього способу, нефелінова руда після розмелювання в млинах мокрою мливу разом із промивними водами після розкладання натрієво-кальцієвого гідросилікату і промивання нефелінового шламу (вологість  $30 - 33\%$ ) надходить на готування шихти. Вапно гаситься оборотним лужним розчином, що містить близько  $500\text{ г/дм}^3$  гідроксидів у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Шихту готують із нефелінової та вапняно-лужної суспензій, виходячи з мольного співвідношення  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,05 : 1$ ; у розчині після вилуговування  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,5 : 11,0$ .

Підготовлену шихту піддають автоклавному вилуговуванню за  $280 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ . Після вилуговування пульпу з автоклавної батареї направляють у збірники-мішалки, де вона розбавляється нормальними водами. Шлам відокремлюють від розчину фільтрацією і піддають протитечному промиванню розведеними лужними розчинами. Шлам відокремлюють від розчину, промивають і направляють на виробництво цементу.

Розчин алюмінатів знекремнюють і разом з маточником після викручування алюмінію гідроксиду випаровують до вмісту гідроксидів близько  $500\text{ г/дм}^3$  (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Упарений розчин охолоджують до температури  $40 - 45\text{ }^\circ\text{C}$ , у результаті відбувається кристалізація алюмінатів лужних металів. Кристалізацію ведуть протягом  $20 - 30$  годин до досягнення в маточних розчинах мольного співвідношення гідроксидів лужних металів до алюмінію гідроксиду, рівного  $30$ . Осад алюмінатів відокремлюють від маткового розчину і розчиняють у промивних водах, одержуючи алюмінатні

розчини, що містять 130 – 140 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O і 130 – 140 г/дм<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Маточник після відділення алюмінатів частково направляють на гасіння вапна, частково на одержання содопродуктів. З розчину алюмінатів виділяють продукційний алюмінію гідроксид, що після промивання надходить на кальцинацію. Маточник після відділення алюмінію гідроксиду разом з розчином після знекремнювання направляється на випарювання.

Вибір способу перероблення нефеліну здійснюється в кожному конкретному випадку на основі техніко-економічної оцінки, що виконується виходячи з конкретних умов роботи виробництва.

### 2.3 Характеристика продуктів виробництва

В процесі перероблення карбонатних розчинів можуть бути отримані кальцинована сода, калію карбонат (поташ), калію сульфат та калію хлорид.

**Сода кальцинована** технічна з нефелінової сировини повинна задовольняти вимогам, що наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристика кальцинованої соди з нефелінової сировини

Параметр	величина		
	1 сорт	2 сорт	3 сорт
Зовнішній вигляд	дрібнокристалічний порошок білого або світло-сірого кольору		
Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %, не менше	96,5	90,5	87,0
Вміст K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %, не більше	2,0	5,0	6,5
Вміст K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %, не більше	1,5	4,4	6,5
Вміст заліза в перерахунку на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не більше	0,005	0,01	0,02
Вміст нерозчинного у воді залишку, %, не більше	0,1	0,1	0,2
Насипна густина, кг/м <sup>3</sup> , не менше	1000	1000	1000
Вміст вологи, %, не більше	0,5	1,0	1,0

У відмінності від аміачної соди, продукт, одержуваний з нефелінової сировини, характеризується підвищеною насипною густиною – до 1000 кг/м<sup>3</sup> (для аміачної соди вона становить 500 – 600 кг/м<sup>3</sup>) і наявністю сполук калію.

Калію карбонат (поташ) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – білий кристалічний порошок. Плавиться за 896 °С. За температури вище – 6,2 °С кристалізується з водяного розчину у вигляді K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1,5H<sub>2</sub>O густиною 2130 кг/м<sup>3</sup>. В інтервалі від – 6,2 до – 36,5 °С виділяється K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Поташ сильно гігроскопічний, на повітрі розпливається, а за тривалого зберігання поглинає вуглецю (IV) оксид з повітря і переходить у калію гідрокарбонат KHCO<sub>3</sub>.

Поташ, що випускається з нефелінової сировини, повинен задовольняти вимогам, що наведені у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика поташу з нефелінової сировини

Параметр	величина		
	1 сорт	2 сорт	3 сорт
Вміст $K_2CO_3$ , %, не менше	98,0	94,0	92,5
Вміст натрію в перерахунку на $Na_2CO_3$ , %, не більше	0,6	3,2	5,0
Вміст $Cl^-$ , %, не більше	0,005	1,0	2,0
Вміст $SO_4^{2-}$ , %, не більше	0,4	0,6	0,9
Вміст заліза в перерахунку на $Fe_2O_3$ , %, не більше	0,002	0,005	не норм.
Вміст нерозчинного у воді залишку, %, не більше	0,05	0,1	не норм.
Вміст алюмінію в перерахунку на $Al_2O_3$ , %, не більш	0,25	0,8	1,0

Найбільшею потребою користується поташ першого сорту. Продукт третього сорту користується досить обмеженим попитом.

Калію сульфат, що виходить поряд з поташем за підвищеного вмісту сірки в сировині і паливі, випускається в якості безхлоридного калійного добрива. Продукт першого і другого сорту повинен містити не менш 50 і 45 %  $K_2O$  і не більше 0,5 і 2 % хлору.

Калію хлорид виробляється в порівняно невеликих кількостях і використовується як калійне добриво.

### 3 ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЮ ГІДРОКАРБОНАТУ

Натрію гідрокарбонат представляє собою білий кристалічний порошок із кристалами розміром 0,05 – 0,20 мм та насипною густиною 900 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярна маса NaHCO<sub>3</sub> дорівнює 84,01, густина 2200 кг/м<sup>3</sup>, теплоємність 1,043 кДж/(кг · К). Розчинність натрію гідрокарбонату у воді невелика та порівняно мало змінюється внаслідок збільшення температури. Розчинність кальцинованої соди (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) значно вище (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Розчинність NaHCO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> у воді

Температура, °С	NaHCO <sub>3</sub>			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	г NaHCO <sub>3</sub> на 100 г H <sub>2</sub> O	%	н. д.	г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> на 100 г H <sub>2</sub> O	%	н. д.
0	6,87	6,43	16,0	6,86	6,40	24,3
10	8,11	7,50	18,8	11,98	10,70	47,3
20	9,53	8,70	22,0	22,95	18,70	83,5
30	11,00	9,90	25,2	29,20	28,20	144,0
40	12,54	11,14	28,7	48,90	32,80	182,0
80	19,17	16,08	42,7	45,40	31,20	170,5
100	Розкладається			45,20	31,10	170,0

Оскільки розчинність Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значно вище розчинності NaHCO<sub>3</sub>, це й використовується в процесі отримання очищеного натрію гідрокарбонату.

Натрію гідрокарбонат застосовується в медицині для виготовлення різних лікарських препаратів, у харчовій промисловості в процесі виготовлення хлібних і кондитерських виробів, у виробництві безалкогольних напоїв і штучної мінеральної води, у виробництві мікропористих гумових виробів, для виготовлення рідких і пінних вогнегасників і т.д.

Натрію гідрокарбонат випускається промисловістю трьох сортів (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Класифікація натрію гідрокарбонату

Вміст компоненту, %	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
NaHCO <sub>3</sub> , не менше	99,5	99,0	98,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не більше	0,4	0,7	1,0
Хлориди у перерахунку на NaCl, не більше	0,2	0,04	0,05
Залізо (Fe), не більше	0,001	0,005	не норм.
Кальцій (Ca), не більше	0,04	0,05	не норм.
Сульфати у перерахунку на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , не більше	0,2	0,02	не норм.
Волога, не більше	0,1	0,2	1,0

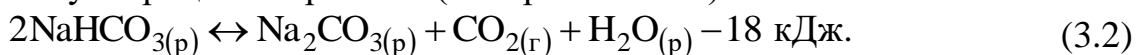
Технічний натрію гідрокарбонат, що виділяється як напівпродукт в процесі виробництва кальцинованої соди, не відповідає вимогам ДСТУ, оскільки в ньому містяться солі амонію, хлориди та інші домішки в кількості, що значно перебільшують норму.

Один із промислових способів отримання чистих солей полягає в однократній або багатократній перекристалізації солі з її водних або спиртових розчинів. Цей метод особливо ефективний у тих випадках, коли сіль має високу розчинність.

Використання даного способу для очистки технічного натрію гідрокарбонату пов'язано з рядом труднощів. Розчинність  $\text{NaHCO}_3$  у воді та температурний коефіцієнт його розчинності невеликі, тому для забезпечення належної продуктивності за  $\text{NaHCO}_3$  у циклі мають знаходитись великі маси рідини. Крім цього,  $\text{NaHCO}_3$  термічно малостійкий та у водних розчинах розкладається за порівняно невисоких температур, переходячи в соду. З'явлення у розчині соди ще більш знижує розчинність  $\text{NaHCO}_3$ . Тому в промисловості очищений натрію гідрокарбонат отримується не перекристалізацією технічного  $\text{NaHCO}_3$ , а шляхом карбонізації водних розчинів соди за реакцією:



Необхідний для карбонізації содовий розчин отримують розчиненням твердої кальцинованої соди у воді або в оборотному маточнику ("сухий" спосіб) або розкладенням – декарбонізацією розчину технічного натрію гідрокарбонату в процесі нагрівання ("мокрый" спосіб):



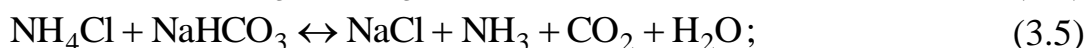
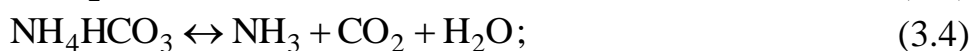
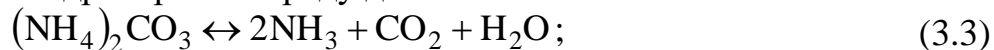
У разі малої розчинності  $\text{NaHCO}_3$  розкладенню підвергають не гомогенний розчин  $\text{NaHCO}_3$ , а його суспензію у воді або маточній рідині. В результаті отримують содовий розчин загальною лужністю 105 – 110 н. д.

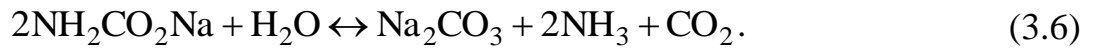
Отримання розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  "мокрим" способом із технічного натрію гідрокарбонату економічно більш вигідне, ніж безпосередньо з кальцинованої соди. У "мокрому" способі витрати тепла на розкладання  $\text{NaHCO}_3$  в 2,5 разу менше, чім на розкладання  $\text{NaHCO}_3$  у содових печах. Під час використання "мокрому" способу знижується навантаження основних содових печей, експлуатація яких обходиться дорожче, ніж експлуатація апаратури для "мокрого" розкладання  $\text{NaHCO}_3$ .

### 3.1 Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва

#### 3.1.1 Отримання содового розчину

Одночасно з основною реакцією (3.2) в процесі нагрівання суспензії  $\text{NaHCO}_3$  до 95 – 100 °С відбуваються побічні реакції, що пов'язані з наявністю в технічному натрію гідрокарбонаті ряду домішок:





В процесі декарбонізації у газову фазу виділяються  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  – компоненти для отримання соди. Тому парогазова суміш, що виходить із декарбонатору, спрямовується у колектор газу содових печей виробництва кальцинованої соди.

Розкладання натрію гідрокарбонату до кінця не відбувається так як реакція (3.2) є зворотною.

В інтервалі температур 95 – 100 °С, характерних для процесу декарбонізації, рівноважний склад розчину у процесі декарбонізації може бути розрахований за емпіричним рівнянням:

$$\frac{x^2}{1-x} = 26600 \cdot \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot (185-t)}{C_{\text{Na(зар)}}^{1,29}}, \quad (3.7)$$

де  $x$  – доля натрію, який перебуває у вигляді  $\text{NaHCO}_3$ , моль  $\text{NaHCO}_3$  на моль загальної лужності;

$C_{\text{CO}_2}$  – розчинність  $\text{CO}_2$  у воді моль  $\text{CO}_2$  на моль  $\text{H}_2\text{O}$  за температури  $t$  і парціальному тиску  $\text{CO}_2$  98 кПа;

$P_{\text{CO}_2}$  – парціальний тиск  $\text{CO}_2$  у газовій фазі, кгс/см<sup>2</sup>;

$t$  – температура розчину, °С;

$C_{\text{Na(зар)}}$  – загальний вміст натрію у розчині (загальна лужність), н. д.;

$(1-x)$  – ступінь перетворення (декарбонізації) натрію гідрокарбонату у соду (частіше виражається у %).

Розчинність  $\text{CO}_2$  у воді залежить від температури (рис. 3.1).

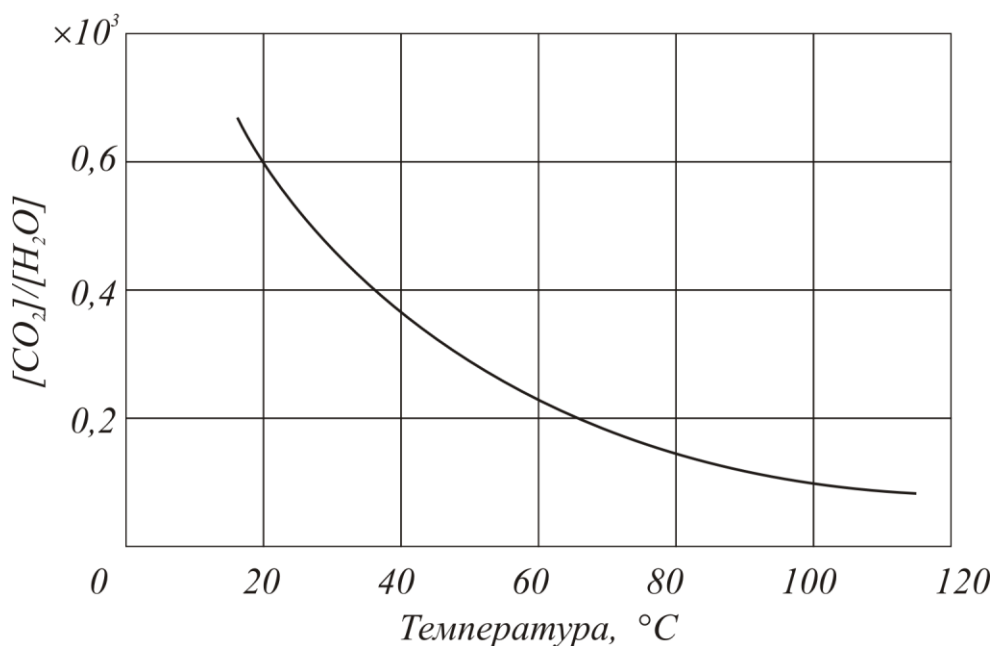


Рис. 3.1 – Залежність розчинності  $\text{CO}_2$  у воді від температури за  $P_{\text{CO}_2} = 98$  кПа



Аналіз рис. 3.1 показує, що за 105 °С розчинність  $\text{CO}_2$  складає  $C_{\text{CO}_2} = 0,0001$  моль/моль  $\text{H}_2\text{O}$ , за  $P_{\text{CO}_2} = 0,98$  кПа та загального вмісту натрію у розчині  $C_{\text{Na(зар)}} = 105$  н.д. за рівнянням (3.7) отримують  $x = 0,07$ . При цьому ступінь перетворення натрію гідрокарбонату натрію у соду (або ступінь декарбонізації) складає  $(1 - x) = 0,93$ .

В умовах виробництва ступінь перетворення коливається звичайно у межах 0,85 – 0,88.

З рівняння (3.7) також випливає, що збільшення загальної лужності розчину за інших рівних умов призводить до збільшення рівноважного ступеня перетворювання натрію гідрокарбонату в карбонат.

Дослідження кінетики реакції (3.2) показують, що швидкість розкладання  $\text{NaHCO}_3$  за даної загальної лужності розчину не залежить від швидкості дифузійних процесів, які протікають у рідинній фазі (наприклад, від інтенсивності перемішування системи), та визначається тільки температурою та вмістом у розчині  $\text{NaHCO}_3$ .

У загальному вигляді за певної лужності розчину та температури швидкість реакції розкладення  $\text{NaHCO}_3$  можна визначити з рівняння:

$$v = k \cdot c^2, \quad (3.8)$$

де  $v$  – швидкість розкладання  $\text{NaHCO}_3$ ;

$k$  – коефіцієнт пропорційності;

$c$  – концентрація  $\text{NaHCO}_3$  у розчині.

З рівняння (3.8) видно, що реакція розкладання  $\text{NaHCO}_3$  є реакцією другого порядку.

Для проведення процесу розкладання  $\text{NaHCO}_3$  більш придатним апаратом буде колона барбатажного типу з ковпачковими тарілками або колона із затопленою насадкою.

Як теплоносій в процесі декарбонізації використовують гостру водяну пару, що знижує парціальний тиск  $\text{CO}_2$  в газовій фазі та сприяє десорбції  $\text{CO}_2$  із рідини та розкладенню  $\text{NaHCO}_3$ .

### 3.1.2 Карбонізація содового розчину з виділенням $\text{NaHCO}_3$ у тверду фазу

Система, що виражається рівнянням реакції (3.1), чотирикомпонентна. За наявності  $\text{NaHCO}_3$  у твердій фазі вона згідно з правилом фаз має два ступеня свободи. Отже, рівноважний стан даної системи залежатиме від змінних – температури та концентрації одного з компонентів. Склад рівноважного розчину виражається вмістом у ньому (в екв/л) загальної лужності  $[\text{Na}_{(\text{зар})}]$ , загальним вмістом вуглецю (IV) оксиду  $[\text{CO}_{2(\text{зар})}]$ ,  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Знаючи температуру та концентрацію одного з компонентів для розрахунку концентрації трьох інших компонентів необхідно три рівняння, наприклад, наступні:

$$[\text{Na}_{(\text{зар})}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3]; \quad (3.9)$$

$$[\text{CO}_{2(\text{зар})}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] + 2[\text{NaHCO}_3]; \quad (3.10)$$

$$[\text{NaHCO}_3] = -0,0642 \cdot [\text{Na}_2\text{CO}_3] + 0,0057 \cdot t. \quad (3.11)$$

Тут у дужках надано концентрації відповідних компонентів (в екв/л), а  $t$  – температура в  $^{\circ}\text{C}$ .

Кількість натрію гідрокарбонату, яка виділяється у тверду фазу під час досягнення рівноваги може бути підраховано (в екв/л) за рівнянням:

$$\text{NaHCO}_{3(\text{осад})} = 0,0088 \cdot [\text{Na}_{(\text{зар})}] \cdot (R - 87) - 0,015 \cdot t, \quad (3.12)$$

де  $R$  – ступінь карбонізації.

У свою чергу величина  $R$  може бути визначена за рівнянням:

$$R = \frac{[\text{CO}_{2(\text{зар})}]}{[\text{Na}_{(\text{зар})}]} \cdot 100. \quad (3.13)$$

Швидкість процесів абсорбції, що ускладнені хімічною реакцією у рідинній фазі, може бути розрахована за рівнянням:

$$v_a = \beta \cdot k_{\phi} \cdot \Delta P, \quad (3.14)$$

де  $v_a$  – швидкість абсорбції у присутності хімічної реакції;

$k_{\phi}$  – швидкість фізичної абсорбції;

$\Delta P$  – рушійна сила абсорбції, що дорівнює різниці між парціальним тиском  $\text{CO}_2$  у газовій фазі та його рівноважним тиском над розчином;

$\beta$  – хімічний параметр.

Для абсорбції  $\text{CO}_2$  хімічний параметр  $\beta$  можна замінити добутком:

$$\beta = C^{-0,4} \cdot x^{-0,25}, \quad (3.15)$$

де  $C$  – концентрація  $[\text{Na}_{(\text{зар})}]$  у розчині, що дорівнює загальній лужності розчину, екв/л;

$x$  – доля загальної лужності розчину, яка приходить на  $\text{NaHCO}_3$ .

Отже, рівняння швидкості абсорбції має вигляд:

$$v_a = C^{-0,4} \cdot x^{-0,25} \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*). \quad (3.16)$$

Рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином ( $P_{\text{CO}_2}^*$ ), що необхідний для розрахунку рушійної сили, може бути знайдено по графіках рівноважного тиску парів  $\text{CO}_2$  над розчином натрію карбонат – натрію гідрокарбонат.

Відповідною операцією в процесі отримання очищеного натрію гідрокарбонату є кристалізація  $\text{NaHCO}_3$ . Під час кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  у процесі карбонізації розчинів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  встановлено безпосередню залежність між швидкістю кристалізації  $W_{\text{кр}}$  та абсорбції  $\text{CO}_2$  (остання визначає пересиченість розчину за  $\text{NaHCO}_3$ ).

З іншого боку, швидкість кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  впливає на швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$ .

Кристалізація  $\text{NaHCO}_3$  може протікати у дифузійній та кінетичній областях, що визначається гідродинамічними умовами – інтенсивності перемішування системи. Для обох областей протікання процесу швидкість кристалізації  $W_{\text{кр}}$  у загальному вигляді виражається рівнянням:

$$W_{\text{кр}} = k \cdot \Delta C^n, \quad (3.17)$$

де  $k$  – константа швидкості кристалізації  $\text{NaHCO}_3$ ;

$C$  – пересиченість розчину за  $\text{NaHCO}_3$  (різниця між поточною та рівноважною концентраціями  $\text{NaHCO}_3$  у розчині);

$n$  – показник ступеня, що дорівнює 1 для дифузійної області кристалізації та 2 – для кінетичної.

Вплив температури на швидкість кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  залежить від інтенсивності перемішування розчину. Під час збільшення температури, з одного боку, зменшується ступінь пересичення розчину у результаті збільшення розчинності  $\text{NaHCO}_3$ , що приводить до зниження швидкості кристалізації. З іншого боку, підвищення температури полегшує дифузійні процеси, що збільшують швидкість кристалізації.

Для отримання великих кристалів  $\text{NaHCO}_3$  необхідно, щоб швидкість кристалізації була порівняно невисока. Для цього знижують пересичення шляхом підвищення температури карбонізації ( $82 - 86^\circ\text{C}$ ) та збільшення вмісту  $\text{NaHCO}_3$  у рідині, що подається на карбонізацію. В умовах виробництва загальна лужність такої рідини підтримується у межах 80 н. д. за вмісту у неї  $\text{NaHCO}_3$  близько 30 – 34 н. д.

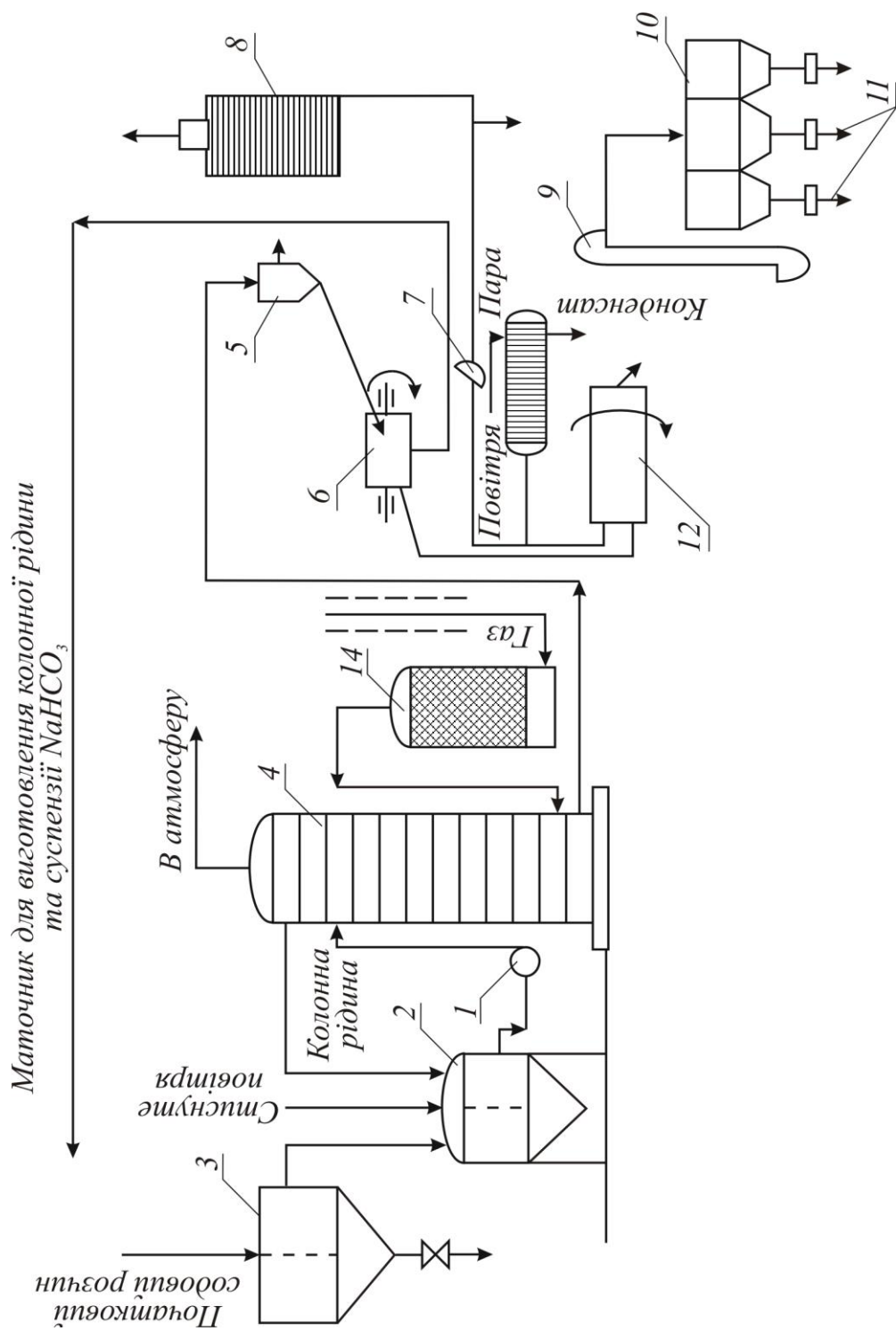
Отриманню крупних кристалів  $\text{NaHCO}_3$  сприяє також сама конструкція карбонізаційної колони, яка на відміну від колони у виробництві кальцинованої соди має малу кількість тарілок. Це сприяє подовжньому змішуванню рідини всередині колони, винесення дрібних кристалів  $\text{NaHCO}_3$  (затравки) із нижньої частини колони до верхньої та вирівнюванню концентрації солей по висоті колони, що також знижує пересичення.

