

Міністерство освіти і науки України  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"  
Інститут хімічних технологій та фармацевтики

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з курсу  
**"Технологія соди та лугів"**  
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю  
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ  
Протокол № 1 від 04.01.2022 р.

Одеса: ОП, 2022

Конспект лекцій з курсу "Технологія соди та лугів" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Шаповал І.В., Національний ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 87 с.

Укладачі: 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.* **Конспект лекцій з курсу "Технологія соди та лугів"**. В конспекті лекцій наведено фізико-хімічні основи, технологічні аспекти та апаратурне оформлення основних стадій виробництва соди та лугів. Конспект лекцій призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

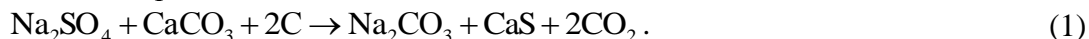
## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
1 ВИРОБНИЦТВО СОДИ В АМОНІЙНИЙ СПОСІБ.....	6
1.1 Принципова схема виробництва соди в амонійний спосіб .....	6
1.2 Характеристика сировини, допоміжних матеріалів та продуктів виробництва .....	9
1.2.1. Характеристика сировини .....	9
1.2.2. Характеристика допоміжних матеріалів.....	11
1.2.3. Характеристика продуктів виробництва.....	12
1.3. Виробництво вапна та карбону(IV) оксиду .....	12
1.3.1 Фізико-хімічні основи процесу випалювання карбонатної сировини .....	12
1.3.2 Технологічна схема виробництва вапна та карбону(IV) оксиду .....	15
1.3.3. Характеристики основних апаратів відділення вапняних печей.....	16
1.4 Приготування вапняного молока.....	17
1.4.1 Фізико-хімічні основи процесу гасіння вапна.....	17
1.4.2 Технологічна схема відділення гасіння .....	18
1.4.3 Характеристики основних апаратів відділення гасіння .....	20
1.5 Попереднє очищення сирого розсолу .....	20
1.5.1 Фізико-хімічні основи процесу очищення.....	21
1.5.2 Технологічна схема очищення розсолу .....	22
1.5.3 Основна апаратура відділення очищення розсолу.....	23
1.6 Амонізація очищеного розсолу.....	24
1.6.1 Фізико-хімічні основи процесу амонізації .....	24
1.6.2 Технологічна схема відділення абсорбції.....	26
1.6.3 Основне устаткування відділення абсорбції .....	28
1.6.4. Технологічний режим відділення абсорбції .....	29
1.7 Карбонізація амонізованого розсолу.....	30
1.7.1 Фізико-хімічні основи процесу карбонізації .....	30
1.7.2 Технологічна схема відділення карбонізації .....	32
1.7.3 Основне устаткування відділення карбонізації.....	34
1.7.4 Технологічний режим виділення карбонізації .....	35
1.8 Фільтрування гідрогенкарбонатної суспензії .....	36
1.9 Кальцинація натрію гідрогенкарбонату .....	38
1.9.1 Фізико-хімічні основи процесу.....	38
1.9.2 Технологічна схема процесу кальцинації.....	40
1.9.3 Основна апаратура відділення кальцинації .....	42
1.9.4 Технологічний режим відділення кальцинації.....	43

1.10	Виробництво важкої соди.....	44
1.11	Регенерація амоніаку та карбону(IV) оксиду .....	45
1.11.1	Фізико-хімічні основи процесу.....	45
1.11.2	Технологічна схема відділення дистиляції.....	47
1.11.3	Основна апаратура відділення дистиляції .....	50
1.11.4	Технологічний режим відділення дистиляції.....	51
1.12	Перероблення вторинних матеріальних ресурсів .....	53
1.12.1	Виробництво кальцію хлориду.....	54
1.12.2	Закачування дистиленної рідини в нафтові свердловини .....	57
1.12.3	Виробництво меліоранту та кормової мінеральної добавки.....	59
1.12.4	Очищення газу від шкідливих викидів в атмосферу .....	61
1.12.5	Маловідходні комбіновані технології на основі виробництва соди .....	61
1.13	Перспективи розвитку виробництва соди амонійним методом .....	63
2	ВИРОБНИЦТВО СОДИ З НЕФЕЛІНОВОЇ СИРОВИНИ .....	64
2.1	Характеристика сировини .....	64
2.2	Методи перероблення нефелінових руд .....	65
2.3	Характеристика продуктів виробництва.....	68
3	ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЮ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ .....	69
3.1	Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва.....	69
3.1.1	Одержання содового розчину .....	69
3.1.2	Карбонізація содового розчину з виділенням $\text{NaHCO}_3$ у тверду фазу .....	70
3.2	Технологічні схеми виробництва очищеного натрію гідрогенкарбонату .....	71
3.2.1	Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "мокрим" способом.....	71
3.2.2	Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "сухим" способом.....	72
3.3	Основна апаратура виробництва .....	73
4	ВИРОБНИЦТВО НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ У ВАПНЯНИЙ СПОСІБ.....	74
4.1	Фізико-хімічні основи процесу.....	74
4.1.1	Каустифікація .....	74
4.2.2	Відділення та промивання шламу .....	75
4.2.3	Концентрування слабких лугів .....	76
4.2.4	Плавлення натрію гідроксиду.....	76
4.3	Технологічна схема виробництва вапняного натрію гідроксиду .....	77
4.4	Основна апаратура виробництва вапняного натрію гідроксиду .....	80
5	ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ.....	81
	КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ .....	85
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	87

## ВСТУП

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 одержувати соду прожарюванням суміші натрію сульфату, подрібненої крейди або вапна та вугілля згідно з реакцією:



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

Спосіб Леблана мав велике значення 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  $\text{CaS}$  одержували елементарну сірку ( $\text{S}$ ).

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

У 1865 році бельгійським інженером Сольве було розроблено і здійснено у промисловому масштабі амонійний спосіб одержання соди.

У цілому "амонійна сода" виходила дешевшою та кращої якості. Водночас з розвитком амонійного способу одержання соди вдосконалювався і спосіб Леблана. Щоб не викидати в навколишнє середовище  $\text{HCl}$ , було розроблено способи перероблення  $\text{HCl}$  (гідрогену 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 одержання хлору, виробництво соди в спосіб Леблана поступово припинилось.

У більшості країн амонійний спосіб залишився провідним до наших днів. 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 одержання глинозему, соди, поташу й цементу на базі комплексного використання руд, які містять нефелін  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ .

У хімічній промисловості сода застосовується для одержання натрію гідроксиду хімічними методами, натрію гідрогенкарбонату, миючих засобів, з'єднань хрому, сульфідів і флуоридів, фосфатів, натрію нітриту, натрієвої селітри, для очищення розсолу і ін., а також витрачається для виробництва листових, прокатних, світлотехнічних стекол, силікатної брили, пляшок, кристалю, 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.

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

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

Амонійний спосіб одержання соди – це основний спосіб, що має низку 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, злагодженість і стійкість технологічних процесів.

4. Висока якість вихідного продукту.

5. Порівняно низька собівартість кальцинованої соди.

У амонійного способу одержання 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 амонійного способу одержання 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 амонійно-содовий процес, в якому поряд з содою одержують 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, оскільки 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 амонійного способу виробництва соди проведена в Японії і відома як новий спосіб Асахі. Цей спосіб дає змогу економити енергію протягом всього процесу і знизити витрату сировини, забезпечуючи можливість спільного виробництва амонію хлориду і соди у разі необхідності та за наявності амонійної установки, причому співвідношення содопродуктів можна регулювати залежно від потреби. Ефект також досягається внаслідок застосування нової карбонізаційної установки, яка відрізняється збільшенням пробігу між промиваннями і меншою поверхнею охолодження, а також наявністю пульсуючої центрифуги для відділення натрію гідрогенкарбонату.

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

За першим з названих способів дроблену руду розчиняють з одержанням 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, одержану сиру 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. Одержані кристали натрію моногідрату карбонату відокремлюють і дегідратують за температури близько 150 °С, з одержанням важкої соди, насипна маса якої 1070 кг/м<sup>3</sup>.

Одержувати кальциновану соду з природної набагато вигідніше, ніж виробляти її в амонійний спосіб. Питомі капіталовкладення (на 1 т на рік потужності виробництва) становлять для підприємства з перероблення природної соди 300 у.о., для підприємства амонійної 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 одержання соди – комплексне перероблення нефелінів на глинозем, кальциновану соду поташ і цемент. Цей спосіб застосовується тільки в країнах СНД, і на його основі виробляють 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). Комплексне перероблення нефелінів вигідне, оскільки дає змогу 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 одержання соди з натрію гідроксиду, 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.

## **1 ВИРОБНИЦТВО СОДИ В АМОНІЙНИЙ СПОСІБ**

### **1.1 Принципова схема виробництва соди в амонійний спосіб**

Виробництво кальцинованої соди в амонійний спосіб включає вісім основних переділів (цехів або відділень):

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

2. Перероблення карбонатної сировини: обпалювання, охолодження та очищення карбону(IV) оксиду, гасіння вапна з одержанням 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 амоніаку, двостадійне насичення розчину натрію хлориду амоніаком і частково карбону(IV) оксидом, що потрапляють зі стадії дистиляції, охолодження амонізованого розсолу.

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

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

7. Кальцинація: зневоднення і розкладення натрію гідрогенкарбонату в содових печах, охолодження і очищення карбону(IV) оксиду після содових печей.

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

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

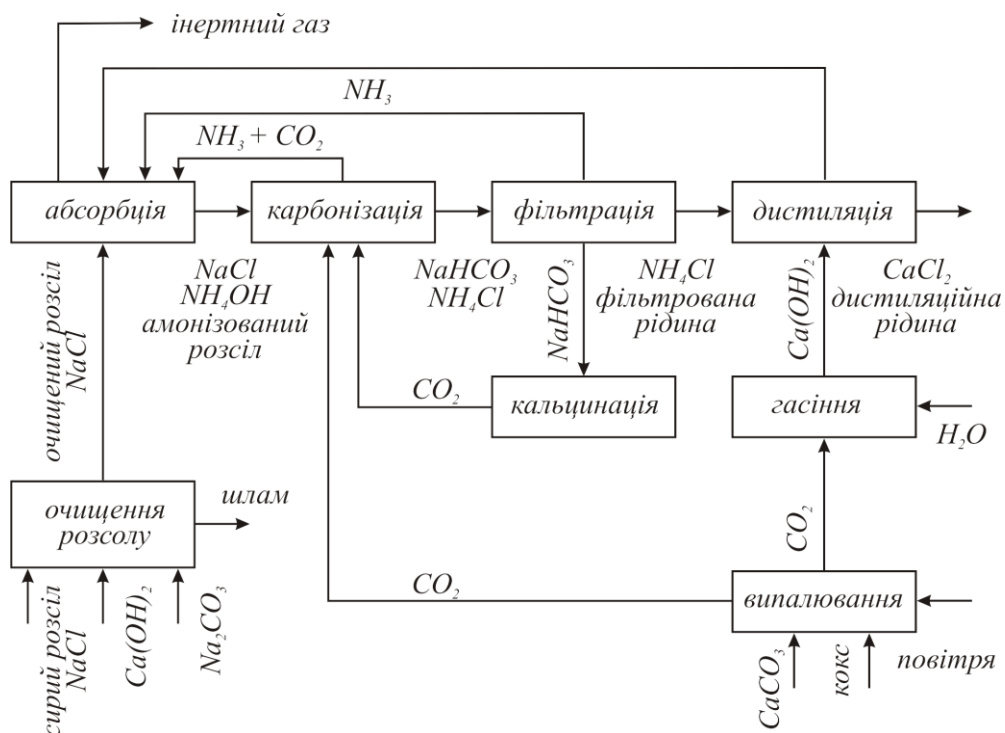
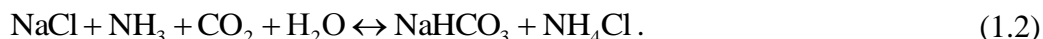


Рис. 1.1 – Принципова схема виробництва соди амонійним методом

В амонійному способі кальциновану соду одержують через амонію гідрогенкарбонат за реакцією:

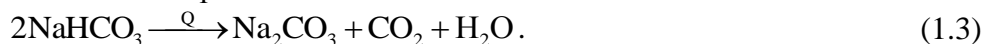


На содових заводах амонію гідрогенкарбонат одержують із  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$  безпосередньо у водних розчинах  $\text{NaCl}$ , тобто з хімічного погляду одержати натрію гідрогенкарбонат можна за реакцією:



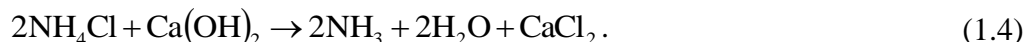
Оскільки карбону(IV) оксид погано розчиняється у воді за відсутності амоніаку, то практично спочатку розчин  $\text{NaCl}$  (розсіл) збагачують амоніаком, а потім одержаний амонізований розсіл обробляють  $\text{CO}_2$ , тобто процес проводять у дві стадії. Перша стадія поглинання амоніаку відбувається у відділенні абсорбції, а друга – поглинання  $\text{CO}_2$  – у відділенні карбонізації.

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



Залежно від конструкції печі температура розкладання  $\text{NaHCO}_3$  становить від 100 до 180 °С. Ця операція проходить у відділенні кальцинації. Карбону(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 одержання 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 амоніак регенерують із амонію хлориду і повертають назад у виробництво. Із цією метою гідрогенкарбонатний маточний розчин, який містить  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обробляють вапняним молоком за реакцією:



Амоніак, який утворюється, відганяють із розчину і направляють у відділення абсорбції.

Розчин кальцію хлориду ( $\text{CaCl}_2$ ) є відходом виробництва. Операція регенерації амоніаку відбувається відокремлене від дистиляції. На деяких заводах розчин кальцію хлориду використовують для одержання продукційного  $\text{CaCl}_2$ .

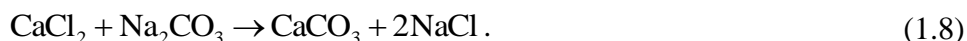
Для одержання вапняного молока потрібний кальцію оксид ( $\text{CaO}$ ), який на содових заводах одержують в процесі випалювання карбонатної сировини (крейди або вапна) у вапняно-випалювальних печах за температури від 1100 до 1200 °С за реакцією:



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



І, нарешті, на всіх содових заводах проводиться попереднє очищення 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 амонійно-содового процесу наведено на рис. 1.2.

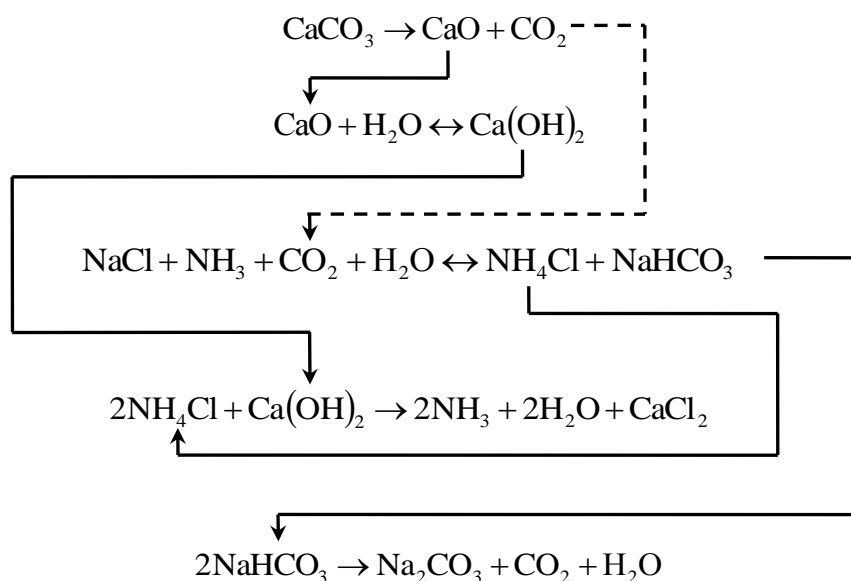


Рис. 1.2 – Хімічна схема амонійно-содового процесу

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 слабкої 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	ППФЛ
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 одержання  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можуть бути природні речовини, які містять йони  $\text{Na}^+$  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 в Україні в теперішній час використовуються Артемівсько-Слов'янське. Використовується також солений 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  $\text{NaCl}$  в пластах у межах 70...90 % (решта домішки).

В амонійному 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 в звичайний шахтний спосіб. Використання для приготування розсолу твердої солі, піднятої на поверхню, допустиме лише в тих випадках, коли кухонна сіль є відходом виробництва (наприклад, в процесі одержання  $\text{KCl}$  з сильвініту). Одержаний в будь-який спосіб розсіл повинен мати за можливістю високу концентрацію  $\text{NaCl}$ .

У цей час розсіл одержують в більш досконалий спосіб, так званий метод гідроврубів.

Приблизний іонний та селевий склад 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 трубопроводами, які зазвичай занурюють у землю нижче зони промерзання ґрунту і для захисту від корозії покривають бітумом або використовують метод катодного захисту. На всьому протязі розсолопроводу 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 сталеною 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 одержання карбону(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 внаслідок 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 становить близько 1,5 т/м<sup>3</sup>. З вапняку більшої густини можна одержувати 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 наведено в табл. 1.3. За вмістом CaCO<sub>3</sub> (в перерахунку на сухий продукт) крейда не поступається вапнякові.

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

Речовина	Сировина	
	Крейда	Вапняк
Кальцій карбонат CaCO <sub>3</sub>	83...86	92...96
Магній карбонат MgCO <sub>3</sub>	0,6...1,0	2...2,1
SiO <sub>2</sub> та нерозчинний залишок	1,2...2,0	0,5...3,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2...0,4	0,3...0,6
Кальцій сульфат CaSO <sub>4</sub>	0,1...0,3	0,3...0,5
Волога H <sub>2</sub> O	12...15	до 0,5

## 1.2.2. Характеристика допоміжних матеріалів

Амоніак у виробництві соди амонійним методом виконує замкнутий цикл (див. рис. 1.1). Після регенерації у відділенні дистиляції він повертається назад на початкову стадію. Неминучі при цьому втрати компенсуються введенням амонійної води.

**Амонійна вода** – водний 25 % розчин амоніаку, на більшості содових заводів застосовується кам'яновугільна амонійна вода, що обумовлено наявністю в ній амонію сульфіді ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ), який сприяє захисту сталльної апаратури і трубопроводів від корозійного руйнування. В процесі взаємодії зі сталлюю поверхнею він утворює захисну плівку феруму сульфіді.

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

**Паливо.** У виробництві кальцинованій соди паливо застосовують у содових печах в процесі кальцинування натрій гідрогенкарбонату. Для обпалювання карбонатної сировини в шахтових вапняних печах потрібне паливо з незначним вмістом летких домішок (кокс або антрацит). Найкращим у цьому відношенні є кокс. Порівняно 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 становить 27200...29300 кДж/кг, природного газу  $\approx$  35700 кДж/кг. Для кальцинування натрію гідрогенкарбонату в содових печах можна використовувати будь-які види палива: мазут, кам'яне вугілля, природний газ.

**Вода.** На содових заводах воду споживають в основному для охолодження рідини й газів. Порівняно менше її витрачається на технологічні потреби, наприклад, на приготування розсолу, вапняного молока і т. д. У цей час на заводах прагнуть використовувати так звану оборотну воду, одержану 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). Доцільно 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 амоніаку.

Узагальнені видаткові норми для виробництва 1 т соди наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Витратні коефіцієнти виробництва

№	Витрати	Кількість
1	Розсіл очищений (310 г/л $\text{NaCl}$ ), $\text{м}^3$	5,1
2	Вапняк (100 % $\text{CaCO}_3$ ), кг	1280
3	Крейда (100 % $\text{CaCO}_3$ ), кг	1220
4	Амонійна вода (25,5 % $\text{NH}_3$ ), кг	9
5	Натрій гідрогенсульфід (в перерахунку на 22 % $\text{NaHS}$ ), кг	5

В виробництві кальцинованій соди на 1 т продукту приходяться такі відходи:

1. Хлоридні стоки в кількості 9,1 м<sup>3</sup>, що містять приблизно 115...125 г/л CaCl<sub>2</sub>, 55...58 г/л NaCl і 20...25 г/л Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> та CaSO<sub>4</sub>.

