

УДК 661.333.34.041

Райко В.Ф., канд. техн. наук; **Цейтлин М.А.**, докт. техн. наук (НТУ «ХПИ»);
В.А. Панасенко, докт. техн. наук (ГУ «НИОХИМ»)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ТЕПЛОТЫ СТАДИИ КАЛЬЦИНАЦИИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Виконано аналіз споживання і використання теплоти, а також утворення вторинних енергетичних ресурсів на стадії кальцинації заводу з виробництва кальцинованої соди. Наведена схему потоків теплоти. Знайдено, що тепловий ККД парової кальцинації не перевищує 50 %. Встановлено причини втрат технологічної пари. Розглянуто різні варіанти утилізації вторинної теплоти процесу.

Представлены результаты анализа потребления и использования теплоты, а также образования вторичных энергетических ресурсов на стадии кальцинации завода по производству кальцинированной соды. Приведена схема потоков теплоты. Найдено, что тепловой КПД паровой кальцинации не превышает 50 %. Установлены причины потерь греющего пара. Рассмотрены различные варианты утилизации вторичной теплоты процесса.

Results of analysis of the consumption and use of heat as well as formation of secondary energy resources of calcination stage of soda ash plant are presented. They are illustrated with heat flow diagram. It is found that thermal efficiency of steam calcination does not exceed 50 %. Causes of process steam loss and variants of secondary heat utilization are studied.

Ключевые слова: сода кальцинированная, кальцинация, утилизация теплоты, вторичные энергоресурсы.

Keywords: soda ash, calcination, heat utilization, secondary energy resources.

В производстве кальцинированной соды стадия кальцинации, на которой осуществляется термическое разложение полученного на предыдущих этапах технологического процесса гидрокарбоната натрия с образованием продукта – карбоната натрия, является одной из основных и наиболее энергоемких. Технология кальцинации за более чем полтора века истории аммиачно-содового процесса подвергалась непрерывному совершенствованию. С физико-химическими основами этого процесса и технологической схемой в ее современном виде можно познакомиться, например, в монографии [1].

Среди конструкций основного оборудования рассматриваемой стадии можно выделить, по крайней мере, два поколения. Так, применявшиеся ранее огневые кальцинаторы [2] – барабанные вращающиеся аппараты с наружным обогревом топочными газами, из-за своей громоздкости, малой производительности и дорогостоящего обслуживания во второй половине прошлого века, практически повсеместно были вытеснены паровыми кальцинаторами, которые представляют собой вращающийся стальной барабан, устанавливаемый с незначительным наклоном в сторону выгрузки. Внутри барабана размещены трубки, обогреваемые паром. Его давление находится в пределах от 2,5 МПа до 3,2 МПа, а температура до 275 ± 5 °С. В последнее время в Украине и некоторых зарубежных странах велись работы по созданию аппаратов для паровой кальцинации в кипящем слое [3]. Однако информация о серийном производстве такого оборудования пока отсутствует.

К сожалению, если технологические преимущества паровой кальцинации очевидны, то экономика выглядит не столь привлекательно. Главным образом, из-за более высокой стоимости пара по сравнению с газовым и жидким топливом. С этой точки зрения странным выглядит почти полное отсутствие (во всяком случае, в доступных источниках) публикаций, касающихся энергоэффективности паровой кальцинации и направлений использования вторичной теплоты (ВЭР). Следует, правда, отметить ряд исследований, выполненных в этом направлении в НПО «Карбонат» (ныне ГУ «НИОХИМ») в восьмидесятые годы прошлого века, и значительный вклад в развитие методологии и анализа эффективности теплоиспользования в содовом производстве, внесенный Шаховой А.Ф. [4]. Однако основное содержание этих работ мало доступно широкому кругу специалистов содовых заводов. Настоящая статья подготовлена с целью инициировать дискуссию о путях снижения энергозатрат и утилизации ВЭР процесса кальцинации. Она основана на результатах обследования работы цеха кальцинации одного из заводов Украины, выполнявшегося в 2013-2014 годах.

На рисунке 1 представлен тепловой баланс стадии кальцинации в расчете на 1 т произведенной соды.