## **3.2 Технологічні схеми виробництва очищеного натрію гідрокарбонату**

### **3.2.1 Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "мокрим" способом**

Технологічна схема виробництва натрію гідрокарбонату "мокрим способом" наведена на рис. 3.2.

Отриманий у відділенні декарбонізації содовий розчин збирають у збірнику вихідного содового розчину 3, де він освітлюється (відстій періодично видаляється з конічної частини збірника 3). Зі збірника содового розчину він самотужки переливається у два поперемінно працюючі збірники 2 для виготовлення содового розчину, який подається на карбонізацію.



1 – насос; 2 – згущувач-відстійник; 6 – центрифуга; 7 – вентилювач; 8 – рукавний фільтр; 9 – елеватор; 10 – сито-класифікатор; 11 – магнітний сепаратор; 12 – барабана сушарка; 13 – калорифер.

Рис. 3.2 – Технологічна схема виробництва натрію гідрокарбонату "мокрим" способом

У цей же збірник у певному співвідношенні з матеріальним балансом, подають маточну рідину після згущувача та центрифуг та у випадку необхідності конденсат.

Отримана так звана колонна рідина насосом 1 спрямовується на другу зверху тарілку карбонізаційної колони 4. Верхня тарілка є бризковловлювачем. Надлишок колонної рідини через перелив повертається у збірник 2.

У нижню частину карбонізаційної колони 4 під тиском близько 147 кПа подається вуглецю (IV) оксид з вапняних печей. Перед надходженням у колону газ очищується від механічних домішок у промивачі газу 14. Для забезпечення достатньо високої швидкості абсорбції вміст  $\text{CO}_2$  у газі вапняних печей має бути не нижче 32 % (іноді не нижче 39,5 %). На виході з карбонізаційної колони вміст  $\text{CO}_2$  у газі знижується до 18 – 22 % за концентрації  $\text{CO}_2$  у вихідному газі 32 % об. і до 27 % за високої концентрації – 39,5 %. Газ, що прийшов колону, викидається в атмосферу.

Суспензія  $\text{NaHCO}_3$ , що утворюється в карбонізаційній колоні, під тиском маси рідини у колоні потрапляє у згущувач-відстійник 5, де згущується до відношення  $t : p = 1$ . Згущена частина суспензії спрямовується на центрифугу 6; осад передають шнеками у барабанну сушарку 12. Перелив із згущувача-відстійника 5 та маточник після центрифуги 6 потрапляють у збірники (на рисунку не показані) та відкачується з них на виготовлення суспензії  $\text{NaHCO}_3$  у відділення декарбонізації та на виготовлення колонної рідини і частково на розсолоочищення.

Вологість осаду після центрифуги складає близько 3 – 3,5 %. Сушіння натрію гідрокарбонату у сушильному барабані 12 здійснюється гарячим повітрям, що потрапляє у барабан протитечію  $\text{NaHCO}_3$ , що рухається. Це дещо знижує винос пилу із сушарки. Повітря нагрівається у кожухотрубному калорифері 13 водяною парою до 105 – 110 °С та потрапляє у барабанну сушарку 12. На виході із сушарки температура повітря знижується до 55 – 60 °С.

Для очищення від пилу повітря проходить у рукавний фільтр 8, а потім викидається в атмосферу. Повітря переміщається за допомогою вентилятора 7, встановленого після барабанної сушарки. Сухий натрію гідрокарбонат за температури 45 – 50 °С подається елеватором 9 на сито-класифікатор 10, де він розподіляється на декілька фракцій. Ці фракції можуть бути роздільно розфасовані в процесі проходження магнітного сепаратора 11. Крупні фракції дробляться та знову подаються на сито-класифікатор. Пил  $\text{NaHCO}_3$  з рукавних фільтрів 8 приєднується до очищеного натрію гідрокарбонату, який виходить із сушарки 12.

### 3.2.2 Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "сухим" способом

Технологічна схема отримання очищеного натрію гідрокарбонату "сухим" способом зображена на рис. 3.3.

Тверду кальциновану соду пневмотранспортом подають із відділення кальцинації у циклон 7. Очищене від содового пилу повітря проходить промивач 6 та викидається вакуум-насосом в атмосферу (на схемі не зображений).

Промивна вода з промивача 6 збирається у бачку 1 та спрямовується у відділення очищення розсолу. Кальцинована сода з нижньої частини циклона 7 подається в бункер для соди 5, а звідти – в шнековий розчинник 4 і далі у збірник нормального содового розчину 3. Як розчинник використовують слабку рідину, нагріту у підігрівачі 8 до 90 – 95 °С. Приготовлений содовий розчин потрапляє у відстійник 2. Освітлений розчин перекачують насосом 20 на верх карбонізаційної колони 9. Надлишок розчину з колони 9 через перелив збирається у бачку 19.

Знизу в колону газовим компресором подають вуглецю (IV) оксид. Газ, що виходить із колони, проходить бризковловлювач та викидається в атмосферу.

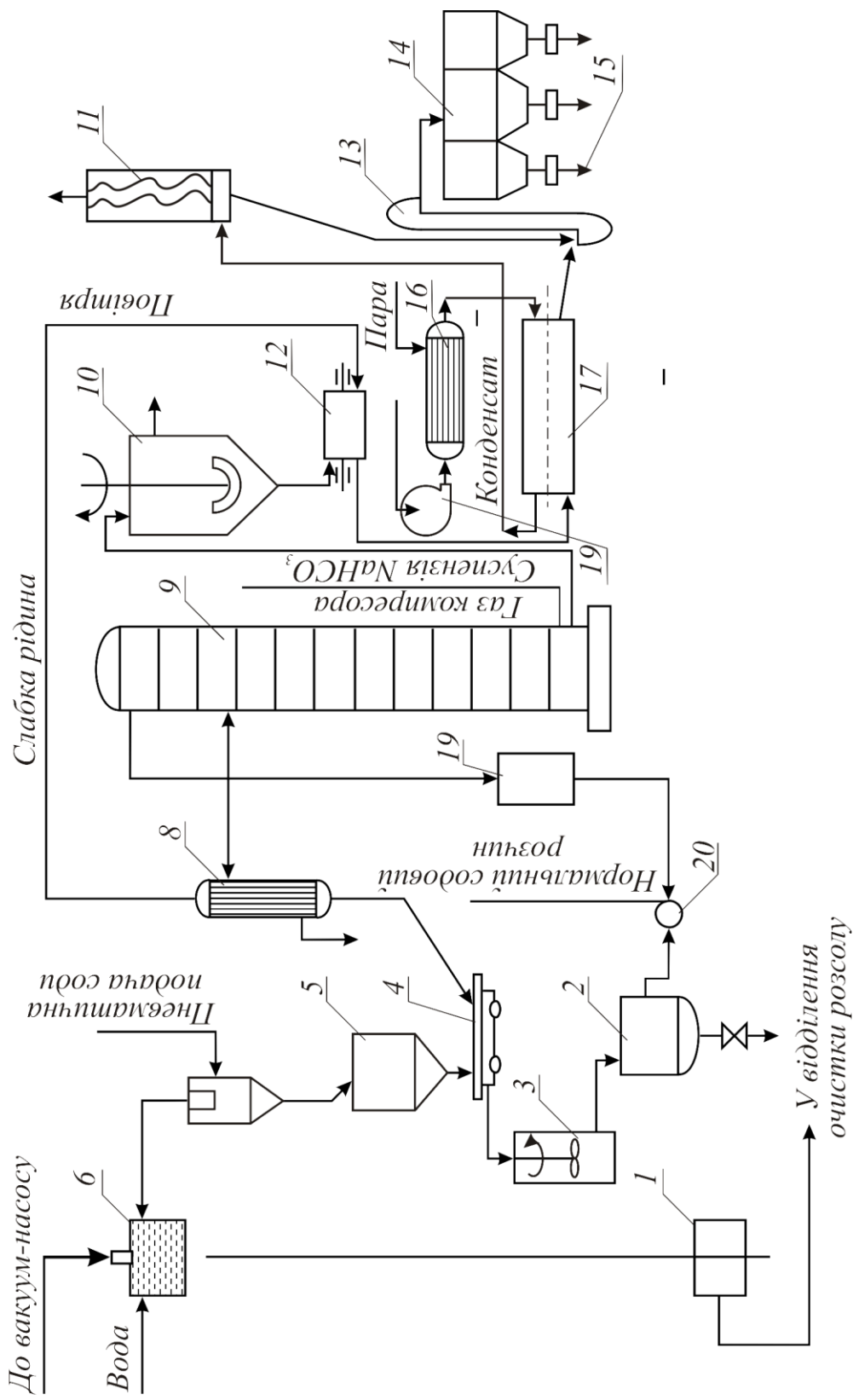
Суспензія натрію гідрокарбонату з колони 9 потрапляє у відстійник-згущувач 10. Ущільнений осад  $\text{NaHCO}_3$  далі подається на центрифугу 12, а потім у сушарку 17. Натрію гідрокарбонат висушують гарячим повітрям, що подається у сушарку вентилятором 18. Повітря підігрівається у калорифері 16 водяною парою та очищується від частинок  $\text{NaHCO}_3$  у рукавному фільтрі 11, після чого викидається в атмосферу. Для класифікації частинок сухого натрію гідрокарбонату служить сито-трясучка 14. Розподілений на фракції продукт проходить крізь магнітні сепаратори 15 та спрямовується на розфасовку.

У процесі роботи у карбонізаційній колоні поступово осідає натрію гідрокарбонат, знижуючи її продуктивність, збільшуючи гідравлічний опір колони. Для забезпечення безперервного виробництва в цехах встановлюються дві карбонізаційні колони (одна з них працює, а інша в цей час очищується). На очищення колону зупиняють звичайно після 12 – 18 діб безперервної роботи. Промивання непрацюючої колони проводять парою та гарячою водою. Слабку рідину після промивки спрямовують на очищення розсолу. Тривалість промивання колони – у середньому 30 годин.

### 3.3 Основна апаратура виробництва

Основним апаратом у відділенні приготування содового розчину "мокрим" способом є декарбонатор.

Найбільш часто використовують декарбонатор двох типів: барбатажний з ковпачковими тарілками і барботажно-скрубєрний.



1 – бачок; 2 – відстійник; 3 – збірник нормального содового розчину; 4 – шнековий розчинник; 5 – бункер для соди; 6 – промивач повітря з барометричною трубою; 7 – підігрівач; 8 – циклон; 9 – підігрівач; 10 – карбонізаційна колона; 11 – відстійник-згущувач; 12 – рукавний фільтр; 13 – центрифуга; 14 – елеватор; 15 – сито-класифікатор; 16 – магнітний сепаратор; 17 – калорифер; 18 – барабанна сушарка; 19 – вентилятор; 20 – насос

Рис. 3.3 – Технологічна схема виробництва очищеного нагрію гідрокарбонату "сухим" способом

Барбатажний декарбонатор складається з 26 чавунних царг діаметром 2500 мм, товщина стінки апарата 25 мм, загальна висота – 21250 мм. У 20 царгах встановлено барбатажні тарілки з одним ковпачком та зовнішнім переливом.

Нижні 6 царг декарбонатора порожні; вони утворюють резервуар для готового содового розчину.

Пара подається у декарбонатор знизу та знизу ж відводиться готовий содовий розчин. Парогазова суміш виводиться з декарбонатора зверху. У верхню частину декарбонатора потрапляє також суспензія  $\text{NaHCO}_3$ . У верхній кришці апарату змонтовано додаткові штуцери для приєднання запобіжного клапана та контрольно-вимірювальної апаратури.

Пасетна царга має центральну горловину, що закрита круглим зубчатим ковпачком для забезпечення кращого контакту фаз. Перехід рідини з верхньої тарілки на нижню здійснюється крізь зовнішні переливи прямокутного перетину.

Другий тип декарбонатора – барбатажно-скруберний. Апарат представляє собою колону, що зібрана з 36 чавунних царг діаметром 2730 мм та висотою у барбатажній частині 900 мм та скруберній – 900 мм; товщина стінки апарата 35 мм, загальна висота декарбонатора – 30000 мм. У верхній частині апарата розташовано 7 одноковпачкових барбатажних тарілок із внутрішніми переливами. Дві верхні царги порожні та призначені для сепарації пари. Загальна висота верхньої частини апарата 9900 мм.

Під барбатажною частиною апарата знаходиться скруберна частина. Вона починається з царги, в котрій вмонтовано зрошувач, що рівномірно розподіляє рідину по перетину апарату.

Насадкова частина апарату має 23 царги, що завантажені керамічними кільцями Рашига розміром  $100 \times 100 \times 10$  мм. Перші три царги знизу утворюють резервуар-постамент для готового содового розчину. Для визначення рівня розчину резервуар-постамент обладнано водомірним склом. Царга-база має штуцер для виведення содового розчину.

Пара подається під нижню колосникову решітку, на котрій розташовано перший шар насадки. Друга колосникова решітка знаходиться у 15-тій царзі, рахуючи знизу, на неї завантажують другий шар насадки. Для розвантаження й завантаження насадки через кожні чотири царги у колоні вмонтовано люк діаметром 400 мм. Барбатажна тарілка обладнана центральним 8-проміневим ковпачком, що забезпечує високий ступінь турбулізації розчину, та двома діаметрально протилежними трубчатими переливами.

Перевагами барбатажно-скруберного апарата перед барбатажним є зменшений гідравлічний опір та порівняно висока продуктивність.

До недоліків можна віднести складність досягнення високих ступенів розкладання  $\text{NaHCO}_3$  внаслідок зменшення тривалості перебування розчину у апараті та чутливість до забруднень зрошувача і насадки. Крім цього, як усі насадкові апарати, барботажно-скруберний більш чутливий до змін



навантаження по рідині та пари, ніж барбатажний, що також негативно позначається на ефективності роботи апарата.

Для фільтрування натрію гідрокарбонату сьогодні використовують центрифуги безперервної та періодичної дії. Центрифуги періодичної дії типу ПМ-1200 × 600 малопродуктивні та для їх розвантаження потрібна ручна праця. Зараз ці центрифуги замінюються на центрифуги безперервної дії типу АГ-1800-3Н з продуктивністю до 80 т/добу  $\text{NaHCO}_3$ .

Центрифуга АГ-100-3Н (автоматична горизонтальна) має корзину з внутрішнім діаметром 1800 мм та місткістю 850 л; максимальна частота оберту 720 об/хв.

Для сушки натрію гідрокарбонату використовують барабанні та пневматичні сушарки.

### 3.4 Технологічний режим роботи цеху очищеного $\text{NaHCO}_3$

Технологічний режим відділення приготування содового розчину "мокрим" способом наведено у табл. 3.3. Для забезпечення нормальної роботи відділення технологічний режим має суворо відповідати встановленим нормам.

Газ із декарбонатора змішується з газами содових печей, тому вміст  $\text{CO}_2$  у ньому, як і в газі содових печей, має бути не нижче 90 % (об.), за рахуванням на сухий газ.

Таблиця 3.3 – Норми технологічного режиму відділення приготування содового розчину "мокрим" способом

Параметр	Величина
Вміст $\text{NaCl}$ у сирому натрію гідрокарбонаті, %, не більше	0,4
Вміст $\text{NaCl}$ у содовому розчині, н. д.	1,5
Загальна лужність суспензії $\text{NaHCO}_3$ , н. д.:	110 – 115
Загальна лужність отримання содового розчину, н. д.	100 – 110
Температура газу на виході з декарбонатора, °С	90 – 98
Вміст $\text{CO}_2$ у газі на виході з декарбонатора в перерахунок на сухий газ, % (об.)	95 – 98
Ступінь розкладання $\text{NaHCO}_3$ , %, не менше	67
Тиск водяної пари на вході у декарбонатор, кПа	137 – 147

У відділенні карбонізації підтримуються норми технологічного режиму, що наведені у табл. 3.4.

Прямий титр вихідного содового розчину визначається розчинністю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , яка за кімнатної температури близька до 110 н.д.

Про нормальний хід поглинання  $\text{CO}_2$  в процесі карбонізації можна судити по вмісту  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у рідині на виході з карбонізаційної колони. Підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вказує або на зниження вмісту  $\text{CO}_2$  у газі на вході в колону порівняно з регламентованим, або на засмічення карбонізаційної колони натрію гідрокарбонатом та необхідністю її промивання.

Таблиця 3.4 – Норми технологічного режиму для відділення карбонізації

Параметр	Величина
Прямий титр вихідного содового розчину, н. д., не більше	105 – 110
Вміст хлоридів у вихідному содовому розчині у перерахунку на NaCl, н. д., не більше	1,5
Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> у колонній рідині, н. д.	50 ± 4
Вміст NaHCO <sub>3</sub> у колонній рідині, н. д.	33 ± 1
Температура рідини на вході в колону, °С	86 ± 2
Температура газу на вході в колону, °С, не більше	45
Тиск газу на вході в колону, кПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не більше	304 (3,1)
Вміст CO <sub>2</sub> на вході в колону, % (об.), не менше:	
обпалювання крейди	22
обпалювання вапна	37
Прямий титр рідини на виході з колони, н. д.	53 – 64
Вміст у рідині Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> на виході з колони, н.д.	21 ± 3
Вміст у рідині хлорид-іонів у перерахунку на NaCl, н. д., не більше	1,5
Температура суспензії на виході з колони, °С	60 – 70

Вміст CO<sub>2</sub> у газі на вході у колону забезпечує необхідну швидкість поглинання CO<sub>2</sub>, а внаслідок і продуктивність колони.

## 4. ВИРОБНИЦТВО КАУСТИЧНОЇ СОДИ ВАПНЯНИМ СПОСОБОМ

### 4.1 Загальні відомості, характеристика продукту

На початку XIX ст. розвиток виробництва каустичної соди (NaOH) був тісно пов'язаний з розвитком виробництва кальцинованої соди. Цей взаємозв'язок зумовлений тим, що сировиною для хімічного способу отримання NaOH служила кальцинована сода, яка у вигляді содового розчину каустифікувалася вапняним молоком. У 1882 р. було розроблено та здійснено у промисловості феритний спосіб отримання, також заснований на використанні кальцинованої соди.

На сьогодні феритний спосіб фактично не використовується через технологічну складність та великі витрати ручної праці.

Одночасно у кінці XIX ст. стали швидко розвиватись електрохімічні методи отримання NaOH електролізом водних розчинів NaCl. Під час електрохімічного способу одночасно з NaOH отримують хлор, який знайшов широке використання в промисловості важкого органічного синтезу та в інших галузях промисловості, що й пояснює швидкий розвиток електрохімічного виробництва NaOH. Доля їдкого натру, який виготовляють методом електролізу, у світовому виробництві NaOH складає біля 98 %, а їдкого натру, отриманого хімічними методами, – 2 %.

Чистий натрію гідроксид NaOH представляє собою білу непрозору масу, що жадібно поглинає з повітря водянні пари та CO<sub>2</sub>, є їдкою речовиною, внаслідок потрапляння на шкіру викликає сильні опіки.

Гранично допустима концентрація аерозолі їдкого натру у повітрі виробничих приміщень 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Існують дві модифікації безводного їдкого натру – α-NaOH з ромбічною формою кристалів та β-NaOH – з кристалами кубічної форми. Відносна молекулярна маса NaOH 39,97, густина 2130 кг/м<sup>3</sup>, теплота утворення з простих речовин 427 кДж, температура плавлення 328 °С.

З водою їдкий натр утворює ряд кристалогідратів. За 28 °С з водних розчинів, які містять 19,1 % (мас.) NaOH, кристалізується гептагідрат – NaOH·7H<sub>2</sub>O, за 20 °С та вмісту у розчині 2,5 % NaOH із розчину випадає NaOH·0,5H<sub>2</sub>O. Безводний NaOH випадає з водного 75 % розчину за 80 °С. Теплоємність безводного їдкого натру у межах 25 – 227 °С складає 1,61, у межах температур 25 – 427 °С вона збільшується до 2,63 та потім у межах 25 – 827 °С стає рівною 2,32 Дж/(г·°С). В'язкість розплавленого їдкого натру за 350 °С складає 4,0, а за температури 500 °С близько 1,8 · 10<sup>-3</sup> Па·с. Температура кипіння розплаву NaOH – 1388 °С.

Їдкий натр широко використовується у багатьох галузях народного господарства (табл. 4.1).

Їдкий натр випускають у твердому та рідкому вигляді.

Таблиця 4.1 – Використання їдкого натру у галузях народного господарства

Галузь	Відсоток
Хімічна промисловість	76 %
Нафтохімічна промисловість	12 %
Целюлозно-паперова промисловість	3 %
Металургія та інші	9 %.

Твердий їдкий натр випускається таких марок: ТХ-1 – твердий, плавлений, ТХ-2 – твердий, лусочкорований. Характеристика цих марок наведена у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Характеристика марок твердого їдкого натру

Параметр	Величина	
	ТХ-1	ТХ-2
Вміст NaOH, %, не менше	97,0	96,0
Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %, не більше	1,5	1,9
Вміст NaCl, %, не більше	0,7	0,9
Вміст Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не більше	0,01	0,02
Вміст SiO <sub>2</sub> , %, не більше	0,5	0,5
Вміст Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %, не більше	0,6	0,9

Таблиця 4.3 – Характеристика рідкої каустичної соди

Параметр	Величина					
	РР	РХ-1	РХ-2	РДУ	РД-1	РД-2
Зовнішній вигляд та колір	безколірна прозора рідина	прозора рідина від пилового до блакитного кольору, допускається осад				
Вміст, % (мас.):						
NaOH, не менше	42	45	43	50	44	42
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не більше	0,6	1,2	2,0	1,0	1,2	2,0
NaCl, не більше	0,05	1,0	1,5	2,2	3,8	4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не більше	0,0015	0,015	0,2	0,2	0,03	0,04
SiO <sub>2</sub> , не більше	0,008	0,5	не нормується			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , не більше	0,03	не нормується				
Na <sub>2</sub> ClO <sub>3</sub> , не більше	0,01	без норми		0,2	0,3	без норми
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не більше	0,1	без норми				
Hg, не більше	0,0005	без норми				
Cu, не більше	без норми	0,006	не нормується			

У технічній каустичній соді марки ТХ-1, що використовується для отримання металевого натрію, вміст SiO<sub>2</sub> не може перебільшувати 0,1 %.

Твердий їдкий натр плавлений, транспортується у металевих бочках 50 – 170 л, зберігається – у поліетиленових мішках, що вкладаються в металеві бочки об'ємом 25 – 100 л.

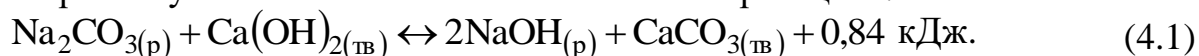
Рідкий їдкий натр транспортується в залізничних цистернах. Рідкий їдкий натр випускається 6 різних марок: РР – розчин ртутний; РХ-1 та РХ-2 – розчини хімічні; РДУ, РД-1 та РД-2 – розчини діафрагмові.

Склад рідкої каустичної соди наведено у табл. 4.3.

## 4.2 Фізико-хімічні основи процесу

### 4.2.1 Каустифікація

Вапняний спосіб отримання їдкого натру ґрунтується на каустифікації натрію карбонату вапном або вапняним молоком за реакцією:



Подача на каустифікацію замість вапняного молока вапна дозволяє використовувати теплоту гасіння СаО. Крім цього, утворюється більш концентрований розчин їдкого натру за рахунок виведення з процесу води, що надходить із вапняним молоком.

