

УДК 661.833.532:66.01.05

В.И. Алексеев канд. техн. наук; **А.А. Лукьянчиков** (ГУ«НИОХИМ»);
А.В. Алексеев (УкрНИИГаз)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ И ДЕКАГИДРАТОВ НАТРИЯ СУЛЬФАТА И КАРБОНАТА С ОЦЕНКОЙ АНАЛОГИЙ И РАЗЛИЧИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ НА ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ

Показано близький збіг розчинності Na_2SO_4 і Na_2CO_3 в діапазоні температур від 0°C до 200°C , а також розглянуті властивості їх декагідратів ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Порівняльний аналіз цих властивостей дозволяє вважати раціональною переробку природної сировини і відходів, що містять Na_2CO_3 , за аналогією з промислово освоєними способами отримання натрію сульфату. Представляє практичний інтерес також розробка изогидричних методів отримання Na_2CO_3 , заснованих на його зворотній розчинності.

Показано близкое совпадение растворимостей Na_2SO_4 и Na_2CO_3 в диапазоне температур от 0°C до 200°C , а также рассмотрены свойства их декагидратов ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Сравнительный анализ этих свойств позволяет считать рациональной переработку природного сырья и отходов, содержащих Na_2CO_3 , по аналогии с промышленно освоёнными способами получения натрия сульфата. Представляет практический интерес также разработка изогидрических методов получения Na_2CO_3 , основанных на его обратной растворимости.

Close solubility similarities of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 within 0°C - 200°C temperatures range, as well as their decahydrates properties study ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Comparative analysis of these properties allows to consider rational processing of natural raw materials and wastes that contain Na_2CO_3 similar to sodium sulfate obtaining processes that have already been implemented. Development of isohydric Na_2CO_3 obtaining processes based on their reverse solubility also has practical value.

Ключевые слова: натрия сульфат, натрия карбонат, растворимость, кристаллогидраты, безводные продукты.

Keywords: sodium sulfate, sodium carbonate, solubility, crystal hydrates, anhydrous products.

Как натрия сульфат, так и натрия карбонат (сода кальцинированная) являются одними из химических продуктов, нашедших наибольшее применение во многих отраслях промышленности [1-4]. Мощности действующих производств этих продуктов во многих странах составляют сотни тысяч и миллионы тонн в год [1].

Натрия сульфат встречается в природе в составе многих минералов, а также образуется в ряде технологических процессов в качестве сопутствующего продукта или складированных твердых отходов. К основным природным минералам, содержащим Na_2SO_4 , относятся [2,3] мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), астраханит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), глауберит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) и беркеит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Отходы, содержащие натрия сульфат, во многих производствах образуются в значительных количествах [4,5]. Попутным продуктом натрия сульфат является в производствах бихромата натрия, синтетических жирных кис-

лот, синтетических волокон (например – вискозы), силикагелей и др. Как правило, такой натрия сульфат является низкосортным и вследствие этого имеет ограниченный сбыт, что в условиях рыночной экономики имеет немаловажное значение.

В Украине, по данным Горловского казенного химического завода, в сухой массе сульфатных отходов, хранящихся в отвалах, массовая доля компонентов составляет, %: Na_2SO_4 от 70 до 85 и Na_2CO_3 от 9 до 12.

Общая масса этих отходов составляет около 300 тыс.т.

Сода в природе распространена [6] в виде рапы, содержащей Na_2CO_3 и другие соли; пластовых отложений в песчаных породах; кристаллической соды, выделяющейся при испарении воды из рапы в виде декагидрата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), моногидрата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и двойной соли – так называемой троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Современные содовые озёра известны в Забайкалье и в Западной Сибири; в Танзании, в Калифорнии. В США природная сода удовлетворяет более 40 % потребности страны в соде. В СНГ сырьем для получения природной соды служат пластовые отложения, в которых массовая доля компонентов составляет, %: Na_2CO_3 от 8 до 12; Na_2SO_4 до 1; NaCl 0,5; нерастворимые вещества до 65 и влага от 20 до 30 [6]. В нашей стране из-за отсутствия крупных месторождений сода из минералов пока что не добывается, но имеются сведения [7] о том, что в последнее время практически во всех тектонических зонах Украинских Карпат обнаружен давсонит. Возможности промышленной разработки этого минерала всесторонне изучаются.