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 одержується внаслідок випалювання вапняку або крейди, відділяється в процесі одержання вапняної суспензії та містить CaCO<sub>3</sub>, CaO та золу палива.

### 1.2.3. Характеристика продуктів виробництва

Технічну кальциновану соду випускають двох сортів (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Сортність технічної кальцинованої соди

Вміст в перерахунку на прожарену речовину, % мас.	1 сорт	2 сорт
Натрій карбонат Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не менше	99,2	99,0
Хлоридів в перерахунку на NaCl, не більше	0,5	0,8
Нерозчинних у воді речовин	0,04	0,08
Феруму в перерахунку на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не більше	0,003	0,008
Сульфатів в перерахунку на Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , не більше	0,05	не норм.

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

### 1.3. Виробництво вапна та карбону(IV) оксиду

Карбону(IV) оксид і вапно одержують 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 відбувається в відділенні вапняно-випалювальних печей. Основна функція цього відділення – одержання певної кількості CO<sub>2</sub> і вапна, які у вигляді безперервних матеріальних потоків відповідно передаються в відділення карбонізації і вапняної суспензії з технологічними показниками, що наведені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Технічні показники відділення вапняно-випалювальних печей

№	Показник	Величина
1	Вміст CO <sub>2</sub> в пічному газі (випалювання вапняку), % об.	40...42
2	Вміст CO <sub>2</sub> в пічному газі (випалювання крейди), % об.	32...34
3	Вміст пилу в пічному газі, мг/м <sup>3</sup> , не більше	10
4	Вміст CaO (вільн.) у вапні, % мас, не менше	80
5	Ступень розкладання CaCO <sub>3</sub> , %	91...95

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

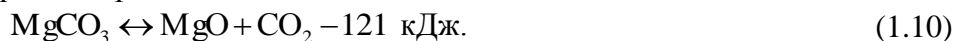
Вапно та карбону(IV) оксид здобувають внаслідок випалювання карбонатної сировини за реакцією:



Для зміщення реакції вправоруч необхідно забезпечити підведення тепла протягом всього процесу розкладання CaCO<sub>3</sub>.

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

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



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

Для виробничих умов більш вагоме значення має швидкість розкладання кальцій карбонату, яка впливає на тривалість випалювання, а тому і на продуктивність печі. Швидкість розкладання залежить від температури. Крім цього тривалість повного випалювання шматка 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 відбуваються небажані побічні реакції: взаємодія кальцій оксиду, що утворюється, з силіцій, алюміній та феруму оксидами. Останні знаходяться в сировині у вигляді домішок, а також входять до складу золи палива та вогнетривкої цегли, що застосовують для футеровки печі.

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

Неактивний  $\text{CaO}$  утворюється внаслідок структурних змін під впливом високих температур, а також внаслідок обволікання зерен плівкою плаву, який з'являється внаслідок взаємодії з домішками. Під час цього посилюється взаємодія з футерівкою печі. У разі підвищення температури вище допустимої може статися утворення більш-менш великих мас вапна, яке спіклося ("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, оскільки в шихті міститься від 6,5 до 10 % палива).

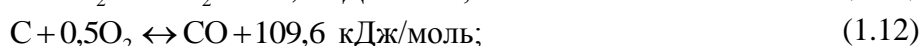
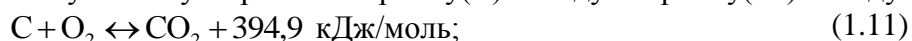
2. Поглинання тепла, що витрачається на розкладання карбонатів, відбувається безпосередньо в зоні горіння.

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

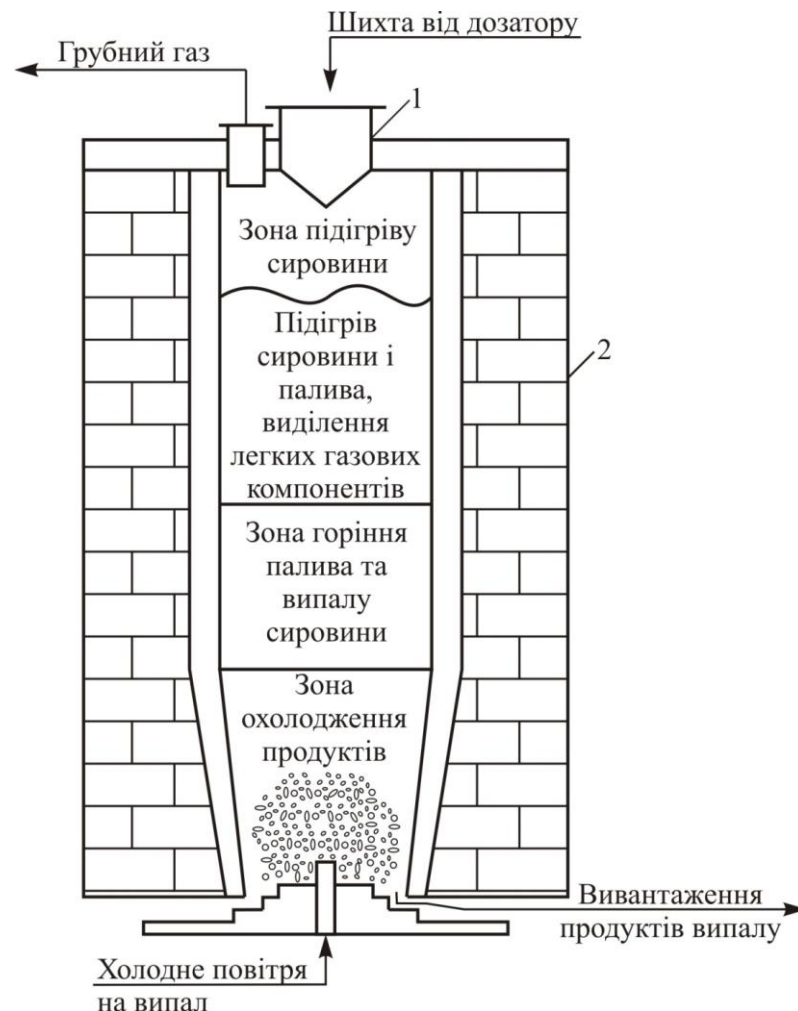
4. Шматки палива, що зменшуються в процесі горіння, випереджають шар матеріалу, який рухається, що істотно позначається на процесі горіння в цілому.

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 перебігають екзотермічні реакції горіння вугілля з утворенням карбону(II) оксиду і карбону(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 °С – початок розкладання  $\text{CaCO}_3$  – відбувається завдяки теплу гарячих газів, які надходять з зони випалювання назустріч сировині. На межі цих зон температура  $t = 900\text{...}1000$  °С.



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

Рис. 1.3 – Шахтна піч для випалювання вапняної сировини

За подальшого переміщенні шихти вниз відбувається горіння палива і розкладання  $\text{CaCO}_3$ . Наприкінці зони випалювання температура грудкового матеріалу і газів досягає 1100...1200 °С, 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...120 мм і коксу або антрациту (тобто, малозольного і висококалорійного палива) фракцій 30...70 мм. Здійснюється ретельне перемішування компонентів і вагове дозування під час подання 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 °С досягає 10 годин, а за температури 1200 °С – близько 2 годин.

Від температури випалювання та тривалості впливу цієї температури залежить також кристалічна структура одержаного вапна. У м'яких умовах, коли температура випалювання становить приблизно 1150 °С, утворюється пористе вапно з більш питомою поверхнею та з більш високою реакційною здатністю (активне вапно).

За більш високих температур випалювання починає відбуватися процес рекристалізації СаО. При цьому підвищується густина СаО і зменшується його питома поверхня та знижується реакційна здатність вапна.

Отже, температуру в зоні випалювання вище 1200 °С підтримувати не можна.

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

У содовому виробництві прагнуть одержати газ із максимально можливою концентрацією  $\text{CO}_2$ , тому допускається надлишок 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 у паливі, 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 одержати газ, який містить 49,2 %  $\text{CO}_2$ . У реальних умовах витрати вуглецю становить від 7 до 14 кг. Концентрація  $\text{CO}_2$  в газі – від 42 % до 33,7 %.

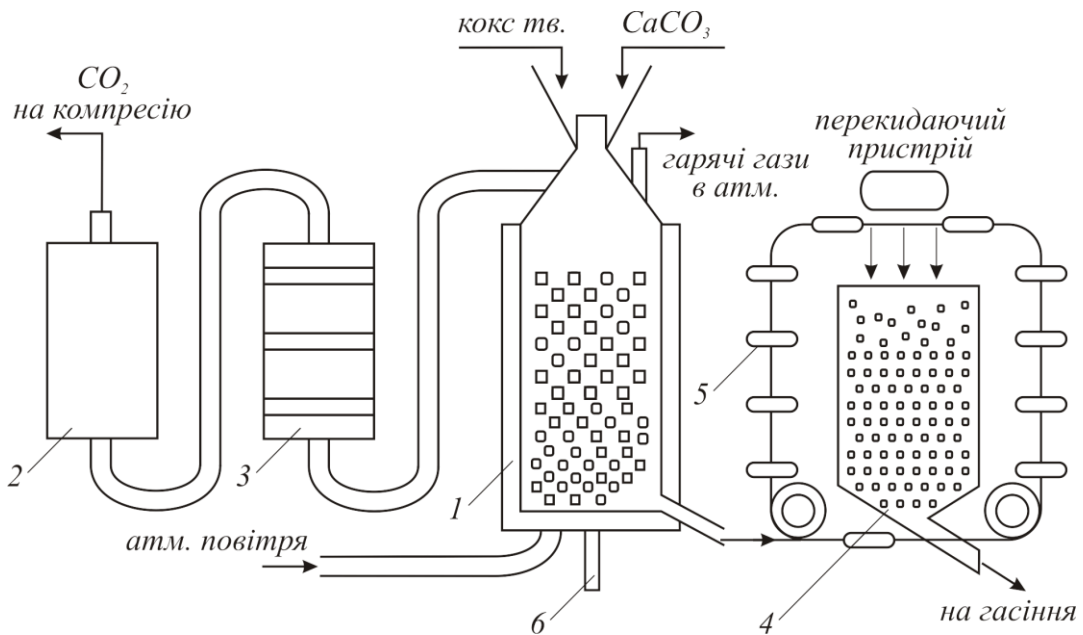
### 1.3.2 Технологічна схема виробництва вапна та карбону(IV) оксиду

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

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.



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

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

Гарячі газу, 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 легких 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 становиться з трьох основних частин: шахти, завантажувального та розвантажувального 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 завантажувачий 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.

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 зрошується зверху водою для додаткового охолодження газу. У верхній частині електрофільтра розташовані осаджувальні електроди, які періодично очищуються від пилу, який осів, під час струшування та промивання водою.

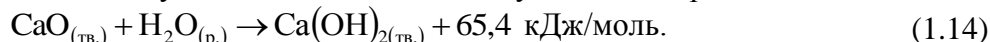
Для нормальної роботи содового заводу необхідна якісна сировина (карбонатна), в якій повинно міститися 75...80 % CaO. Витрати палива 130...170 кг/т стандартного вапна або 90...120 кг/т соди.

Витрати карбонатної сировини (у перерахунку на 100 % CaCO<sub>3</sub>) становлять 1550...1750 кг/т стандартного вапна за ступеня розкладання CaCO<sub>3</sub> 92...94 %. Витрати стандартного вапна ≈ 730 кг/т соди. Зняття стандартного вапна з 1 м<sup>2</sup> перетину печі становить 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.

Кальцій гідроксид не утворює стійких гідратів. Тому зазвичай надлишок води, що міститься в різних зразках гідроксиду (до 1 моль на 1 моль CaO) пов'язаний силами поверхневої адсорбції і залежить від умов перебігу реакції гасіння, питомої поверхні і терміну зберігання.

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 у разі сухої гідратації залежить від фізико-хімічних властивостей вихідного вапна і зазвичай становить близько 2. Більш поширеним є процес мокрої гідратації, під час якого одержують тістоподібний продукт або вапняну суспензію.

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

1. Абсорбція і капілярне проникнення води в глиб часток вапна.
2. Розчинення кальцій оксиду.
3. Утворення та дисоціація проміжного з'єднання.

4. Зародкоутворення і кристалізація  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

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 одержане за низьких температур має велику поверхневу активність і внутрішню змочуваність із-за розгалуженого характеру пір; процес гасіння відбувається 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 кальцій 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. Це свідчить про лімітування реакції гасіння дифузійними процесами. В процесі мокрої 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 кальцій 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 одержання 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, кальцій хлориду, натрій хлориду. Йон  $\text{SO}_4^{2-}$  не тільки уповільнює процес гасіння, але й сприяє утворенню грубодисперсної, вапняної суспензії, що швидко освітлюється. Чим більша швидкість гасіння, тим вищий ступінь дисперсності одержуваного вапняного молока. Так у разі підвищення температури води, яка подається на гасіння, зростає не тільки швидкість гасіння, але й ступінь дисперсності одержуваної суспензії. На содових заводах початкова температура води, що подається, становить 60...80 °C.

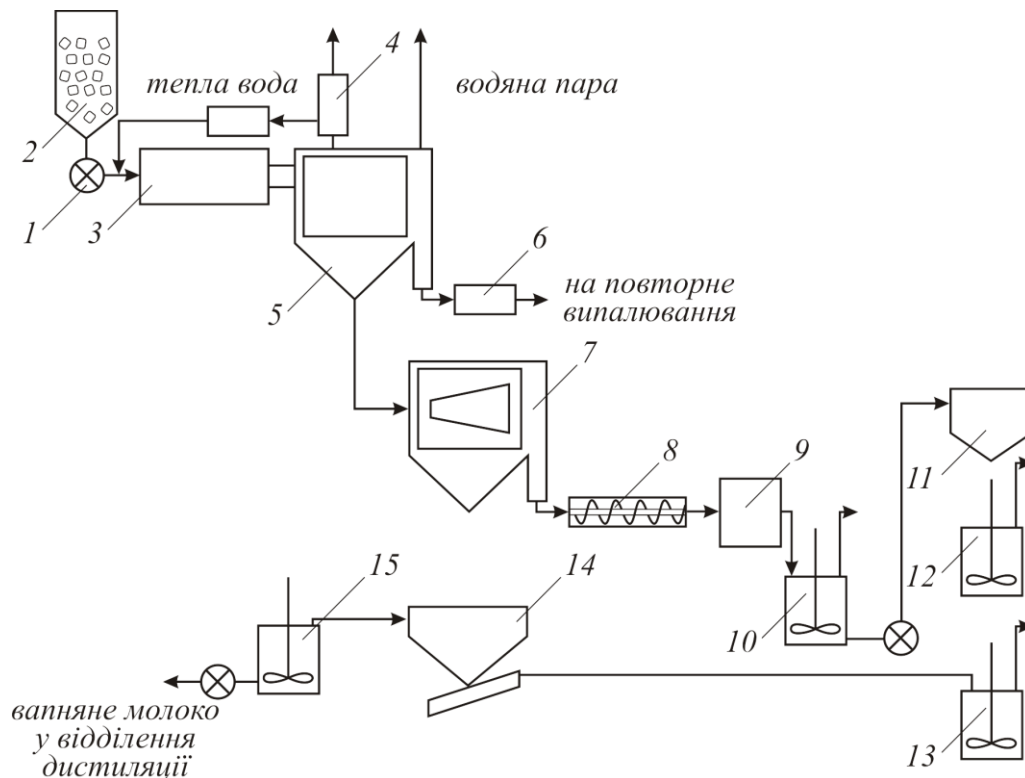
#### 1.4.2 Технологічна схема відділення гасіння

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. 1.5.

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 є ситом 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.



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 мокрого 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. 1.5 – Технологічна схема виробництва вапняного молока

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 мокрого помелу 9. У млині водночас з

розмелом відбувається гасіння вапна, яке прискорюється внаслідок розмелу кусків. Слабе 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 слабе 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 накопичувач побутової рідини, так зване "біле море".

### 1.4.3 Характеристики основних апаратів відділення гасіння

**Гаситель вапна.** Це сталевий зварений барабан діаметром 1,75...2,5 м і довжиною 12...15 м, який опирається бандажми 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 слабе вапняне молоко, а з другої – вивантажується концентровані та великі тверді потупи. 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 протитечійним 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 сталевих листів товщиною 10...12 мм, в яких просвердлено отвори діаметром 40 мм. До внутрішньої поверхні барабана приварене 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 пари, яка утворюється.

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

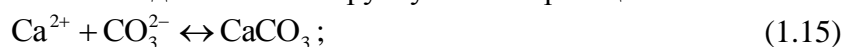
### 1.5 Попереднє очищення сирого розсолу

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

У будь-якому разі не вдається одержати чистий розсіл для безпосереднього використання у виробництві соди. Тому розсіл піддають очищенню від солей кальцію і магнію. Якщо їх попередньо не видалити, то в процесі поглинання амоніаку і карбону(IV) оксиду із розсолу будуть випадати в осад важкорозчинні  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , що приведе до засмічення апаратури, трубопроводів і засмічення готової продукції – соди.

### 1.5.1 Фізико-хімічні основи процесу очищення

На содових заводах сирову розсіл очищають від домішок в вапняно-содовий спосіб. У цьому випадку для осадження солей кальцію використовують соду, для осадження солей магнію – вапняну суспензію. Вапняно-содовий спосіб ґрунтується на реакціях іонного обміну:



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 натрій хлориду (310 г/л  $\text{NaCl}$ ), яка за надлишку відповідних осаджувачів дуже мала.

Вищий ступінь очищення розсолу досягається вже за порівняно невеликого надлишку 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  $\text{Mg}^{2+}$  вапняним молоком у розчин надходять йони  $\text{Ca}^{2+}$ . 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.

Йони  $\text{SO}_4^{2-}$ , які є у сирому розсолі, залишаються у розчинній солі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , яка утворюється за реакцією:



Присутність  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ускладнює в подальшому регенерацію амоніаку у відділенні дистиляції, у процесі якої на стінах дистилятора відкладається гіпс. Для видалення із розсолу йонів  $\text{SO}_4^{2-}$  запропоновано використовувати на стадії підземного вилуговування  $\text{NaCl}$  поверхово-активні речовини, які здатні вибірково адсорбуватися на поверхні частинок  $\text{CaSO}_4$ , включених в кам'яну сіль, і тим самим перешкоджають їх розчиненню. До таких речовин можна віднести деякі сульфопохідні аліфатичних і ароматичних сполук, натрій гексаметафосфат та триполіфосфат.

Для досягнення високих швидкостей осадження вміст йонів  $\text{Ca}^{2+}$  у сирому розсолі повинен бути в 3...9 разів більше вмісту йонів  $\text{Mg}^{2+}$ . При цьому досягається і високий ступінь ущільнення 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 амоніаку). 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 йонів  $\text{Mg}^{2+}$  очищення розсолу ведуть за температури 20 °С, а у випадку малого – за 12 °С.

Інтенсивність перемішування первинно утвореної суспензії впливає на кінетику осадження. Під час збільшення швидкості перемішування зменшується товщина адгезійного шару рідини біля поверхні твердого тіла, що прискорює йонний обмін між рідкою та твердою фазами, а також збільшує швидкість дегідратації. Тривалість перемішування осаджувальних реагентів із розсолом повинна забезпечити рівномірне їх розподілення 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  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Під час використання для очищення розсолу від йонів  $\text{Mg}^{2+}$  вапна, розчинність якого мала, швидкість осадження  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  буде залежати від швидкості розчинення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який знаходиться у вапняній суспензії. Щоб не затримувати утворення  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  внаслідок повільного розчинення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 йонів  $\text{OH}^-$ , а також збільшується швидкість і ступінь осадження  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Роздільне введення реагентів, особливо в розсоли, що бідні магнієм, порушує режим консолідованого осадження.

У випадку високого вмісту йонів  $\text{Mg}^{2+}$ , коли забезпечується утворення достатньої кількості  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 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.