На початку процесу каустифікації у розчині присутня велика кількість іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , що знижують і без того малу розчинність  $\text{CaCO}_3$ . По мірі каустифікації у розчині нагромаджуються іони  $\text{OH}^-$  та зменшується кількість іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , тому розчинність  $\text{CaCO}_3$  збільшується, а розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  зменшується. Під час досягнення однакової розчинності солей настає рівновага. Константа рівноваги реакції (4.1) виражається співвідношенням:

$$K = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (4.2)$$

Константа рівноваги залежить від температури. Однак практично ця залежність не враховується.

Важливою характеристикою процесу каустифікації є рівноважний ступінь каустифікації  $\eta$ , що виражається відношенням:

$$\eta = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Виразивши концентрацію іонів  $[\text{OH}^-]$  через константу рівноваги  $K$  та концентрацію іонів  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , отримують:

$$\eta = \frac{\sqrt{K \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}}{\sqrt{K \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}]} } \cdot 100 \quad (4.4)$$

З рівняння (4.4) випливає, що рівноважний ступінь каустифікації (ступінь переходу соди в їдкий натр) за інших рівних умов знижується внаслідок збільшення вмісту соди у вихідному розчині (рис. 4.1).

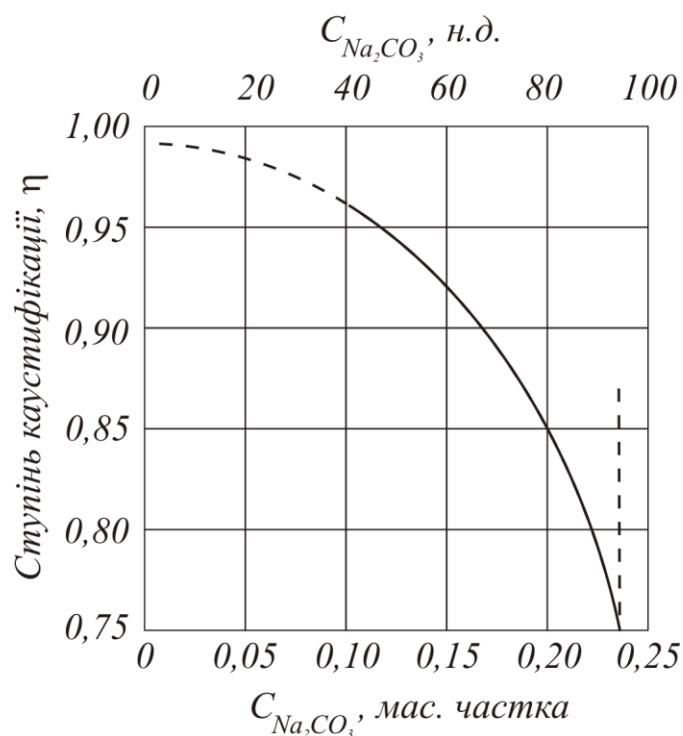


Рис. 4.1 – Залежність рівноважного ступеня каустифікації содового розчину від концентрації соди у вихідному розчині за 100 °С

За вмісту соди в розчині більше 2,2 % (мас.) в донній фазі з'являється тирсоніт  $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ , що сприяє зростанню втрат соди. Навпаки, внаслідок зниження концентрації соди у початковому розчині ступінь каустифікації збільшується. Однак разом із тим зростає також питомий вміст води (на 1 кг твердого  $NaOH$ ) у каустифікованому содовому розчині.

Підвищення питомого вмісту води приводить до збільшення витрати гріючої пари на випарювання слабких лугів, тобто до зростання вартості продукційної каустичної соди.

Швидкість досягнення рівноваги залежить від температури. Так за однакових інших умов рівноважний ступінь каустифікації за 80 °С досягається за 12 годин, а за 100 °С – за 3 години. Тому хоча температура не впливає на рівноважний вихід  $NaOH$ , процес каустифікації ведуть за температури 98 – 100 °С, що забезпечує достатньо високу швидкість протікання процесу. Крім того, збільшення температури сприяє утворенню крупнокристалічного осаду  $CaCO_3$ , що покращує відділення шламу від лужних розчинів та збільшує швидкість осадження  $CaCO_3$  за рахунок зниження в'язкості розчину.

Присутність  $SiO_2$  у вапні звичайно приводить до додаткової втрати соди:



Якщо  $SiO_2$  присутній у вигляді дикальційсилікату ( $2CaO \cdot SiO_2$ ), то і цьому випадку додатково витрачається сода за реакцією:



Наявність у вапні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не впливає на рівноважний ступінь каустифікації.

#### 4.2.2 Відділення та промивання шламу

Слабкий луг необхідно відділити від шламу та ретельно освітлити. Швидкість і повнота відділення шламу від слабого лугу залежать від якості обпаленого вапна, умов його обпалювання, надлишку вапна та інших факторів.

На швидкість освітлення помітно впливає надлишок вапна у каустифікованому розчині. Так, в процесі проведення каустифікації з 7 % недостатністю вапна швидкість відстоювання шламу дорівнює 1,6 м/год, за 1 % надлишку вапна швидкість відстоювання знижується до 0,9 м/год за рахунок повільного осадження частинок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і утворення більш дрібних частинок  $\text{CaCO}_3$ .

Середню швидкість осадження  $W_{\text{oc}}$  можна обчислити за допомогою критерію Рейнольдса (Re), а значення критерію Рейнольдса знаходять за критерієм Архімеда (Ar). Критерій Архімеда розраховують за формулою:

$$\text{Ar} = \frac{d^3 \cdot (\rho_2 - \rho_1) \cdot \rho_1 \cdot g}{\mu^2}, \quad (4.7)$$

де  $d$  – середній діаметр частинок шламу, м;

$\rho_2$  і  $\rho_1$  – густина твердої й рідкої фаз,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\mu$  – динамічна в'язкість рідини, Па·с;

$g$  – прискорення вільного падіння.

Якщо критерій Архімеда  $\text{Ar} \leq 36$ , то критерій Рейнольдса визначають за формулою:

$$\text{Re} = \frac{\text{Ar}}{18}. \quad (4.8)$$

Якщо критерій Архімеда  $36 \leq \text{Ar} \leq 84000$ , то критерій Рейнольдса визначають за формулою:

$$\text{Re} = 0,152 \cdot \text{Ar}^{0,715}. \quad (4.9)$$

Якщо критерій Архімеда  $\text{Ar} > 84000$ , то критерій Рейнольдса визначають за формулою:

$$\text{Re} = 1,74 \cdot \sqrt{\text{Ar}}. \quad (4.10)$$

Критерій Рейнольдса пов'язаний з швидкістю осадження співвідношенням:

$$W_{\text{oc}} = \frac{\text{Re} \cdot \mu}{d \cdot \rho_1}. \quad (4.11)$$

Отже, чим менше в'язкість розчину, тим більше швидкість осадження.

Тому процес каустифікації проводять за високої температури, яка зменшує в'язкість рідини та збільшує швидкість осадження.

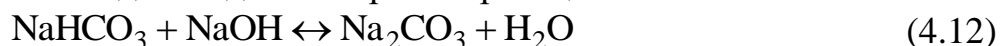
Процес осадження залежить від перенасичення каустифікованого розчину за  $\text{CaCO}_3$ . Так зниження перенасичення розчину по  $\text{CaCO}_3$  призводить до

утворювання більших кристалів  $\text{CaCO}_3$  і тим самим покращує процес освітлення слабкого розчину  $\text{NaOH}$ .

Зниженню перенасичення розчину крім підвищення температури каустифікації сприяє також додавання до вихідного розчину так званих "міцних" промивок, що містять крім соди їдкий натр, який підвищує розчинність  $\text{CaCO}_3$ . "Міцні" промивки отримують в процесі розчинення соди, яка випадає зі слабкого лугу під час його концентруванні у вакуум-випарювальних апаратах.

У результаті додавання до вихідного розчину "слабких" та "міцних" промивок отримують "нормальний" содовий розчин, що містить до 20 н. д.  $\text{NaOH}$  за загальної лужності 80 н. д., тобто зі ступенем каустифікації 25 %. В процесі каустифікації "нормального" содового розчину утворюється луг, названий "слабким", він містить до 130 г/л  $\text{NaOH}$  за ступеня каустифікації  $\eta = 84\%$ .

Початковий содовий розчин, що потрапляє до цеху каустичної соди з відділення декарбонізації содового заводу, має загальну лужність близько 110 н. д. і ступінь декарбонізації не менше, ніж 85 %. У виробництві каустичної соди необхідно досягнути якомога більшого ступеня декарбонізації содового розчину, оскільки натрію гідрокарбонат, що міститься в содовому розчині, взаємодіє в промивних водах із їдким натром за реакцією:



або



У результаті цієї реакції розхідний коефіцієнт вапна на 1 т  $\text{NaOH}$  зростає (пропорційно вмісту у содовому розчині  $\text{NaHCO}_3$ ).

Концентрація  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в "нормальному" розчині, що подається на каустифікацію, в значній мірі залежить від кількості промивних вод.

Потрібна добра промивка шламу мінімальною кількістю промивної води. Це забезпечується сполученням протитечної багатоступеневої декантації лама з наступною його фільтрацією.

В технологічних схемах виробництва  $\text{NaOH}$  часто передбачається повторна каустифікація шламу свіжим содовим розчином, що приводить до збільшення коефіцієнта використання  $\text{CaO}$ .

У виробництві їдкого натру витрата промивної води (конденсату) на 1 т  $\text{NaOH}$  за 70 – 80 °С складає 4,5 – 5,0 м<sup>3</sup>. Висока температура промивної води сприяє розчиненню в ній домішок і збільшує за інших рівних умов швидкість осадження твердих частинок.

#### 4.2.3 Концентрування слабких лугів. Відділення випаровування

У відділення випаровування з відділення каустифікації потрапляють слабкі луги, що містять близько 130 г/л  $\text{NaOH}$ , 30 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і 11,3 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



У процесі випаровування важливо не тільки максимально відділити домішки у тверду фазу, але й отримати великі кристали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , що швидко осідають. Повнота виділення солей забезпечується високою концентрацією  $\text{NaOH}$  і тривалістю витримування розчину  $\text{NaOH}$ , що забезпечує зняття перенасичення по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Розмір осаджених кристалів значною мірою визначається вмістом  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у розчині. З концентрованих розчинів їдкого натру за наявності в ньому  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  виділяються кристали подвійної солі Буркейта  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , на яких потім кристалізується сода, що залишилася в розчині.

Механізм цих процесів вивчено недостатньо, однак вважають, що  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  відкладається на гранях кристалів подвійної солі. Для отримання великих кристалів необхідно, щоб мольне відношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$  було більше або дорівнювало 0,5.

Оскільки частина натрію сульфату залишається в готовому продукті і не повертається назад у цикл, необхідно доповнювати його втрати.

Якщо в розчині міститься повітря, то погіршується процес осадження твердої фази, оскільки повітря з розчином утворює піну, котра захоплює значну частину кристалів осаду. Тому для швидкого осадження солей важливо максимально виключити контакт розчину, що випаровується, з повітрям.

#### 4.2.4 Плавлення їдкого натру

Максимальна концентрація їдкого натру, що досягається у випарних установках, складає приблизно 70 %. Більш концентровані розчини їдкого натру мають велику в'язкість і високу температурну депресію, що робить неекономічним подальше зневоднення  $\text{NaOH}$  у випарних установках. Для цього у промисловості використовують плавильні котли, що виготовлені з лугостійкого сірого чавуну марки СЧШ-1 (0,8 – 1,0 % Ni; 0,6 – 0,8 % Cr).

Температура кипіння їдкого натру за атмосферного тиску складає 1398 °С, тому повне зневоднення  $\text{NaOH}$  можливо лише за цій температури. Разом із тим, присутність в їдкому натрі навіть невеликої кількості води різко знижує температуру кипіння плаву. Отже, за вмісту води близько 1 % (мас.) температура кипіння плаву складає 400 °С, а за 0,5 % – 530 °С. Для нагрівання плаву до таких температур використовуються димові гази, що утворюються в процесі спалювання вугілля, мазуту або природного газу.

Зневоднення  $\text{NaOH}$  може протікати в одному плавильному котлі (періодичний процес) або в батареї з 6 – 9 плавильних горшків, з'єднаних послідовно. У цьому випадку плавка їдкого натру ведеться безперервно, оскільки зневоднення продукту здійснюється по мірі руху його через плавильні котли, встановлені каскадно для переміщення плаву самотужки.

Найбільш важливою операцією у відділенні плавки є очищення розплаву. Розплав їдкого натру з малим вмістом води не руйнує чавун. Водні розчини  $\text{NaOH}$  за високих температур дуже агресивні, тому перші за ходом їдкого

натру підігрівачі і три котли будуть інтенсивно руйнуватись. Для захисту стінок апаратів від корозії до розчину їдкого натру перед подачею його на плавлення додають 1,3 – 1,5 кг/т натрію нітрату. Заліза (II) оксид, що утворюється в результаті корозії, окислюється нітратом до заліза (III) оксиду, що легко осаджується на дно плавильних печей (червоний шлам). На стінках котлів утворюється покриття з  $Fe_2O_3$ , що перешкоджає подальшому корозійному руйнуванню апарата.

Крім натрію нітрату до частково зневодненого розплаву (в третій котел) додають сірку. Сірка взаємодіє з важкими металами, присутніми у розплаві. Утворені важкорозчинені сульфідні –  $MnS$ ,  $CuS$  та інші – осідають на дно апарата. Крім цього, сірка сприяє отриманню їдкого натру білого кольору, руйнуючі сполуки, котрі фарбують розплав у зелений колір. Кількість доданої сірки ( $NaNO_2 : S$ ) складає звичайно (3,0 : 1) – (1,5 : 1).

Під час охолодження плаву в останньому плавильному котлі утворюються три шари: верхній шар – біла каустична сода у кількості 95 % маси всього плаву – представляє собою готовий продукт; середній шар – сіра каустична сода (3 %) повертається звичайно в сусідній плавильний котел і нижній шар – червоного кольору продукт (2 %) є відходом виробництва та зливається в спеціальні ємності.

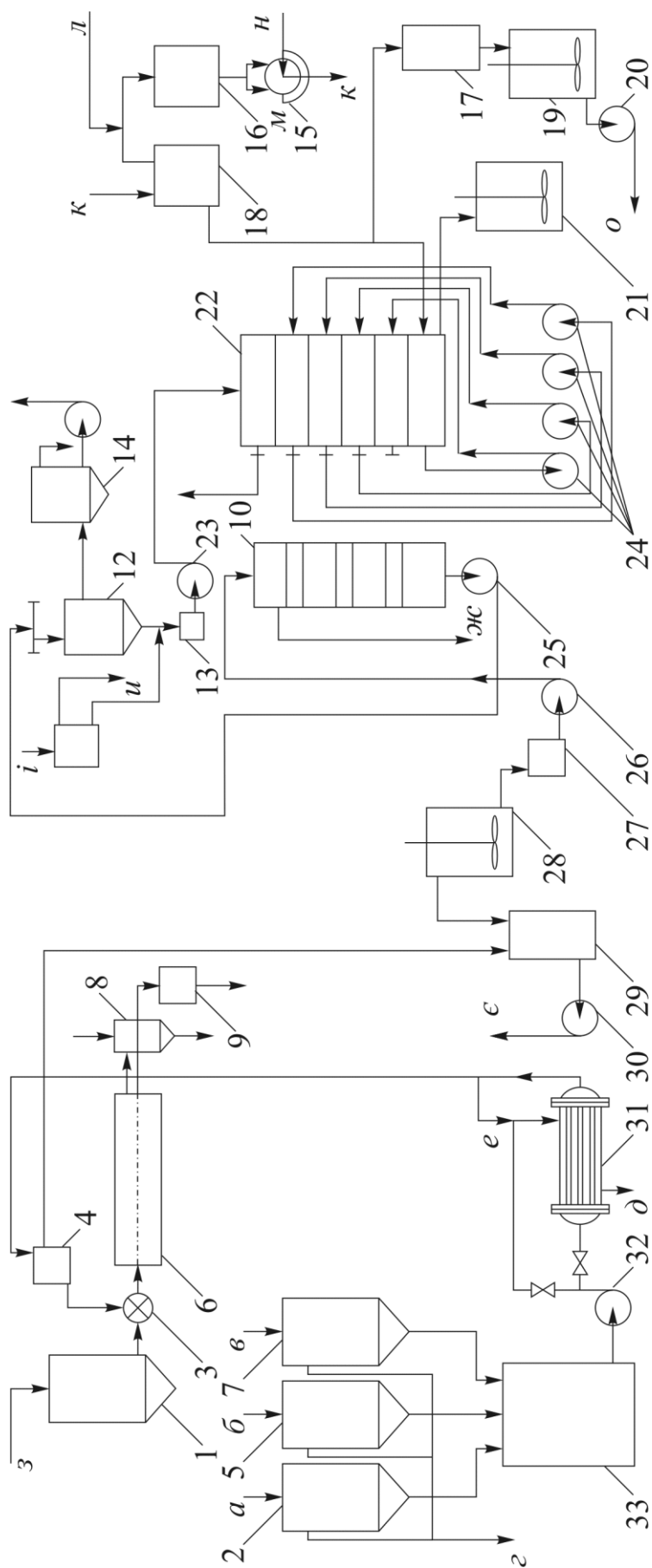
#### 4.3 Технологічна схема виробництва вапняної каустичної соди

Цех вапняної каустичної соди, що виготовляє твердий їдкий натр, має три відділення: каустифікації, випарювання слабких лугів і плавлення.

**Відділення каустифікації.** Схема відділення каустифікації (двоступеневої) наведена на рис. 4.2. Основною особливістю цієї схеми є одночасне проведення реакції гасіння вапна і каустифікації содового розчину в одному апараті – гасителі-каустифікаторі, в якому ступінь каустифікації досягає 75 – 80 %. На гасіння вапна у гаситель подають не воду, як звичайно, а содовий розчин. Для зменшення втрат вапна в технологічній схемі передбачається додаткова каустифікація шламу, що утворюється в гасителі-каустифікаторі, який містить  $CaO$ , що не прореагував.

Обпалене вапно із силосу-сховища 1 дозують лотковим живильником 3 у гаситель-каустифікатор 6. Одночасно з вапном із напірної мішалки 4 у гаситель потрапляє "нормальний" содовий розчин (93 – 95 % від стехіометричного). Напірна мішалка 4 має перелив, через який надлишок "нормального" содового розчину зливається у мішалку переливу 29. Суспензія, що мстить  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  і надлишкове вапно, по сифонній трубі перетікає у сифонне корито 9 із сітковою корзиною, що має отвори розміром  $4 \times 4$  мм. Шматочки вапна і недопаленого палива, що не пройшли крізь отвори, періодично, вручну, вивантажують із корзини у відвал.

Негашені крупні шматки вапна і необпалене вапно промивають біля порога гасителя водою (на рис. не зображено), спрямовують в бункер недопалу 8 і повертають із нього на повторне обпалювання або спрямовують у відвал.



1 – силос-сховище; 2, 4, 5, 7, 11, 14 – збирники содового розчину; 3 – лотковий живильник; 6 – гаситель-каустифікатор; 8 – бункер недопалу; 9 – сифонне корито; 10, 13 – каустифікатори; 12 – відстійник; 15 – вакуум-фільтр; 16 – напірний бак конденсату; 17 – шнекова мішалка; 18 – збирач конденсату і фільтрату; 19 – мішалка шламу; 20, 23 – 26, 30, 32 – насоси; 21, 28 – мішалки шламу і суспензії; 22 – промивач шламу; 27 – пісковловлювач; 31 – підігрівач; 33 – змішувач для отримання нормального содового розчину. Найменування потоків: а, і – вода; б – розчин; в – промивні води; г – перелив в бак промивок; д – у каналізацію; е, м – пара; ж – пар; з – пар; и – пар; й – пар; л – пар; м – пар; н – пар; к – пар; о – пар; у – пар; в – пар; г – пар; д – пар; е – пар; ж – пар; з – пар; и – пар; й – пар; л – пар; м – пар; н – пар; к – пар; о – пар; у – пар.

Рис. 4.2 – Технологічна схема виробництва їдкого натру

Із сифонного корита 9 лужна суспензія перетікає у прийомну мішалку суспензії 28, потім проходить пісковловлювач 27 і насосом 26 подається в каустифікатор першої каустифікації 10 для більш повного використання вапна. Ступінь каустифікації розчину на виході з каустифікатора 10 складає близько 84 %. Надлишок суспензії з мішалки 28 через перелив потрапляє у мішалку переливу 29, змішується з "нормальним" содовим розчином і насосом 30 перекачується в напірний збірник 4 гасителя-каустифікатора. Тут суспензія після півторагодинного перебування проходить пісковловлювач (на рис. не зображено) і центробіжним насосом 25 подається в ряд паралельно працюючих відстійників 12 (на рис. зображений один відстійник).

Освітлений "слабкий" луг за температури близько 80 °С, який містить в середньому 130 г/л NaOH, 30 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і 11,3 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, відбирають із переливного жолоба відстійника і збирають в збірнику "слабких" лугів 14, а далі передають на випаровування. Шлам із відстійника 12 потрапляє у каустифікатор 13 другої каустифікації.

Для більш повного використання вапна, що залишилося в шламi, другу каустифікацію проводять за більшого надміру соди (більше 50 %). Необхідний для здійснення потрібного надлишку содовий розчин подається у каустифікатор 13, де ступінь каустифікації розчину звичайно не перебільшує 55 %.

Для розрідження шламу в каустифікатор 13 потрапляє освітлена рідина з другого ярусу промивача шламу 22. На верхній ярус промивача шламу насосом 23 спрямовують суспензію з каустифікатора 13. Промивка шламу у промивачі 22 здійснюється конденсатом відділення випаровування і фільтратом шламових фільтрів 15, що змішуються у збірнику 18.

Промивну воду за температури близько 75 °С спрямовують через промивач 22 протитечію до шламу знизу вверх за допомогою насосів 24. З верхнього ярусу промивача промивна вода спрямовується у відділення випаровування для розчинення солей випаровування (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), що виділяються внаслідок концентрування "слабкого" лугу. Промитий шлам, що має температуру 75 – 80 °С, потрапляє у збірник шламу 21 і подається в корито барабанного вакуум-фільтра 15. Відфільтрований і промитий конденсатом шлам обрізають із поверхні фільтру в шнекову мішалку 17, сюди ж одночасно подають воду для розбавлення шламу і через збірник-мішалку шламу 19 насосом 20 відкачують на "біле" море.

Збірники 2, 5 і 7 служать для зберігання содового розчину, отриманого під час розчинення солей випаровування і промивних вод. Дозуванням вказаних розчинів у змішувачі 33 отримують "нормальний" содовий розчин, який насосом 32 перекачується через підігрівач 31 в напірний збірник "нормального" содового розчину 4.

**Відділення випаровування.** Концентрування отриманих слабких лугів проводять звичайно у дві стадії. Перша стадія випаровування здійснюється в типовій прямоточній триярусній вакуум-випарній установці. Випаровування лугів проводять за допомогою водяної пари. Концентрація їдкого натру в

апараті зростає від 130 до 200 г/л. Розчин переходить у другий корпус, а з другого – у третій, що працює під вакуумом (близько 80 кПа). Концентрація NaOH на виході з третього корпусу складає 610 – 660 г/л.

Натрію карбонат і натрію сульфат, що виділяються в процесі концентрування NaOH, відділяють від розчину у відстійнику середніх лугів. Освітлений розчин направляють у збірник середніх лугів, а шлам – на вакуум-фільтри.

Освітлений розчин в збірнику середніх лугів являє собою товарний продукт. В процесі виготовлення твердого NaOH рідка каустична сода потрапляє на другу стадію випаровування, де її концентрація зростає до 1000 – 1200 г/л NaOH. На другій стадії випаровування є один вакуум-випарний апарат, що обігривається звичайно вторинною парою першого корпусу першої стадії випарювання.

У цьому корпусі підтримується вакуум близько 80 кПа. По мірі збільшення концентрації NaOH із розчину виділяється додаткова кількість соди. Тому розчин після четвертого випарного апарата потрапляє у відстійник "міцних" лугів.

Для виготовлення твердого плавеного і лускорованого їдкого натру "міцний" луг, що містить 1000 – 12000 г/л NaOH, піддається подальшому зневодненню (плавленню).

**Відділення плавлення каустичної соди.** Плавлення їдкого натру може здійснюватися в одиночних котлах (періодичний процес), але сьогодні цей процес практично не використовується. Значно більш ефективним способом зневоднення є безперервне плавлення NaOH в батареї плавильних котлів.