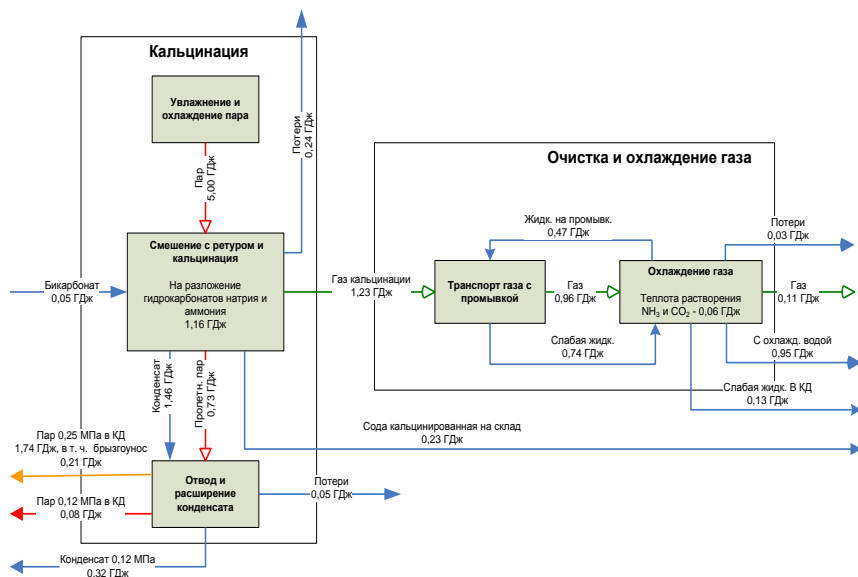


Рис. 1 Потоки теплоты в цехе кальцинации

Для оценки теплового КПД рассматриваемого процесса из общего выхода теплоты с материальными потоками, покидающими кальцинаторы, следует исключить теплоты с охлажденными газами, с кальцинированной содой и с конденсатом при 100 °С, т.е. ту теплоту, для которой отсутствует принципиальная возможность утилизации. Из данных, приведенных на рисунке 1, можно заключить, что за вычетом указанных величин суммарный выход вторичной теплоты со стадии кальцинации составляет 2,6 ГДж, а приход с паром 5,0 ГДж. Таким образом, КПД использования теплоты на кальцинацию составляет 48 %.

Вторичными энергетическими ресурсами (ВЭР) процесса кальцинации, его «тепловыми отходами» является теплота, покидающая кальцинатор с газом кальцинации, кальцинированной содой, конденсатом и с пролетным паром, попадающим в конденсатную линию из-за специфической (несовершенной) системы отвода конденсата.

На рисунке 2 приведена диаграмма, характеризующая тепловую энергию, покидающую кальцинатор с этими материальными потоками. Как видно из графика, наибольшим ВЭР кальцинации является конденсат, с которым уходит до 30 % всей поступившей теплоты. Вторым по величине ВЭР и, к сожалению, почти не используемым, является газ кальцинации. Следует отметить, что принципиально возможно утилизировать только теплоту, отводимую из этих газов водой в процессе охлаждения, которая составляет 0,95 ГДж на 1 т соды.

Далее следует пролетный пар, доля которого по отношению к теплоте, пришедшей с паром на обогрев кальцинатора, составляет 14 %. Причина столь высоких потерь в действующей системе отвода конденсата путем его пропускания через блоки дроссельных шайб. За счет малозатратной модернизации этой системы возможно снижение количества пролетного пара, по крайней мере, до предусмотренной проектом величины 0,32 ГДж на 1 т соды (0,116 т) или до 6 % от поступающей теплоты. При полном изменении существующей схемы возможно сокращение потерь с пролетным паром до не менее 1 %.

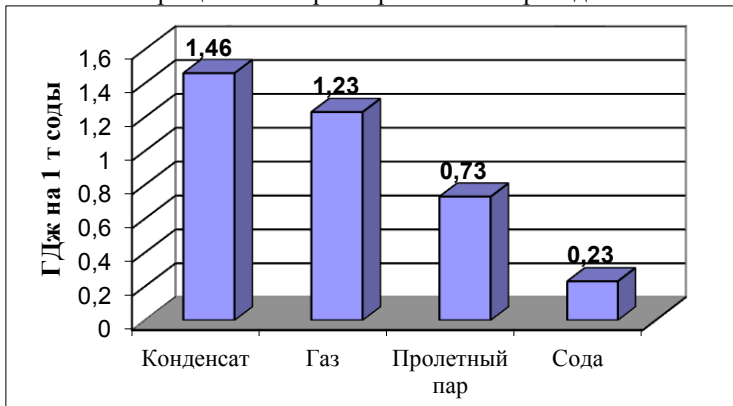


Рис. 2 Теплота материальных потоков, выходящих из кальцинатора

Что касается потерь теплоты с горячей содой, то эти потери можно считать неизбежными, так как отсутствуют технические решения по утилизации этой теплоты.