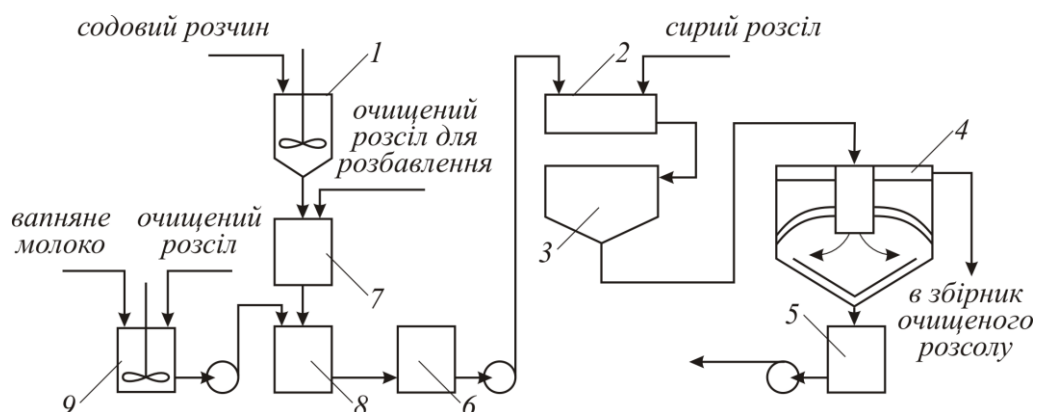
### 1.5.2 Технологічна схема очищення розсолу

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

Внаслідок дуже великого вмісту йонів  $\text{Mg}^{2+}$  порівняно з вмістом  $\text{CaCO}_3$  у процесі одночасного осадження солей  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  домогтися консолідованого відстоювання не вдається. Тому очищення такого розсолу проводять у дві стадії. На першій стадії вапняним молоком із сирого розсолу осаджують магній гідроксид. Його відокремлюють у відстійниках, а освітлену частину розсолу, що очищується, направляють на другу стадію очищення, де з нього содовим розчином осаджують йони  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді  $\text{CaCO}_3$ . Шлам відокремлюється, а освітлений розсіл надходить у виробництво. Технологічна схема одноступінчастого очищення наведена на рис. 1.6.

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 направляються в каустифікатор 8, де відбувається хімічна реакція каустифікації (1.18).

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 йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Для завершення процесу кристалізації, одержання однорідних кристалів і для ущільнення 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".



1 – мішалка содового розчину, 2 – змішувач, 3 – реактор, 4 – відстійник, 5 – збірник шламу; 6, 7 – збірники розчинів; 8 – каустифікатор; 9 – мішалка

Рис. 1.6 – Технологічна схема одноступінчастого очищення сирого розсолу вапняно-содовим способом

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 двоступінчастого очищення технологія оформлення кожного ступеня ідентична схемі, наведеної на рис. 1.6, за винятком лише того, що на перший ступінь подається тільки вапняне молоко, а на другий – содовий розчин.

### 1.5.3 Основна апаратура відділення очищення розсолу

Відстійник, який призначено для освітлення очищеного розсолу, є сталевим циліндричним резервуаром 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 стальний кожух. На центральній трубі кріпляться гребки, які, обертаючись із частотою 5 об/год., переміщують згущений шлам до вивантажуючих труб.

Інша апаратура відділення є стандартною. Її характеристика наведена в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Характеристика основного устаткування відділення очищення розсолу

Устаткування	Технологічне призначення	Основні габарити		
		D, м	H, м	V, м <sup>3</sup>
Збірник сирого розсолу	Зберігання запасу сирого розсолу	19,1	10,62	3000
Реактор	Здійснення основних реакцій процесу очищення розсолу	5,0	10,57	145
Відстійник	Відстоювання осаджених частинок і відділення шламу	18,0	8,2	–
Мішалка шламу (n = 13,5 об/хв.)	Збір і видалення шламу з відстійника	1,5	1,5	2,6
Напірний бак содового розчину	Створення напору содового розчину	4,0	2,515	25
Мішалка розведеної содової суспензії	Зберігання содової суспензії	2,75	4,0	16
Трубчастий теплообмінник (F = 40 м <sup>2</sup> )	Підігрів очищеного та сирого розсолів	0,8	3,37	–

Реактор є сталеву циліндричною ємністю із конічним днищем. Для підігрівання очищеного розсолу використовуються шестиходовий кожухотрубний підігрівач. Ємності для вапняного молока і содового розчину постачаються мішалками.

## 1.6 Амонізація очищеного розсолу

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

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

### 1.6.1 Фізико-хімічні основи процесу амонізації

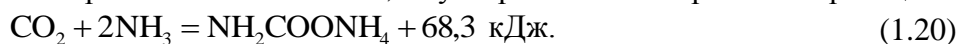
Амоніак у виробництві соди служить для накопичення в розсолі йонів  $\text{HCO}_3^-$  у вигляді  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  і для зв'язування йона хлору у вигляді  $\text{NH}_4\text{Cl}$  за реакцією:



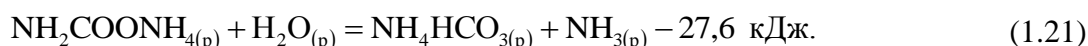
Амоніак не входить до складу кінцевого продукту (соди) і після регенерації з амоній хлориду повертається знову на амонізацію розсолу. Основний потік амоніаку, який становить приблизно 460 кг/т соди, надходить до станції амонізації з відділення дистиляції, де проводиться розкладання амоній хлориду і вуглеамонійних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

Менша кількість амоніаку (75 кг/т) надходить до станції амонізації з газами з відділення карбонізації і близько 4 кг/т з повітрям відсмоктується з барабаних вакуум-фільтрів. Усі ці потоки газу містять крім амоніаку карбону(IV) оксид ( $\text{CO}_2$ ) і водяну пару ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Так із газами дистиляції на 1 т соди надходить приблизно 260 кг  $\text{CO}_2$  і 140 кг водяної пари, із газами карбонізації – 70 кг  $\text{CO}_2$  і 40 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Амоніак розчиняється у воді з виділенням тепла. У водяному розчині встановлюється рівновага між гідратованою та негідратованою формами амоніаку.

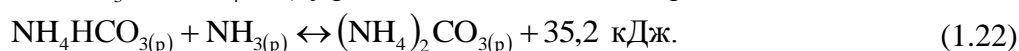
Карбону(IV) оксид погано розчиняється у воді, і процес гідратації розчинного  $\text{CO}_2$  проходить повільно. З іншого боку, розчинний негідратований карбону(IV) оксид легко взаємодіє з негідратованим розчинним амоніаком, та утворює амоній карбамат за реакцією:



Одержаний амоній карбамат є сіллю слабких кислот і основи та гідролізується в розчині за реакцією:



Унаслідок цього карбону(IV) оксид переходить у гідратовану форму  $\text{HCO}_3^-$ . Однак гідроліз карбамату, як і гідратація  $\text{CO}_2$  проходить повільно. Між  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , який утворюється, і вільним амоніаком ( $\text{NH}_3$  чи  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) у розчині встановлюється рівновага:



У міру поглинання карбону(IV) оксиду концентрація вільного амоніаку зменшується і рівновага реакції зрушується в бік утворення кислотної солі  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  і накопичення йонів  $\text{HCO}_3^-$ . Оскільки гідроліз карбамату проходить повільніше реакції його утворення, то в процесі поглинання  $\text{CO}_2$  амонізованим розсолом одержують нерівноважні (пересичені) відносно



карбамату розчини (карбаматне пересичення). З плином часу внаслідок проходження вказаних реакцій у рідкій фазі досягається рівновага між йонами карбонату, гідрогенкарбонату, карбамату і вільним амоніаком ( $\text{NH}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), а в газовій фазі встановлюється рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  і  $\text{NH}_3$ . З підвищенням температури швидкість гідролізу карбамату зростає й прискорюється зняття карбаматного пересичення.

Присутність  $\text{CO}_2$  у розсолі знижує рівноважний тиск амоніаку над розчином і цим сприяє його поглинанню. У газі, який надходить в абсорбер із відділення дистиляції, що працює в режимі підвищеного тиску, парціальний тиск амоніаку становить приблизно 58,5 кПа, і амонізований розсід, який виходить з абсорбера, містить близько 100 н. д.  $\text{NH}_3$  і 40 н. д.  $\text{CO}_2$ . За такої концентрації  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  можна розрахувати граничну температуру рідини для абсорбції амоніаку, яка становить 70 °С. За відсутності  $\text{CO}_2$  в розчині ця температура буде нижче, приблизно 56 °С. Тому в цьому випадку для поглинання 100 н. д. амоніаку знадобилось би більше охолодження.

Поглинання амоніаку і  $\text{CO}_2$  розсолем є складним хемосорбційним процесом. Амоніак належить до добре розчинних газів, швидкість абсорбції яких велика і визначається лише дифузійним опором газової плівки. Карбону(IV) оксид погано розчиняється у воді, швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  розсолем мала і визначається опором рідинної плівки.

За присутності амоніаку процес поглинання  $\text{CO}_2$  ускладнюється оберненою хімічною реакцією, яка проходить у рідкій фазі. Крім того, за присутності амоніаку значно зменшується рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розсолем. Так над амонізованим розсолем, який виходить з абсорбера та має 100 н.д.  $\text{NH}_3$ , рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  за 70 °С приблизно становить 106,0 Па. У газі дистиляції, який потрапляє на абсорбцію, парціальний тиск  $\text{CO}_2$  становить приблизно 17000 Па. Тому становиться велика рушійна сила процесу, завдяки чому забезпечується висока швидкість поглинання  $\text{CO}_2$  амонізованим розсолем.

Крім амоніаку і карбону(IV) оксиду в абсорбер потрапляє водяна пара.

В процесі амонізації більша частина водяних парів конденсується, при цьому об'єм розсолу збільшується на 3...4 %, тому, відповідно, знижується концентрація  $\text{NaCl}$ . 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  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  з утворенням твердих солей (вуглеамонійних солей), які відлягають на стінках труб та апаратів, забивають канали для проходження газу.

Тверді амоній карбонати утворюються, вочевидь, у тих випадках, коли концентрація  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  у газовій фазі перебільшує рівноважну концентрацію  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$ , над насиченим розчином.

Склад газової фази, що надходить із відділення дистиляції та виражається у вигляді співвідношення  $\text{CO}_2$  :  $\text{NH}_3$  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 рідини, 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 °С, при цьому склад утвореної солі відповідає амоній карбамату. У разі 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 амоній 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

межова температура охолодження цього газу становить 52 °С. Практично цю температуру, в разі деяких коливань технологічного режиму, не слід знижувати менше 55 °С. Як завжди ця температура становить приблизно 60 °С.

Кінцева концентрація амоніаку 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 амоніаку зменшуються розчинність  $\text{NaCl}$  і густина розчину, тому збільшується його сольовий об'єм. Якщо концентрація  $\text{NaCl}$  в очищеному розсолі становить 106 н. д., то в амонізованому розсолі вона знижується до 88...90 н. д. внаслідок зменшення густини рідкої фази й конденсації водяної пари з газів дистиляції. Тому концентрація амоніаку 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 амоніаку, тому тут гази промивають свіжим розсолом чи розсолом, який містить мінімальну кількість амоніаку. Крім того, у відділенні абсорбції необхідно одержати розсіл, який містить 100...106 н. д. амоніаку. 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 відведення 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. 1.7.

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 зазвичай потрапляє 75 % всієї кількості розсолу; останні 25 % потрапляють у промивач повітря фільтрів (ППФЛ). З ППФЛ і ПГКЛ-2 розсіл потрапляє у промивач газу абсорбції 4 (ПГАБ). У промивачу повітря фільтрів поглинається амоніак із повітря, що пройшло через фільтруючу тканину вакуум-фільтрів і має 0,5...2 % (об.)  $\text{NH}_3$ , який виходить із фільтрової рідини.

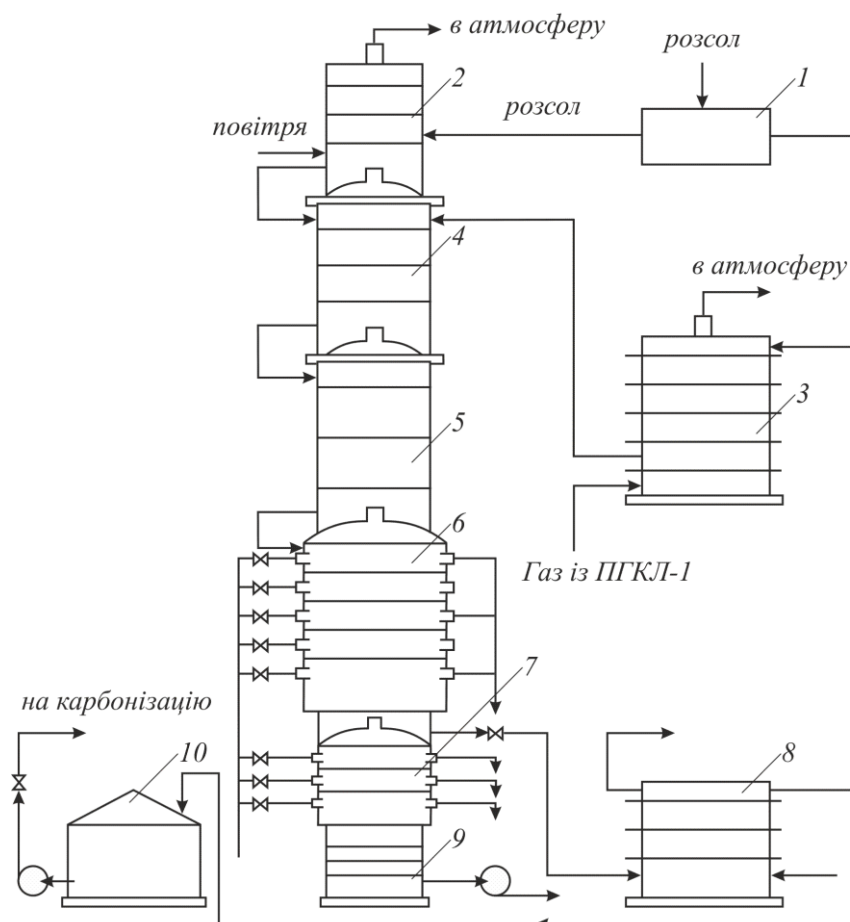
У промивачу газів абсорбції 4 розсіл поглинає амоніак, який залишився в газі після абсорберів. В ПГКЛ-2 поглинається амоніак із газів, що відходять з відділення карбонізації і містять до 10 % (об.) амоніаку.

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

У першому абсорбері 5 поглинається приблизно половина амоніаку, який потрапляє з відділення дистиляції. Поступово з газу добувається також карбону(IV) оксид. У разі поглинання амоніаку та його взаємодії з  $\text{CO}_2$  температура розсолу в АБ-1 збільшується до 60...63 °С. Подальше поглинання амоніаку 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 розсолом 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 трубками.

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 дає змогу 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. 1.7 – Технологічна схема відділення абсорбції

Щоб забезпечити рух розсолу самопливом з другого абсорберу (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 слабкої рідини (ДСР) для відгонки амоніаку та карбону(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. 1.7) за допомогою холодильника, розташованого не в абсорбері для

охолодження рідини (АБ-1). У цьому випадку абсорбція амоніаку 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 амоніаку та карбону(IV) оксиду у відділенні абсорбції можуть пристосовуватись апарати барбатажного та насадкового типу. Для поглинання амоніаку кращі насадкові (скруберні) апарати, для поглинання  $\text{CO}_2$  – барбатажні. Однак найбільша повнота поглинання  $\text{CO}_2$  досягається в присутності амоніаку – активного компонента, що взаємодіє з  $\text{CO}_2$  та тим самим сприяє його поглинанню. З цього погляду для абсорбції  $\text{CO}_2$  кращі апарати з прямотечею газу та рідини, що може проходити в апаратах скруберного типу.

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

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 спеціальними переливними отворами (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.

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. Верхні 3 царги є опорою для першого абсорбера. Це дає змогу 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 відбувається абсорбція і відводиться тепло, що при цьому виділилося, становиться 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 ґрати, що служать для монтажу холодильних трубок діаметром 50 × 65 мм та довжиною 3150 мм, виконаних із легованого хромонікелевого чавуну.

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 протитечею 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-ґратовими тарілками. Інтенсифікація процесу абсорбції на протитечійних трубно-ґратових контактних елементах, порівняно з працюючими в наш час на содових заводах ковпачковими тарілками та трубчатими холодильниками, досягається внаслідок 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. Достойнством 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 двоступінчастої абсорбції з охолодженням рідини в зрошувальних холодильниках встановлено такі норми технологічного режиму (табл. 1.8).

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 становить 60...65 °С, а температура рідини на виході з другого абсорбера  $\approx 55$  °С.

Наведені показники суворо контролюються під час проведення технологічного процесу.

Таблиця 1.8 – 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
<b><i>Другий абсорбер (АБ-2)</i></b>	
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
<b><i>Збірник амонізованого розсолу (ЗАР)</i></b>	
Рідина: 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
<b><i>Промивач повітря фільтрів (ППФЛ)</i></b>	
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)
<b><i>Промивач газу абсорбції (ПГА)</i></b>	
Газ на виході: розрядження, кПа (мм. рт. ст.)	34,7...37,3 (260...280)

вміст CO <sub>2</sub> , % (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 CO <sub>2</sub> , % (об.)	5...6
температура, °С	40...45
Газ на виході: надлишковий тиск, кПа (мм. рт. ст.)	5,3 (40)
вміст CO <sub>2</sub> , % (об.)	4...5
Рідина на виході: прямий титр, н. д.	≤ 20

## 1.7 Карбонізація амонізованого розсолу

Процес карбонізації (насичення амонізованого розчину карбону(IV) оксидом), внаслідок якого утворюється натрій гідрогенкарбонат, є основним процесом содового виробництва.

Процес, що відбувається в карбонізаційній колоні, дуже складний, тому, одержав на виході з апарату суспензію не можна однозначно визначити її якість. Якість суспензії визначається якістю продукту, що в ній міститься – натрію гідрогенкарбонату (NaHCO<sub>3</sub>). Визначальною оцінкою якості суспензії є вміст залишкової вологи в натрію гідрогенкарбонаті, одержаного фільтрацією цієї суспензії в стандартних умовах.

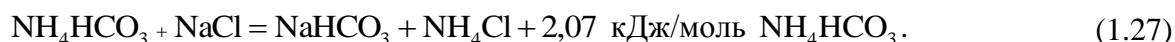
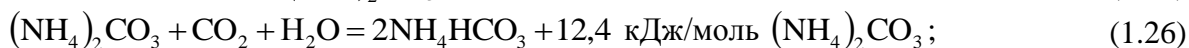
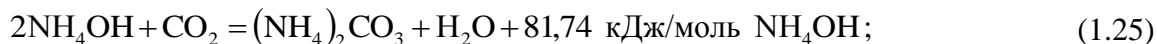
Отже, чим вище продуктивність за натрій гідрогенкарбонатом і менше залишкова волога в продукті, тим краще працює карбонізаційна колона, тобто необхідно прагнути до збільшення абсолютного значення критерію оптимізації.

### 1.7.1 Фізико-хімічні основи процесу карбонізації

На стадії карбонізації проходить абсорбція карбону(IV) оксиду амонізованим розсоллом та осадження NaHCO<sub>3</sub>. У загальному вигляді цей хімічний процес (хемосорбційний) можна описати такою реакцією:



Реакція характеризує тільки кінцевий результат взаємодії NaCl з (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В насправді процес карбонізації перебігає складніше. В основу технологічних розрахунків покладено спрощений механізм процесу карбонізації, який описується такими реакціями:



Кількість CO<sub>2</sub>, абсорбованого амонізованим розсоллом, характеризується рівнем карбонізації системи R<sub>c</sub>, яка визначається як відношення кількості поглинаючого карбону(IV) оксиду (включно його вміст у твердій фазі) до спільного вмісту NH<sub>3</sub> у рідкій фазі за формулою:

$$R_c = \frac{z_c + 2 \cdot x_c^{3B}}{x_c^{3ar}} \cdot 100, \quad (1.28)$$

де z<sub>c</sub> – концентрація CO<sub>2</sub> в освітленій частині суспензії, н. д.;

x<sub>c</sub><sup>3ar</sup> – загальна концентрація амоніаку в освітленій частині суспензії, н. д.