Їдкий натр із відділення випаровування проходить послідовно шість підігрівачів, де його температура збільшується від 130 – 140 °С до 200 – 210 °С. Потім їдкий натр послідовно проходить дев'ять плавильних котлів і з 9 котла плав розливається у барабани або подається на лускоровальну машину (у випадку випуску лускорованого NaOH). Обігрів плавильних котлів і підігрівачів проходить за рахунок тепла топкових газів, що утворюються в процесі спалення будь-якого палива. Зміна напрямку руху топкових газів здійснюється системою шиберних заслінок (шиберів).

Для відкачування розплавленого їдкого натру з температурою близько 400 °С служать відцентровані заглибні насоси типу ЦЦП, що виготовлені з лугостійкого чавуну марки СЧЦ-1.

В останні роки для плавлення каустичної соди почали застосовувати вакуум-випарні установки, що обладнані апаратами з плівкою. Обігрів цих апаратів здійснюється високотемпературними теплоносіями типу даутерма. Такі установки відзначаються високою продуктивністю.

#### **4.4 Основна апаратура виробництва вапняної каустичної соди**

**Гаситель-каустифікатор**, що використовується на першій стадії каустифікації, представляє собою циліндричний барабан діаметром 2500 мм і довжиною 15000 мм. Усередині барабан футерований спеціальною сталлю для

запобігання стирінню. У торцевих кришках барабана є центральні отвори, крізь котрі, з одного боку, в барабан за допомогою лоткового живильника потрапляє палене вапно і "нормальний" содовий розчин, а з іншого – вивантажують утворену суспензію їдкого натру.

Барабан обертається від електропривода з частотою 1,6 об/хв. Для кращого перемішування матеріалу і контакту фаз всередині барабана по його поверхні закріплено спіраль і сам барабан нахилено в бік вивантаження під кутом 2 – 3 °. Утворена суспензія відводиться від апарата за допомогою сифонної труби, один кінець якої на відстані 2000 мм від вивантаженого порогу барабана занурено в рідину. Другий кінець сифонної труби занурений в сифонне корито із сіткою розміром 4 × 4 мм. Шматки негашеного вапна та недопаленого палива, затримуються сіткою і періодично вивантажуються із сифонного корита. Продуктивність такого гасителя-каустифікатора складає 150 т/добу, рахуючи на 95,5 % NaOH.

**Відстійник-декантатор.** Апарат служить для відстоювання суспензії, що утворилася в гасителі-каустифікаторі. Відстійник має циліндричний корпус діаметром 9000 мм і висоту 3750 мм. У верхній частині відстійника знаходиться розподільна тарілка і спеціальний колокол. Суспензія подається на розподільну тарілку і з неї на колокол. Повільно стікаючи по конічній поверхні колокола, суспензія звільнюється від захопленого нею повітря, і потрапляє в зону відстоювання.

Освітлена каустична сода потрапляє до приймача освітленого луку і далі виводиться з апарата як готовий продукт, що спрямовується у відділення випаровування. Шлам виводиться з відстійника крізь патрубок, розташований в центрі конічного днища. У конічному днищі також знаходиться гребкова мішалка, що забезпечує за оберту зі швидкістю 0,5 об/хв, необхідне ущільнення шламу. На цьому ж валу, але у верхній частині, змонтовано друга мішалка для згрібання шламу з поверхні колокола.

**Багатоярусний промивач шламу.** Представляє собою циліндричний апарат діаметром 8000 мм і загальною висотою 11700 мм. По висоті апарат розподілено горизонтальними полками на шість ярусів. Кожний ярус має мішалку (гребкову) для переміщення шламу до шламових коробок. Частота оберту мішалки – 0,2 об/хв. Промивна рідина зі збірників промивної води послідовно перекачується відцентрованим насосом із ярусу на ярус наверх і виводиться з апарата. Шлам видаляється з апарата через спеціальну шламову коробку.

**Каустифікатори першої та другої каустифікації.** Це вертикальні циліндричні апарати зі сталі, обладнані рамною мішалкою (4 – 6 об/хв) і паровим змішувачем. Об'єм каустифікаторів залежить від продуктивності цеху і може бути розрахований за даними матеріального балансу з урахуванням того, що час перебування суспензії в апараті має складати 3 – 4 години (ступінь каустифікації  $\eta = 90\%$ ), а необхідний робочий об'єм апарата 1,0 – 1,5 м<sup>3</sup>/т 92 % каустичної соди на добу. Каустифікатори теплоізоляовані.

У відділенні випаровування вся представлена апаратура є типовою, виготовленою з нержавіючою сталі Х18Н9Т.

Основними апаратами у відділенні плавлення є підігрівачі – ємності прямокутної форми довжиною 2000 мм, завширшки 700 і заввишки 2500 мм і сфероїдальні плавильні котли діаметром 3000 мм і максимальною глибиною 2900 мм. Товщина стінки верхньої частини котла складає 40 мм, донної частини – 70 мм. Під час періодичної дії кожний котел випускає 16,5 т 92 % NaOH за одне плавлення. Під час безперервної дії батареї котлів продуктивність становить 60 т 92 % NaOH на добу (20000 т/рік).

Підігрівачі і плавильні котли виготовлені з лугостійкого чавуну марки СЧЦ-1.

#### 4.5 Технологічний режим виробництва вапняної каустичної соди

Для забезпечення нормальної роботи технологічний режим відділень каустифікації, випаровування і безперервного плавлення суворо регламентований. Контроль за технологічним режимом здійснюється апаратниками, робітниками цехової лабораторії, ЦЗЛ, а також за допомогою автоматичних пристроїв контролю.

В табл. 4.4 наведено норми технологічного режиму у відділеннях.

Таблиця 4.4 – Норми технологічного режиму виробництва каустичної соди вапняним способом

Параметр	Величина
<b>Відділення каустифікації</b>	
<b>Приготування "нормального" содового розчину:</b>	
температура, °С	75 – 80
загальна лужність, н. д.	74 – 85
вміст NaOH, н. д.	15 – 25
вміст NaCl, н. д., не більше	0,7
<b>Перша каустифікація:</b>	
температура, °С, не менше	95
вміст NaOH, г/л, не менше	130
вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л, не більше	35
вміст CaO, г/л, не більше	16
ступінь каустифікації, %, не менше	84
<b>Відстоювання:</b>	
прозорість за шкалою мутноміру ЕПД-12, не менше	5
вміст NaOH, г/л, не менше	130
вміст NaCl, г/л, не більше	35
відносна густина шламу	1,4 – 1,45
<b>Друга каустифікація:</b>	
температура, °С, не менше	85
вміст NaOH, г/л, не менше	50 – 80
вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л, не більше	70 – 90
вміст CaO, г/л, не більше	6

ступінь каустифікації, %, не менше	55		
<b>Промивання шламу:</b>			
вміст NaOH в промивних водах I ярусу, г/л, не більше	90		
вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в промивних водах I ярусу, г/л, не більше	70		
загальна лужність промивних вод VI ярусу, г/л, не більше	80		
<b>Фільтрація шламу:</b>			
загальна лужність, %, не більше	0,5		
вміст вільного CaO, %, не більше	0,8		
відносна густина, не більше	1,4		
<b>Відділення випаровування</b>			
	I ступінь	II ступінь	III ступінь
Вміст NaOH, г/л	200 – 220	не менше 340	не менше 60
Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л, не більше	60	90	70
Тиск гріючої пари, кПа	не менше 980	близько 627	близько 294
Залишковий тиск у соковому просторі, кПа	—	—	не більше 1,3
<b>Відділення плавлення</b>			
Температура після підігрівача, °С	230 – 250		
Температура вихідних топкових газів, °С	250 – 300		
Температура повітря після обігрівача, °С	150 – 220		

Під час подання рідкої каустичної соди на плавлення її склад повинен бути наступним (в г/л): NaOH ~ 1000 – 1200; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ~ 20 – 35; NaCl ~ 10 – 15. За нормальної роботи всіх відділень цеху каустичної соди витрата кальцинованої соди, що містить 99 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на 1 т 92 % NaOH складає 1295 кг проти теоретичної витрати, що дорівнює 1231,3 кг.

Витрата CaO в перерахунку на 85 % стандартне вапно складає 1000 кг проти теоретичної витрати, що дорівнює 757,7 кг.

Вапно втрачається з промитим шламом (близько 11 кг в перерахунку на 85 % CaO) і йде на утворення додаткової кількості їдкового натру, що бере участь у розкладенні NaHCO<sub>3</sub> – 120 кг, невраховані втрати складають 111,3 кг.



## 5 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ЇДКОГО НАТРУ

У хлорній промисловості їдкий натр (їдкий калій) і хлор виробляють електролізом водних розчинів NaCl (KCl) за сумарною реакцією:



Використовують три способи: діафрагмовий електроліз (із твердим катодом), ртутний (катодом є ртуть) і мембранний спосіб, в якому замість діафрагми використовується катіоно- або аніонообмінна мембрана.

Сировиною для електролізного виробництва лугу і хлору є водні розчини NaCl (KCl). О методі видобування розсолу, його очищенні і о фізико-хімічних основах освітлення розказано у розділі 1.5, але на хлорних заводах замість вапняного молока використовують розчин каустичної соди (католіт). Крім того, у процесі використання ртутного методу розсіл повинен бути додатково очищеним від солей важких металів, що представляють собою отруту для ртуті. Для мембранного методу потрібне більш глибоке очищення розсолу, ніж для діафрагмового, що здійснюється за допомогою іонообмінних смол.

Кожний з указаних способів електролітичного отримання лугу і хлору відрізняються реакціями, що протікають на катодах. У діафрагмовому способі на твердому катоді відбувається розряд іонів водню з утворенням в електроліті лугу, що містить залишкову кількість NaCl. В анодний простір подається гарячий очищений розсіл і відводиться хлоргаз, що утворився. Рух розсолу з анодного простору в катодний утворюється за рахунок різниці рівнів аноліту та католіту (розчин каустичної соди).

**Катодний процес.** В процесі електролізу водного розчину натрію хлориду на твердому, наприклад, залізному катоді, виділяється водень і в католіті утворюється луг за реакцією:



Відмінні іони розряджаються за відмінних значень потенціалу. Ця властивість іонів і дозволяє використовувати електроліз для розділення сумішей речовин. Мінімальний потенціал електроду необхідний для розряду даного іона за концентрації його у розчині рівної 1 екв/л називають нормальним електродним потенціалом і позначають через  $E_0$ . Для багатьох іонів значення  $E_0$  відомі і наводяться в довідковій літературі.

У практичних умовах розряд іонів на електродах проходить за більш високого значення потенціалу, ніж теоретичне. Різниця між значенням справжнього і зворотного електродного потенціалу називається поляризацією, що зростає зі збільшенням густини току

Лімітуючою стадією процесу електролізу може бути стадія розряду іонів – гальмування процесу за рахунок електрохімічної стадії (що виникає під час протікання току, що призводить до появи перенапруження – поляризації). На поляризацію в цьому випадку впливають зміни умов ведення електролізу. Так, наприклад, для зменшення поляризації виділення водню, тобто на електроліз, залізничний катод покривають нікелем або кобальтом (каталізатором), що

знижує потенціал виділення водню (стандартний потенціал виділення водню дорівнює  $-0,828$  В).

Розряд іонів натрію на сталевому катоді не відбувається внаслідок високого негативного значення потенціалу реакції:



що дорівнює  $-2,714$  В.

**Анодний процес.** На аноді протікає основний процес за реакцією:



В анодному просторі електролізу протікає ряд побічних реакцій, що зменшують вихід за струмом, наприклад, розряд гідроксил-іонів із виділенням кисню за реакцією:



Хлор, що виділяється на аноді, частково розчинюється в електроліті відповідно до реакцій:

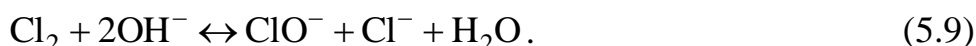


Утворення вільної хлорноватистої кислоти в концентрованих водних розчинах  $\text{NaCl}$  практично не змінює іонного складу розчину поблизу аноду уразі слабкої дисоціації цієї кислоти, а отже, не впливає і на процес електролізу.

Збільшення кількості іонів  $\text{OH}^-$ , наприклад, механічним переміщенням розчину, призводить до попадання іонів  $\text{OH}^-$  із катодного простору в анодний, хлорноватиста кислота нейтралізується з утворенням добре дисоційованої солі – натрію гіпохлориту за реакцією:

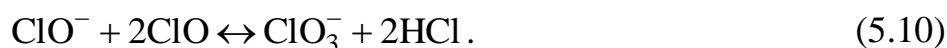


У результаті рівновага реакції (5.8) зрушується вправо, що сприяє розчиненню нової кількості хлору. За цих умов електроліз може протікати не з виділенням хлору, а з утворенням гіпохлориту за реакцією:



У разі цього на аноді починає протікати спільний розряд іонів  $\text{ClO}^-$  і  $\text{Cl}^-$  із переходом іонів  $\text{ClO}^-$  в іони  $\text{ClO}_3^-$ .

Натрію хлорат натрію може також утворюватися в процесі взаємодії гіпохлориту з вільною хлорноватистою кислотою за реакцією:



На окиснення іонів  $\text{ClO}^-$  на аноді до  $\text{ClO}_3^-$  витрачається певна доля струму. Отже, вказані процеси є небажаними. Таким чином вхід за струмом продукту, що позначається через  $A$ , залежатиме від щільності розділення катодних і анодних продуктів. Крім цього, вихід за струмом залежить від концентрації їдкового натру у катоді:

$$A_{\text{NaOH}} = 1 - \left( 0,82 + \frac{0,512 \cdot C_{\text{NaCl}}}{C_{\text{NaOH}}} \right). \quad (5.11)$$

Вихід за струмом продукту залежить від розчинності хлору в аноліті, а остання пов'язана з концентрацією NaCl: чим вище концентрація NaCl в аноліті, тим нижче розчинність хлору. Так за температури електролізу 80 °С розчинність хлору у воді складає 1,2 г/л, а в насиченому водному розчині NaCl, що містить 297 г/л NaCl – тільки 0,3 г/л.

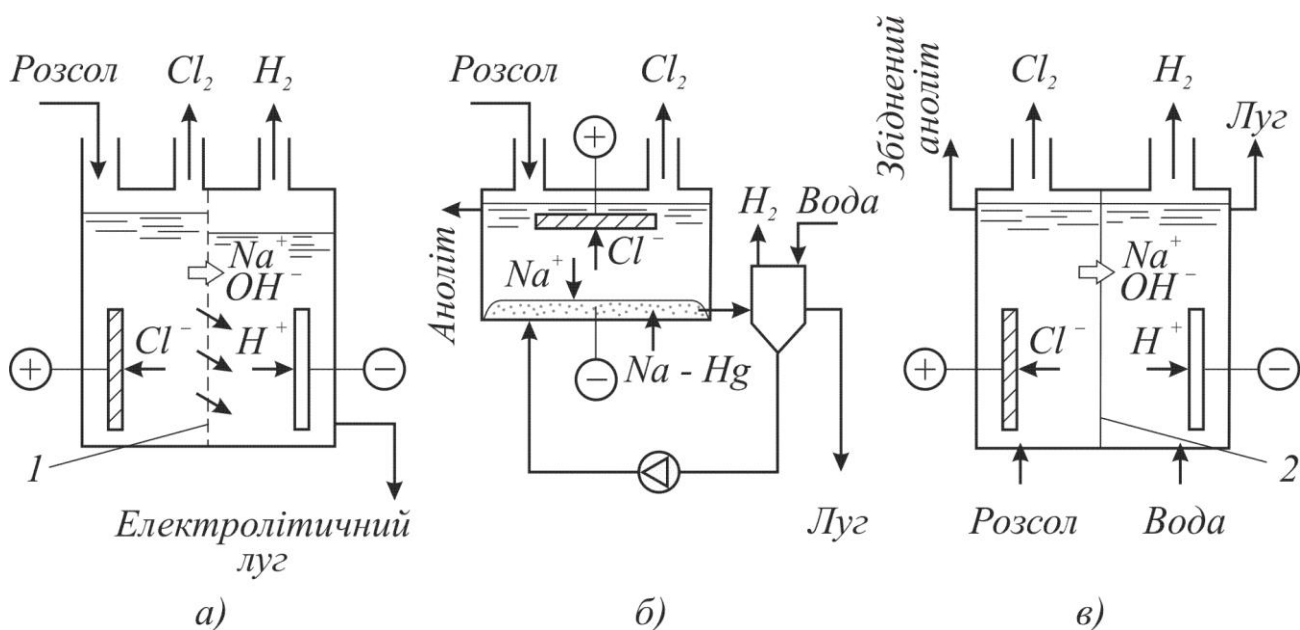
Розчинність хлору у водних розчинах NaCl знижується також із підвищенням температури. За вмісту NaCl в розчині 297 г/л і за температури 20 °С розчинність хлору складає 1,9, а за 80 °С – 0,3 г/л. Цим і пояснюється прагнення спрямовувати на електроліз практично насичений водний розчин NaCl і вести процес за температури близько 80 – 95 °С. Вихід хлору й лугу за струмом за цих умов складає 92 – 96 %.

Відомо, що для виділення 1 екв речовини потрібно затратити 96500 Кл (кулонів), або 26,8 А · год (ампер-годин). Теоретично внаслідок витраті 1 А · год може виділятися хлор і їдкий натр в кількості:

$$A_{\text{Cl}_2} = \frac{35,46}{26,8} = 1,323 \text{ г.} \quad (5.12)$$

$$A_{\text{NaOH}} = \frac{40}{26,8} = 1,493 \text{ г.} \quad (5.13)$$

На рис. 5.1, а наведено принципний пристрій ванни з твердим катодом і вертикальною фільтруючою діафрагмою.



1 – діафрагма; 2 – іонообмінна мембрана.

Рис. 5.1 – Схеми електролізерів з твердим катодом і вертикально фільтруючою діафрагмою (а), з ртутним катодом (б) і з іонообмінною мембраною (в)

Діафрагма розділяє ванну на катодний і анодний простір. Рівень розсолу в катодному просторі нижче, що забезпечує фільтрацію розсолу через діафрагму.

Газоподібний хлор відводиться з анодного простору, водень – із катодного. В процесі електролізу натрію хлорид розкладається не повністю. NaCl, що не розклався, відділяють від каустичної соди в процесі випаровування слабких лугів.

До діафрагм, що використовуються для електролізу, висувається ряд вимог, серед яких здатність фільтрації електроліту із заданою швидкістю, хімічна тривкість у розчинах каустичної соди і аноліту, малий електричний опір. Густина струму, що використовуються в сучасних промислових електролізерах, складають значення близько 1000 А/м<sup>2</sup> із тенденцією до збільшення за незмінних втрат на одиницю продукції.

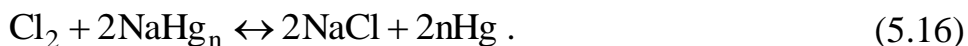
До інтенсифікації процесу електролізу призводить також збільшення електролізерів, що різко знижує капітальні витрати. Прийнятна потужність промислових електролізерів складає 25 кА.

У сучасних потужних електролізерах у хлорній промисловості використовують металеві аноди, що виготовлені з титану з нанесенням на їх поверхню рутенію оксиду Ti – RuO<sub>2</sub>.

В процесі отримання їдкого натру і хлору в електролізері з ртутним катодом на його катоді протікає розряд іонів натрію з утворенням натрію амальгами за реакцією:



Ртутний катод має високу перенапругу виділення водню, а рівноважний потенціал розряду іонів натрію на ртуті значно нижче нормального потенціалу натрію в результаті утворення амальгами. На натрію амальгамі перенапруження водню ще вище, ніж на чистій ртуті, тому виділення водню на ртутному катоді у ваннах промислового типу практично не спостерігаються. Вміст водню в хлориді нормально працюючої ванни знаходиться в межах 0,2 – 0,4 % (мас.). Крім розряду іонів натрію на амальгамному катоді проходить відновлення розчиненого хлору, хлорноватистої кислоти і натрію гіпохлориту, наприклад за реакцією:



Ці реакції зменшують вихід за струмом, збільшуючи витрату електроенергії.

Основний процес, що протікає на аноді електролізера з ртутним катодом, аналогічний процесу, що протікає у електролізерах із діафрагмою:

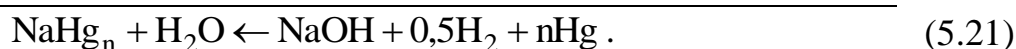


В електролізерах з ртутним катодом на аноді в невеликій мірі протікає процес розрядки гідроксил-іонів із виділенням газоподібного кисню, що знижує вихід за струмом основного продукту:



Зменшити ступень протікання реакції (5.18) можна методом збільшення густини струму і концентрації NaCl у живильному розсолі.

Розкладання утвореної амальгами протікає в окремому апараті-розкладувачі за реакціями:



Звільнена ртуть повертається в електролізер. В електролізерах із ртутним катодом можна отримувати чисту каустичну соду з концентрацією 42 – 50 % (мас).

Мембранний метод отримання NaOH і хлору з'явився порівняно недавно, але за кордоном він використовується достатньо широко, особливо в Японії.

Розвитку мембранного методу сприяло освоєння виробництва мембран, стійких до агресивних середовищ.

Для мембранного методу електролізу характерні менша питома витрата електроенергії, отримання чистого їдкого натру й відсутність забруднень навколишнього середовища.

В електролізерах із катіонообмінною мембраною (рис. 5.2) встановлюють сталеві катоди, графітові або металеві аноди і катіонообмінну мембрану.

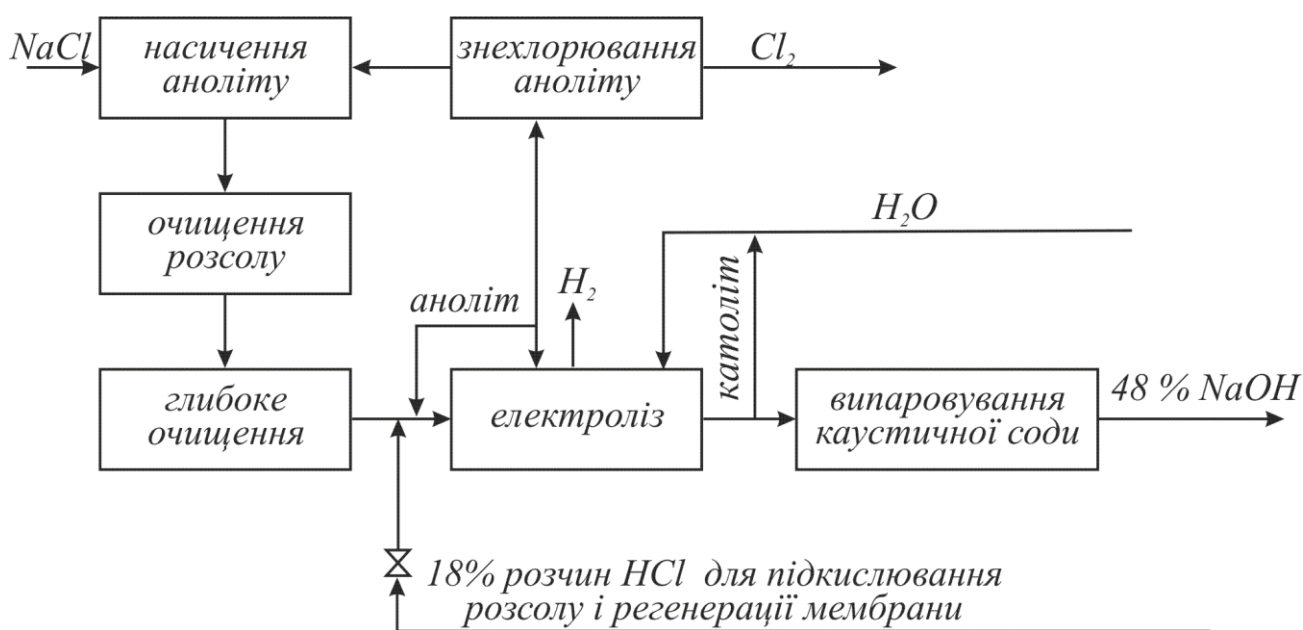


Рис. 5.2 – Принципова схема установки мембранного електролізера для отримання їдкого натру, хлору і водню

У лабораторних умовах цим методом отримують чистий їдкий натр із вмістом NaCl менше 0,1 % (мас.) за густини струму 1 кА/м<sup>2</sup> і напруги 5,8 – 6,5 В. Концентрація отриманого їдкого натру складає 35 % (мас.). На рис. 5.2 наведено принципову схему установки мембранного електролізера для отримання їдкого натру, хлору й водню.

Основним апаратом установки є електролізер. Збирається електролізер за принципом фільтрпресу з чергуванням анодних і катодних елементів, розділених мембранами. Залежно від числа чарунок електролізер може мати навантаження 25, 50, 75 і 100 кА.