В настоящее время из перечисленных выше ВЭР стадии кальцинации используется только конденсат. Образующийся в результате снижения давления конденсата пар с избыточным давлением 0,25 МПа и 0,12 МПа поступает на стадии большой и малой дистилляции, соответственно.

Формально при этом утилизируется суммарно 1,82 ГДж на 1 т соды. Однако существующий способ использования этого ВЭР нельзя считать технически совершенным. Во-первых, с паром 0,25 МПа в виде унесенных брызг теряется до 40 % всего конденсата, остающегося после испарения; во-вторых, при дросселировании конденсата с 3,2 МПа сразу до 0,25 МПа (с 210 °С до 136 °С) теряется так называемая эксергия или качество энергии (ее температурный потенциал). Кроме того, при использовании пара на дистилляции полностью теряется его конденсат, который лишь повышает объем сбрасываемой дистиллерной жидкости. С этим паром теряется и теплота, унесенная с брызгами конденсата. Эффективная очистка пара от брызг позволит полностью сохранить конденсат, получить дополнительное количество пара с избыточным давлением 0,12 МПа и снизить разбавление дистиллерной жидкости, что особенно важно в случае организации производства хлорида кальция.

К потерям теплоты (не утилизированной теплоты) после расширения конденсата можно отнести только величину, связанную с его охлаждением после расширения до 0,12 МПа со 123 °С до 100 °С, что составляет 0,06 ГДж на

1 т соды. Остальное ее количество (0,26 ГДж на 1 т соды) утилизируется в котельной.

Направления увеличения энергоэффективности кальцинации можно подразделить на несколько групп. Что касается экономии пара, получаемого из котельной, то существующая технология оставляет для этого мало возможностей. Как показало обследование, фактический расход пара на кальцинацию 1 т соды составляет (округленно) 1,7 т. При этом теоретический его расход – 1,4 т.

Следует отметить, что расход пролетного пара (т.е. пара проскакивающего в конденсатную линию минуя кальцинатор) составляет округленно 0,2 т на 1 т соды. Легко видеть, что за вычетом этого пара расход на кальцинацию составляет 1,5 т пара на 1 т соды, что, по-видимому, является пределом совершенствования для этого типа оборудования и совпадает с известными показателями, достигнутыми на зарубежных заводах. Однако ликвидация или значительное сокращение потерь с пролетным паром возможны лишь путем реконструкции системы отвода конденсата, требующей значительных затрат. Один из вариантов такой реконструкции предусматривает установку конденсатных горшков. Например, в виде сборников конденсатов от каждого кальцинатора, рассчитанных на давление не менее 3,2 МПа, и выпуск собранного конденсата в систему дросселирования по достижению заданного уровня в этом сборнике.

Второй вариант, обеспечивающий менее радикальное снижение расхода пролетного пара, но при этом и менее затратный, связан с установкой дополнительных одиночных дроссельных шайб по ходу конденсата до существующих блоков дроссельных шайб. Отверстия в этих дополнительных шайбах должны быть меньшими в сравнении с основными блоками и подбираться опытным путем, так как надежных методик расчета таких шайб в настоящее время нет.

Также стоит обратить внимание на предложение установить первый по ходу конденсата блок дроссельных шайб на вертикальном участке трубопровода с восходящим потоком конденсата, а не на горизонтальном, как в настоящее время. Смысл этого предложения в том, что при горизонтальном расположении блоков, имеющем место в настоящее время, верхняя часть конденсатопровода перед первой по ходу конденсата шайбой всегда заполнена паром, что создает благоприятные условия для его проскока. При вертикальном расположении блока все поперечное сечение трубопровода заполняет конденсат (пока он есть), и пространство, постоянно заполненное паром, отсутствует.

Незначительная экономия пара может быть достигнута путем снижения его давления после РОУ. При понижении давления снижается, в частности, температура конденсата, покидающего кальцинаторы, а, следовательно, и потери теплоты с ним, которые в настоящее время, как указывалось выше, составляют до 30 % от теплоты, подведенной с паром. Такой прием может быть особенно эффективным при понижении нагрузки по гидрокарбонату натрия, когда от кальцинаторов не требуется максимальной производительности и, в то же время, не целесообразна остановка одного из кальцинаторов. Конкретные значения давления зависят от нагрузки кальцинатора по NaHCO_3 и могут быть установлены в отдельном исследовании.