В умовах виробництва значення R<sub>c</sub> становить 187...193 %.

Важливим показником технологічного процесу є ступінь використання  $\text{Na}$ , що визначається за формулою:

$$U_{\text{Na}} = \frac{x_c^{\text{зв}}}{y_c} \cdot 100, \quad (1.29)$$

де  $y_c$  – концентрація йонів 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  $32\text{ }^\circ\text{C}$ . За подальшого підвищення температури можливе існування розчинів, насичених тільки солями  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , розчинність яких у воді велика, що знижує ступінь використання натрію.

Отже, можна досягти ступеня використання натрію близько  $84\%$ . Однак у виробничих умовах величина  $U_{\text{Na}}$ , зазвичай, не перевищує  $75\%$ , і теоретичну межу практично не можна досягти. Це пояснюється тим, що кінцеві розчини насичені тільки натрій гідрогенкарбонатом. Крім цього на практиці не вдається встановити у системі рівноважний стан, оскільки для досягнення його потрібний тривалий час, що економічно не вигідно. Нарешті, щоб досягти максимального значення  $U_{\text{Na}}$  та одержати відповідний розчин, до розсолу слід додати амоніак і тверду кухонну сіль. Остання розчиняється у процесі карбонізації і в осадок випадає  $\text{NaHCO}_3$ , при цьому концентрація йонів хлору у кінцевому розчині збільшується до потрібної певної величини. Технічна кухонна сіль зазвичай містить суміші йонів кальцію та магнію, тому додати таку сіль можна після очищення, що економічно не вигідно.

Зі збільшенням концентрації початкових речовин кількість осажденного  $\text{NaHCO}_3$  підвищується. Тому у виробництві соди прагнуть подавати розсіл із максимально можливою концентрацією  $\text{NaCl}$ , а також запобігати розбавленню розсолу в процесах його очищення та амонізації.

Підвищення концентрації амоніаку у розчині обмежено виділенням в осадок із карбонізованого розчину  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . За температури  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , близької до виробничої, співвідношення  $x_c^{\text{зар}} : y_c$  приблизно дорівнює одиниці. Оскільки у процесі карбонізації близько  $15\%$  амоніаку вивітрюється карбонізуючим газом, це співвідношення в амонізованому розсолі, який надходить на карбонізацію, підтримуються рівним  $1,1 \dots 1,15$ . Досягнення максимально можливого ступеня карбонізації залежить від концентрації  $\text{CO}_2$  у карбонізуючому газі за інших рівних умов. Карбону(IV) оксид надходить на карбонізацію із содових та вапняних печей. Газ із содових печей, який містить  $85 \dots 90\%$   $\text{CO}_2$ , йде на карбонізацію повністю. До нього додають необхідну кількість газу вапняних печей, що містить  $33 \dots 40\%$   $\text{CO}_2$ . 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.

У разі зниження температури карбонізованого розчину зменшується розчинність  $\text{NaHCO}_3$  та збільшується його вихід.

Продуктивність карбонізаційної колони за сталого складу рідини, яка надходить, і ступеня використання натрію залежить від найбільш повільного процесу, який проходить у колоні. Таким процесом є ріст кристалів натрію гідрогенкарбонату. 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

Константа швидкості кристалізації з підвищенням температури збільшується. Відповідно зростає і швидкість кристалізації за сталого насичення. У виробничих умовах у зоні утворення кристалевих 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 форму коротеньких циліндрів (бочок). За постійного охолодження розчину, коли утворюються кристали задовільної якості, температура суспензії, що виходить з карбонізаційної колони, як установлено практикою, знижується до 25...30 °С.

Отже для одержання 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 карбону(IV) оксиду до моменту утворення кристалевих зародків, а відповідно, і кількість тепла, яке виділилось, залежить від вмісту у розчині, що надходить, карбону(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 становила 60...65 °С. Абсорбція карбону(IV) оксиду амонізованим розсолом є хемосорбційним процесом.

Активним компонентом, що реагує з карбону(IV) оксидом, який абсорбується, є вільний амоніак. Процес абсорбції  $\text{CO}_2$  у цій системі можна розділити на дві стадії:

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

### 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 проходження 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 феруму оксидом, що утворюється.

Карбонізаційну колону промивають амонізованим розсолом, що надходить із відділення абсорбції. Цей розчин містить вільний амоніак, що взаємодіє з осаждением на стінках колон натрію гідрогенкарбонатом за реакцією:





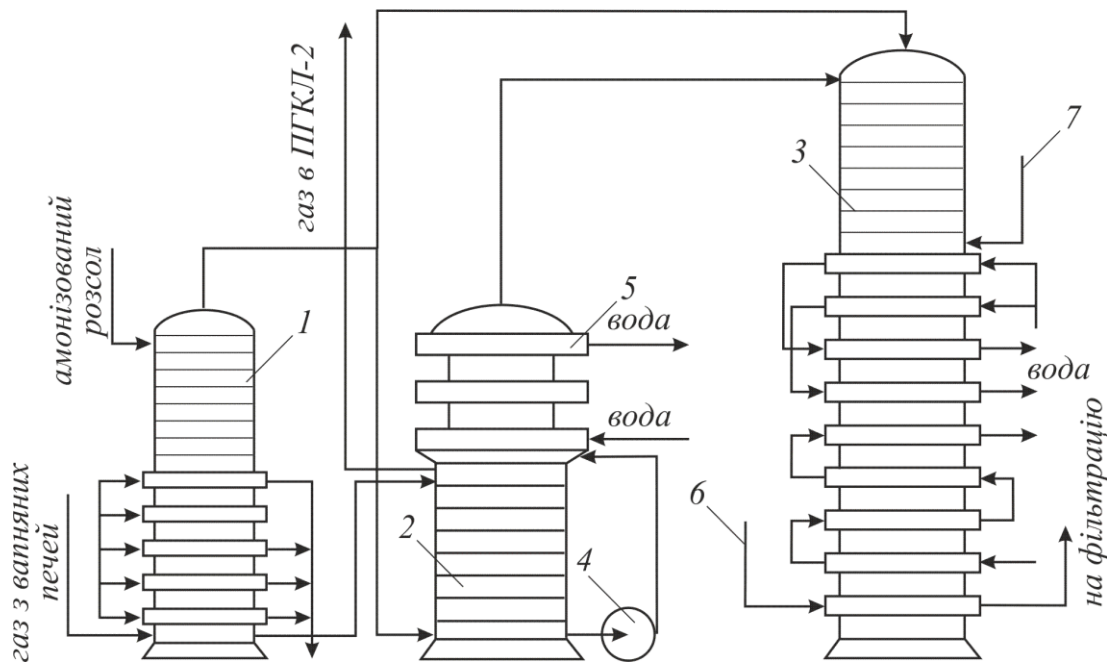
Без промивання колона працює 3...4 доби. Промивання триває 16...20 годин. Щоб забезпечити безперервність процесу карбонізації встановлюють декілька карбонізаційних колон (наприклад, 4 осаджувальних колони та 1 промивну).

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 з'єднується з попередньою карбонізацією амонізованого розсолу. У цей період карбонізаційну колону, що перебуває на промиванні, називають колонною попередньої карбонізації (КЛПК).

Гранична кількість  $\text{CO}_2$ , яку можна ввести в розчин в процесі попередньої 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 попередньої карбонізації в амонізований розсіл можна ввести більше 60 н. д.  $\text{CO}_2$  без виділення у тверду фазу натрію гідрогенкарбонату. Таку додаткову, глибшу, карбонізацію здійснюють у першому промивачу газу осаджувальних колон ПГКЛ-1.

В процесі поглинання  $\text{CO}_2$  виділяється тепло. При цьому температура рідини підвищується, зростає тиск амоніаку 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. 1.8. Амонізований розсіл із збірника амонізованого розсолу (ЗАР) за допомогою ц/б насоса надходить у верхню частину промивної колони (колони попередньої карбонізації КЛПК). На рис. 1.8 промивною колоною служить карбонізаційна колона 1. У її нижню частину компресором подають газ вапняних печей.



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. 1.8 – Технологічна схема відділення карбонізації

Проходжуючи через КЛПК, амонізований розсіл розчиняє натрію гідрогенкарбонат, 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.

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 амоніаку 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 амоніаку.

Карбону (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 карбону(IV) оксиду у газі, який іде знизу по колоні, наближується до концентрації  $\text{CO}_2$  газу вапняних печей.

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 гідрогенкарбонату 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.

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.

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 установаження запобіжного клапана.

В основі карбонізаційної колони встановлено базова царга із сферичним дном і патрубками, через які виходить суспензія натрію гідрогенкарбонату і подається компресором змішаний газ першого вводу. Для рівномірного розподілу газу по перетину апарату та взмучуванню осадженого на дні колони натрію гідрогенкарбонату у нижній царзі є конічний відбивач із зубчастим краєм. Газ другого вводу подають у зону холодильних елементів.

**Перший промивач газу колони ПГКЛ-1** – апарат скрубєрного типу – є циліндричною порожнистою колоною, складеною 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 гідрогенкарбонату, висока ступінь використання карбону(IV) оксиду і амоніаку та висока продуктивність карбонізаційних колон.

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.

У процесі карбонізації об'єм розчину зменшується відповідно до кристалізації  $\text{NaHCO}_3$  і видування амоніаку з рідини, тому у розчині збільшується концентрація хлорид-іонів. Зниження вмісту  $\text{Cl}^-$  вказує на наявність протікання у трубах холодильних царг КЛ. Кількість амоніаку, 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 амоніаку, звичайно ця кількість становить 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 °С), якщо кількість кристалів  $\text{NaHCO}_3$  залишається додатною. Внаслідок зниження температури суспензії, що виходить з КЛ, зменшуються також втрати амоніаку в процесі видування його на вакуум-фільтрах.

Внаслідок підвищення ступеня карбонізації системи в осад 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.

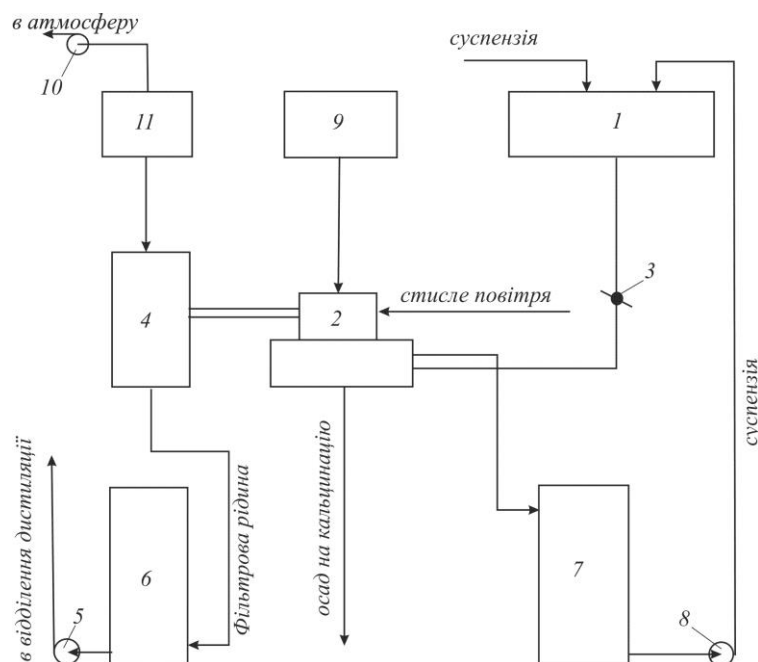
Шляхом підтримання температурного режиму роботи осаджувальної колони повинна забезпечуватися необхідна кількість кристалів  $\text{NaHCO}_3$ . Щоб у зоні зав'язки кристалів підтримувалась температура не нижче  $63\text{ }^\circ\text{C}$ , температура розчину, який надходить, повинна бути у межах  $42\text{...}44\text{ }^\circ\text{C}$ . 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, ( $48\text{...}52\text{ }^\circ\text{C}$ ) є 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. У разі 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 гідрогенкарбонатної суспензії

У виробництві амонійної соди процес фільтрування використовується для виділення кристалів натрію гідрогенкарбонату із суспензії карбонізаційних колон. Отримані кристали направляють в відділення кальцинації, а маточний розчин з промивною водою (фільтрова рідина) потрапляє в відділення дистиляції для регенерації амоніаку. На рис. (1.9) наведена спрощена типова схема відділення фільтрування виробництва кальцинованої соди. На схемі зображений один вакуум-фільтр, тоді як на виробництві їх звичайно три.



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. 1.9 – Схема відділення фільтрування

Суспензія із карбонізаційних колон по трубопроводах потрапляє в ємність 1, яка є відкритим коритом або закритим трубопроводом 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 гідрогенкарбонат 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.

Між сепараторами вакуум-фільтрів і вакуум-насосами встановлюють промивач повітря фільтрів 11, що призначений для уловлювання амоніаку та карбону(IV) оксиду, які містяться у повітрі. Рідина з збірника 9 використовується для промивання осаду натрію гідрогенкарбонату на фільтрах. Для регенерації фільтрувальної тканини на фільтри за допомогою повітродувки 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 гідрогенкарбонату через його часткове розчинення в промивній воді й проходу у вигляді дрібних кристалів через фільтруючу перегородку, а також у результаті часткового відбування 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 звертати на зниження вологості в одержуваному технічному натрію гідрогенкарбонаті.

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

Як фільтруючу тканину на поверхні стінок барабанних вакуумних фільтрів використовують тканині матеріали (шерстяна байка, сукно). Під фільтрованою тканиною розміщують сітку, вироблену з кордових ниток, або картонову сітку. Іноді використовують металеву сітку.

Нормальна робота вакуум-фільтрів залежить, насамперед, від якості кристалів натрію гідрогенкарбонату. 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 гідрогенкарбонату 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 гідрогенкарбонату. 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 води 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.

У теперішній час після фільтрування використовують центрифуги для додаткового видалення води 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

Кальцинація – це термічне розкладання 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 °С.

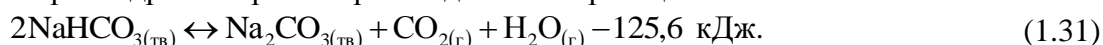
### 1.9.1 Фізико-хімічні основи процесу

Відфільтрований і відмитий вологий натрію гідрокарбонат потрапляє в відділення кальцинації. Дослід показує, що амоніак не можна відмити в процесі промивання осаду, його не вдається повністю видалити навіть під час нагрівання до 100 °С. За допомогою хімічного аналізу встановлено, що амоніак 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 амоніаку промиванням.

Натрію карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  може утворюватися 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 колони 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 амоніаку. Ступінь використання натрію після фільтрів зменшується приблизно на 2,5 % порівняно з цим ступінь використання натрію для суспензії, яка виходить із колони 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 праворуч. З погляду правил фаз ця система має один ступінь свободи. Отже, рівноважний тиск газової фази залежатиме тільки від температури.

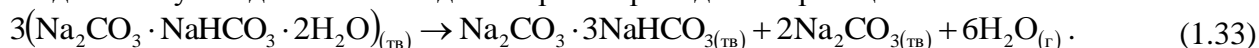
В процесі розкладання вологого натрію гідрогенкарбонату кількість компонентів і фаз підвищується на одиницю, система стає багатоваріантною. У цьому випадку для вологої солі  $\text{NaHCO}_3$  кожній температурі відповідатиме рівноважний тиск газової фази.

Волога у натрію гідрогенкарбонаті 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 гідрогенкарбонатом. Тому в процесі нагрівання вологої солі спочатку розкладається розчинений гідрогенкарбонат із виділенням у газову фазу не тільки води, а і карбону(IV) оксиду. Після виділення води рівноважний тиск над сухим натрію гідрогенкарбонатом знижується, у зв'язку з чим його розкладання стає труднішим. За допомогою термограм було встановлено, що розкладання 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 (1.31). Вологий  $\text{NaHCO}_3$  може розкладатися і за температури 110 °С за доступу у зону розкладання повітря або іншого газу, який знижує сумарний тиск  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{CO}_2$  над осадом, розкладання може проходити і за більш низьких температур.

У практичних умовах процес кальцинації сирого технічного натрію гідрогенкарбонату ускладнюється присутністю домішок та великою кількістю води, що викликає злежування солі, погіршує її змішування й процес теплопередачі. Крім цього, під час випарювання води, яка є насиченим розчином 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 обігріваться ззовні. Щоб уникнути цих недоліків, сирий технічний натрію гідрогенкарбонат перед кальцинацією змішують із готовою гарячою содою (ретурна сода). При цьому утворюється, як показали мікроскопічні та рентгеноскопічні дослідження, нова тверда фаза – трона  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Отже, гіроскопічна волога натрію гідрогенкарбонату переходить в процесі утворення трони у кристалізаційну вологу. Суміш стає сухою, розсипчастою, і кальцинація такої суміші проходить без ускладнень. Розкладання трони проходить за реакцією:



Згідно з термографічними даними спочатку за 111 °С трона втрачає кристалізаційну воду, а потім приблизно за 127 °С відбувається розкладання подвійної солі  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ , що лімітує процес розкладання в цілому:

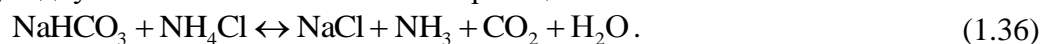


Отже, на практиці процес кальцинації має здійснюватися за температури не нижче ніж 126 °С. Однак для прискорення процесу температуру збільшують до 140 °С та більше.

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



З фільтровою рідиною у технічний натрію гідрогенкарбонат потрапляють домішки амонію карбонату та амонію і натрію хлоридів. Отже, у процесі кальцинації технічного натрію гідрогенкарбонату відбувається також така основна реакція:



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

### 1.9.2 Технологічна схема процесу кальцинації

На рис. 1.10 наведено 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 обертovu 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. 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  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , містить  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , водяну пару та содовий пил і спрямовується у циклон 10, де більша частина содового пилу уловлюється 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  $80\text{ }^\circ\text{C}$  і далі у холодильнику газу содових печей (ХГСП) 13 до  $38\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 гідрогенкарбонату.