Основні техніко-економічні показники роботи мембранного електролізера: струм на електролізері 50000 А, густина струму 2,5 кА/м<sup>2</sup>, напруга 3,92 В, витрата електроенергії на 1 т (100 % каустичної соди – 3120 кВт · год, вихід за струмом по лузі 85 %, по хлору 96 %, по водню 100 %.

У мембранних електролізерах використовуються металеві оксидні аноди на основі титану і катіонообмінні мембрани на основі перфторвуглецевих полімерів, до яких приєднані іонообмінні групи SO<sub>3</sub>H і (або) COOH .

Для нормальної роботи мембранного електролізера потрібне глибоке очищення сирого розсолу – звичайне та з використанням іонообмінних смол. Вміст Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> в очищеному розсолі має бути не більше 0,005 г/л. Перед подачею в електролізер розсіл підкислюють HCl .

## 6 ТЕХНОЛОГІЧНІ РОЗРАХУНКИ ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ

### 6.1 Загальні положення

Наведемо розрахунки окремих апаратів содового заводу за умов суворого дотримання у виробництві норм технологічного режиму. В процесі розрахунку абсорбційної апаратури слід враховувати вимоги охорони природного середовища щодо вмісту шкідливих домішок у газах, що відходять. Як модель для розрахунків прийнято содовий завод потужністю 230 тис. т соди на рік, або 640 т соди за добу чи 26,7 т/год. Матеріальні і теплові розрахунки, як правило, проводять на 1 т готової продукції; для спрощення розрахунку процесу очищення розсолу його ведуть на 1 м<sup>3</sup> очищеного розсолу. Витрата очищеного розсолу концентрацією 106 н.д. NaCl.

Сирий розсіл, що надходить на очистку від іонів Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> має такий середній склад (г/л): NaCl – 310; CaCl<sub>2</sub> – 2,8; CaSO<sub>4</sub> – 1,7; MgSO<sub>4</sub> – 1,49. Витрата його є практично однаковою для більшості заводів і складає 5 м<sup>3</sup> на 1 т соди.

### 6.2 Станція одноступінчатого очищення сирого розсолу

Середній склад сирого розсолу такий:

Соли	н. д.	г/л	Соли	н.д.	г/л
NaCl	106	310	MgSO <sub>4</sub>	0,5	1,49
CaCl <sub>2</sub>	1,0	2,8	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,0	
CaSO <sub>4</sub>	0,5	1,7			

Відповідно до чинного регламенту сольовий склад очищеного розсолу, що направляється на абсорбцію, можна представити такими середніми даними:

Соли	н. д.	г/л	
NaCl	106	310	
CaSO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub>	0,027	0,06	} Σ 4,3 г/л
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	3,56	
Надлишок солей:			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,23	0,61	
NaOH	0,033	0,07	

Під час розрахунків приймаємо:

NaCl	106 н. д.	310 г/л
Домішки		4,3 г/л
<hr/>		
Σ солей		314,3 г/л або 314,3 кг/м <sup>3</sup>

Густина очищеного розсолу  $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ .

Вміст води в  $1 \text{ м}^3$  очищеного розсолу

$$1200 - 314,3 = 885,7 \text{ кг.}$$

Втрати очищеного розсолу зі шламом складають 5 – 7 % (мас.); у розрахунках прийнято 6,4 %. За цих умов втрати зі шламом на  $1 \text{ м}^3$  очищеного розсолу рівні:

NaCl	$310 \cdot 6,4 / 100 = 19,8 \text{ кг/м}^3$
Домішки	$4,3 \cdot 6,4 / 100 = 0,27 \text{ кг/м}^3$
H <sub>2</sub> O	$885,7 \cdot 6,4 / 100 = 56,7 \text{ кг/м}^3$
<hr/>	
$\Sigma$	$\approx 76,8 \text{ кг/м}^3$

До цеху очищення розсолу надходять концентроване вапняне молоко і содовий розчин.

Вміст CaO<sub>(акт)</sub> у вапняному молоці густиною  $1242 \text{ кг/м}^3$  складає 225 н. д., вміст домішок відповідно до матеріального балансу відділення виготовлення вапняного молока (тут не наводиться)  $0,06 \text{ кг/м}^3$ . Під час перерахування CaO<sub>(акт)</sub> на Ca(OH)<sub>2</sub> витрачається  $416 \text{ кг/м}^3$  води, тоді коли вміст вільної води у вапняному молоці складає  $1242 - (416 + 0,06) = 825,94 \text{ кг/м}^3$ .

Загальна лужність содового розчину 108 н. д., ступінь декарбонізації  $\phi = 85 \%$ . За такого високого ступеня декарбонізації вміст NaHCO<sub>3</sub> у содовому розчині не враховується. За цих умов вміст Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> у содовому розчині складає:  $108 \cdot 53 / 20 = 286 \text{ кг/м}^3$ , де: 108 – загальна лужність содового розчину, н. д.; 53 – еквівалент Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 20 – коефіцієнт переводу екв/л у н. д. (1 н. д. речовини = 1/20 екв/л). Оскільки густина содового розчину  $1200 \text{ кг/м}^3$ , то вміст води –  $1200 - 286 = 914 \text{ кг/м}^3$ . Для того щоб одержати  $1 \text{ м}^3$  очищеного розсолу повинно поступити  $310 \cdot 1,064 = 329,8 \text{ кг}$  сирого розсолу.

У процесі очищення за рахунок взаємодії хлоридів сирого розсолу із содою утворюється  $3,07 \text{ кг/м}^3$  NaCl. А це значить, що з сирим розсолем має надійти NaCl:

$$G_{\text{NaCl}} = 329,8 - 3,07 = 326,73 \text{ кг/м}^3.$$

З урахуванням втрат очищеного розсолу зі шламом (6,4 %) для одержання  $1 \text{ м}^3$  такого розсолу вся кількість солей, реагентів і води повинна бути збільшена у  $(329,8 - 3,07)/310 = 1,054$  рази. Отже, у сирому розсолі міститься:

$$\text{CaCl}_2 = 2,8 \cdot 1,054 \approx 3,0 \text{ кг/м}^3;$$

$$\text{CaSO}_4 = 1,7 \cdot 1,054 \approx 1,8 \text{ кг/м}^3;$$

$$\text{MgSO}_4 = 1,49 \cdot 1,054 \approx 1,6 \text{ кг/м}^3.$$

Після проведення відповідних матеріальних розрахунків і визначення кількості речовин, що надходять із сирим розсолем за різницею між приходом і витратою і з обліком 6,4 % втрат розсолу зі шламом складають матеріальний баланс станції очищення сирого розсолу (табл. 6.1).



### 6.3 Станція абсорбції (амонізації)

Очищений розсіл спочатку подається в ПВФЛ у кількості 25 % всього обсягу, тобто  $5 \cdot 0,25 = 1,25 \text{ м}^3/\text{т}$  соди й у ПГКЛ-2 – 75 % ( $5 \cdot 0,75 = 3,75 \text{ м}^3/\text{т}$  соди). Після проходження цих апаратів розсіл, що містить деяку кількість поглиненого аміаку, надходить у ПГАБ і далі в АБ-1. Відповідно до цієї схеми основна абсорбція  $\text{NH}_3$  протікає у двох апаратах АБ-1 і АБ-2. Охолодження системи здійснюється за рахунок охолодження лише рідкої фази, для чого рідина після АБ-1 перед надходженням її в АБ-2 направляється у виносний зрошувальний чи в стандартний (типовий) восьмиблочковий холодильник. Після АБ-2 амонізований розсіл також піддається охолодженню у виносному холодильнику.

Внаслідок переходу розсолу з одного апарата до іншого його об'єм змінюється в результаті поглинання аміаку (під час поглинання 1 н. д. аміаку об'єм розсолу збільшується на 0,13 % свого первісного об'єму), що враховується під час проведення розрахунків.

З урахуванням сказаного, а також беручи до уваги практичні дані содових заводів, вважають, що вміст хлорид-іона на виході з окремих апаратів складає:

	н. д.		н. д.
В очищеному розсолі	106	На виході з ПГАБ	102,1
На виході з ПВФЛ	105,6	На виході з АБ-1	96,0
На виході з ПГКЛ-2	102,3	На виході з АБ-2	90,0

**1. Розрахунок ПВФЛ.** В процесі розрахунку враховують, що ПВФЛ сполучено із санітарним промивачем, тому вміст  $\text{NH}_3$  у газі має бути рівний ПДК, тобто  $20 \text{ мг}/\text{м}^3$ .

Для складання матеріального балансу приймають, що  $U_{\text{Na}} = 74 \%$  і втрати соди у виробництві рівні 3,5 %. Тоді з  $1 \text{ м}^3$  розсолу, що містить  $310 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ NaCl}$ , може бути отримано 200 кг соди ( $310 \cdot 106 \cdot 0,74 \cdot 0,965/117 \approx 200 \text{ кг}$ ). Знаючи кількість розсолу, що проходить через ПВФЛ ( $1,25 \text{ м}^3/\text{т}$  соди), і його густину, розраховують кількості  $\text{NaCl}$ , домішок і води, що надходять із цим розсолом:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &- 310 \cdot 1,25 = 387,5 \text{ кг/т} \\ \text{Домішки} &- 4,3 \cdot 1,25 = 5,38 \text{ кг/т} \\ \text{H}_2\text{O} &- 885,7 \cdot 12,5 = 1107,12 \text{ кг/т} \end{aligned}$$

---


$$\Sigma 1500,00 \text{ кг/т соди}$$

Загальна лужність домішок  $[\text{CO}_2 \text{ заг}]$  дорівнює 0,2 н. д.

Відомо, що з вакуум-фільтрів у ПВФЛ на кожну тонну соди надходить  $230 \text{ м}^3$  повітря за температури  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $101,3 \text{ кПа}$  ( $760 \text{ мм. рт. ст.}$ ). Відповідно до норм технологічного режиму вакуум у нижній частині ПВФЛ складає  $46,5 \text{ кПа}$  ( $350 \text{ мм. рт. ст.}$ ), у верхній –  $54,5 \text{ кПа}$ , чи  $410 \text{ мм. рт. ст.}$  (абсолютний тиск дорівнює відповідно  $54,5$  і  $46,5 \text{ кПа}$ , чи  $410$  і  $350 \text{ мм. рт. ст.}$ ).

За заводськими даними у газах, що відсмоктуються з фільтрів, тобто на вході в ПВФЛ, міститься:  $\text{NH}_3 - 1,9$ ,  $\text{CO}_2 - 1,9 \%$  (об). Тиск насиченої водяної пари за  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,33 \text{ кПа}$  ( $17,54 \text{ мм. рт. ст.}$ ). Очищений розсіл практично

насичений солями, тому поправка на закон Рауля може складати 0,8. Тоді тиск насиченої водяної пари над розсолем буде дорівнювати  $P_{H_2O} \approx 2,33 \cdot 0,8 \approx 1,87$  кПа (14 мм. рт. ст.).

Вміст водяної пари у газовій фазі на вході (і на виході) у ПВФЛ складе:

$$H_2O = P_{H_2O} / P_{ЗАГ} = 1,87/54,5 \cdot 100 = 3,4 \% \text{ (об).}$$

Це дозволяє визначити склад газової фази в % і в кг/т соди:

$$NH_3 = (1,9/100) \cdot 230 \cdot (17/22,4) = 3,3 \text{ кг/т, чи } 4,37 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$CO_2 = (1,9/100) \cdot 230 \cdot (44/22,4) = 8,55 \text{ кг/т, чи } 437 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$H_2O = (3,4/100) \cdot 230 \cdot (18/22,4) = 6,30 \text{ кг/т, чи } 780 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$\text{Інертний газ} = 100 - (1,9 + 1,9 + 3,4) = 92,8 \% \text{ (об), чи } (92,8/100) \cdot 230 \cdot 1,29 = 275,88 \text{ кг/т, чи } 213,46 \text{ м}^3/\text{т},$$

де  $1,29 \text{ кг/м}^3$  – густина повітря.

Відповідно до ГДК аміаку в повітрі, що залишає ПВФЛ, повинне міститися  $NH_3 = 20 \cdot 10^{-6} \cdot 230 = 0,0046 \text{ кг/т соди}$  ( $0,0061 \text{ м}^3/\text{т соди}$ ). Отже, поглинається  $NH_3 = 3,3 - 0,0046 = 3,296 \text{ кг/т соди}$ . Знаючи кількість поглиненого аміаку, що у розчині буде присутній у вигляді  $(NH_4)_2CO_3$ , розраховують кількість поглиненого  $CO_2$ , що утворився у вигляді  $(NH_4)_2CO_3$ , і кількість води, витраченої на утворення  $(NH_4)_2CO_3$ :

$$G_{CO_2} = 3,296 (44/34) = 4,26 \text{ кг/т},$$

де 44 і 34 – відповідно молекулярні маси  $CO_2$  і  $2NH_3$ .

Так само визначають витрату води –  $1,74 \text{ кг/т}$  і кількість  $(NH_4)_2CO_3$ , що утворився –  $9,30 \text{ кг/т соди}$ , або  $3,09 \text{ н. д.}$  Виходячи з цього, можна визначити склад газової суміші на виході з ПВФЛ:

$$NH_3 = 0,004 \text{ кг/т (санітарна норма)}$$

$$CO_2 = 8,55 - 4,26 = 4,290$$

$$H_2O = 6,300$$

$$\text{Інертний газ} = 275,880$$

У перерахуванні на % це складе:

$$NH_3 = \frac{0,004/17}{0,004/17 + 4,29/44 + 6,3/18 + 273,88/29} \cdot 100 = 0,00236$$

$$CO_2 = 1,000$$

$$H_2O = 3,517$$

$$\text{Інертний газ} = \frac{95,480}{100 \%}$$

Наприкінці розрахунку визначають з урахуванням збільшення об'єму розсолу [ $V_{ВИХ} = V_{ВХ}(Cl^- \text{ поч}/Cl^- \text{ кін}) = V_{ВХ} \cdot 106/105,6 = 1,25 \cdot (106/105,6) = 1,255 \text{ м}^3/\text{т соди}$ ] кількості  $NaCl$ , домішок,  $(NH_4)_2CO_3$  і  $H_2O$ , що містяться в рідині на виході з ПВФЛ (табл. 6.2). Густина розсолу  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ , температура  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Визначення режиму роботи барбатажної тарілки.** Швидкість газу у вільному перетині апарата  $W_{ФІКТ}$  визначають за витратою повітря. Годинна витрата повітря складе  $V = 230 \cdot 640/24 = 6133 \text{ м}^3/\text{год}$ . Середній тиск в апараті  $50,5 \text{ кПа}$   $(410+350)/2 = 380 \text{ мм. рт. ст.}$ , температура  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , діаметр стандартного апарата  $D_{ВН}=2,8 \text{ м}$ .

За діаметру  $D_{BH} \sim 2,8$  м величина  $W_{\Phi ИКТ}$  визначається за рівнянням:

$$W_{\Phi ИКТ} = 6133 \cdot 760 \cdot 293 / (3600 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2 \cdot 380 \cdot 273) = 0,594 \text{ м/с.}$$

Отримана швидкість дозволяє вважати, що барбатажна тарілки працюють в умовах рівномірного режиму, тобто  $W_{\Phi ИКТ} > 0,5$  м/с.

**Визначення числа барбатажних тарілок.** Для визначення числа тарілок (з барбатажними ковпачками), необхідних для здійснення зазначеного процесу, використовується метод побудови кінетичної кривої, запропонований А. Н. Плановським, В. М. Раммом і С. З. Каганом (Процессы и аппараты химической технологии, М., Химия, 1967 р., 625 с.) з використанням відносного коефіцієнта витягу  $E$ . Відносний коефіцієнт витягу  $E$  зв'язаний з числом одиниць переносу  $N_{\Gamma}$ , що відповідає одній тарілці, співвідношенням:

$$N_{\Gamma} = -2,31 \lg(1-E). \quad (6.1)$$

Для ковпачкових тарілок, за даними, опублікованим у книзі: Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия. 1966. 655 с., число одиниць переносу пов'язано з іншими фізико-хімічними характеристиками системи співвідношенням:

$$N_{\Gamma} (Pr')^{0,5} = 0,776 + 4,63h_{\text{ПЕР}} - 0,238W_{\Phi ИКТ} \cdot \sqrt{\rho} + 0,0292q, \quad (6.2)$$

де  $h_{\text{ПЕР}}$  – висота переливної перегородки, рівна 0,144 м для ковпачкових тарілок;

$\rho$  – густина газу (аміаку), прийнята рівною густині повітря, 0,605 кг/м<sup>3</sup>;

$q$  – середня лінійна щільність зрошення, м<sup>2</sup>/год (див. нижче), зумовлена зі співвідношення:

$$q = \frac{l_{\Gamma} \cdot n \cdot V_p}{S_{\text{роб}}},$$

де  $l_{\Gamma}$  – середня довжина шляху рідини на тарілці, тобто відстань між сегментами надходження і переливу рідини,  $l_{\Gamma} = 1,89$  м;

$n$  – число потоків рідини на тарілці за даної її конструкції,  $n = 1$ ;

$V_p$  – об'ємна витрата рідини, що рівна  $1,25 \cdot 26,7 = 33,4$  м<sup>3</sup>/год (1,25 – об'єм рідини, що надходить у ПВФЛ, м<sup>3</sup>/т; 26,7 – годинна продуктивність, т/год);

$S_{\text{роб}}$  – робоча площа тарілки, тобто площа, зайнята ковпачками;  $S_{\text{роб}} = 0,455 \cdot S_{\text{повн}} = (0,45 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2)$ . Для цих умов  $q = 22,8$  м<sup>2</sup>/год.

Дифузійний критерій Прандтля  $Pr'$  виражається співвідношенням:

$$Pr' = \frac{\mu}{\rho_{\Gamma} \cdot D_{\Gamma}}.$$

В'язкість і густина повітря фільтрів можуть бути прийняті рівними в'язкості і густині повітря: ( $\mu = \mu_{\text{пов}}^{20} = 0,018 \cdot 10^{-3}$  Па с;  $\rho_{\Gamma} = \rho_{\text{пов}} = (M / 22,4) (273 P / TP_0) = 29 \cdot 273 \cdot 50,5 \cdot (22,4 \cdot 293 \cdot 101,0) = 0,605$  кг/м<sup>3</sup>. Коефіцієнт дифузії аміаку в повітрі  $D_{\Gamma 0}$ , за довідковими даними, за 0 °С і 0,1 МПа дорівнює 0,198 см<sup>2</sup>/с. Тоді в барометричних умовах роботи апарата:

$$D_{\Gamma} = D_{\Gamma 0} (P_0 / P) (T / T_0)^{1,75} = [0,198 \cdot 10^{-4} \cdot 100\,000 / (380 \cdot 133,3)] (293 / 273)^{1,75} = 0,44 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / \text{с.}$$

Критерій Прандтля дорівнює:

$$Pr' = 0,018 \cdot 10 / (0,605 \cdot 0,44) = 0,715; Pr'^{0,5} = 0,845.$$

Отже, число одиниць переносу за рівнянням (6.2) складатиме:  $N_{\Gamma} = 0,845 = 0,776 + 4,63 \cdot 0,144 - 0,238 \cdot 0,594 \cdot 0,78 + 0,0292 \cdot 22,8 = 1,993$ ;  $N_{\Gamma} = 2,36$ .

З рівняння (6.1) знаходять  $N_{\Gamma} = -2,3 \cdot \lg(1 - E)$ ;  $E = 0,906$ . Для побудови рівноважної лінії (для  $P - u$  мм. рт. ст.) використовується рівняння Турхана:

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = - (1750 / T) + n \lg C_{\text{NH}_3} + C,$$

де  $n$  і  $C$  – коефіцієнти, що залежать від вмісту в розчині  $\text{CO}_2$ .

За  $C_{\text{NH}_3} = 3,09$  н.д. і  $C_{\text{CO}_2} = 3,09$  н.д. значення  $n = 1,17$  і  $C = 5,57$ .

Концентрація аміаку в розсолі на вході  $x_{\text{ВХ}} = 0$ . Тоді зміст аміаку в повітрі  $Y^* = 0$  ( $X$  і  $Y$  – у відносних масових частках). У нижній частині промивача

$$C_{\text{NH}_3} = 3,09 \text{ н.д.}$$

При цьому

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = -5,97 + 1,17 \lg 3,09 + 5,57; p^*_{\text{NH}_3} = 1,493 \text{ мм рт. ст.}$$

$$Y^*_{\text{НИЗ}} = (M_{\text{NH}_3} / M_{\text{ПОВ}}) [ p^*_{\text{NH}_3} (P - p^*_{\text{NH}_3}) ];$$

$$Y^*_{\text{НИЗ}} = (17/29) [1,493 / (410 - 1,493)] = 0,0021 \text{ кг NH}_3 \text{ на 1 кг повітря.}$$

Вміст  $\text{NH}_3$  у рідині в нижній частині апарату:

$$C_{\text{NH}_3} = (3,09/20) 17 = 2,55 \text{ кг/м}^3; \rho = 1200 \text{ кг/м}^3.$$

Вміст аміаку в рідині:

$$d = (2,55 / 1200) \cdot 100 = 0,21 \% \text{ чи у відносних масових частках:}$$

$$X_{\text{НИЗ}} = 0,21 / (100 - 0,21) \approx 0,0021 \text{ кг/кг.}$$

Робочу лінію процесу будують з обліком відносного масового складу газу:  $[\text{NH}_3] = 1,9 \%$  (об);  $Y_{\text{НИЗ}} = (M_{\text{NH}_3} / M_{\text{ПОВ}}) \cdot p^*_{\text{NH}_3} (P - p_{\text{NH}_3}) = 0,0114$  кг  $\text{NH}_3$  на 1 кг повітря; вміст  $\text{NH}_3$  у вихідному газі  $0,00236 \%$  (об) чи  $Y_{\text{ВИХ}} = 0,000014$  кг/кг.

Отримані дані дозволяють побудувати робочу, кінетичну і рівноважну лінії і графічно визначити число тарілок, необхідних для досягнення заданого ступеня абсорбції  $\text{NH}_3$ . У даному випадку число тарілок дорівнює 5 (рис. 6.1).

Аналогічно проводяться розрахунки інших апаратів станції абсорбції.

**2. Розрахунок ПГКЛ-2.** Під час розрахунку матеріального балансу прийнято, що в апарат надходить  $75 \%$  очищеного розсолу ( $3,75 \text{ м}^3/\text{т}$ ), що не містить  $\text{NH}_3$ . У цьому об'ємі міститься:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} - 310 \cdot 3,75 = 1162,5 \text{ кг/т соди} \\ \text{Домішки} - 4,3 \cdot 3,75 = 16,12 \text{ кг/т} \\ \text{H}_2\text{O} - 885,7 \cdot 3,75 = 3321,37 \text{ кг/т} \\ \hline \Sigma 4500 \text{ кг/т соди.} \end{array}$$

Температура розсолу –  $20^\circ\text{C}$ , густина  $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ .

З регламенту беруть склад газу на вході в апарат  $[\text{NH}_3] = 14,3$  і  $[\text{CO}_2] = 6,0 \%$  (об) і витрату газу  $18520 \text{ м}^3/\text{год}$  (об'єм газу приведений до нормальних умов). Температура газу –  $40^\circ\text{C}$  ( $313 \text{ K}$ ).

Відповідно до санітарних норм на виході з ПГКЛ-2 газ повинен містити  $\text{NH}_3 = 20 \text{ мг/м}^3$ ;  $\text{CO}_2$  приймається рівним  $4 \%$  (об). З регламенту відомо, що абсолютний тиск газу на вході в апарат –  $119,7 \text{ кПа}$  ( $900 \text{ мм. рт. ст.}$ ), на виході –

106,4 кПа (800 мм. рт. ст.), температура газу 25 °С.

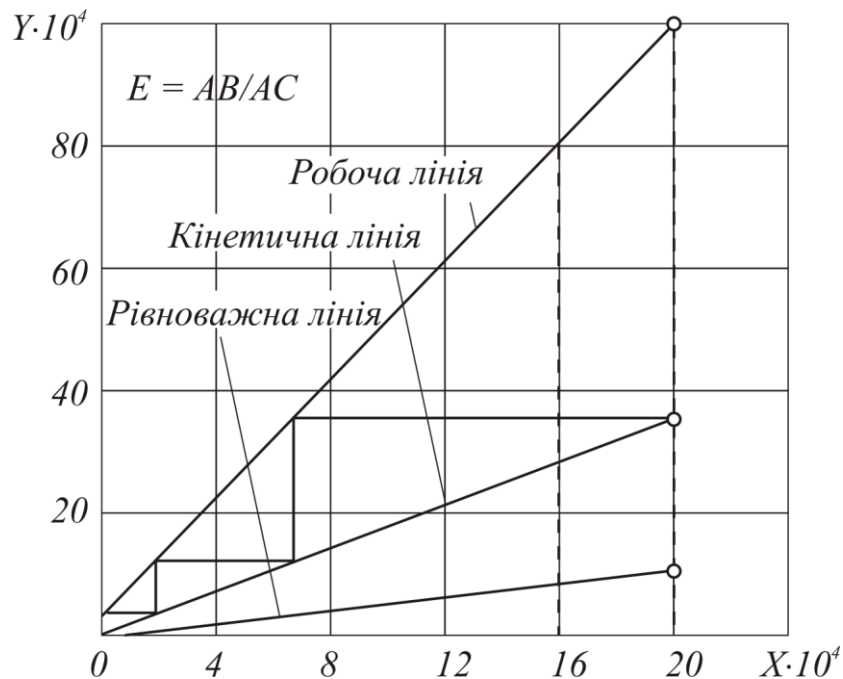


Рис. 6.1 – Графік для визначення числа барбатажних тарілок

Сумарна витрата газу на 1 т соди:

$$V_{\text{Общ}} = 18520 : 26,7 = 693,6 \text{ м}^3/\text{т},$$

де 26,7 т/год – продуктивність содового елемента.