Следует также остановиться на возможности повышения перегрева пара, подаваемого в кальцинатор. Как известно, пар во избежание образования в трубопроводах конденсата транспортируют со значительным перегревом. В то же время, перед подачей в теплоиспользующее оборудование его охлаждают до температуры близкой к началу конденсации в редуционно-охладительных установках (РОУ) путем впрыска воды. Эта операция необхо-

дима для обеспечения высокой эффективности теплообмена в теплообменниках обычных конструкций, так как теплоотдача от насыщенного пара в сотни раз выше, чем от перегретого. Конструкция же парового кальцинатора отличается от обычного кожухотрубчатого теплообменника тем, что, во-первых, пар подается не в межтрубное пространство, а в трубки, а, во-вторых, подвод пара и отвод конденсата осуществляется с одной и той же стороны трубок. Пар, в результате, движется в трубках противотоком конденсату. В этом случае перегретый пар насыщается водой от конденсата и к противоположному от места ввода концу трубки поступает уже насыщенным. Поэтому подача перегретого пара в кальцинатор, что имеет место и сейчас, не приводит к снижению интенсивности теплопередачи.

Повышение температуры греющего пара, подаваемого в кальцинатор (увеличение степени перегрева) за счет снижения расхода питательной воды, используемой в РОУ для охлаждения, позволит снизить вероятность забивания паропроводов солями постоянной жесткости, содержащимися в питательной воде и остающимися после ее испарения в РОУ. В то же время, препятствием для повышения степени перегрева пара может служить выгорание масла в паровой головке, перегрев и нарушение ее работы.

Основным направлением рационализации тепловой схемы кальцинации является совершенствование системы отвода конденсата и использования его теплоты. Основная сложность этого направления заключается в отсутствии в классической схеме производства соды потребителей пара в интервале давлений от 3,2 МПа до 0,25 МПа. Однако с развитием на содовых заводах сопутствующих производств, в частности, выварочной соли и хлорида кальция, такая возможность появляется. Она связана с использованием пара вскипания конденсата для выпаривания растворов: рассола в производстве выварочной соли или дистиллерной жидкости в производстве хлорида кальция. Для этого расширение конденсата необходимо производить в три ступени. Первая (содаваемая вновь) с 3,2 МПа до (0,5-0,7) МПа и остальные две – существующие до 0,25 МПа и 0,12 МПа. По такой схеме можно получать до 16 кг пара с давлением (0,5-0,7) МПа на 1 т соды или до 10 т пара в час от расширения конденсата только одного кальцинатора производительностью 600 т соды в час. Следует, правда, отметить, что примерно половина из этого количества – прелетный пар, а остальное пар, испаренный из конденсата.

Пар (0,5-0,7) МПа можно подавать на выпарку рассола или дистиллерной жидкости. Вторичный (соковый) пар необходимо направлять на дистилляцию, а конденсат на расширение до 0,25 МПа. Преимущество в сравнении с применяемыми в настоящее время схемами использования пара вскипания конденсата заключается в том, что пар для дистилляции генерируется из упариваемой жидкости, а не из конденсата. В результате чистый конденсат можно вернуть в котельную, сэкономив на водоподготовке.

Кроме того, из-за увеличения объема конденсата после расширения до 0,25 МПа, подаваемого на расширение до 0,12 МПа, увеличится и количество пара, который образуется на этой последней стадии расширения.

Рассмотренный вариант выглядит особенно привлекательным в случае организации производства хлорида кальция методом выпаривания дистиллерной жидкости, так как при этом выпарку можно будет организовать в непосредственной близости от цеха кальцинации, что обеспечит небольшую протяженность коммуникаций.

Следует остановиться на возврате конденсата в котельную. На разных этапах обследования зафиксированная величина этого показателя составляла от 61 % до 85 % от возможного. О неполном возврате конденсата известно достаточно давно. Упоминание об этом встречается, в частности, в отчете НИОХИМ за 1988 г. Как основная причина этого указывается брызгоунос с паром

0,25 МПа. Трудно предположить иное объяснение его потере, кроме брызгоуноса, однако экспериментальных подтверждений этому нет и получить их весьма сложно. В то же время, столь большие потери конденсата (до 40 %) вызывают и некоторое сомнение, так как трудно представить, чтобы брызги не оседали по ходу движения пара в паропроводе из цеха кальцинации в отделение дистилляции. Значительного же накопления в этом трубопроводе конденсата и вытекания его через имеющиеся дренажи не было обнаружено.