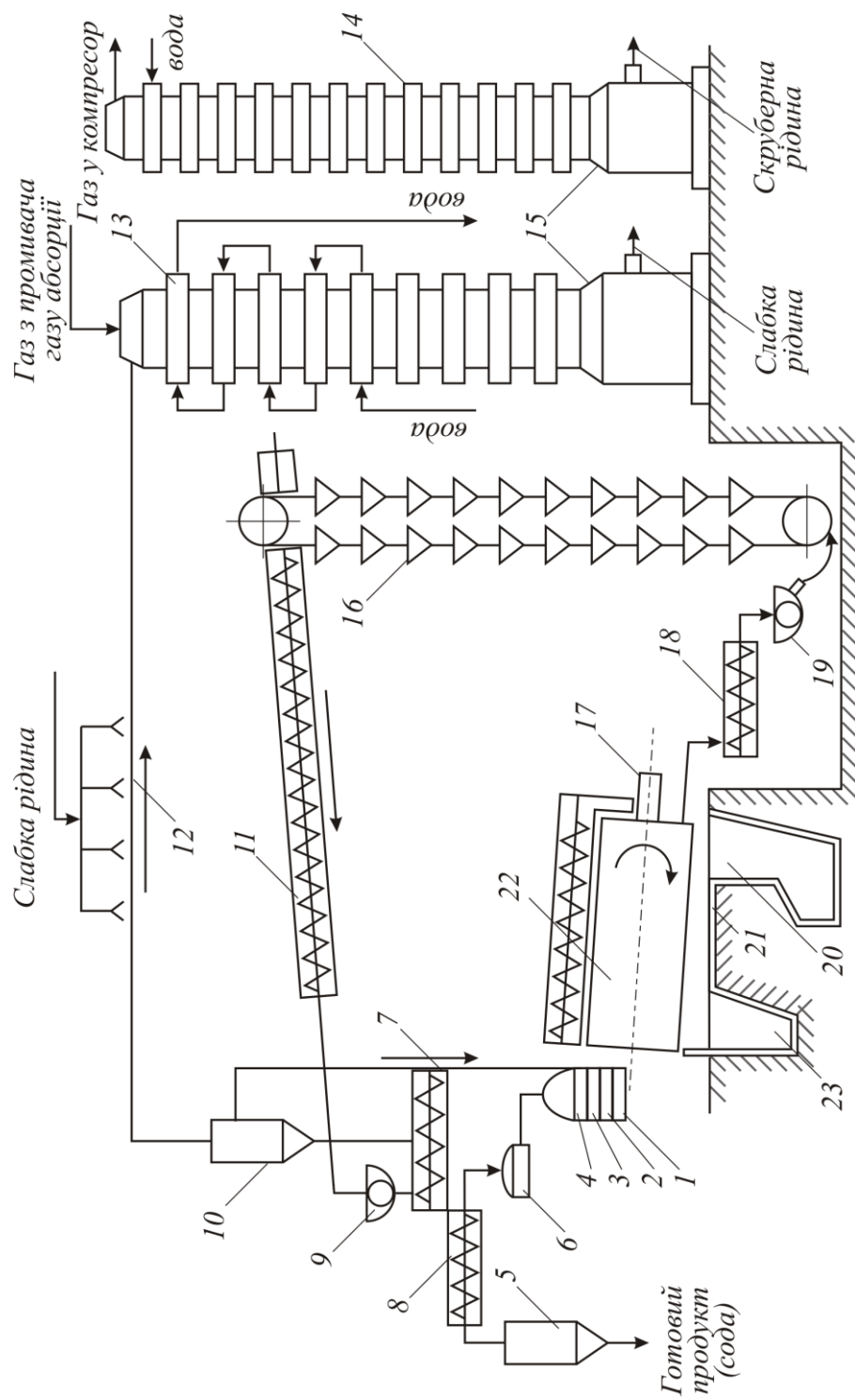
Колектор газу содових печей має уклін в сторону холодильника ХГСП, тому слабка рідина з колектора стікає у холодильник, зрошує охолоджуючі трубки і разом із додатково створеним у холодильнику 13 конденсатом стікає у збірник слабкої рідини 15. У холодильнику 13 газ іде зверху вниз у міжтрубному просторі,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

У ХГСП потрапляє також газ з ПГАБ для використання карбону (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 скрубного типу, в якому хордова насадка зрошується зверху водою. Скруберну 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 гідрогенкарбонат за допомогою спеціального пристрою закидається вглиб содової печі, де вже є сода, яка в даному випадку і виконує роль ретурної.

В процесі безретурного живлення шнекові транспортери 11 і 9 використовуються тільки для заповнення печей содою перед пуском їх у роботу після ремонту.





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 – циклон; 13 – колектор газу содових печей; 14 – холодильник газу содових печей; 15 – промивач газу содових печей; 16 – збірник слабкої рідини; 17 – елеватор; 18 – шнек для вивантаження; 20 – цегляний канал; 21 – газохід; 22 – содова піч; 23 – топка

Рис. 1.10 – Технологічна схема відділення кальцинації

### 1.9.3 Основна апаратура відділення кальцинації

**Содові печі.** На содових заводах використовуються содові печі, характеристика яких наведена в табл. 1.9.

Таблиця 1.9 – 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	

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 газу 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 гідрогенкарбонату 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 так. Усередині сталюого барабана, що обертається, розташовано концентрично три ряди труб, розвальцьованих на кінцях у стінках кільцевих камер. Барабан кальцинатора і обігрівуючі 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 обігрівується парою 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. Обігрівуючі труби для збільшення поверхні постачені по всій довжині поперечним орєбрєнням. 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 теплоізолюваний. 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)** – становиться 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. Протитечію 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 гідрогенкарбонату 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 гідрогенкарбонат 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 гідрогенкарбонату. У випадку дрібного мулистого осаду підвищуються вологість сирого натрію гідрогенкарбонату і витрата тепла в процесі кальцинації, знижується продуктивність содових печей та збільшується здатність сирій соли замазувати гріючу поверхню барабана печі.

Насипна густина соди залежить від її температури на виході з печі та якості натрію гідрогенкарбонату. 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 гідрогенкарбонату, що подається в піч, його вологості, кількості ретурної соди та витрат палива. Отже, залежно від здовження барабана можливо підтримувати правильне навантаження печі по гідрогенкарбонату, ретурі та паливу. Маса ретурної соди звичайно становить 0,75...1,0 кг/кг сирого натрію гідрогенкарбонату.

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.

Карбону (IV) оксид та водяна пара, що утворюються в процесі розкладання 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  $\text{CO}_2$  у газі, який виходить з барабана, в розрахунку на сухий газ має бути не меншим ніж 97,5 % (об.) та амоніаку – до 5 % (об.).

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

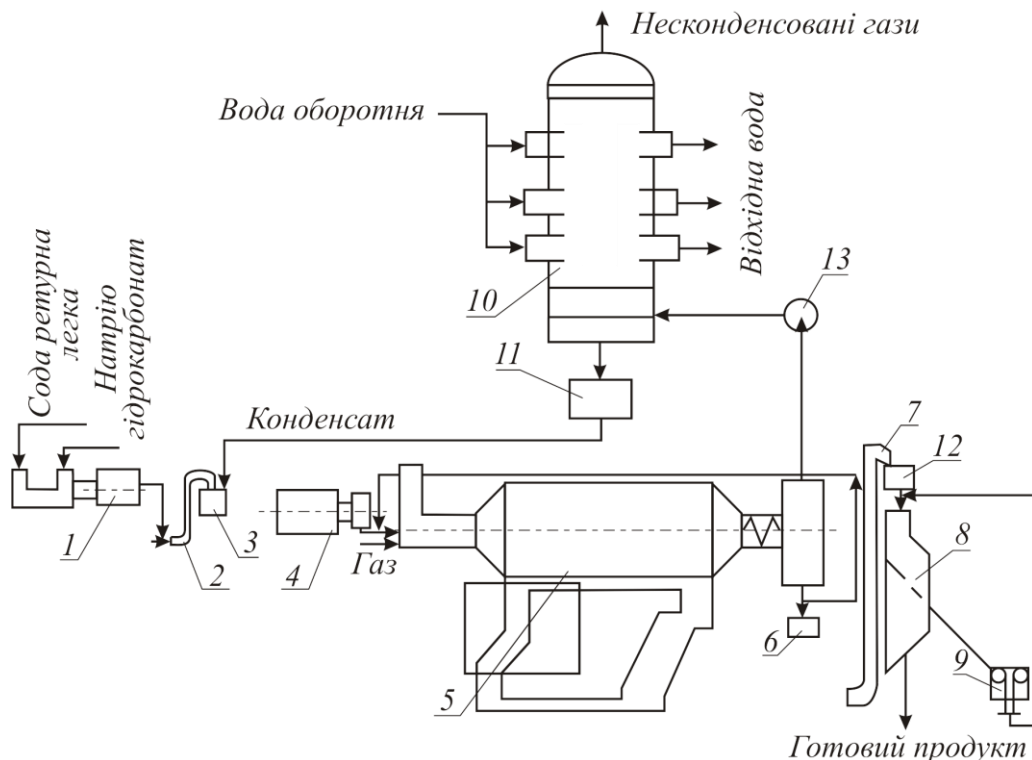
Температура газу на вході в ПГСП звичайно дорівнює 60...70 °С, на вході в ХГСП – 90 – 100 °С та на виході з содової печі – близько 150 °С.

### 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 пилює і тому незручна для застосування, пакування та транспортування.

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , що має густину 1,15 т/м<sup>3</sup>, під час його нагрівання. При цьому кристалічна структура моногідрату зберігається. У "важкій" соді збільшується вміст частинок розміром 0,2...0,4 мм.

На рис. 1.11 наведено технологічна схема виробництва "важкої" соди з моногідрату.



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. 1.11 – Технологічна схема виробництва "важкої" соди з моногідрату

Сирий натрію гідрогенкарбонат 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.

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. Установка пресування компактніше та економічне, ніж установка по виробництву "важкої" соди з моногідрату.

### 1.11 Регенерація амоніаку та карбону(IV) оксиду

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

Основним призначенням відділення дистиляції виробництва соди є практично повна відгонка карбону(IV) оксиду і амоніаку 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 амонійна вода в разі її подачі в апарати дистиляції для поповнення втрат амоніаку.

#### 1.11.1 Фізико-хімічні основи процесу

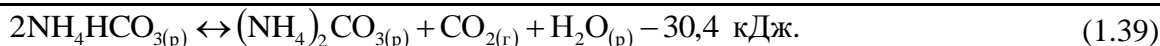
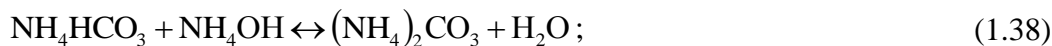
У табл. 1.10 наведено вміст основних компонентів у фільтрової рідині, що надходить у відділення дистиляції на перероблення.

Таблиця 1.10 – 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 CO <sub>2</sub>	37	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 25 – 12 = 13 (включно з амонію карбаматом)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1,5

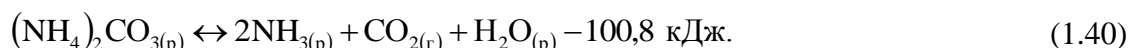
Амонію гідрогенкарбонати гідролізуються у розчині. При цьому малорозчинний карбону(IV) оксид виділяється у газову фазу, а добре розчинний амоніак залишається у розчині, зміщуючи рівновагу в сторону утворення середньої солі:



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

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

Процес аналогічного розкладання більш стабільної середньої солі відбувається за реакцією:

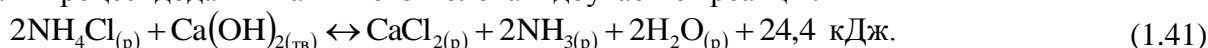


В цьому випадку витрачається 100,8 кДж тепла на створення 1 молю карбону (IV) оксиду, виділення якого у газову фазу спостерігається тільки за 65...70 °С. За 80 °С виділяється 62 % CO<sub>2</sub> та тільки ≈ 9 % NH<sub>3</sub> від вмісту в рідині. Внаслідок високої розчинності амоніаку його неможливо видалити з рідини шляхом нагрівання навіть за 100 °С.

Для зниження розчинності амоніаку та видалення його у газову фазу необхідно знизити тиск амоніаку 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 амоніаку і, відповідно до закону Генрі, сприяє його видаленню з рідини. Перехід амоніаку з водного розчину у газову фазу потребує витрати 34,8 кДж/моль NH<sub>3</sub>. Присутність CO<sub>2</sub> у рідині знижує рівноважний тиск амоніаку над рідиною і тим самим заважає його відгонці. З цієї ж причини погіршується відгонка CO<sub>2</sub> за присутності у розчині амоніаку.

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

Для регенерації амоніаку з амонію хлориду необхідна дія сильнішої луги, яка змогла б витиснути іон NH<sub>4</sub><sup>+</sup> із хлориду. У содовому виробництві для цього використовують вапняне молоко. В процесі додання вапняного молока відбувається реакція:



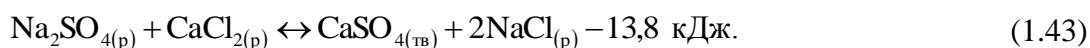
Швидкість реакції визначається швидкістю розчинення Ca(OH)<sub>2</sub>, тобто залежить від ступеня дисперсності вапняного молока. Високий ступінь дисперсності має велике значення в кінці розкладання амонію хлориду, коли концентрація останнього та надлишок Ca(OH)<sub>2</sub> малі, а концентрація CaCl<sub>2</sub> або іонів Ca<sup>2+</sup>, що заважають розчиненню Ca(OH)<sub>2</sub> велика. Амоніак, що утворюється в процесі розкладання NH<sub>4</sub>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 карбону (IV) оксид. В іншому разі амонію карбонат буде взаємодіяти з вапняним молоком за реакцією:



Це приводить до втрати CO<sub>2</sub> та перевитрати вапняного молока.

У фільтровій рідині присутня деяка кількість Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, яка утворюється в процесі очищення сирого розсолу від CaSO<sub>4</sub> та MgSO<sub>4</sub>. За наявності у розчині іонів Ca<sup>2+</sup> (CaCl<sub>2</sub>) відбувається 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 °С гіпс кристалізується у вигляді  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вище 97 °С – 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 °С.

### 1.11.2 Технологічна схема відділення дистиляції

Зальна кількість амоніаку, що циркулює у виробництві становить близько 530 кг/т соди. З них приблизно 450 кг регенерується з фільтрової рідини за схемою так званої великої дистиляції, що наведена на рис. 1.12.

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 гідрогенкарбонат, що знаходиться у рідині, розкладається. Карбону (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 амоніаку 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.

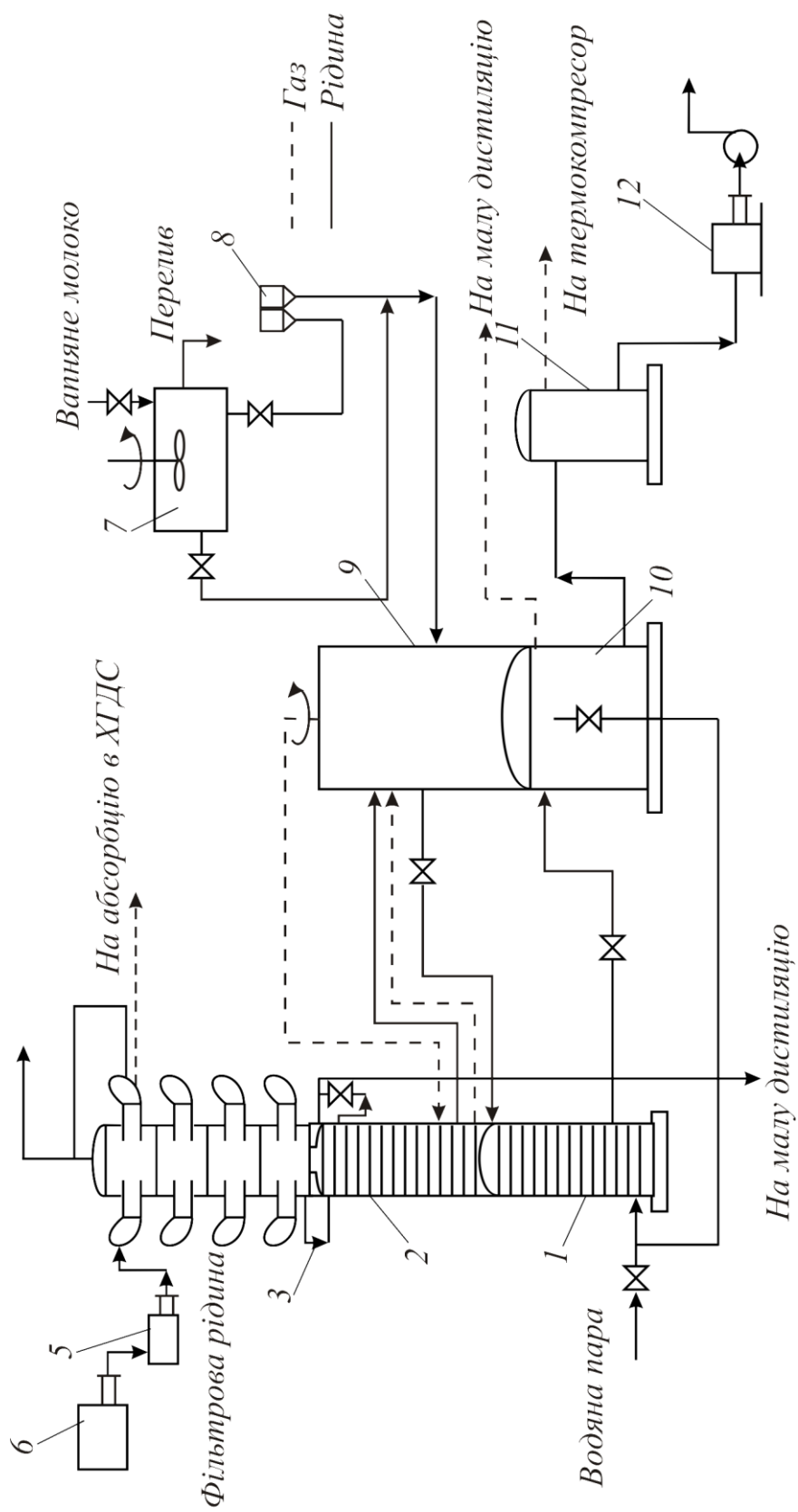
У результаті охолодження газу також утворюється конденсат, який містить  $\text{NH}_3$  та  $\text{CO}_2$ , його спрямовують далі на малу дистиляцію.

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 карбону (IV) оксиду у газову фазу. У теплообміннику 2 закінчується також розкладання 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 карбону (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 карбону (IV) оксиду.

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

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



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

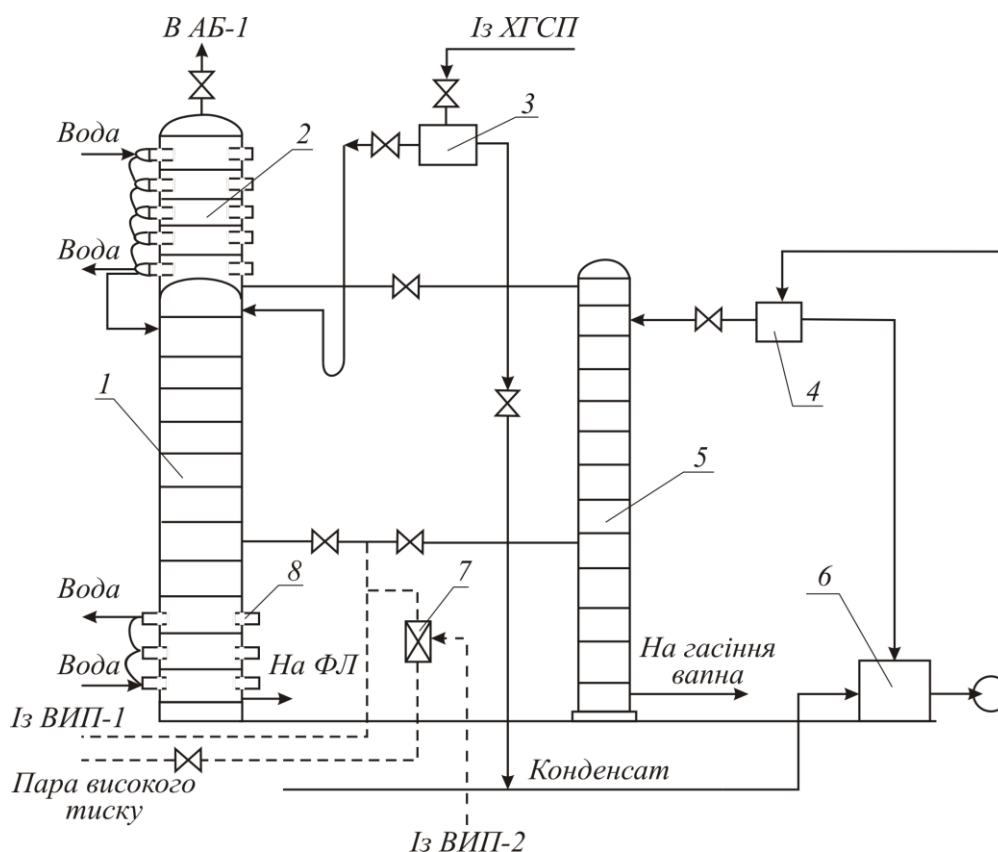
Рис. 1.12 – Технологічна схема відділення дистиляції



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 становить 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 зниженими 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 заводів піскоуловлювач відсутній.