Тиск насиченої водяної пари за  $t_r = 40$  °С дорівнює 8,18 кПа (61,5 мм. рт. ст.). З урахуванням поправок на закон Рауля рівноважний тиск водяної пари над розчином:

$$P^*_{\text{H}_2\text{O}} = 8,18 \cdot 0,8 = 6,54 \text{ кПа (49 мм. рт. ст.)}.$$

Парціальний тиск аміаку:

$$P_{\text{NH}_3} = 119,7 \cdot 14,3/100 = 17,1 \text{ кПа (129 мм. рт. ст.)}.$$

Парціальний тиск діоксиду вуглецю:

$$P_{\text{CO}_2} = 119,7 \cdot 6/100 = 7,18 \text{ кПа (54 мм. рт. ст.)}.$$

$$\text{Тоді } P_{\text{Общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{ш}}.$$

Звідси

$$P_{\text{ш}} = 119,7 - 6,54 - 17,1 - 7,18 = 88,88 \text{ кПа (668 мм. рт. ст.)}.$$

Знаючи парціальні тиски компонентів і загальний обсяг газу, знаходимо його склад.

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{NH}_3} V_{\text{Общ}}}{P_{\text{Общ}}} = 99,18 \text{ м}^3/\text{т}, 14,3 \% \text{ (об)}, 75,3 \text{ кг/т};$$

$$V_{\text{CO}_2} = 41,6 \text{ м}^3/\text{т} \text{ 6,0 \% (об)} \text{ 81,7 кг/т},$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 37,8 \text{ м}^3/\text{т} \text{ 5,4 \% (об)} \text{ 30,4 кг/т},$$

$$V_{\text{ш}} = 515 \text{ м}^3/\text{т} \text{ 74,2 \% (об)} \text{ 644 кг/т}.$$

$$\Sigma 694 \text{ м}^3/\text{т} \text{ 100 \% (об)} \text{ 831 кг/т}.$$

Надлишковий тиск газу на виході з промивача 5,32 кПа (40 мм. рт. ст.), абсолютний тиск газу 106,4 кПа (800 мм. рт. ст.). Парціальний тиск пари води над розсолем за 25 °С з обліком поправки на закон Рауля складе 2,53 кПа (~ 19 мм. рт. ст.) (визначають аналогічно приведеним раніше розрахункам).

Парціальний тиск CO<sub>2</sub> розраховано аналогічно прикладу, наведеному вище, складе 4,256 кПа. Оскільки вміст NH<sub>3</sub> у газі на виході з ПГКЛ-2 малий (20 мг/м<sup>3</sup> – санітарна норма), його парціальним тиском зневажають. Тоді

$$P_{\text{ЗАГ}} = P_{\text{ІН}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}^*; P_{\text{ІН}} \approx 99,60 \text{ кПа.}$$

Загальний об'єм газу на виході з ПГКЛ-2:

$$V_{\text{заг}} = \frac{P V_{\text{ІН}}}{P_{\text{ІН}}} = 550 \text{ м}^3 / \text{т соди.}$$

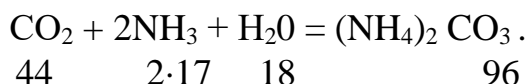
У газі на виході з ПГКЛ-2 містяться:

$G_{\text{NH}_3} = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 550 = 0,011 \text{ кг/т соди}$	0,01 % (об),
$V_{\text{CO}_2} = 22,0 \text{ м}^3/\text{т}$	4,0 % (об) 43,2 кг/т,
$V_{\text{H}_2\text{O}} = 13,06 \text{ м}^3/\text{т}$	2,37 % (об) 10,49 кг/т,
$V_{\text{ІН}} = \frac{515 \text{ м}^3/\text{т}}{\Sigma 554 \text{ м}^3/\text{т}}$	93,63 % (об) 643,6 кг/т.
	100 % (об), 697,31 кг/т.

За отриманими даними, кількість поглинених компонентів складає:

$$\begin{aligned} G_{\text{NH}_3} &= 75,3 - 0,01 = 75,29 \text{ кг/т,} \\ G_{\text{CO}_2} &= 81,7 - 3,21 = 38,49 \text{ кг/т,} \\ G_{\text{H}_2\text{O}} &= 30,4 - 10,49 = 19,9 \text{ кг/т.} \end{aligned}$$

Аміак і вуглецю (IV) оксид взаємодіють у розчині з утворенням карбонату амонію:



Витрачено аміаку на взаємодію з CO<sub>2</sub>:

$$\frac{38,9 \cdot 2 \cdot 17}{44} = 29,74 \text{ кг/т.}$$

Аналогічно витрачено води: 15,27 кг/т.

Утворилося (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 84 кг/т. Залишилося аміаку на реакцію з водою до NH<sub>4</sub>OH: 75,29 – 29,74 = 45,55 кг/т. Кількість гідроксиду амонію, що утворився за реакцією:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &= \text{NH}_4\text{OH}, \\ G_{\text{NH}_4\text{OH}} &= 45,55 \cdot 35/17 = 93,78 \text{ кг/т.} \end{aligned}$$

Витрачено води:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 45,55 - 18/17 = 48,23 \text{ кг/т.}$$

У результаті поглинання аміаку і конденсації водяних парів у ПГКЛ-2 відбувається збільшення об'єму розсолу, що визначає зміну вмісту хлорид-іонів у розсолі до і після апарата: Cl<sup>-</sup><sub>НАЧ</sub> = 106 н.д., Cl<sup>-</sup><sub>КІН</sub> = 102,3 н.д., об'єм розсолу на виході V<sub>РОЗ</sub> = 3,75 · 106/102,3 = 3,88 м<sup>3</sup>/т соди.

З розсолем у ПГАБ із ПГКЛ-2 ідуть:

$$\text{NaCl} - 1162,5 \text{ кг/т, чи } 1162,5 \cdot 20 / (58,5 \cdot 3,88) = 102,3 \text{ н.д.}$$

$$\text{Домішки} - 16,12 \text{ кг/т}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - 84,0 \text{ кг/т, чи } 9,02 \text{ н. д. Втрати } 22,8 \text{ н.д.}$$

$$\text{NH}_4\text{OH} - 93,78 \text{ кг/т, чи } 13,81 \text{ н.д.}$$

$$\text{H}_2\text{O} - \underline{3321,37 + 19 - (15,27 + 48,23) = 3277 \text{ кг/т}}$$

$$\Sigma 4633,5 \text{ кг / т}$$

Отримані результати наведені в табл. 6.3.

**Тепловий баланс ПГКЛ-2.** Для проведення теплових розрахунків необхідні наступні дані:

Температура розсолу, °С		Ентальпія водяної пари кДж/кг	
на вході в апарат	20	$H_{40}$	2,57
на виході з апарата	40	$H_{25}$	2,54
Температура газу, °С		Теплота утворення, кДж/кг	
на вході в апарат	40	1 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,72
на виході з апарата	25	1 кг $\text{NH}_4\text{OH}$	1,05

Середня теплоємність газів, Дж/кг розсолу (див. довідкові таблиці в Додатку):

$\text{NH}_3$	3,21
$\text{CO}_2$	0,84
інертного газу	1,0

Тепло надходить з очищеним розсолем, з газами під час протікання екзотермічних реакцій з утворенням  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Витрачається тепло з розсолем, що іде, з газами в атмосферу і губиться в навколишнє середовище. Тепловтрати приймаються рівними 10 % від кількості тепла, що витрачається, оскільки апарат нетеплоізований.

Вирішуючи рівняння теплового балансу відносно  $t$  – температури розсолу на виході з ПГКЛ-2, одержуємо 36 °С. Температура рідини відповідає нормам технологічного режиму, тому можна вважати, що тепловий баланс складений правильно.

Наближений апаратний розрахунок ПГКЛ-2 виробляється аналогічно розрахунку ПВФЛ. Для одержання більш точних результатів необхідно враховувати зміну температури розсолу по висоті апарату, що впливає на рівноважний тиск  $\text{NH}_3$  (він підвищується – рушійна сила абсорбції знижується – умови абсорбції погіршуються). Відповідно до розрахунку число барбатажних тарілок дорівнює 5.

**3. Розрахунок ПГАБ.** Матеріальний баланс ПГАБ розраховується аналогічно розрахунку балансу для ПВФЛ. Для спрощення приймають, що потоки розсолу з ПВФЛ і ПГКЛ-2 змішуються у верхній частині ПГАБ на одній тарілці.

Об'єм розсолу складає на вході  $V_{\text{вх}} = 1,255 + 3,88 = 5,135 \approx 5,14 \text{ м}^3/\text{т}$  соди, густина  $\rho = 1195 \text{ кг/м}^3$ , температура 32 °С,  $C_{\text{NH}_3} = 18 \text{ н.д.}$

На виході відповідно до регламенту вміст аміаку збільшується з 18 до 22 н.д. Відповідно до цього об'єм розсолу дорівнювати:

$$V_{\text{вих}} = 5,14 - 103,1/102,1 = 5,19 \text{ м}^3/\text{т соди.}$$

Густина розсолу  $\rho = 1191 \text{ кг/м}^3$ . Кількість поглиненого аміаку дорівнює:

$$5 \cdot 19 \frac{22}{20} - 5,14 \frac{18}{20} = 1,08 \text{ екв/т, чи } 18,36 \text{ кг/т соди.}$$

Цей аміак зв'язаний у вигляді  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ , на що витрачено  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . З газом іде: 0,69 кг/т соди аміаку, 49,3 кг/т  $\text{CO}_2$ , 1,82 –  $\text{H}_2\text{O}$  і 6,52 – інертних газів.

На виході з ПГАБ газ має температуру 34 °С, абсолютний тиск – 63,8 кПа (480 мм. рт. ст.), на вході – 74,0 кПа (560 мм. рт. ст.), температура 33 °С (визначається з теплового балансу).

Вміст  $\text{CO}_2$  у газі, що залишає ПГАБ, чітко нормований і не повинне бути менше 75 % (об). Цей газ змішується з газом содових печей і подається на карбонізацію в нижню частину карбонізаційних колон. Коливання у вмісті аміаку в газі не впливають на технологічний процес. Можна прийняти  $C_{\text{NH}_3 \text{ в вих}} = 2,75$  % (об). На вході в ПГАБ газ містить 53,3 %  $\text{CO}_2$ , 36 %  $\text{NH}_3$  (відповідно до матеріального балансу, проведеного за аналогією з попередніми).

Після проведення відповідних розрахунків матеріального балансу ПГАБ його результати зведено в табл. 6.4.

**Тепловий баланс ПГАБ** складають і вирішують з використанням відомих фізико-хімічних величин. Ентальпія водяної пари за 34 °С  $H = 2557$  кДж/кг, втрати тепла приймаються рівними 10 % від витрати тепла. Отримані результати приведені в табл. 6.5.

Рівняння балансу із табл. 6.5 буде:

$$730456,7 = (19947,3X + 6,300) 1,1; \quad X \approx 33 \text{ °С.}$$

Під час розрахунку режиму роботи барбатажної тарілки середній об'єм минаючого через ПГАБ газу за температури газу 34 °С (307 К) і середньому тиску 69,16 кПа (520 мм. рт. ст.) складає:

$$V_{\Gamma} = (69,77 + 33,47)/2 = 51,7 \text{ м}^3/\text{т соди.}$$

Середня фіктивна швидкість газу:

$$W_{\text{ФІКТ}} = 51,7 (640/24) \cdot 760 \cdot 307 / [3600 \cdot 0,785 \cdot 2,82 \cdot 520 \cdot 273] = 0,1 \text{ м/с.}$$

Отримане значення швидкості показує, що барбатажна тарілка ПГАБ працює в умовах нерівномірного режиму. Отже, її розрахунок недоцільний. Для створення рівномірного режиму потрібно зменшувати діаметр апарата.

**4. Розрахунок АБ-1.** Для складання матеріального балансу АБ-1 використовують відомий з матеріального балансу ПГАБ склад розсолу (вхід в АБ-1):

Кількість розсолу, м <sup>3</sup> /т	5,19	
Склад:	кг	н.д.
NaCl	1550,0	102,1
Домішки	21,5	0,2 – прямий титр; 0,2 – [CO <sub>2</sub> ]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	145,14	ПТ = 22
NH <sub>4</sub> OH	93,78	11 [CO <sub>2</sub> заГ]



$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O} \quad \underline{4372,35} \\ \Sigma \quad 6182,7 \end{array}$$

Температура розсолу 33 °С (306 К).

Згідно з дослідними даними склад розсолу на виході з АБ-1 такий:

NaCl – 96 н. д., прямий титр 62 н.д., загальний CO<sub>2</sub> – 20 н.д.

Склад газу на вході з АБ-1 отриманий в процесі розрахунку ПГАБ (див. табл. 6.4). Абсолютний тиск уверху апарату 74,3 кПа (560 мм. рт. ст.), тиск унизу 83,4 кПа (630 мм. рт. ст.). Температура газу уверху апарату 34 °С, унизу – 51 °С. З урахуванням матеріального балансу ПГАБ одержують, що в АБ-1 поглинається 62 – 22 = 40 н.д. аміаку.

Об'єм розсолу на виході з АБ-1 знаходимо по зміні вмісту іона Cl<sup>-</sup>:

$$V_{\text{ВИХ}} = 5,19 \cdot (102,1/96) \approx 5,51 \text{ м}^3.$$

Вміст у ньому аміаку:

$$G_{\text{NH}_3} = (62/20) \cdot 17 \cdot 5,51 = 290 \text{ кг/т соди.}$$

Отже, поглинулося в АБ-1:

$$290 - [(22/20) \cdot 17 \cdot 5,13] = 193 \text{ кг/т.}$$

Кількість поглиненого вуглецю (IV) оксиду:

$$\frac{20}{20} \cdot 22 \cdot 5,51 - \frac{145,14}{96} \cdot 44 = 54,7 \text{ кг/т}$$

Таким чином, в АБ-1 входять із газом з АБ-2:

$$\text{NH}_3 = 19,05 + 193 = 212 \text{ кг/т соди, чи } \frac{219}{17} \cdot 22,4 = 279 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$\text{CO}_2 = 73,06 + 54,7 = 127,8 \text{ кг/т, чи } 65 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$\text{Інертний газ (сухий)} = 6,52 \text{ кг/т, чи } 5,22 \text{ м}^3/\text{т}$$

---


$$\Sigma = 349,22 \text{ м}^3/\text{т}$$

Приймаючи, що газ насичений водяними парами за 51 °С (324 К) і з огляду на парціальний тиск водяної пари, знаходять, що  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{324}$  за 324 К дорівнює 12,9 кПа (97,2 мм. рт. ст.). З урахуванням поправок на закон Рауля  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{324} = 12,9 \cdot 0,8 \approx 10,4$  кПа. Тиск сухого газу (у нижній частині АБ-1):

$$P = 83,4 - 10,4 \approx 73 \text{ кПа (552 мм. рт. ст.),}$$

$$V_{\text{СУХ.Г}} = 349 \text{ м}^3/\text{т}, P/V_{\text{СУХ.Г}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{324} / V_{\text{H}_2\text{O}},$$

звідси

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (10,4 \cdot 349)/73 = 49,7 \text{ м}^3/\text{т} \text{ чи } 39,6 \text{ кг/т.}$$

Таким чином, в АБ-1 входять із газом (див. також дані табл. 6.4):

$$\text{NH}_3 = 19,05 + 193 = 212 \text{ кг/т чи } 279 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$\text{CO}_2 = 73,06 + 54,7 = 127,8 \text{ кг/т чи } 65,0 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$\text{H}_2\text{O} = 34,6 \text{ кг/т чи } 43,3 \text{ м}^3/\text{т};$$

$$\text{Інертний газ} = 6,52 \text{ кг/т чи } 5,22 \text{ м}^3/\text{т.}$$

Відповідно до технологічної схеми в АБ-1 надходять крім газів з АБ-2 також газу з відділення дистиляції слабких рідин. У цих газах міститься (див. норми технологічного режиму): NH<sub>3</sub> – 40 кг/т соди (52,7 м<sup>3</sup>/т), CO<sub>2</sub> – 39 кг/т (19,9 м<sup>3</sup>/т), інертний газ – 1 кг/т (0,8 м<sup>3</sup>/т). Кількість водяної пари, що надходять

із газом, визначають після перебування рівноважного тиску водяної пари за 51 °С і  $P = 83,8$  кПа (630 мм. рт. ст.):

$$(P_{\text{сух.г}} / V_{\text{сух.г}}) = (p_{\text{H}_2\text{O}} / V_{\text{H}_2\text{O}}); V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{сух.г}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{сух.г}};$$

$$P_{\text{сух.г}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Оскільки з холодильника газів малої дистиляції газ виходить за температурі 60 °С, він більш насичений водяними парами (18,3 кг/м), ніж газ у нижній частині АБ-1 (8,3 кг/т), тому частина водяної пари конденсується (18,3 – 8,3 = 10 кг/т), переходячи в розсіл. Крім того, у результаті охолодження всього потоку газу також конденсується водяна пара (39,6 – 1,81 = 37,8 кг/т). Відповідно склад газу на вході в АБ-1 зміниться:

$$\text{CO}_2 = (127,8 - 8,39) = 88,8 \text{ кг/т соди,}$$

$$\text{NH}_3 = (212 - 40) = 172,0 \text{ кг/т,}$$

$$\text{H}_2\text{O} = (34,6 - 8,33) = 26,3 \text{ кг/т,}$$

$$\text{Інертний газ} = (6,52 - 1) = 5,52 \text{ кг/т.}$$

Визначивши за кількістю поглиненого  $\text{CO}_2$  (54,7 кг/т) кількість речовин, що утворюються:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – з  $\text{NaOH}$ , що є присутнім в очищеному розсолі  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , витрату аміаку і води, розраховують склад частково амонізованого розсолу, що залишає АБ-1 (розсіл направляється на охолодження). Появу домішки 0,1 кг/т пов'язано з переходом  $\text{NaOH}$  у  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то утвориться  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 0,45 кг/т соди з 0,35 кг/т соди  $\text{NaOH}$  (0,45 – 0,35 = 0,1 кг/т).

Результати розрахунку наведені в табл. 6.6.

Для складання теплового балансу АБ-1 можна скористатися фізико-хімічними константами, наведеними вище й у довідковій літературі (теплоти утворення амонію карбонату і гідроксиду, теплоємність розсолу і газів – див. Додаток). Температуру розсолу на виході з АБ-1 (58 °С) можна визначити з теплового балансу, якщо задатися втратами тепла, чи навпаки. Ентальпія водяної пари за 51 °С  $H_{51} = 2587$  кДж/кг, а за 34 °С –  $H = 2557,3$  кДж/кг.

Результати проведених розрахунків теплового балансу АБ-1 наведені в табл. 6.7.

Оскільки  $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}}$ ,

$$X = 1321184,4 - 1221263,5 = 99920,9 \text{ кДж/кг соди,}$$

$$Q_{\text{пр}} = 99920,9 \cdot 100 / 1221263,5 \approx 8,2 \% .$$

З теплового балансу випливає, що основним постачальником тепла, що відводиться потім водою, є рідка фаза (87 %), тому на багатьох заводах одержання соди здійснюється за методом Сольве з охолодженням тільки рідкої фази.

Перевагою технологічної схеми абсорбції з одночасним охолодженням рідини і газу є більш постійна температура абсорбції (50 – 55 °С), що сприяє прискоренню хімічної реакції.

В процесі технологічного розрахунку АБ-1 варто враховувати перепад температур по висоті апарата, що впливає на фізико-хімічні характеристики процесу. Для побудови рівноважної лінії в умовах перемінної по висоті апарата температури визначають величину  $Y^*$  для двох додаткових точок. Після відповідної побудови робочої, рівноважної і кінетичної ліній визначають число барбатажних ковпачкових тарілок в АБ-1, що дорівнює п'яти.

**5. Розрахунок АБ-2.** Матеріальний баланс АБ-2 складають аналогічно балансу АБ-1. На додаток до наявних даних температуру рідини, що виходить із холодильника, приймають рівною 28 °С.

Об'єм розсолу на виході з АБ-2 знаходять зі співвідношення

$$V_{\text{ВЫХ}} = V_{\text{ВХ}} \cdot ([\text{Cl}^-]_{\text{НАЧ}}/[\text{Cl}^-]_{\text{КІН}}) = 5,51 \cdot (96/89,6) = 5,9 \text{ м}^3/\text{т соди},$$

де 96 – вміст NaCl у розсолі, н.д.; 89,6 – вміст NaCl на виході з АБ-2 [NaCl = 1550·20/(5,9·58,5) = 89,6 н.д.].

Загальний вміст NH<sub>3</sub> у розсолі 104 н.д., CO<sub>2</sub> = 41 н.д., NH<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup> = 104/89,6 = 1,16.

Аналогічно знаходять вміст інших компонентів:

	кг/т соди	н.д.
NaCl	1550,0	89,6
Домішки	21,6	прямий титр 0,25 [302] – 0,25
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	580,6 (41·5,9·48/20)	41
NH <sub>4</sub> OH	650,5 (63·5,9·35/20)	104 – 41 = 63

Потім розраховують:

Кількість NH<sub>4</sub>OH, що утвориться: 650,5 – 406,8 = 243,7 кг/т соди;

кількість поглиненого для цієї реакції аміаку: 243,7·17/35 = 118,4 кг /т соди;

кількість (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, що утвориться: 580,6 – 263,9 = 316,7 кг/т соди;

кількість поглиненого під час протікання цієї реакції аміаку 316,7· 17·2/96 = 112 кг/т соди;

кількість поглиненого CO<sub>2</sub>: 316,7·44/96=145 кг/т соди;

сумарна витрата води на реакцію: 243,7·18/35=125,33 кг/т соди і 316,7· 18/96=59,4 кг/т соди.

Разом Σ H<sub>2</sub>O = 184,7 кг/т соду.

Газ на вході в АБ-2 має температуру 59 °С, розрідження складає – 10,6 кПа (80 мм. рт. ст.), абсолютний тиск 90,4 кПа (680 мм. рт. ст.). Склад газової суміші на вході в АБ-2 чи на виході з холодильника газу дистиляції визначають у такий спосіб:

вміст аміаку: 172 + (112 + 118,4) = 402,4 кг/т соди, чи 402,4 · 22,4/17 = 530 м<sup>3</sup>/т соди;

вміст CO<sub>2</sub>: 88,8 + 145 = 233,8 кг/т, чи 119 м<sup>3</sup>/т соди;

вміст інертного газу: 5,52 кг/т соди, чи 4,42 м<sup>3</sup>/т соди (ρ<sub>гн</sub> = 1,29кг/м<sup>3</sup>).

Кількість водяної пари знаходять виходячи з наступних даних: p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 19 кПа (142,6 мм. рт. ст.), чи з урахуванням мольної частки води в розчині

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 142,6 \cdot 0,8 = 15,2 \text{ кПа (114 мм. рт. ст.)}$$

Тиск сухого газу: P<sub>СУХ.Г</sub> = 90,4 – 15,2 ≈ 75,2 кПа (566 мм. рт. ст.).

Отже,

$$V_{\text{СУХ.Г}} / V_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{СУХ.Г}} / p_{\text{H}_2\text{O}} ; V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{СУХ.Г}} p_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{СУХ.Г}} =$$

$$=131,6 \text{ м}^3/\text{т соди, чи } 106 \text{ кг} / \text{т соди.}$$

Таким чином, газ на вході в АБ-2 (на виході ХГДС) має наступний склад:

	м <sup>3</sup> /т	% (об)	кг/т
NH <sub>3</sub>	530	67,5	402,4
CO <sub>2</sub>	119	15,2	233,8
H <sub>2</sub> O	131,6	16,8	106
Інертний газ	4,42	0,5	5,52

Отримані дані наведені в табл. 6.8.

Для складання теплового балансу АБ-2 приймають відповідно до регламенту температуру газу на вході в апарат 59 °С і на виході з нього 51 °С, температуру розсолу на вході в апарат 28 °С, на виході з апарата  $t = 64,5$  °С (з теплового балансу); інші величини такі ж, як і для АБ-1.