Еще одно направление использования ВЭР кальцинации связано с утилизацией теплоты образующихся газов. Количество теплоты, отводимой от газов кальцинации в процессе охлаждения водой весьма велико. Как видно из рис.1, эта величина достигает 0,95 ГДж на 1 т соды. Однако потенциал этой теплоты достаточно низкий. Температура газов кальцинации не превышает 90 °С. Поэтому найти потребителей такого ВЭР в рамках существующего производства сложно.

Одним из возможных направлений утилизации этой теплоты [5] является концентрирование сырого или очищенного рассола. Концентрация хлорида натрия в рассоле может быть повышена путем испарения воды из подогретого в холодильнике газов кальцинации (ХГПК) рассола в специальной градирне. Проведившиеся ранее по этому направлению опыты, в частности, и в НИОХИМ, дали положительный результат.

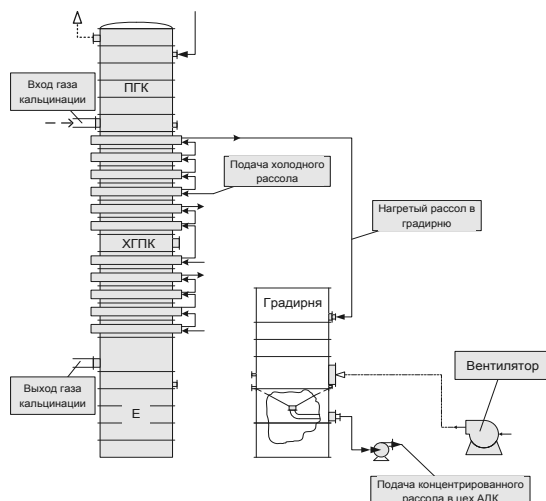


Рис. 3 Установка концентрирования рассола в градирне

Технологическая схема одного из вариантов установки для концентрирования рассола представлена на рисунке 3. Сырой или очищенный рассол направляется в верхние холодильные царги ХГПК, где нагревается до 65 ± 5 °С и далее поступает в градирню, где охлаждается и концентрируется за счет испарения части воды. Рассол с повышенной концентрацией хлорида натрия подается на дальнейшую переработку. В случае концентрирования сырого рассола – на рассолоочистку, а в случае очищенного – в отделение абсорбции.

Другой вариант схемы использования градирни для концентрирования рассола связан с изменением схемы орошения коллекторов, по которым газ кальцинации подается в ХГПК. Это изменение включает установку теплообменника (холодильника орошающей жидкости) после циркуляционных насосов. В этом теплообменнике можно нагревать рассол и затем охлаждать и концентрировать в градирне. Преимуществом этого варианта является снижение затрат на строительство градирни. Дело в том, что благодаря орошению коллекторов холодной промывной жидкостью нагрузка на существующие ХГПК

снизится, что позволит, по крайней мере, один из них освободить от охлаждения газа и использовать в качестве градирни.

Если необходимости в повышении концентрации хлорида натрия в рассоле нет, в градирне можно получать соляную суспензию и использовать ее в технологии соды, в частности, в известной схеме с высаливанием хлорида аммония из фильтровой жидкости [6].

Теплота газов кальцинации, отводимая при их охлаждении, может быть использована и для концентрирования дистиллерной жидкости в производстве хлорида кальция [7]. Процесс этот полностью аналогичен представленному на рисунке 3 с той лишь разницей, что вместо рассола будет использоваться осветленная карбонизованная дистиллерная жидкость.

Выводы

Выполненное обследование тепловой схемы цеха кальцинации содового завода показало, что расход пара 3,2 МПа на кальцинацию составляет 1,7 т на 1 т соды, а КПД использования его теплоты с учетом неизбежных потерь составляет 48 %. Основной источник потерь – так называемый «пролетный» пар (0,2 т на 1 т соды), с которым теряется до 14 % теплоты. Основными источниками вторичных энергетических ресурсов являются: конденсат паровых кальцинаторов (1,46 ГДж на 1 т соды) и газ кальцинации (1,22 ГДж на 1 т соды).

Существующая система утилизации теплоты конденсатов паровых кальцинаторов путем дросселирования с 3,2 МПа до 0,12 МПа в две стадии является малоэффективной, так как температурный потенциал конденсата используется не полностью. Для увеличения качества использования теплоты конденсатов и количества конденсата, возвращаемого в котельную, рекомендовано дополнить систему дросселирования еще одной ступенью получения пара (0,5-0,7) МПа.