У відділенні дистиляції також регенерується амоніак з указаних вище конденсатів та так званої слабкої рідини, що утворюється у процесі охолодження та очищення від содового пилу газу содових печей. Ам'ячні 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 амоніаку 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. Технологічна схема малої дистиляції наведена на рис. 1.13.



1 – перший дистилер слабкої рідини; 2 – холодильник газу дистиляції слабкої рідини; 3 – мірник слабкої рідини; 4 – мірник конденсату; 5 – другий дистилер слабкої рідини; 6 – збірник ам'ячних конденсатів; 7 – термокомпресор; 8 – холодильник слабкої рідини.

Рис. 1.13 – Технологічна схема малої дистиляції

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 гідрогенкарбонату.

Аналогічно переробляють 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 амоніаку. 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 амоніаку та карбону (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 становиться 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 СЧЩ-2. Загальна поверхня теплообміну становить 1160 м<sup>2</sup>.

**Теплообмінник дистиляції (ТДС).** Він призначений для розкладання амонію карбонатів та виділення  $\text{CO}_2$ , що утворюється, із фільтрової рідини. Використовуються теплообмінники барбатажного та скруберного 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  $\text{CO}_2$  з розчину, оскільки швидкість десорбції в процесі розкладання карбонатів суттєво залежить не тільки від дифузії, але й від швидкості хімічної реакції дегідратації вугільної кислоти.

Теплообмінник дистиляції (ТДС) становиться 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 ТДК 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) скруберного типу є звичайною пустотілою колоною, складеної 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.

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 – призначений для відгонки амоніаку з рідкої фази. Утворювання гіпсових відкладень на поверхню апарату не дозволяє використовувати для цього скрубєрні або тарілчасті барбатажні апарати.

Звичайно, промисловий дистилер становиться 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.

**Змішувач** призначений для змішування рідини фільтрів із вапняним молоком, тут же відбувається 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 утворювання перенасичених розчинів. У результаті на поверхні змішувача і дистилера відкладаються корки, що важко видаляються.

Змішувач є резервуаром обладнаним рамною мішалкою, у якій безперервно самотечією надходить вапняне молоко та рідина з ТДС та також самотечією виходить рідина у дистилер. Верхня частина змішувача залишається незаповненою і служать бризкоуловлювачем для парогазової суміші, яка проходить крізь змішувач. Зовні змішувач термоізолюваний.

#### 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 становить 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 відбуваються 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 амоніаку 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 утворення 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  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

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 гідрогенкарбонат, 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 вихідній рідині, а показником повноти відгонки  $\text{CO}_2$  та нормальної витрати пари є прямий титр рідини ТДС. Недостатня відгонка амоніаку 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 становить не більше 3,5 н. д. У змішувачі з рідини виділяється у газову фазу до 20 % амоніаку. Для підігріву у змішувач подають пару.

У дистилері відбувається відгонка амоніаку. Для забезпечення нормованого вмісту амоніаку 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 становить на вході в КДС приблизно  $5,7 \text{ м}^3/\text{т}$  та на виході з ДС становить  $8...9 \text{ м}^3/\text{т}$  соди. З них на частку вапняного молока припадає  $2...2,5 \text{ м}^3/\text{т}$ .

Збільшення об'єму рідини у ДС за рахунок пари, що конденсується, майже компенсується зменшенням об'єму внаслідок видалення амоніаку з рідини. Від об'єму рідини, що виходить з ДС, а також від температур та тисків у системі залежать витрати пари, а також втрати  $\text{NH}_3$  та  $\text{CaO}$ . За нормальних умов витрата пари становить  $1,5 \text{ т/т}$  соди, або приблизно  $200 \text{ кг/м}^3$  дистилерної рідини.

Загальна витрата вапна на 1 т соди коливається у межах  $700...850 \text{ кг}$  (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 амоніаку у виробництві соди складають  $10 \text{ кг/т}$  соди. Ці втрати компенсуються додаванням амонійної 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 амоніаку 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 амонійним 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 розсолотроможисел 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, карбону (II) оксиду та карбону (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  $\text{CaCl}_2$  ґрунтується на концентруванні розчину.

Застосування кальцію хлориду засновано на його високій гігроскопічності, тобто здатності поглинати з повітря значну кількість вологи й легко розчинятися у воді; зниженої в порівнянні з водою температури замерзання й підвищеної температури кипіння концентрованих розчинів (так, 30 % розчин  $\text{CaCl}_2$  замерзає за температури  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  і кипить за температури  $111,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

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 плавненого кальцію хлориду з дистилерної рідини одержують приблизно 72 % розчин в інтервалі температур  $179...188 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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. 1.14.

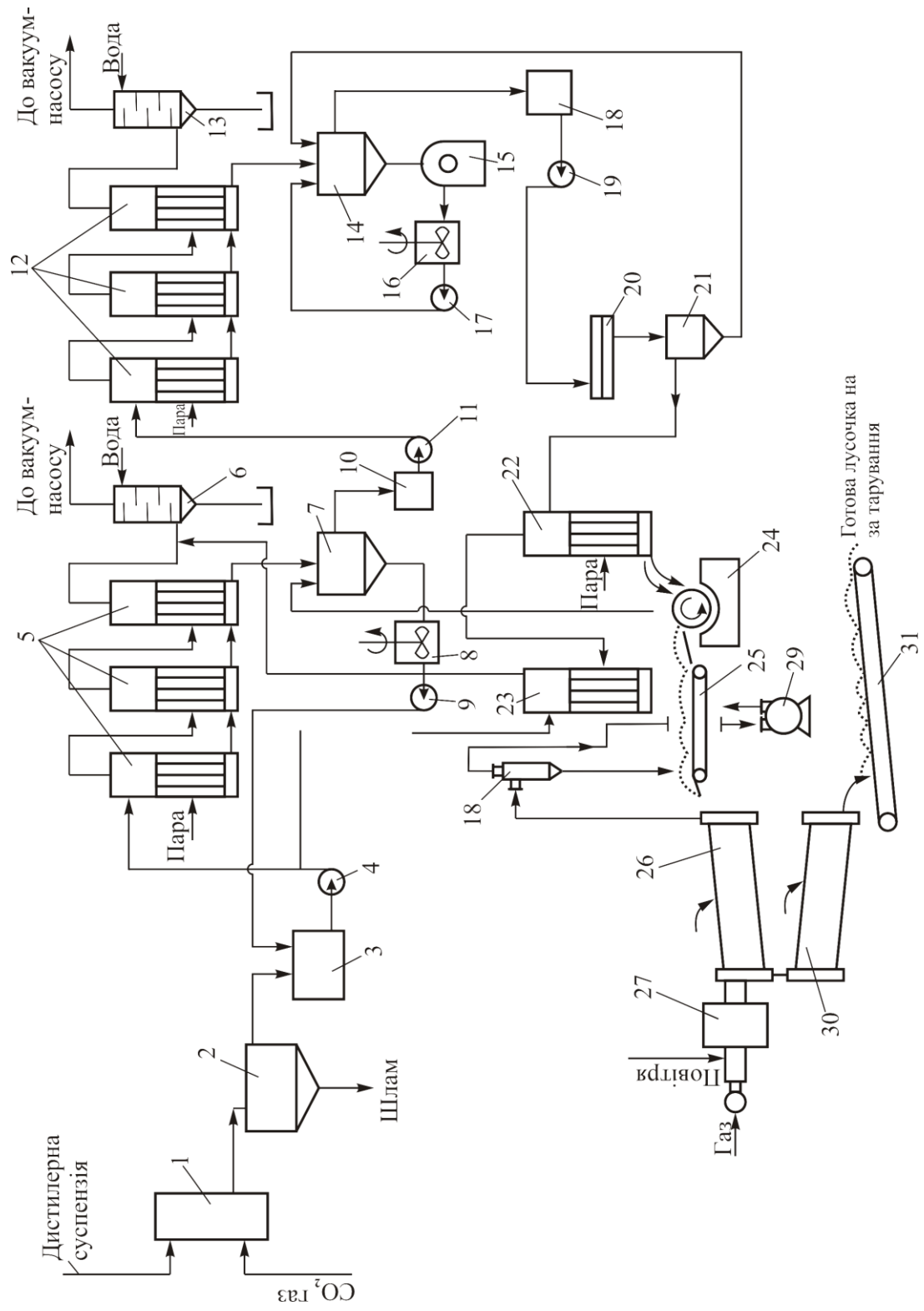


Рис. 1.14 – Схема виробництва кальцію хлориду

Вхідна дистилерна суспензія проходить попередню карбонізацію газом, що містить карбону (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 корпусу випарних установок 5 і 12 працюють під вакуумом.

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 випарний 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 барбортером 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 % карбону (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 противоточна 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 згоряння 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

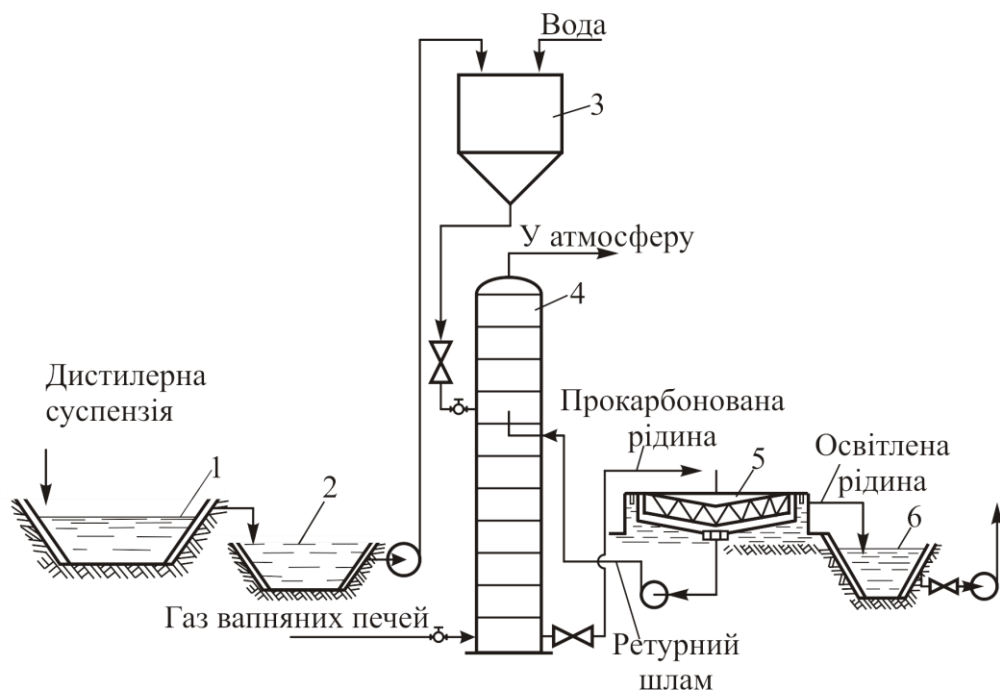
Другий варіант утилізації дистилерної рідини – використання її після спеціальної підготовки для закачування в нафтові свердловини. Якщо виробництво соди розташовано в районі видобування нафти, то цей варіант володіє такими перевагами:

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 дистилерної 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. 1.15.

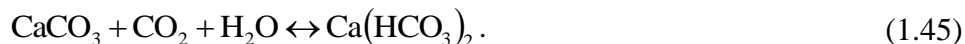
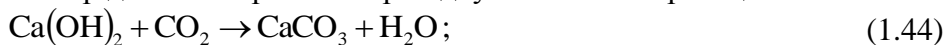


1 – перший відсік відстійника ("біле море"); 2 – другий відсік відстійника; 3 – резервуар змішання; 4 – карбонізаційна колона; 5 – згущувач; 6 – ємність освітленої рідини.

Рис. 1.15 – 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 кальцієм 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 % карбону (IV) оксиду. Витрата газу приблизно становить  $1,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$  рідини. У карбонізаторі відбуваються такі реакції:



Реакція (1.45) є побічною і відбувається лише за надлишку  $\text{CO}_2$ , тобто кількість кальцію гідрогенкарбонату, що утворюється, знаходиться в прямій залежності від надлишку  $\text{CO}_2$ . Кальцію гідрогенкарбонат є нестійким з'єднанням і знову переходить в карбонат.

Протікання побічної реакції вкрай небажано, оскільки може привести до утворення додаткової кількості осаду  $\text{CaCO}_3$  у відсіку "білого моря" і інкрустації магістрального трубопроводу під час додання до нього рідини, що містить кальцію гідрогенкарбонат. 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  $\text{CaCO}_3$  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 осад, що здатні кальматувати шар;
- відсутність завислих 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.

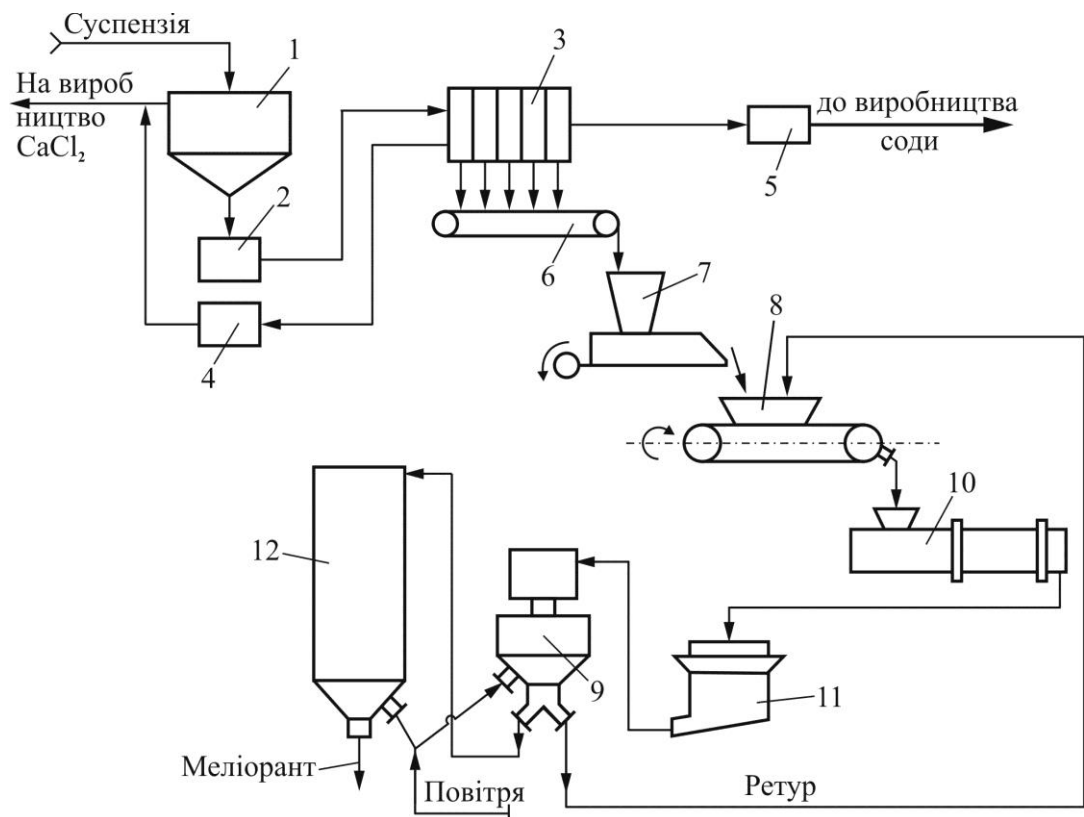
Меліорант, отриманий із вторинних карбонатних продуктів содового виробництва, по своїй ефективності не тільки не уступає вапняному борошну, дефекату, гіпсу, крейді і іншим меліоруючим компонентам, а часто й перевершує їх, що пояснюється більше високою активністю іонів кальцію у твердій фазі дистилерної 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. 1.16.

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.



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. 1.16 – 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 апарату 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.

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, направляється 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 направляється 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 ретуром, 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 направляється 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 амоніак з газів, які викидаються в атмосферу, при цьому його вміст досягає ГДК.

У процесі виробництва 1 т соди утворюється 27 кг карбону (II) оксиду й 5,6 кг сірки (IV) оксиду. Для зменшення (виключення) цих викидів розроблений апарат регенеративного типу для допалювання токсичних газів, що становиться 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 карбону (II) оксиду, сірководню та інших токсичних горючих домішок за температури 750 – 800 °С. Процес проводять в нестационарному 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, оскільки в апараті відбувається повне згоряння всіх горючих компонентів.

За вмісту в технологічних газах 1,5...2,3 % карбону (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. Карбону (II) оксид і сірководень випалюються повністю. Гази, що відходять, являють собою вторинні енергетичні ресурси, які можуть бути використані, наприклад, для сушіння натрію гідрогенкарбонату 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 амоніаку 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 крейдевих 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 карбону (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 крейдеві (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, амоніаку 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 ( $NO_2 + Cl_2$ ) низькотемпературною ректифікацією на  $NO_2$  і  $Cl_2$  (останній після компримування випускають в якості товарного продукту).

3. Синтез з азоту (IV) оксиду, парів води і кисню 70 % нітратної кислоти, що повертається на першу стадію (для окиснення використовують повітря).

4. Очищення газів, що виходять з колони синтезу, від нітрогену 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  $NaNO_3$  шляхом вакуум-кристалізації ( $NaNO_3$  відділяється на центрифусі і використовується для виробництва соди та амонійної селітри, маточні розчини випаровують шляхом відгону азотної кислоти і виділяють калієву селітру, що є товарним продуктом).

7 Отримання соди з  $NaNO_3$  шляхом розчинення солі в ретурному маточнику після виділення  $NH_4NO_3$ , амонізація отриманого розчину амоніаком, карбонізація амонізованого розчину карбону (IV) оксидом, що виходить в процесі кальцинації і поставляється ззовні (експанзерний газ), відділення утвореного натрію гідрогенкарбонату фільтруванням, кальцинація  $NaHCO_3$  з отриманням товарного продукту – соди і карбону (IV) оксиду.

8. Дегазація і випарювання фільтрової рідини, що містить у розчині аміачну селітру; вакуум-кристалізація кристалів  $NH_4NO_3$  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 Перспективи розвитку виробництва соди амонійним 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 гідрогенкарбонату з мінімальною вологістю.

5. Впровадження для корозійної захисту обладнання з дифузійно-захисених 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 гідрогенкарбонату (пушонки) дистилерною рідиною, безпосереднім гасінням кускового вапна дистилерною рідиною, прямої взаємодії сухого вапна з вільної від карбону (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 гідрогенкарбонату, що проводиться в обертових печах із зовнішнім обігрівом або в обертових кальцинаторах, в яких використовується тепло конденсації пари високих параметрів; регенерація амоніаку і карбону (IV) оксиду з гідрогенкарбонатного 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 цей час тепловий коефіцієнт корисної дії виробництва амонійної 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 амоніаку і карбону (IV) оксиду" і "другий випарник – термокомпресор – дистиліяція 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 сирі 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 апаратурного 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 компримуються 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. Своєю назвою 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 Тежарського 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 %;
- егірин ( $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ ) – 14...15 %;
- сфен ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) – 3...3,5 %;
- титаномагнетит (механічна суміш із зерен магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 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 ангідритів. 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  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,98...2,00$ .