Результати розрахунку наведені в табл. 6.9. Оскільки на підставі балансу  $1701 = 24,6 \cdot X + 114,3$ , то  $X = 64,5$  °С.

Температура відповідає нормам технологічного режиму.

Склавши тепловий баланс і розв'язавши його, визначають температуру розсолу на виході з апарата, що дорівнює 64,5 °С, яка також відповідає нормам технологічного режиму.

Аналогічно розраховують усю колонну апаратуру станцій карбонізації і дистиляції. Порядок розрахунку кожного з них залишається без зміни; беруть дані, які отримані в попередніх розрахунках, задаються деякими відсутніми параметрами, що чітко відповідають нормам технологічного режиму і здійснюють необхідні розрахунки.

## 6.4 Станція карбонізації

**1. Матеріальний баланс КЛПК.** У колону попередньої карбонізації надходить амонізований розсіл зі збірника амонізованого розсолу САР-2 і газ вапняних печей. Після КЛПК газ направляється в ПГКЛ-1, а рідина – у проміжний холодильник чи безпосередньо на зрошення ПГКЛ-1. Склад розсолу на вході в колону (у н.д.); NaCl – 89,6, домішки: NH<sub>3</sub> – 0,25; CO<sub>2</sub> – 0,25; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 41,0; NH<sub>4</sub>OH – 63; NH<sub>3</sub> заг. – 104; CO<sub>2</sub> заг. – 41 (дані в н.д. одержують шляхом перерахування витрати з рідиною в САР-2 у табл. 7.8);  $V = 5,9 \text{ м}^3/\text{т соди}$ ,  $\rho = 1175 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $t = 30$  °С.

Вміст CO<sub>2</sub> у газі вапняних печей, що подається в КЛПК, дорівнює 35 % (об) у розрахунку на сухий газ. Концентрація сухого газу вапняних печей на вході – 35 % (об), ступінь поглинання CO<sub>2</sub> – 97 %.

Амонізований розсіл на виході з КЛПК містить (у н.д.): NaCl – 89,6; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 60; NH<sub>4</sub>OH – 41,5; CO<sub>2</sub> – 60; NH<sub>3</sub> заг. – 101,5, обсяг рідини 5,9 м<sup>3</sup>/т соди;  $\rho = 1193 \text{ кг}/\text{м}^3$  (домішки не враховуються).

Аналіз даних матеріального балансу показує, що крім процесів розчинення NaHCO<sub>3</sub> і поглинання CO<sub>2</sub> (поглинається 60 – 41 = 19 н.д.) у КЛПК протікає небажаний процес видування аміаку з рідини в газову фазу. Кількість аміаку, що видалився, складає 12,53 кг/т соди, чи 2,4 % від загального вмісту NH<sub>3</sub> у розсолі:

$$(104—101,5) (17/20) 5,9 = 12,53 \text{ кг/т чи соди } \frac{12,53}{\frac{104}{20} \cdot 17 \cdot 5,9} \cdot 100 \approx 2,4\% .$$

Вміст  $\text{CO}_2$  у газі 1,33 % (об),  $\text{NH}_3$  – 11,64 % (об).

Результати розрахунку наведені в табл. 6.10.

**2. Матеріальний баланс ПГКЛ-1.** У ПГКЛ-1 надходить амонізований розсіл із КЛПК і газ після робочих колон і КЛПК.

Склад рідини відомий (див. табл. 6.10). Склад амонізованого розсолу на виході з ПГКЛ-1 відповідно до технологічних норм:  $\text{NaCl}$  – 89,6, заг.  $\text{NH}_3$  – 98 і заг.  $\text{CO}_2$  – 70 н.д., об'єм рідини 5,9 м<sup>3</sup>/т соди.

З розрахунку ПГКЛ-2 відомий склад газу на виході з ПГКЛ-1 (див. табл. 6.3). Надлишковий тиск в апараті 19,3 кПа (145 мм. рт. ст.); абсолютний тиск 120,4 кПа (905 мм. рт. ст.).

Після розрахунку складу газів, що входять у ПГКЛ-1, кількостей поглиненого  $\text{CO}_2$ , аміаку, що видувається, і вмісту в газі водяної пари можна скласти матеріальний баланс ПГКЛ-1, що наведений у табл. 6.11.

Склад амонізованого розсолу на виході з ПГКЛ-1 чи на вході в КЛ (у н.д.):  $\text{NaCl}$  – 89,6;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – 70;  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 28 (цей же склад у кг/т соди наведений у табл. 6.11), температура 42 °С.

Аналіз даних, отриманих на основі матеріального балансу ПГКЛ-1, показує, що в апарат надходить із газами  $\text{NH}_3$  – 57,7 кг/т соди чи 10,66 % (об) і  $\text{CO}_2$  – 146,7 кг/т соди, чи 10,8 % (об).

Аміак, що надходить із газами, не абсорбується. Більше того, у КЛ відбувається подальше видування частини аміаку, що є недоліком роботи робочих колон. Так із газами іде в ПГКЛ-2 – 75,3 кг аміаку на 1 т соди, або інакше газ міститиме  $\approx 11$  % (мас.) аміаку, що вже не може бути поглинений у робочих колонах.

**3. Матеріальний баланс колони КЛ.** Амонізований розсіл може надходити в робочі колони безпосередньо після ПГКЛ-1 за температури 42 °С чи після проходження холодильника. У наведеному нижче розрахунку амонізований розсіл не охолоджується.

З матеріального балансу ПГКЛ-1 відомий склад амонізованого розсолу, що надходить у КЛ (у н.д.):  $\text{NaCl}$  – 89,6; загальний  $\text{NH}_3[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}]$  – 98; загальний  $\text{CO}_2$  – 70; відношення  $[\text{NH}_{3\text{заг}}]/\text{Cl}_{\text{заг.}}=1,1$ .

Відповідно до технологічних норм склад газу 1-го введення:  $\text{CO}_2$  – 75 % (об); температура 35 °С, тиск  $3,7 \cdot 10^5$  Па; склад газу 2-го введення:  $\text{CO}_2$  – 32 % (об); температура 35 С, тиск 2,5105 Па; склад газу на виході з КЛ:  $\text{NH}_3$  – 10,6 % (об),  $\text{CO}_2$  – 12,8 % (об).

Вміст  $\text{CO}_2$  у газі содових печей після його змішання з газом із ПГАБ – 87 % (об). Ступінь використання  $\text{CO}_2$  у КЛ – 81 %. Кількість газу вапняних печей, необхідна для подачі в КЛ, розраховують відповідно до реакцій, що протікають у колоні. Вміст у газах водяної пари за умови повного насичення розраховують відомим способом (див. вище).

Відповідно до технологічних норм суспензія, що залишає КЛ, має

наступну характеристику:

Склад соди	кг/т соди
NaHCO <sub>3</sub> (тв)	1619
прояснена частина	
NaCl	423,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	198,0
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	231
NH <sub>4</sub> Cl	1028
H <sub>2</sub> O	4121,5
Об'єм, м <sup>3</sup> /т	5,51
Густина ρ, кг/м <sup>3</sup>	1093

Після проведення відповідних розрахунків матеріального балансу карбонізаційної колони за  $U_{\text{Na}}$  і  $U_{\text{CO}_2}$  відповідно 74 і 84 % отримані дані зведено в табл. 6.12.

Прояснена частина суспензії після КЛ має наступний склад (у н.д.): заг. Cl(NH<sub>4</sub>Cl + NaCl) – 96, прямої титр 23 н.д., загальний NH<sub>3</sub> – 95 н.д. і загальний CO<sub>2</sub> – 35 н.д. Температура рідини 30 °С, об'єм 5,51 м<sup>3</sup>/т соди ( $5,9 \cdot 89,6/96 = 5,51$ ).

Віднесення аміаку з КЛ складає 10 %. Коефіцієнт використання натрію:

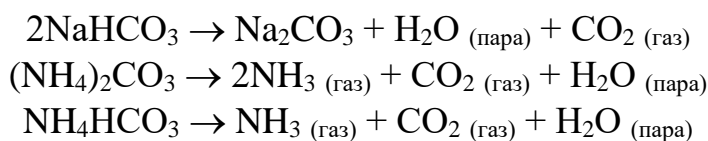
$$U_{\text{Na(КЛ)}} = \frac{[\text{NH}_3_{\text{заг}} - \text{Прямий титр}]}{[\text{Cl}_{\text{заг}}]} \cdot 100\% = 75\% .$$

**4. В процесі складання матеріального балансу станції фільтрації** необхідно враховувати, що в результаті промивання NaHCO<sub>3</sub> на фільтрах від хлорид-іонів йде розчинення NaHCO<sub>3</sub>, тому коефіцієнт використання  $U_{\text{Na}}$ , отриманий для КЛ, знижується до 69,6 %.

**5. В процесі складання матеріального балансу содової печі з** матеріального балансу відділення фільтрації беруть дані про склад осаду:

	кг/т соди	%		
NaHCO <sub>3</sub>	1564		79,0	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,7	1,5	13,5	кг/т
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	13,9	0,7		
				на NH <sub>3</sub>
NaCl (умовно)	5,94		0,3	
H <sub>2</sub> O	366,0		18,5	
			Σ 100,0	

В процесі кальцинації технічного NaHCO<sub>3</sub> протікають наступні основні реакції:



На підставі цих реакцій розраховують кількість утворених і витратних продуктів.

Нижче наведено склад готової прожареної соди відповідно до ДСТ 5100-85:

Вміст, %	Марка А – вища категорія якості	Марка Б	
		1-й сорт	2-й сорт
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в прожареному продукті, не менш	96,4	99,2	99,0
Хлориди, не більш	0,2	0,5	0,8

### 6.5 Станція регенерації аміаку

Для складання матеріального балансу апаратів станції регенерації аміаку з даних матеріального балансу відділення фільтрації беруть склад фільтрової рідини (у збірник фільтрової рідини надходять маточник фільтрації NaHCO<sub>3</sub>, промивна вода й аміачна вода для покриття втрат NH<sub>3</sub> у виробництві).

Склад фільтрової рідини з урахуванням доданого аміаку на покриття втрат (25 % аміачна вода в кількості 15 кг/т соди; NH<sub>4</sub>OH – 77 і H<sub>2</sub>O – 7,3 кг/т) і слабкої рідини, поданої на промивання NaHCO<sub>3</sub> на фільтрах, характеризується наступними даними:

	кг/т соди	н. д		кг/т соди	н. д
NaCl	462,0	27,7	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	254,5	11,3
Домішки	3,6	–	NH <sub>4</sub> Cl	992,2	65,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	18,0	0,89	H <sub>2</sub> O	4290,14	–
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,6	0,76	NH <sub>4</sub> OH	7,7	0,8
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	177,8	12,99	У тому числі H <sub>2</sub> O	7,3	–

Об'єм фільтрової рідини 5,68 м<sup>3</sup>/т соди, ρ = 1092 кг/м<sup>3</sup>, t = 30 °С (ця температура може бути вище, якщо рідину попередньо нагріти). Фільтрова рідина зазначеного вище складу надходить на верх КДС. Знизу в КДС із теплообмінника дистиляції ТДС надходить газ наступного складу (у кг/т соди): NH<sub>3</sub> – 435,9; CO<sub>2</sub> – 151,0; H<sub>2</sub>O – 573,0; інертний газ – 7,5. Фільтрова рідина йде по трубках КДС, парогазова суміш за температури 89 °С, унизу КДС проходить протиточно в міжтрубному просторі апарата. Початкова температура фільтрової рідини 30 °С, кінцева – 75 °С; початкова температура газу (на виході з ТДС) – 89 °С, кінцева (на виході з КДС) – 70 °С. На основі цих даних розраховують матеріальний баланс КДС (табл. 6.13).

Склад газу на вході в КДС приймається за умови, що кількість аміаку, поданого в ДС, має дорівнювати кількості його у фільтровій рідині після додавання до неї аміачної води для покриття втрат і за винятком втрат аміаку з дистильованої рідини. Ці втрати відповідно до регламенту складають 0,65 кг/т соди.

Кількість подаваного в змішувач CO<sub>2</sub> (на виході рідини з ТДС) по нормах складає 0,8 – 1 н.д. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> чи 5,02 кг/т соди. Склад конденсату, що направляється на малу дистиляцію, складає: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 4,8, NH<sub>4</sub>OH – 21,2, H<sub>2</sub>O – 385,2.

Склад рідини на виході з КДС:

	кг/т соди	н. д		кг/т соди	н. д
NaCl	462,0	27,7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	332,4	24,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,0	0,89	NH <sub>4</sub> OH	999,2	65,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11,6	0,76	H <sub>2</sub> O	4294,77	—
Домішки	3,6	—			

Вміст у рідині загального NH<sub>3</sub> – 90,1 н.д., загального Cl – 92,7, н.д., загального CO<sub>2</sub> – 24,3 н.д., прямий титр 25,96 н.д.; t = 75 °С. В основі матеріального балансу ТДС лежить склад рідини, що надходить із КДС у ТДС (див. вище). З табл. 6.13 відомий і склад газу на виході з ТДС. Найважливіший показник нормальної роботи теплообмінника не повинен перевищувати 0,8 – 1 н.д. Повнота відгону CO<sub>2</sub> з рідини залежить від її температури, що складає 97 °С. Шляхом аналогічних розрахунків обчислюється склад рідини на виході з ТДС.

У табл. 6.14 наведено матеріальний баланс теплообмінника дистиляції ТДС.

На підставі даних табл. 6.14 можна визначити, що в ТДС конденсується водяної пари 863 – 573 – 290 кг/т.

**Матеріальний баланс змішувача.** При складанні матеріального балансу СМ концентрація вапняного молока прийнята рівною 230 н.д., чи 427 кг/м<sup>3</sup>. Густина вапняного молока ρ = 1250 кг/м<sup>3</sup>, температура 96 °С. З вапняним молоком надходить:

$$\begin{aligned} \text{Ca(OH)}_2 &= 721,0 \text{ кг/т соди} \\ \text{CaCO}_3 &= 42,5 \text{ кг/т соди} \\ \text{Інертні домішки} &= 102,0 \text{ кг/т соди} \end{aligned}$$

---


$$\text{Усього твердих солей} \quad 865,5 \text{ кг/т}$$

Витрата вапняного молока на 1 т соди 1,7 м<sup>3</sup>. Кількість води в поданому вапняному молоці

$$\text{H}_2\text{O} = 1250 \cdot 1,7 - 865,5 = 1259,5 \text{ кг/т соди.}$$

Склад рідини, що надходить у ЗМ: заг. Cl – 88,2; ПТ 24,6; заг. NH<sub>3</sub> – 85,0; загальний CO<sub>2</sub> – 0,77 н.д.; температура 97 °С; V = 5,99 м<sup>3</sup>/т; ρ = 1045 кг/м<sup>3</sup>.

Відповідно до реакцій, що протікають у ЗМ, визначають склад рідини на виході зі ЗМ і газової фази. Під час визначення об'єму фільтрової рідини враховують, що з неї відповідно до норм технологічного режиму в ЗМ відганяється 22 % аміаку від його загального вмісту, що викликає відповідне зменшення об'єму фільтрованої рідини з 5,99 до 5,86 м<sup>3</sup>/т соди.

Тоді загальний об'єм фільтрової рідини на виході зі ЗМ дорівнює:

$$V_{\text{заг}} = 5,85 + 1,7 = 7,55 \text{ м}^3/\text{т}$$

Знайдений склад суспензії на виході зі СМ приводиться в табл. 6.15.

Густина прозорої частини суспензії ρ = 8082,4/7,55 = 1070 кг/м<sup>3</sup>, температура 94 °С.



**Матеріальний баланс дистиляції.** В процесі розрахунку матеріального балансу дистилятора використовують дані табл. 6.15. З урахуванням подачі в низ дистилятора гострої пари, часткової конденсації водяної пари (загальний об'єм рідини при цьому залишається практично незмінним, оскільки відгін аміаку веде до зменшення об'єму рідини) розраховують склад рідини на виході з дистилятора і склад пари на вході в ТДС (табл. 6.16).

Для теплових розрахунків ДС беруть (задають) температуру пари на вході в ДС 115 °С, температуру рідини на виході з ДС 112 °С. Дистиляційна рідина має об'єм (з урахуванням конденсації водяної пари і відгону NH<sub>3</sub>) 7,92 м<sup>3</sup>/т, густину = 1099 кг/м<sup>3</sup>, містить твердої фази 211,3 кг/т соди. Вміст хлоридів у дистиляційній рідині:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &= 489,6 \text{ кг / т, чи } 5,7 \% \text{ (мас.)}, \\ \text{CaCl}_2 &= 1002,9 \text{ кг / т, чи } 11,8 \% \text{ (мас.)} \end{aligned}$$

Таблиця 6.1 – Матеріальний баланс відділення очищення сирого розсолу (кг/м<sup>3</sup> очищеного розсолу)

Компо- нент	Прихід				Витрата				
	З сирим розсоллом	З реакен- том	Утвори- лось за реакцією	Всього	Витрачено на реакцію	Зі шламом		З очищеним розсоллом	Всього
						рідка фаза	тверда фаза		
NaCl	326,73	–	3,070	329,800	–	19,800	–	310,000	329,800
CaCl <sub>2</sub>	3,00	–	–	3,00	3,00	–	–	–	3,000
CaSO <sub>4</sub>	1,80	–	–	1,80	1,80	–	–	–	1,800
MgSO <sub>4</sub>	1,60	–	–	1,60	1,60	–	–	–	1,600
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	–	6,37	–	6,37	5,72	0,040	–	0,61	6,370
Ca(OH) <sub>2</sub>	–	1,06	–	1,06	1,06	–	–	–	1,060
CaCO <sub>3</sub>	–	–	5,473	5,473	–	0,003	5,42	0,05	5,473
Mg(OH) <sub>2</sub>	–	–	0,791	0,791	–	0,001	0,78	0,01	0,791
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	3,782	3,782	–	0,222	–	3,56	3,372
NaOH	–	–	0,074	0,074	–	0,004	–	0,07	0,074
H <sub>2</sub> O	918,23	23,97	–	942,200	–	56,50	–	885,70	942,200
Всього	1251,36	31,40	13,190	1295,95	13,18	76,570	6,20	1200,00	1295,95

Таблиця 6.2 – Матеріальний баланс ПВФЛ, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з очищеним розсолом	з повітрям із вакуум-фільтру	утворилося за реакцією	Всього	з розсолом у ПГАБ	з газом у атмосферу	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	387,50	–	–	387,50	387,50	–	–	387,50
Домішки	5,38	–	–	5,38	5,38	–	–	5,38
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	–	9,30	9,30	9,30	–	–	9,30
H <sub>2</sub> O	1107,12	6,30	–	1113,42	1105,38	6,30	1,74	1113,42
CO <sub>2</sub>	–	8,55	–	8,55	–	4,29	4,26	8,55
NH <sub>3</sub>	–	3,30	–	3,30	–	0,004	3,296	3,30
Інертний газ	–	275,88	–	275,88	–	275,88	–	275,88
Всього	1500,00	294,03	9,30	1803,33	1507,26	286,47	9,295	1803,33

Таблиця 6.3 – Матеріальний баланс ПГКЛ-2, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з очищеним розсолом	з газом на ПГКЛ-1	утворилося за реакцією	Всього	з розсолом у ПАБ	з газом у атмосферу	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1162,50	–	–	1162,50	1162,50	–	–	1162,50
Домішки	16,20	–	–	16,20	16,20	–	–	16,20
H <sub>2</sub> O	3321,37	30,4	–	3351,77	3277,00	10,49	63,50	3351,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	–	84,00	84,00	84,00	–	–	84,00
NH <sub>4</sub> OH	–	–	93,78	93,78	93,78	–	–	93,78
NH <sub>3</sub>	–	75,30	–	75,30	–	0,01	75,29	75,30
CO <sub>2</sub>	–	81,70	–	81,70	–	43,21	38,49	81,7
Інертний газ	–	643,60	–	643,60	–	643,60	–	643,60
Всього	4500,00	831,00	177,78	5508,78	4633,48	697,31	177,28	5508,78

Таблиця 6.3 – Матеріальний баланс ПГАБ, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з розсоллом із ПВФЛ і ПГКЛ-1	з газом із АБ-1	утворилося за реакцією	Всього	з розсоллом у АБ-1	з газом у ХГСП	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	1550,00	1550,00	–	–	1550,00
Домішки	21,50	–	–	21,50	21,50	–	–	21,50
H <sub>2</sub> O	4382,00	1,81	–	4383,81	4372,83	1,81	9,72	4383,81
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93,30	–	51,84	145,14	145,14	–	–	145,14
NH <sub>4</sub> OH	93,78	–	–	93,78	93,78	–	–	93,78
NH <sub>3</sub>	–	73,06	–	73,06	–	49,30	23,76	73,06
CO <sub>2</sub>	–	19,05	–	19,05	–	0,69	18,36	19,05
Інертний газ	–	6,52	–	6,52	–	6,52	–	6,52
Всього	6140,28	100,44	51,84	6292,56	6182,70	58,32	51,84	6292,84

Таблиця 6.5 – Тепловий баланс ПГАБ, кДж/кг

Прихід	Кількість тепла, кДж/кг	Витрата	Кількість тепла, кДж/кг
З розсоллом із ПВФЛ і ПГКЛ-2	633932	З розсоллом в АБ-2*	19947,3·X
З аміаком	1411,2	З аміаком	51,1
З вуглецю (IV) оксидом	2081,6	З вуглецю (IV) оксидом	1404,5
З інертним газом	222,9	З інертним газом	222,8
З водяною парою	4622	З водяною парою	4622
Від реакції утворення (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	88187	Втрати тепла в навкол. середовище (10%)	66332
Всього	730456,7	Всього	(19947,3·X+6300)·1,1

\* X – температура розсолу на виході з ПГАБ (вхід в АБ-1); 1 кал = 4,19 Дж; 1 Дж = 0,24 кал.