Предложено использовать теплоту газов кальцинации в процессе концентрирования рассола или дистиллерной жидкости.

Литература

1. Ткач Г. А. Производство соды по малоотходной технологии. / Г. А. Ткач, В. П. Шаповров, В. М. Титов. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с.
2. Беньковский С. В. Технология содопродуктов / С. В. Беньковский, С. М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
3. Бухкало С. И. Кальцинация технического гидрокарбоната натрия в аппарате с импульсно-кипящим слоем / С. И. Бухкало, В. М. Гут, В. Л. Бурич // Вестник национального технического университета “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – Вып. 52: Химия, химическая технология и экология. – С. 20–24.
4. Шахова А.Ф. Создание типовой теплоэнергетической схемы содового производства / А.Ф. Шахова, Г.А. Ткач, Ю.П. Губенко, Г.Б. Кушнир. – Химическая промышленность. – №3, 1982. – С. 157-158.
5. Цейтлин М.А. Использование низкопотенциальной теплоты вторичных источников для концентрирования растворов / М.А. Цейтлин, В.Ф. Райко, Л.К.Фесенко // Тезисы докладов межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы ресурсо- и природосбережения в энергетике». – Харьков: ХГПУ, 1994 – С. 56.
6. Патент № 2123973 Российская Федерация. Способ получения бикарбоната натрия / В.А. Кривомлин, И.Д. Зайцев, И.С. Заразилов, Е.Н. Михайлова, Н.Н. Фальковский, В.Ф., Гриценко; заявитель и патентообладатель НИОХИМ, опубл. 07.07.1992.

7. Шахова А.Ф. Концентрирование дистиллерной суспензии в аппаратах скрубберного типа / А.Ф. Шахова, Чайка В.П.: // Труды НИОХИМ. – Харьков: 1985. – Том. 60. – С. 97 – 104.

УДК 661.321.048:621.187.3.001.5

М.А. Рахманиан; А.А. Лукьянчиков (ГУ «НИОХИМ»)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ИНКРУСТИРОВАНИЯ КАРБОНИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ В ПРОЦЕССЕ РАБОЧЕГО ПРОБЕГА

У цьому дослідженні показана технологічна доцільність збільшення тривалості робочого пробігу карбонізаційної колони. Обрано непрямий параметр, що характеризує тривалість роботи карбоколони в робочому режимі. Перемикання карбонізаційної колони з робочого режиму в режим попередньої карбонізації необхідно здійснювати при досягненні значень коефіцієнтів теплопередачі холодильної зони карбонізаційної колони в межах від 81 Вт/м²·°С до 93 Вт/м²·°С.

В настоящем исследовании показана технологическая целесообразность увеличения длительности рабочего пробега карбонизационной колонны. Выбран косвенный параметр, характеризующий длительность работы карбоколони в рабочем режиме. Переключение карбонизационной колонны из рабочего режима в режим предварительной карбонизации необходимо осуществлять при достижении значений коэффициентов теплопередачи холодильной зоны карбонизационной колонны в пределах от 81 Вт/м²·°С до 93 Вт/м²·°С.

In the present work technological advisability of duration increase of carbonation column working operation time is shown. Indirect parameter that characterizes duration of carbonation column operation in operating regime is selected. Switching carbonation column from the operating regime to precarbonation regime is necessary when heat-transfer efficiency values of carbonation column cooling area will be within 81 – 93 W/m²·°C.

Ключевые слова: карбонизация, коэффициент теплопередачи, кальцинированная сода, бикарбонат натрия.

Keywords: carbonation, heat transfer coefficient, soda ash, sodium bicarbonate.

В настоящее время на Иранском содовом заводе Semnan Soda Ash Со процесс переключения карбоколонн из рабочего режима в режим предварительной карбонизации осуществляют, как правило, по жесткому графику: один и тот же промежуток времени колонна работает в режиме осадительной, после переключения на промывку время работы колонны также неизменно от цикла к циклу. Такой способ переключения колонн не позволяет в полной мере использовать возможности колонного оборудования.

Исследования процесса абсорбции двуокиси углерода аммонизированным рассолом показали, что производительность карбонизационных колонн ограничивается в основном возможностью отвода тепла, выделяющегося в результате химических реакций. Отсутствие практических данных о величине и изменении коэффициента теплопередачи в течение рабочего пробега карбонизационных колонн не дает возможности рассчитать поверхность