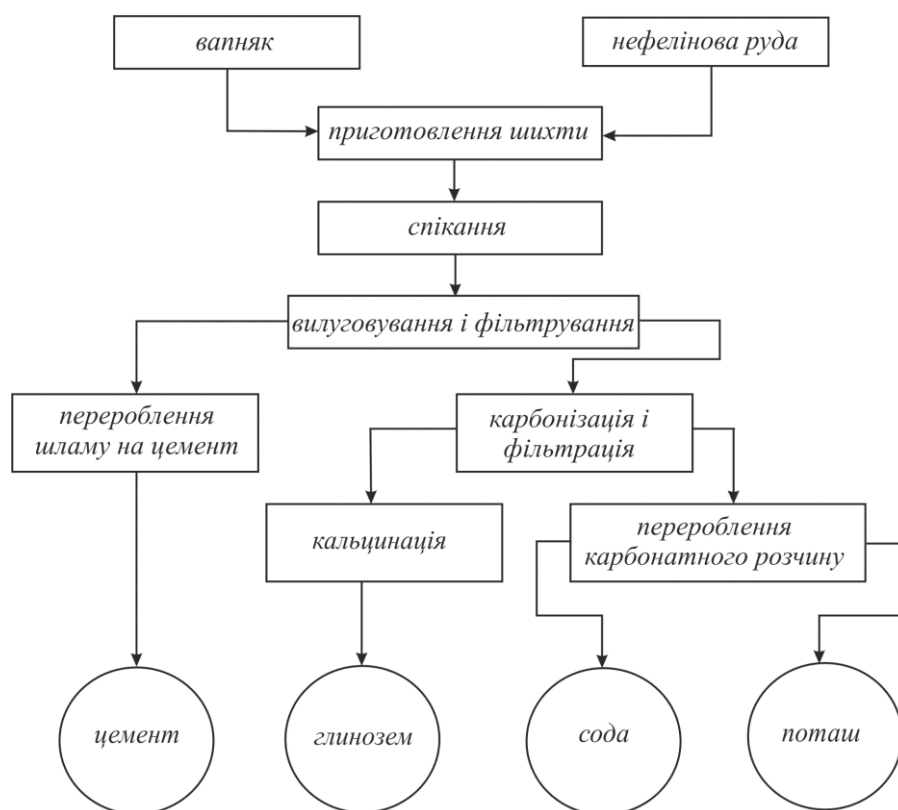
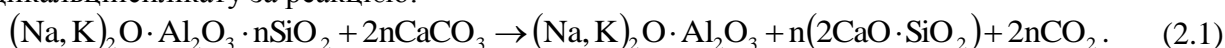


Рис. 2.1 – Принципова технологічна схема комплексного перероблення нефелінового концентрату

2. Спікання шихти з одержанням калію і натрію алюмінатів і  $\beta$ -модифікації дикальційсилікату за реакцією:



Шихту спікають в обортових печах за 1280...1320 °С. Отриманий пористий спік легко вилуговується і містить близько 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 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

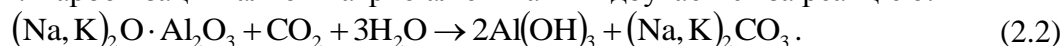
3. Вилуговування охолодженого спека в кульових млинах оборотним лужним розчином з одержанням розчину натрію і калію алюмінатів і шламу дикальційсилікату.

4. Відділення і промивання нефелінового шламу в патронних фільтрах-згущувачах. Основним елементом згущувача є патрон у вигляді усіченого конуса з перфорованою бічною поверхнею, що обтягнута фільтрувальною капроновою 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. Віджятий шлам збирається на дні згущувача, звідки його безупинно відводять шнеком. Відфільтрований розчин калію і натрію алюмінатів містить 80...85 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і близько 2,5 %  $\text{SiO}_2$ . Промитий шлам направляють на виробництво цементу.

5. Знесилчення 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 знесилчення розчину калію і

натрію алюмінатів в один з автоклавів батареї додають вапняне молоко концентрацією 200...250 г/л CaO. Вміст в знесищеному 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 відбувається за реакцією:



Реакція проводиться у карбонізаторах за 70...80 °С; газ містить 10...14 % CO<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 гідрогенкарбонати, 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 Al(OH)<sub>3</sub> з одержанням товарного глинозему здійснюють за 1200 °С 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 % SiO<sub>2</sub> і 50...58 % CaO за мольного співвідношення CaO : SiO<sub>2</sub> = 2 : 1. Крім того в ньому міститься від 2 до 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; стільки ж Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; до 2 % Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O; 0,2...2,2 % 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 Na<sub>2</sub>O·2CaO·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Процес відбувається за температури 270...280 °С, концентрації лугу в перерахуванні на натрію гідроксид 300...400 г/дм<sup>3</sup> і великому надлишку вільного гідроксиду.

Відповідно до цього способу, нефелінова руда після розмелювання в млинах мокрому 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 г/дм<sup>3</sup> гідроксидів у перерахуванні на Na<sub>2</sub>O. Шихту готують із нефелінової та вапняно-лужної суспензій,

виходячи з мольного співвідношення  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,05 : 1$ ; у розчині після вилугування ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,5 : 11,0$ .

Підготовлену шихту піддають автоклавному вилугуванню за  $280 \dots 300$  °С. Після вилугування 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  $500$  г/дм<sup>3</sup> (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Упарений розчин охолоджують до температури  $40 \dots 45$  °С, у результаті відбувається кристалізація алюмінатів лужних металів. Кристалізацію ведуть протягом  $20 \dots 30$  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  $130 \dots 140$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $130 \dots 140$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 знесилення 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 у відмінності від амонійної соди, продукт, одержуваний з нефелінової сировини, характеризується підвищеною насипною густиною – до  $1000$  кг/м<sup>3</sup> (для амонійної соди вона становить  $500 \dots 600$  кг/м<sup>3</sup>) і наявністю сполук калію.

Калію карбонат (поташ)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – білий кристалічний порошок. Плавиться за  $896$  °С. За температури вище –  $6,2$  °С кристалізується з водяного розчину у вигляді  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  густиною  $2130$  кг/м<sup>3</sup>. В інтервалі від  $-6,2$  до  $-36,5$  °С виділяється  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Поташ сильно гігроскопічний, на повітрі розпливається, а за тривалого зберігання поглинає карбону (IV) оксид з повітря і переходить у калію гідрогенкарбонат  $\text{KHCO}_3$ .

Найбільшою 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  $45$  %  $\text{K}_2\text{O}$  і не більше  $0,5$  і  $2$  % хлору.

Калію хлорид виробляється в порівняно невеликих кількостях і використовується як калійне добриво.

## 3 ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЮ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ

Натрію гідрогенкарбонат є білим 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 гідрогенкарбонату у воді невелика та порівняно мало змінюється внаслідок збільшення температури.

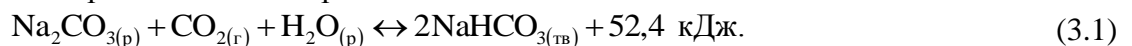
Оскільки розчинність Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значно вище розчинності NaHCO<sub>3</sub>, це й використовується в процесі отримання очищеного натрію гідрогенкарбонату.

Натрію гідрогенкарбонат 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.

Технічний натрію гідрогенкарбонат, 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 гідрогенкарбонату пов'язано з рядом труднощів. Розчинність NaHCO<sub>3</sub> у воді та температурний коефіцієнт його розчинності невеликі, тому для забезпечення належної продуктивності за NaHCO<sub>3</sub> у циклі мають знаходитись великі маси рідини. Крім цього, NaHCO<sub>3</sub> термічно малостійкий та у водних розчинах розкладається за порівняно невисоких температур, переходячи в соду. З'явлення у розчині соди ще більш знижує розчинність NaHCO<sub>3</sub>. Тому в промисловості очищений натрію гідрогенкарбонат отримується не перекристалізацією технічного NaHCO<sub>3</sub>, 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 розкладанням – декарбонізацією розчину технічного натрію гідрогенкарбонату в процесі нагрівання ("мокрый" спосіб). У разі малої розчинності NaHCO<sub>3</sub> розкладенню підвергають не гомогенний розчин NaHCO<sub>3</sub>, а його суспензію у воді або маточній рідині. В результаті отримують содовий розчин загальною лужністю 105...110 н. д.

Отримання розчину Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> "мокрим" способом із технічного натрію гідрогенкарбонату економічно більш вигідне, ніж безпосередньо з кальцинованої соди. У "мокрому" способі витрати тепла на розкладання NaHCO<sub>3</sub> в 2,5 разу менше, чим на розкладання NaHCO<sub>3</sub> у содових печах. Під час використання "мокрому" способу знижується навантаження основних содових печей, експлуатація яких обходиться дорожче, ніж експлуатація апаратури для "мокрого" розкладання NaHCO<sub>3</sub>.

### 3.1 Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва

#### 3.1.1 Одержання содового розчину

Одночасно з основною реакцією в процесі нагрівання суспензії NaHCO<sub>3</sub> до 95...100 °С відбуваються побічні реакції, в наслідок чого у газову фазу виділяються NH<sub>3</sub> та CO<sub>2</sub> – компоненти для отримання соди. Тому парогазова суміш, що виходить із декарбонатору, спрямовується у колектор газу содових печей виробництва кальцинованої соди.

В умовах виробництва ступінь декарбонізації коливається звичайно у межах 0,85...0,88.

Збільшення загальної лужності розчину за інших рівних умов призводить до збільшення рівноважного ступеня перетворення натрію гідрогенкарбонату в карбонат. Швидкість розкладання  $\text{NaHCO}_3$  не залежить від швидкості дифузійних процесів, які відбуваються у рідинній фазі (наприклад, від інтенсивності перемішування системи), та визначається тільки температурою та вмістом у розчині  $\text{NaHCO}_3$ .

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 залежить 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 карбону(IV) оксиду  $[\text{CO}_{2(\text{зар})}]$ ,  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Кристалізація  $\text{NaHCO}_3$  може відбуватися 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:

$$W_{\text{кр}} = k \cdot \Delta C^n, \quad (3.2)$$

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 °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 карбонізаційній 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.

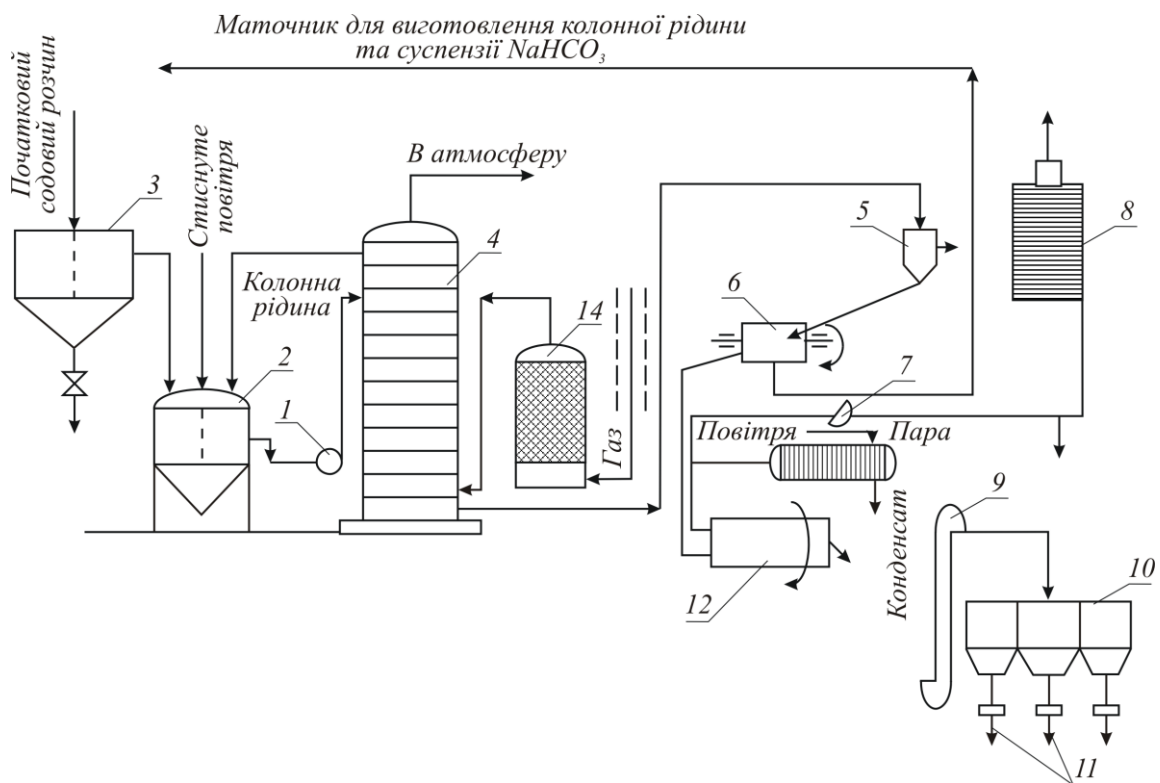
## 3.2 Технологічні схеми виробництва очищеного натрію гідрогенкарбонату

### 3.2.1 Технологічна схема виробництва $\text{NaHCO}_3$ "мокрим" способом

Технологічна схема виробництва натрію гідрогенкарбонату "мокрим способом" наведена на рис. 3.1.

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 попеременно працюючі збірники 2 для виготовлення содового розчину, який подається на карбонізацію.

У цей же збірник у певному співвідношенні з матеріальним балансом, подають маточну рідину після згущувача та центрифуг та у випадку необхідності конденсат.



1 – насос; 2 – збірник для виготовлення колонної рідини; 3 – збірник початкового розчину; 4 – карбонізаційна колона; 5 – згущувач-відстійник; 6 – центрифуга; 7 – вентилятор; 8 – рукавний фільтр; 9 – елеватор; 10 – сито-класифікатор; 11 – магнітний сепаратор; 12 – барабана сушарка; 13 – калорифер.

Рис. 3.1 – Технологічна схема виробництва натрію гідрогенкарбонату "мокрим" способом

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 карбону (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.

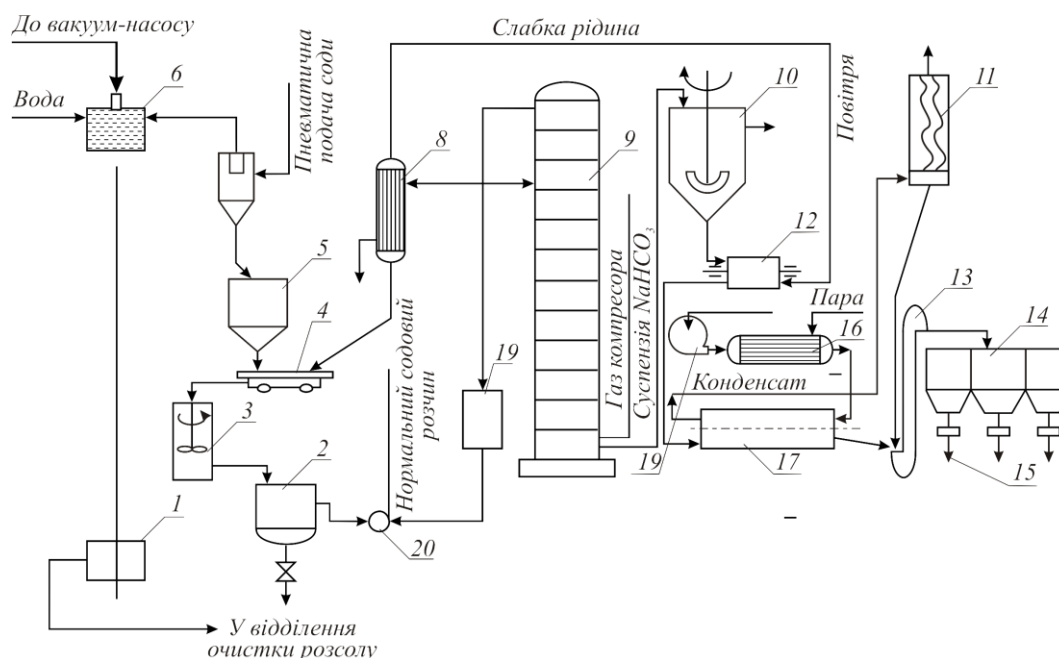
Суспензія  $\text{NaHCO}_3$ , що утворюється в карбонізаційній колоні, під тиском маси рідини у колоні потрапляє у згущувач-відстійник 5, де згущується до відношення  $\tau : \rho = 1$ . Згущена частина суспензії спрямовується на центрифугу 6; осад передають шнеками у барабанну сушарку 12. Перелив із 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 розсолочищення.

Вологість осаду після центрифуги становить 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 переміщується 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. 3.2.



1 – бачок; 2 – відстійник; 3 – збірник нормального содового розчину; 4 – шнековий розчинник; 5 – бункер для соди; 6 – промивач повітря з барометричною трубою; 7 – циклон; 8 – підігрівач; 9 – карбонізаційна колона; 10 – відстійник-згущувач; 11 – рукавний фільтр; 12 – центрифуга; 13 – елеватор; 14 – сито-класифікатор; 15 – магнітний сепаратор; 16 – калорифер; 17 – барабанна сушарка; 18 – вентилятор; 19 – бачок переливу; 20 – насос

Рис. 3.2 – Технологічна схема виробництва очищеного натрію гідрокарбонату "сухим" способом



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 промивачу 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 карбону (IV) оксид. Газ, що виходить із колони, проходить бризковловлювач та викидається в атмосферу.

Суспензія натрію гідрогенкарбонату з колони 9 потрапляє у відстійник-згущувач 10. Ущільнений осад  $\text{NaHCO}_3$  далі подається на центрифугу 12, а потім у сушарку 17. Натрію гідрогенкарбонат 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 гідрогенкарбонату 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 гідрогенкарбонат, 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-скруберний.

Барбатажний декарбонатор становиться 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 ковпаком для забезпечення кращого контакту фаз. Перехід рідини з верхньої тарілки на нижню здійснюється крізь зовнішні переливи прямокутного перетину.

Другий тип декарбонатора – барботажно-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 апарату 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 апарату.

Для фільтрування натрію гідрогенкарбонату сьогодні використовують центрифуги безперервної та періодичної дії. Центрифуги періодичної дії типу ПМ-1200  $\times$  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 обертів 720 об/хв.

Для сушки натрію гідрогенкарбонату використовують барабанні та пневматичні сушарки.

## 4 ВИРОБНИЦТВО НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ У ВАПНЯНИЙ СПОСІБ

Доля натрію гідроксиду, який виготовляють методом електролізу, у світовому виробництві  $\text{NaOH}$  становить близько 98 %, а натрію гідроксиду, отриманого хімічними методами, – 2 %.

### 4.1 Фізико-хімічні основи процесу

#### 4.1.1 Каустифікація

Вапняний спосіб отримання натрію гідроксиду ґрунтується на каустифікації натрію карбонату вапном або вапняним молоком за реакцією:



Подача на каустифікацію замість вапняного молока вапна дозволяє використовувати теплоту гасіння  $\text{CaO}$ . Крім цього, утворюється більш концентрований розчин натрію гідроксиду 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 залежить від температури. Однак практично ця залежність не враховується.

Важливою характеристикою процесу каустифікації є рівноважний ступінь каустифікації  $\eta$  (ступінь переходу соди в натрію гідроксид) за інших рівних умов знижується внаслідок збільшення вмісту соди у вихідному розчині.

За вмісту соди в розчині більше 2,2 % (мас.) в донній фазі з'являється тірсоніт  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{NaOH}$ ) у каустифікованому содовому розчині.

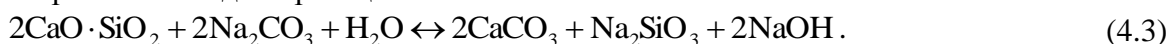
Підвищення питомого вмісту води приводить до збільшення витрати гріючої пари на випарювання слабких лугів, тобто до зростання вартості продукційної натрію гідроксиду.

Швидкість досягнення рівноваги залежить від температури. Так за однакових інших умов рівноважний ступінь каустифікації за 80 °C досягається за 12 годин, а за 100 °C – за 3 години. Тому хоча температура не впливає на рівноважний вихід  $\text{NaOH}$ , процес каустифікації ведуть за температури 98...100 °C, що забезпечує достатньо високу швидкість протікання процесу. Крім того, збільшення температури сприяє утворенню крупнокристалічного осаду  $\text{CaCO}_3$ , що покращує відділення шламу від лужних розчинів та збільшує швидкість осадження  $\text{CaCO}_3$  за рахунок зниження в'язкості розчину.

Присутність  $\text{SiO}_2$  у вапні звичайно приводить до додаткової втрати соди:



Якщо  $\text{SiO}_2$  присутній у вигляді дикальційсилікату ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), 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  $\text{CaCO}_3$ . 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 за  $\text{CaCO}_3$  призводить до утворювання більших кристалів  $\text{CaCO}_3$  і тим самим покращує процес освітлення слабого розчину  $\text{NaOH}$ .