Таблиця 6.6 – Матеріальний баланс АБ-1, кг/т соди

Компонент	Прихід					Витрата			
	з рідиною із ПГАБ	з газом із АБ-2	з газом із ХГДСЖ	утворилося за реакцією	Всього	з розсолом у АБ-1	з газом у ХГСП	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	–	1550,00	1550,00	–	–	1550,00
Домішки	21,50	–	–	0,10	21,60	21,60	–	–	21,60
H <sub>2</sub> O	4372,30	31,30	18,33	0,80	4422,40	4239,00	1,81	181,30	4422,40
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	145,14	–	–	118,90	263,90	263,90	–	–	263,90
NH <sub>4</sub> OH	93,78	–	–	313,80	406,80	406,80	–	–	9406,80
NH <sub>3</sub>	–	172,00	40,00	–	212,00	–	19,05	193,00	212,05
CO <sub>2</sub>	–	88,80	39,00	–	127,80	–	73,06	54,70	19,05
Інертний газ	–	5,52	1,00	–	6,52	–	6,52	–	6,52
Всього	6182,70	297,60	98,33	432,08	7010,68	6481,40	100,44	429,00	7019,84

Таблиця 6. 7 – Тепловий баланс АБ-1, кДж/кг

Прихід	Кількість тепла, кДж/кг	Витрата	Кількість тепла, кДж/кг
З розсолом із ПГАБ	638311,7	З розсолом в холодильник	1212912,8
З газом із АБ-1 і ХГДСЖ	157967,2	З газом у ПГАБ	8350,67
Від реакції утворення (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	202283,0	Утрати тепла в навколишнє середовище	X
Від реакції утворення NH <sub>4</sub> OH	322621,6		
Всього	1321184,4	Всього	1221263,5 +X

Таблиця 6.8 – Матеріальний баланс АБ-2, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з рідиною із САР-1	з газом після ХГДС	утворилося за реакцією	Всього	з рідиною в холодильник далі у САР-1	з газом у АБ-1	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	1550,00	1550,00	–	–	1550,00
Домішки	21,60	–	–	21,60	21,60	–	–	21,60
H <sub>2</sub> O	4239,00	106,00	–	4345,00	4129,00	31,30	184,70	4345,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	263,90	–	316,70	580,60	580,60	–	–	580,60
NH <sub>4</sub> OH	406,80	–	243,70	650,50	650,50	–	–	650,50
NH <sub>3</sub>	–	402,40	–	402,40	–	172,00	230,40	402,40
CO <sub>2</sub>	–	233,80	–	233,80	–	88,80	145,00	233,80
Інертний газ	–	5,52	–	5,52	–	5,52	–	5,52
Всього	6480,50	747,70	560,40	7788,60	6931,70	297,62	560,10	7789,42

Таблиця 6.9 – Тепловий баланс АБ-2, (кДж/кг)

Прихід	Кількість тепла, МДж/кг	Витрата	Кількість тепла, МДж/кг
З амонізованим охолодженням розсоллом	570	З амонізованим розсоллом в холодильник і далі у САР-2	22,37
З газом після ХГДС	340	З газом у АБ-1	103,90
Від реакції утворення (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	540	Утрати тепла в навколишнє середовище (10 % від витрати тепла)	2,24·X + 1,04
Від реакції утворення NH <sub>4</sub> OH	251		
Всього	1701	Всього	24,6·X + 114,3

Таблиця 6.10 – Матеріальний баланс КЛПК, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з рідиною із САР-2	з газом вапняних печей	утворилося за реакцією	Всього	з розсолом у ПГКЛ-1	з газом у ПГКЛ-1	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	1550,00	1550,00	–	–	1550,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	580,60	–	269,00	849,60	849,60	–	–	849,60
NH <sub>4</sub> OH	650,60	–	–	650,50	428,50	–	222,00	650,50
H <sub>2</sub> O	4129,30	2,25	63,77	4195,32	4190,32	5,00	–	4195,32
CO <sub>2</sub>	–	127,0	–	127,00	–	3,70	123,30	127,00
NH <sub>3</sub>	–	–	12,53	12,53	–	12,53	–	12,53
Інертний газ (сухий газ)	–	149,00	–	149,00	–	149,00	–	149,00
Всього	6932,00	278,25	344,90	7555,15	7040,02	170,23	345,30	7555,55



Таблиця 6.11 – Матеріальний баланс ПГКЛ-1, кг/т соди

Компонент	Прихід					Витрата			
	з амонізованим розсолом із КЛПК	з газом із КЛПК	з газом із робочих колон	утворилося за реакцією	Всього	з амонізованим розсолом у холодильник або у КЛ-1	з газом у ПГКЛ-2	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	–	1550,00	1550,00	–	–	1550,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	849,60	–	–	142,00	991,60	991,60	–	–	991,60
NH <sub>4</sub> OH	428,50	–	–	–	428,50	289,40	–	139,10	428,50
H <sub>2</sub> O	4190,30	5,00	33,40	45,20	4273,90	4243,50	30,40	–	4273,90
CO <sub>2</sub>	–	3,70	143,00	–	146,70	–	81,70	65,00	146,70
NH <sub>3</sub>	–	12,53	45,20	17,53	75,30	–	75,30	–	75,30
Інертний газ	–	149,00	495,00	–	644,00	–	644,00	–	644,00
Всього	7018,40	170,23	715,60	204,70	8110,00	7074,50	831,40	204,10	8110,00

Таблиця 6.12 – Матеріальний баланс КЛ, кг/т соди

Компонент	Прихід					Витрата			
	з розсолом із ПГКЛ-1	з газом 2-го вводу	з газом 1-го вводу	утворилося за реакцією	Всього	з суспензією на фільтри	з газом у ПГКЛ-1	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	1550,00	–	–	–	1550,00	423,00	–	1127,00	1550,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	991,60	–	–	269,00	1260,60	198,00	–	1062,60	1260,60
NH <sub>4</sub> OH	289,40	–	–	–	289,40	–	–	289,40	289,40
NaHCO <sub>3</sub>	–	–	–	1619,00	1619,00	1619,00	–	–	1619,00
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	–	–	–	1749,00	1749,00	231,00	–	1518,00	1749,00
NH <sub>4</sub> Cl	–	–	–	1031,00	1031,00	1031,00	–	–	1031,00
H <sub>2</sub> O	4243,50	8,15	3,90	98,20	4353,75	4121,50	33,40	199,00	4353,75
NH <sub>3</sub>	–	–	–	45,20	45,20	–	45,20	–	45,20
CO <sub>2</sub>	–	279,60	469,40	–	749,00	–	143,00	606,00	749,00
Інертний газ	–	380,40	98,12	–	478,52	–	495,00	–	495,00*
Всього	7074,50	668,2	571,42	4811,40	13125,52	7623,50	715,60	4802,00	13141,10

\* Помилка в розрахунку матеріального балансу по інертному газу складає 16,58 кг/т соди, тобто 3,5 %. Це вважається припустимим, тому що вмістом інертних газів на виході з ПГКЛ-1, рівному 495 кг/т, ми задавалися під час розрахунку ПГКЛ-1.

Таблиця 6.13 – Матеріальний баланс КДС, кг/т соди

Компонент	Прихід					Витрата				
	з фільтровою рідиною	з аміачною водою	з газом ТДС	утворилося за реакцією	Всього	з фільтровою рідиною у ТДС	з конденсатом на малу дистиляцію	з газом у ХГДС	витрачається на реакцію	Всього
NaCl	462,00	–	–	–	462,00	462,00	–	–	–	462,00
Домішки	3,60	–	–	–	3,60	3,60	–	–	–	3,60
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,00	–	–	–	18,00	18,00	–	–	–	18,00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,60	–	–	–	11,60	11,60	–	–	–	11,60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	177,80	–	–	159,40	337,20	337,40	4,80	–	–	337,20
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	254,50	–	–	–	254,50	–	–	–	–	254,50
NH <sub>4</sub> OH	–	7,70	–	–	7,70	7,70	–	–	–	7,70
NH <sub>4</sub> Cl	992,20	–	–	–	992,20	992,20	–	–	–	992,20
H <sub>2</sub> O	4282,80	7,30	573,00	29,00	4892,10	4294,80	397,00	12,70	175,90	4892,10
NH <sub>3</sub>	–	–	435,90	–	435,90	–	12,00	–	423,90	435,90
CO <sub>2</sub>	–	–	151,00	70,90	221,90	–	2,20	70,90	148,80 (+70,90)	221,90
Інертний газ	–	–	7,50	–	7,50	–	–	–	7,50	7,50
Всього	6202,50	15,00	1164,40	259,30	7641,20	6127,30	411,20	83,60	756,10	

Таблиця 6.14 – Матеріальний баланс ТДС, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата			
	з фільтро- вою рідиною із КДС	з газом із ДС і ЗМ	утворилося за реакцією	Всього	з фільтро- вою рідиною у СМ	з газом у КДС	витрачаєть- ся на реакцію	Всього
NaCl	462,00	–	12,80*	474,80	474,80	–	–	474,80
Домішки	3,60	–	–	3,60	3,60	–	–	3,60
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,00	–	–	18,00	18,00	–	–	18,00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,60	–	–	11,60	–	–	11,60	11,60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	337,40	–	–	337,40	11,00	–	326,40	337,40
NH <sub>4</sub> OH	7,70	–	–	7,70	–	–	7,70**	7,70
NH <sub>3</sub> рід	–	–	121,24	121,24	121,24	–	–	121,24
NH <sub>4</sub> Cl	992,20	–	–	992,20	980,50	–	11,70*	992,20
H <sub>2</sub> O	4294,80	863,00	66,20	5224,00	4651,00	573,00	–	5224,00
NH <sub>3</sub>	–	435,90	–	435,90	–	435,90	–	435,90
CO <sub>2</sub>	–	–	151,80	151,80	–	151,80	–	151,80
Інертний газ	–	7,50	–	7,50	–	7,50	–	7,50
Всього	6127,30	1306,40	339,24	7772,94	6260,20	1168,20	357,40	7775,80

\* При взаємодії NH<sub>4</sub>Cl з присутніми в рідині содою Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> утворюються NaCl, NH<sub>3</sub>рід, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O.

\*\*За температури > 80 °C NH<sub>4</sub>OH переходить у NH<sub>3</sub>рід з урахуванням розкладу (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NH<sub>4</sub>OH вміст NH<sub>3</sub>рід в рідині, що поступає у ЗМ, дорівнює 121,24 кг/т соди.

Таблиця 6.15 – Матеріальний баланс ЗМ, кг/т соди

Компонент	Прихід					Витрата				
	з фільтровою рідиною	з вапняним молоком		утворилося за реакцією	Всього	з суспензією у ДС		з газом у ТДС	витрачається на реакцію	Всього
		рідка фаза	тверда фаза			рідка фаза	тверда фаза			
NaCl	474,80	–	–	14,80	489,60	489,60	–	–	–	489,60
Домішки	3,60	–	–	–	3,60	3,60	–	–	–	3,60
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,00	–	–	–	18,00	–	–	–	18,00	18,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,00	–	–	–	11,00	–	–	–	11,00	11,00
NH <sub>4</sub> Cl	980,50	–	–	–	980,50	–	–	–	980,50	980,50
NH <sub>3</sub> <sub>рід</sub>	121,20	–	–	311,60	432,80	337,80	–	–	–	337,80
NH <sub>3</sub> <sub>газ</sub>	–	–	–	–	–	–	–	95,00	–	95,00
H <sub>2</sub> O	4651,00	1259,50	–	334,10	6244,60	6244,60	–	–	–	6244,60
Ca(OH) <sub>2</sub>	–	–	721,00	–	721,00	–	34,50*	–	686,50	721,00
CaCO <sub>3</sub>	–	–	42,50	11,40	53,90	–	53,90	–	–	53,90
Інертні домішки (ТВ)	–	–	102,00	–	102,00	–	102,00	–	–	102,00
CaCl <sub>2</sub>	–	–	–	1017,00	1017,00	1002,90	–	–	14,10	1017,00
CaSO <sub>4</sub>	–	–	–	17,30	17,30	–	17,30	–	–	17,30
Всього	6260,14	1259,50	865,50	1706,20	10091,34	8078,40	207,70	95,00	1710,10	10091,20

\* Витрата з дистиляційною рідиною

Таблиця 6.16 – Матеріальний баланс ДС, кг/т соди

Компонент	Прихід				Витрата				
	з суспензією із СМ		з водяною парою	Всього	з дистиляційною рідиною у ІС-1		витрачається на реакцію	з газом у ТДС	Всього
	рідка фаза	тверда фаза			рідка фаза	тверда фаза			
NaCl	489,60	–	–	489,60	489,60	–	–	–	489,60
Домішки	3,60	–	–	3,60	–	3,60	–	–	3,60
CaCl <sub>2</sub>	1002,90	–	–	1002,90	1002,90	–	–	–	1002,90
H <sub>2</sub> O	6244,60	–	1618,00	7862,60	6999,60	–	–	863,00	7862,60
Ca(OH) <sub>2</sub>	–	34,50	–	34,50	–	34,50	–	–	34,50
CaSO <sub>4</sub>	–	17,30	–	17,30	–	17,30	–	–	17,30
CaSO <sub>3</sub>	–	53,90	–	53,90	–	53,90	–	–	53,90
NH <sub>3</sub> <sub>рід</sub>	341,70	–	–	341,70	–	–	341,70	–	341,70
Інертний газ (повітря)	–	–	7,50	7,50	–	–	–	7,50	7,50
Інертні домішки	–	102,00	–	102,00	–	102,00	–	–	102,00
Всього	8082,40	207,70	1625,50	9915,60	8492,10	211,30	341,70	870,20	9915,60

## 7 ДОВІДКОВІ ДАНІ

### 7.1 Розчинність $\text{Na}_2\text{CO}_3$ у воді

Темпе- ратура, °C	Розчинність, г на 100 г $\text{H}_2\text{O}$	Тверда фаза	Темпе- ратура, °C	Розчинність, г на 100 г $\text{H}_2\text{O}$	Тверда фаза
	6,06	Лід $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	44,50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0	6,86		112,5	44,50	
10	11,98		120	42,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
20	21,58		140	38,10	
25	29,20		160	36,40	
30	39,70		180	33,50	
32	44,50		200	30,40	
35,37	49,50		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	225	
40	48,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250	20,90	
50	47,40		275	15,20	
60	46,20		300	9,20	
70	45,20		321	5,05	
90	44,50		348	0,00	

### 7.2 Розчинність $\text{Na}_2\text{CO}_3$ у водних розчинах $\text{NaOH}$

Концентрація, г/л					
$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
За 50 °C		За 70 °C		За 90 °C	
63,44	267,0'	63 22	279,40	62,75	281,00
184,50	94,70	183,30	98,90	181,50	100,40
318,20	20,40	316,10	26,60	313,80	31,40
479,50	11,65	476,00	18,36	475,00	19,00
656,00	3,64	647,00	5,17	644,00	6,44
За 100 °C		За 120 °C		За 140 °C	
62,50	287,70	62,00	282,70	61,40	283,50
180,90	101,30	179,80	103,10	177,80	103,10
312,80	33,80	310,20	36,00	306,90	36,80
463,00	20,10	462,80	20,50	461,40	21,10
642,00	7,40	638,00	8,08	631,60	7,86

### 7.3 Розчинність NaOH у воді

Температура, °С	Розчинність NaOH			Кількість води, моль на 100 моль NaOH	Відносна густина	Тверда фаза
	% (мас.)	г/л	моль на 100 моль H <sub>2</sub> O			
0	49,1	752	434,5	230	1,531	NaOH·H <sub>2</sub> O
20	52,1	805	490,0	205	1,545	
30	54,0	840	528,5	189	1,555	
40	56,4	885	582,5	171	1,570	
50	59,3	943	656,0	152	1,590	
60	63,9	–	797,0	125	–	
64,4*	69,4	–	1002,0	998	–	
80	75,8	–	1411,0	71	–	NaOH
100	77,1	–	1516,0	66	–	
150	80,7	–	1883,0	53	–	
200	84,7	–	2493	40	–	
300	96,6	–	12795	7,8	–	
322	100,0	–	–	0,0	–	

\*Температура плавлення твердої фази

### 7.4 Відносна густина розчинів Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> за 15 °С

Густина	Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Густина	Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Густина	Вміст Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	% (мас.)	г/л		% (мас.)	г/л		% (мас.)	г/л
1,005	0,50	5,0	1,055	5,30	55,9	1,105	9,96	110
1,010	1,04	10,5	1,060	5,77	61,1	1,110	10,43	115,7
1,015	1,51	15,4	1,065	6,24	66,4	1,115	10,91	121,6
1,020	1,99	20,3	1,070	6,70	71,7	1,120	11,39	127,6
1,025	2,47	25,3	1,075	7,17	77,1	1,125	11,86	133,4
1,030	2,94	30,3	1,080	7,64	82,5	1,130	13,32	139,2
1,035	3,41	35,3	1,085	8,10	87,9	1,135	12,78	145,0
1,040	3,88	40,4	1,090	8,57	93,4	1,140	13,24	150,9
1,045	4,36	45,5	1,095	9,03	98,9	1,145	13,70	156,8
1,050	4,83	50,7	1,100	9,50	104,4	1,150	14,15	162,8



### 7.5 Теплоємність $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Температура, °С	0	20	100
$C_p$ , кДж/(кг · К)	1,018	1,043	1,131

### 7.6 Густина водних розчинів $\text{NaHCO}_3$

Вміст $\text{NaHCO}_3$ , %	Густина, кг/м <sup>3</sup>		Вміст $\text{NaHCO}_3$ , %	Густина, кг/м <sup>3</sup>	
	за 18 °С	за 50 °С		за 18 °С	за 50 °С
1	1006	1006	6	1043	1041
2	1013	1013	7	1050	1048
3	1021	1020	8	1053	1055
4	1028	1027	10	–	1069
5	1035	1034	12	–	1084

### 7.7 Густина водних розчинів $\text{NaOH}$ (кг/м<sup>3</sup>)

Концентрація $\text{NaOH}$ , % (мас.)	Температура, °С					
	0	15	30	50	80	100
5	1059,8	1055,5	1050,1	1041,2	1024,3	1011,5
10	1117,1	1111,1	1104,3	1094,2	1077,1	1064,3
20	1229,6	1221,8	1213,6	1202,0	1183,3	1170,0
30	1340,0	1330,9	1321,7	1309,0	1289,2	1275,5
40	1443,5	1433,4	1423,2	1409,5	1388,9	1375,0
50	1540,0	1529,0	1518,1	1503,8	1482,7	1469,0

### 7.8 В'язкість водних розчинів $\text{NaOH}$ (Па·с)

Концентрації $\text{NaOH}$ за 20 °С, г/л	Температура, °С				
	18	25	40	60	80
40	0,001292	0,001090	0 000800	0,000573	–
80	0,001582	0,001327	0 000967	0,000689	–
163	0,002694	0,002220	0 001555	0,001051	–
202	0,003472	0,002769	0,001889	0,001268	–
250	0,004807	0,003766	0 002454	0,001564	–
400	–	–	–	0,003310	0,002190
500	–	–	–	0,004470	0,000040

**7.9 Відносна в'язкість водних розчинів (відношення динамічної в'язкості розчину за 25 °С до в'язкості води за цій же температури)**

Концентрація Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , екв/л	1,0	0,5	0,25	0,125
Відносна в'язкість	1,2847	1,1367	1,0610	1,0310

**7.10 В'язкість водних розчинів NaHCO<sub>3</sub> за 18 °С:**

Вміст NaHCO <sub>3</sub> , %	2,06	4,03	7,75
В'язкість, Па·с	1,204·10 <sup>-3</sup>	1,85110 <sup>-3</sup>	2,328·10 <sup>-3</sup>

**7.11 Теплопровідність водних розчинів NaOH**

Концентрація NaOH, % (мас.)	Теплопровідність, Вт/(м·К)		Концентрація NaOH, % (мас.)	Теплопровідність, Вт/(м·К)	
	за 0 °С	за 80 °С		за 0 °С	за 80 °С
10	0,576	0,680	40	0,601	0,701
20	0,590	0,695			0,701
30	0,596	0,700	60	–	–

**7.12 Теплоємність водних розчинів NaOH**

Концентрація NaOH, % (мас.)	Температура, °С			
	10	39	93	149
10	3740	3810	3860	–
20	3575	3660	3720	–
40	3400	3460	3480	–
60	–	2960	2920	2880

**7.13 Теплота розчинення соди у 400 моль H<sub>2</sub>O**

Сода	кДж/моль соди
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	9,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	– 67,7

**7.14 Температура кипіння водних розчинів Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> за 101 кПа**

Концентрація Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , % (мас.)	4,3	30	51	93
Температура кипіння, °С	101	110	120	140

### 15. Теплота розчинення NaOH\*

Концентрація NaOH, % (мас.)	Теплота розчинення, кДж/кг NaOH	Концентрація NaOH, % (мас.)	Теплота розчинення, кДж/кг NaOH
5	1248,6	55	733,3
10	1240,2	60	649,5
15	1231,9	65	569,8
20	1206,7	70	486,0
25	1173,2	75	402,2
30	1122,9	80	326,8
35	1055,9	85	243,0
40	980,5	90	159,2
45	900,9	95	83,8
50	812,9	—	—

\* Теплота розбавлення і концентрування розчину визначається як різниця теплоти розчинення для розчинів початкових і кінцевих концентрацій.

## КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які властивості кальцинованої соди?
2. Области застосування соди.
3. Привести принципову та хімічну схеми виробництва соди аміачним способом.
4. Яку сировину застосовують у виробництві кальцинованої соди?
5. Від чого залежить концентрація вуглецю (IV) оксиду у печному газі?
6. Указати причини, що викликають утворення вуглецю (II) оксиду у печі і мери боротьби з його утворенням.
7. Указати причини збільшення температури вапна.
8. Що необхідно зробити для зниження температури відхідних газів?
9. Чому збільшення витрати повітря за незмінної кількості палива викликає зниження температури в зоні випалювання?
10. Як впливає утворення "козлів" на нормальну роботу печі? Вкажіть заходи боротьби з ними.
11. Перелічіть причини утворення перегарту.
12. Що впливає на температуру зони випалювання?
13. Вкажіть домішки в карбонатної сировині і поясніть їх вплив на якість вапна.
14. Чому треба охолоджувати і очищати від пилу газ після вапняних печей?
15. Що розуміють під концентрацією вапняного молока?
16. Яке значення має концентрація вапняного молока в содовому виробництві?
17. Чому прагнуть отримувати вапняне молоко з високою температурою?
18. Від чого залежить ступінь дисперсності вапняного молока і яке це має значення?
19. Вкажіть склад вапняного молока.
20. Як і для чого очищають вапняне молоко від домішок?
21. Які основні показники визначають нормальну роботу відділення гасіння вапна.
22. Поясніть необхідність попереднього очищення розсолу.
23. Які хімічні реакції відбуваються в процесі очищення розсолу?
24. Яку роль відіграє порядок змішування реагентів в процесі очищення розсолу?
25. Поясніть необхідність надлишку осаджувальних реагентів.
26. Чому для очищення розсолу розбавляють содовий розчин і вапняне молоко очищеним розсолом?
27. Яку роль грає аміак у виробництві соди?
28. Від чого залежить розчинність аміаку в розсолі?
29. Чи змінюється концентрація натрію хлориду в процесі амонізації розсолу?
30. Навіщо в процесі амонізації слід охолодити розсіл?
31. Чому не можна охолоджувати газу дистиляції нижче 55 °С?

32. Накресліть і поясніть типову технологічну схему відділення абсорбції
33. Поясніть призначення і пристрій апаратів у відділенні абсорбції.
34. Які типові норми технологічного режиму апаратів відділення абсорбції?
35. Напишіть хімічні реакції, що протікають в процесі карбонізації амонізованого розсолу.
36. Що розуміють під ступенем карбонізації розчину і системи і як їх розраховують?
37. Від чого залежить величина ступеня використання натрію.
38. Чому необхідно прагнути до високого ступеня використання вуглецю (IV) оксиду в процесі карбонізації?
39. Від чого залежить якість кристалів натрію гідрокарбонату?
40. Чим визначається температурний режим в осаджувальній колоні?
41. Вкажіть норми технологічного режиму відділення карбонізації.
42. Для чого потрібне промивання натрію гідрокарбонату?
43. Розкажіть про принципи роботи барабанного вакуум-фільтра.
44. Як можна регулювати продуктивність фільтру?
45. Як відображається якість кристалів натрію гідрокарбонату на роботі фільтра?
46. Від чого залежить вологість натрію гідрокарбонату?
47. Виходячи з чого встановлюють норму температури промивної води?
48. Як усунути підвищений вміст натрію хлориду в сирому натрію гідрокарбонату?
49. Що впливає на зниження вмісту іонів хлору в фільтровій рідині?
50. Як впливає вологість технічного натрію гідрокарбонату на процес кальцинації?
51. Опишіть хімічні процеси, що протікають в процесі змішування сирого натрію гідрокарбонату з ретуром.
52. Режим роботи печей.
53. Які втрати в процесі прожарювання?
54. Як очищають і охолоджують газ содових печей?
55. Який склад слабкої рідини і де її використовують?
56. Як відділення дистиляції пов'язане з іншими відділеннями?
57. Які основні реакції відбуваються у відділенні дистиляції?
58. Накресліть і поясніть типову технологічну схему регенерації аміаку з фільтровій рідини.
59. Від яких чинників залежить десорбція газів з фільтровій рідини?
60. Які призначення і пристрій КДС, ТДС, ЗМ?
61. Від чого залежить витрата вапняного молока у відділенні дистиляції?
62. Які призначення пристрій дистилера?
63. Що є причиною забруднення змішувача і дистилера кальціо сульфатом?
64. Яке призначення випарників?
65. В яких умовах повинні працювати змішувач і дистилер, щоб забруднення їх було мінімальним?

66. Характеристика і методи перероблення нефелінової сировини.
67. Области використання очищеного натрію гідрокарбонату.
68. Вимоги, що пред'являються до очищеного натрію гідрокарбонату.
69. Як можна очистити сирій натрію гідрокарбонат від домішок?
70. Способи отримання очищеного натрію гідрокарбонату? Їх відмінності, переваги і недоліки.
71. Принципова схема отримання очищеного натрію гідрокарбонату.
72. Вкажіть основні норми технологічного режиму відділення декарбонізації.
73. Який пристрій декарбонатора і карбонізаційної колони?
74. Чому потрібно прагнути отримувати в процесі карбонізації содового розчину великокристалічний осад?
75. Які чинники впливають на величину кристалів натрію гідрокарбонату, що утворюються?
76. Що таке ступінь каустифікації содового розчину?
77. Чому каустифікація содового розчину проводиться за підвищених температур?
78. Чим визначається концентрація "нормального" содового розчину?
79. Чим відрізняються реакції, що протікають на катодах, під час діафрагмового, ртутного і мембранного методів електролізу водних розчинів натрію хлориду?
80. Що таке нормальний електродний потенціал?
81. Що таке вихід за струмом? .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1975. – 415 с.
2. Крашенинников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
3. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
4. Сода. Навчальний посібник. / В.Я. Кожухар, В.Г. Рябих, В.В. Брем, Л.В. Иванченко. – Одеса: "Сілекс-прінт", 2012 – 208 с.
5. Дыбина П.В. Расчеты по технологии неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1987. – 522 с.
6. Позин М.Е. Расчеты по технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1977. – 494 с.
7. Микулин Г. И., Поляков Н. К. Дистилляция в производстве соды. – М.-Л.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.
8. Прикладная электрохимия. Под редакцией А. П. Томилова. – М.: Химия, 1985. – 550с.
9. Лозина М. Б., Балабанович Я. К. Технология глинозема и щелочей. Л.: СЗПИ, 1978. – 76 с.
10. Крашенинников С. А., Греф Т. С. Материальные, тепловые и технологические расчеты в производстве кальцинированной соды. – ВИНТИ, № 54825-84, 1984. – 144 с.