Зниженню перенасичення розчину крім підвищення температури каустифікації сприяє також додавання до вихідного розчину так званих "міцних" промивок, що містять крім соди натрію гідроксид, який підвищує розчинність  $\text{CaCO}_3$ . "Міцні" промивки отримують в процесі розчинення соди, яка випадає зі слабого лугу під час його концентруванні у вакуум-випарних апаратах.

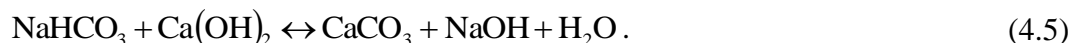
У результаті додавання до вихідного розчину "слабких" та "міцних" промивок отримують "нормальний" содовий розчин, що містить до 20 н. д.  $\text{NaOH}$  за загальної лужності 80 н. д., тобто зі ступенем каустифікації 25 %. В процесі каустифікації "нормального" содового

розчину утворюється луг, названий "слабким", він містить до 130 г/л NaOH за ступеня каустифікації  $\eta = 84 \%$ .

Початковий содовий розчин, що потрапляє до цеху натрію гідроксиду з відділення декарбонізації содового заводу, має загальну лужність близько 110 н. д. і ступінь декарбонізації не менше, ніж 85 %. У виробництві натрію гідроксиду необхідно досягнути якомога більшого ступеня декарбонізації содового розчину, оскільки натрію гідрогенкарбонат, 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 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 NaOH часто передбачається повторна каустифікація шламу свіжим содовим розчином, що приводить до збільшення коефіцієнта використання CaO.

У виробництві натрію гідроксиду витрата промивної води (конденсату) на 1 т NaOH за 70...80 °С становить 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

У відділення випаровування з відділення каустифікації потрапляють слабкі луги, що містять близько 130 г/л 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 NaOH і тривалістю витримування розчину 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 натрію гідроксиду 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 натрію гідроксиду

Максимальна концентрація натрію гідроксиду, що досягається у випарних установках, становить приблизно 70 %. Більш концентровані розчини натрію гідроксиду мають велику

в'язкість і високу температурну депресію, що робить неекономічним подальше зневоднення 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 натрію гідроксиду за атмосферного тиску становить 1398 °С, тому повне зневоднення NaOH можливо лише за цій температури. Разом із тим, присутність в ідкому натрі навіть невеликої кількості води різко знижує температуру кипіння плаву. Отже, за вмісту води близько 1 % (мас.) температура кипіння плаву становить 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 NaOH може відбуватися в одному плавильному котлі (періодичний процес) або в батареї з 6...9 плавильних горшків, з'єднаних послідовно. У цьому випадку плавка натрію гідроксиду 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 натрію гідроксиду з малим вмістом води не руйнує чавун. Водні розчини NaOH за високих температур дуже агресивні, тому перші за ходом натрію гідроксиду підігрівачі і три котли будуть інтенсивно руйнуватись. Для захисту стінок апаратів від корозії до розчину натрію гідроксиду 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 натрію гідроксиду білого кольору, руйнуючі сполуки, котрі фарбують розплав у зелений колір. Кількість доданої сірки ( $NaNO_2 : S$ ) становить 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.

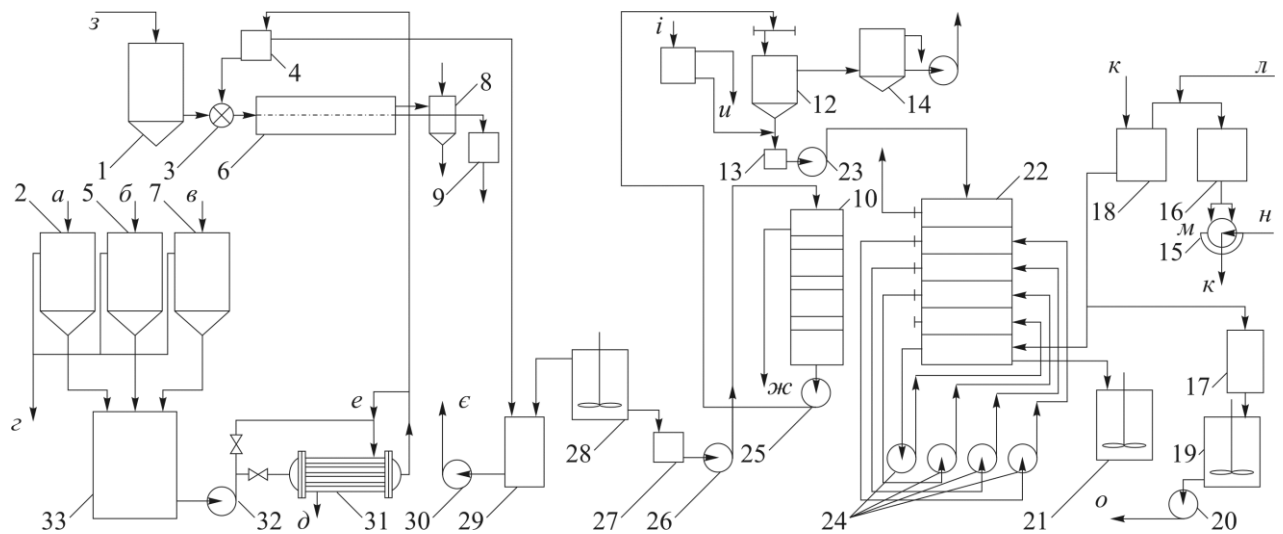
#### 4.3 Технологічна схема виробництва вапняного натрію гідроксиду

Цех вапняної натрію гідроксиду, що виготовляє твердий натрію гідроксид, має три відділення: каустифікації, випарювання слабких лугів і плавлення.

**Відділення каустифікації.** Схема відділення каустифікації (двоступеневої) наведена на рис. 4.1. 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.



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 – содовий розчин; б – розчин; в – промивні води; г – перелив в бак промивок; д – у каналізацію; е, м – вода; є – напірний збірник; ж – перелив; з – палене вапно; и – у розчинник випарювання; к – фільтрат; л – конденсат після випарки; н – повітря; о – на "біле море".

Рис. 4.1 – Технологічна схема виробництва натрію гідроксиду

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.

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 становить 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 випарювання. Шлам із відстійника 12 потрапляє у каустифікатор 13 другої каустифікації.

Для більш повного використання вапна, що залишилося в шлам, 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 вверху за допомогою насосів 24. З верхнього ярусу промивача промивна вода спрямовується у відділення випаровування для розчинення солей випаровування ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 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 прямооточній триярусній вакуум-випарній установці. Випаровування лугів проводять за допомогою водяної пари. Концентрація натрію гідроксиду 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 становить 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 обігрівується звичайно вторинною парою першого корпусу першої стадії випарування.

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 плавленого і лускорованого натрію гідроксиду "міцний" луг, що містить 1000...12000 г/л NaOH, піддається подальшому зневодненню (плавленню).

**Відділення плавлення натрію гідроксиду.** Плавлення натрію гідроксиду 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.

Натрію гідроксид із відділення випаровування проходить послідовно шість підігрівачів, де його температура збільшується від 130...140 °С до 200...210 °С. Потім натрію гідроксид 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 натрію гідроксиду з температурою близько 400 °С служать відцентровані заглибні насоси типу ЦЩП, що виготовлені з лугостійкого чавуну марки СЩ-1.

В останні роки для плавлення натрію гідроксиду 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 вапняного натрію гідроксиду

**Гаситель-каустифікатор**, що використовується на першій стадії каустифікації, є циліндричним барабаном 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 натрію гідроксиду.

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 становить 150 т/добу, рахуючи на 95,5 % NaOH.

**Відстійник-декантатор.** Апарат призначений 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 лугу 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 змішувиком. 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 % натрію гідроксиду на добу. Каустифікатори теплоізолювані.

У відділенні випаровування вся представлена апаратура є типовою, виготовленою з нержавіючою сталі X18H9T.

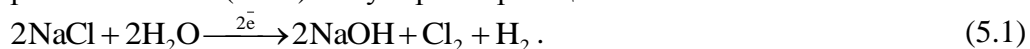
Основними апаратами у відділенні плавлення є підігрівачі – ємності прямокутної форми довжиною 2000 мм, завширшки 700 і заввишки 2500 мм і сфероїдальні плавильні котли діаметром 3000 мм і максимальною глибиною 2900 мм. Товщина стінки верхньої частини котла становить 40 мм, донної частини – 70 мм. Під 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 СЧЩ-1.

## 5 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ

У хлорній промисловості натрію гідроксид (калію гідроксид) 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 натрію гідроксиду (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 відбуваються 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 натрію гідроксиду).

**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 відбувається основний процес за реакцією:



В анодному просторі електролізу відбувається ряд побічних реакцій, що зменшують вихід за струмом, наприклад, розряд гідроксил-іонів із виділенням кисню за реакцією:

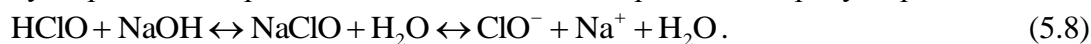


Хлор, що виділяється на аноді, частково розчинюється в електроліті відповідно до реакцій:



Утворення вільної хлорноватистої кислоти в концентрованих водних розчинах NaCl практично не змінює іонного складу розчину поблизу аноду у разі слабкої дисоціації цієї кислоти, а отже, не впливає і на процес електролізу.

Збільшення кількості іонів  $\text{OH}^-$ , наприклад, механічним перемішуванням 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 А, залежатиме від щільності розділення катодних і анодних продуктів. Крім цього, вихід за струмом залежить від концентрації натрію гідроксиду 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 електроліту 80 °C розчинність хлору у воді становить 1,2 г/л, а в насиченому водному розчині NaCl, що містить 297 г/л NaCl – тільки 0,3 г/л.

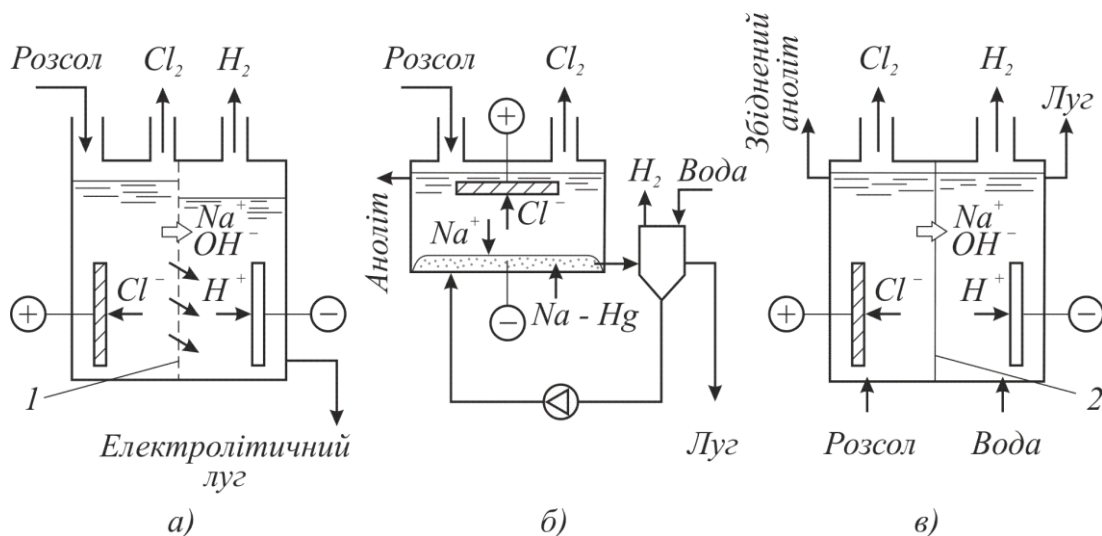
Розчинність хлору у водних розчинах NaCl знижується також із підвищенням температури. За вмісту NaCl в розчині 297 г/л і за температури 20 °C розчинність хлору становить 1,9, а за 80 °C – 0,3 г/л. Цим і пояснюється прагнення спрямовувати на електроліз практично насичений водний розчин NaCl і вести процес за температури близько 80...95 °C. Вихід хлору й лугу за струмом за цих умов становить 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 натрію гідроксид 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 принциповий 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 натрію гідроксиду 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 натрію гідроксиду 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.

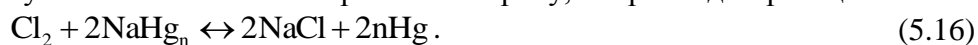
До інтенсифікації процесу електролізу призводить також збільшення електролізерів, що різко знижує капітальні витрати. Прийнятна потужність промислових електролізерів становить 25 кА.

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 натрію гідроксиду і хлору в електролізері з ртутним катодом на його катоді відбувається 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:

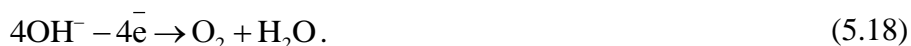


Ці реакції зменшують вихід за струмом, збільшуючи витрату електроенергії.

Основний процес, що відбувається на аноді електролізера з ртутним катодом, аналогічний процесу, що відбувається у електролізерах із діафрагмою:

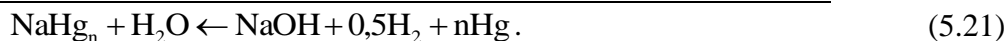


В електролізерах з ртутним катодом на аноді в невеликій мірі відбувається процес розрядки гідроксил-іонів із виділенням газоподібного кисню, що знижує вихід за струмом основного продукту:



Зменшити ступень протікання реакції (5.18) можна методом збільшення густини струму і концентрації NaCl у живильному розсолі.

Розкладання утвореної амальгами відбувається в окремому апараті-розкладачі 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 натрію гідроксиду й відсутність забруднень навколишнього середовища.

В електролізерах із катіонообмінною мембраною (рис. 5.2) встановлюють сталеві катода, графітові або металеві аноди і катіонообмінну мембрану.

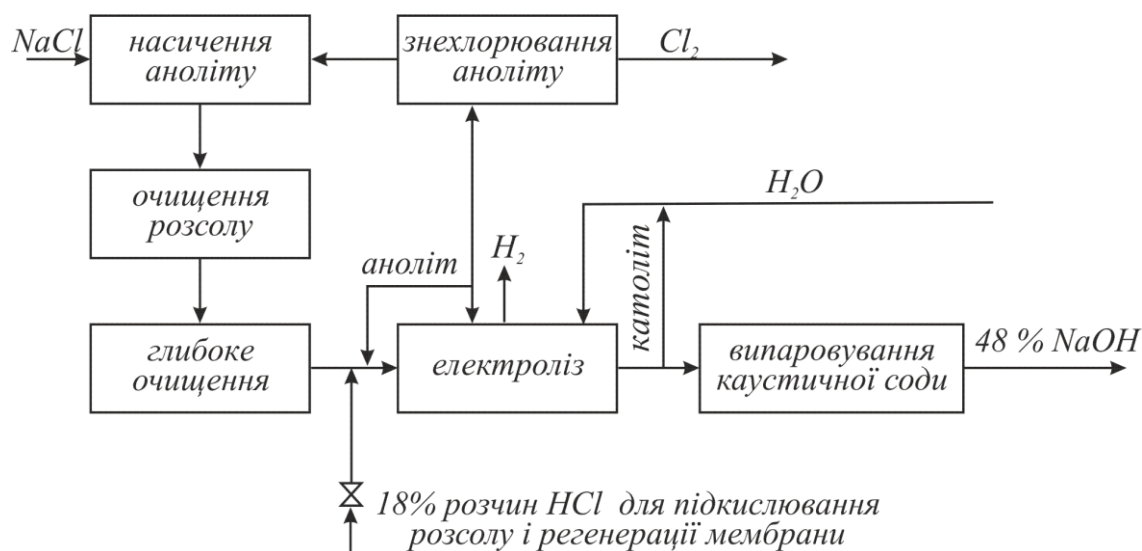


Рис. 5.2 – Принципова схема установки мембранного электролизера для получения натрия гидроксида, хлора и водню

У лабораторних умовах цим методом отримують чистий натрію гідроксид 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 натрію гідроксиду становить 35 % (мас.). На рис. 5.2 наведено принципову схему установки мембранного електролізера для отримання натрію гідроксиду, 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 % натрію гідроксиду – 3120 кВт · год, вихід за струмом по лузі 85 %, по хлору 96 %, по водню 100 %.

У мембранних електролізерах використовуються металевооксидні аноди на основі титану і катіонообмінні мембрани на основі перфторвуглецевих полімерів, до яких приєднані іонообмінні групи  $\text{SO}_3\text{H}$  і (або)  $\text{COOH}$ .

Для нормальної роботи мембранного електролізера потрібне глибоке очищення сирого розсолу – звичайне та з використанням іонообмінних смол. Вміст  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в очищеному розсолі має бути не більше 0,005 г/л. Перед подачею в електролізер розсіл підкислюють  $\text{HCl}$ .

## КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які властивості кальцинованої соди?
2. Області застосування соди.
3. Привести принципову та хімічну схеми виробництва соди амонійним способом.
4. Яку сировину застосовують у виробництві кальцинованої соди?
5. Від чого залежить концентрація карбону (IV) оксиду у печному газі?
6. Указати причини, що викликають утворення карбону (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 розсалом?
27. Яку роль грає амоніак у виробництві соди?
28. Від чого залежить розчинність амоніаку 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 гази дистиляції нижче  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ?
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 відбуваються 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 карбону (IV) оксиду в процесі карбонізації?
39. Від чого залежить якість кристалів натрію гідрогенкарбонату?
40. Чим визначається температурний режим в осаджувальній колоні?
41. Вкажіть норми технологічного режиму відділення карбонізації.
42. Для чого потрібне промивання натрію гідрогенкарбонату?
43. Розкажіть про принципи роботи барабанного вакуум-фільтра.
44. Як можна регулювати продуктивність фільтру?
45. Як відображається якість кристалів натрію гідрогенкарбонату на роботі фільтра?
46. Від чого залежить вологість натрію гідрогенкарбонату?
47. Виходячи з чого встановлюють норму температури промивної води?
48. Як усунути підвищений вміст натрію хлориду в сирому натрію гідрогенкарбонату?
49. Що впливає на зниження вмісту іонів хлору в фільтровій рідині?
50. Як впливає вологість технічного натрію гідрогенкарбонату на процес кальцинації?
51. Опишіть хімічні процеси, що відбуваються в процесі змішування сирого натрію гідрогенкарбонату з ретуром.
52. Режим роботи печей.
53. Які втрати в процесі прожарювання?
54. Як очищують 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 амоніаку 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 кальцію 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. Області використання очищеного натрію гідрогенкарбонату.
68. Вимоги, що пред'являються до очищеного натрію гідрогенкарбонату.
69. Як можна очистити сирій натрію гідрогенкарбонат від домішок?
70. Способи отримання очищеного натрію гідрогенкарбонату? Їх відмінності, переваги і недоліки.
71. Принципова схема отримання очищеного натрію гідрогенкарбонату.
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 гідрогенкарбонату, 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 відбуваються на катодах, під час діафрагмового, ртутного і мембранного методів електролізу водних розчинів натрію хлориду?
80. Що таке нормальний електродний потенціал? Що таке вихід за струмом?

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шокин И.Н. Технология соды. / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. – М.: Химия, 1975. – 415 с.
2. Крашенинников С.А. Технология соды. / С.А. Крашенинников – М.: Химия, 1988. – 304 с.
3. Зайцев И.Д. Производство соды. / И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев – М.: Химия, 1986. – 312 с.
4. Иванченко Л.В. Технологія соди та лугів : навчальний посібник / Л.В. Иванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Одеса: ОП, 2021. 207 с. Режим доступу: <http://dspace.opu.ua/jsru/handle/123456789/11626>
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. Прикладная электрохимия. Под редакцией А.П. Томилова. – М.: Химия, 1985. – 550 с.
8. Лозина М. Б. Технология глинозема и щелочей. / М.Б. Лозина, Я.К. Балабанович – Л.: СЗПИ, 1978. – 76 с.
9. Крашенинников С. А., Греф Т. С. Материальные, тепловые и технологические расчеты в производстве кальцинированной соды. – ВИНТИ, № 54825-84, 1984. – 144 с.