В электронном ресурсе [7] содержится следующая информация: «До последних лет давсонит относился к редким минералам. Он впервые был обнаружен в 1965 г. в Закарпатье. В последние годы число месторождений давсонита растет. Определены и перспективы его использования. Минерал легко растворим в слабокислых растворах. С этим свойством давсонита связывают перспективы промышленного извлечения алюминия и производства соды».

Как на рынке Украины, так и странах ближнего зарубежья имеются промышленные отходы, образующиеся при огневом обезвреживании щелочных стоков различных производств. Эти отходы представляют собой плав соды кальцинированной не очень высокого качества. Например, в такой соде, выпускаемой по ТУ У 24.1-00203826-026-2002, допускается массовая доля Na_2CO_3 85 % и поэтому она продается по договорной, не очень высокой цене (от 2400 грн. за 1 т), в то время как цена на соду кальцинированную, выпускаемую современными содовыми заводами, на рынке Украины составляет не менее 8000 грн. за 1 т.

При переработке имеющихся запасов минерального сырья и промышленных отходов, содержащих Na_2SO_4 и Na_2CO_3 , могут быть, как нам представляется, использованы аналогичные технические решения с учетом идентичности некоторых свойств растворов этих солей, а также закономерностей некоторых процессов их промышленной переработки, в частности, получение безводных продуктов испарительной кристаллизацией и высаливанием из растворов, а также охладительной изогидрической кристаллизации декагидратов ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) из растворов с последующей переработкой на безводные продукты.

В табл.1 приведены данные о концентрации растворов Na_2SO_4 и Na_2CO_3 в интервале температур от 0 °С до 200 °С [3,4, 8]

Таблица 1

Массовая доля натрия сульфата и карбоната
в насыщенных водных растворах в зависимости от температуры

Температура, °С	Массовая доля веществ в насыщенном растворе, %	
	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
0	4,5	6,4
10	8,2	10,7
20	16,1	17,7
25	21,9	22,6
30	28,8	28,4
32,38*	33,2	-
35,37*	-	33,1
40	32,5	32,8
50	31,8	32,2
60	31,3	31,6
80	30,3	30,8
100	29,8	30,8
120	29,5	30,0
140	29,6	28,2
150	29,7	27,5
160	29,8	26,7
170	30,1	26,2
190	30,5	24,2
200	30,6	23,3

* –точки инверсии

Как видим, растворимости сульфата и карбоната достаточно близко совпадают, особенно в диапазоне от 0 °С до 120 °С. Разница в растворимости в этом диапазоне превышает 1,9 %. С увеличением температуры от 160 °С до 200 °С эта разница возрастает от 1,5 % до 7,2 % и это обстоятельство является предпосылкой для вывода о различных подходах к переработке растворов рассматриваемых солей. Наиболее наглядной представляется графическая интерпретация данных о растворимости на рисунке.

В указанном в таблице 1 температурном интервале растворимость Na₂SO₄ испытывает несколько инверсий [4]. В интервале температур от 0 °С до 32,38 °С в равновесии с жидкой фазой, содержащей сульфат натрия, находится мирабилит, т. е. его можно выделить охладительной кристаллизацией из растворов, близких к насыщению, при определенной температуре.

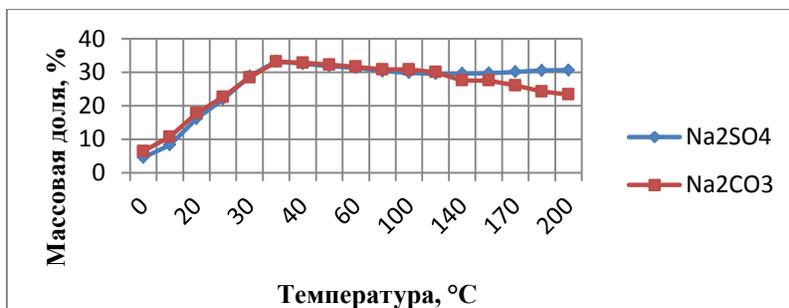


Рисунок. Зависимость массовой доли Na₂SO₄ и Na₂CO₃ от температуры

При увеличении температуры выше 32,38 °С, в интервале от 32,38 °С до 102,88 °С согласно данным о растворимости сульфата натрия [4] зависи-

мость растворимости от температуры носит обратный характер ($102,88\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура кипения насыщенного раствора при атмосферном давлении). Как видно из таблицы 1 и рисунка, дальнейшее повышение температуры незначительно влияет на растворимость Na_2SO_4 , а растворимость Na_2CO_3 продолжает уменьшаться и при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ массовая доля его в насыщенном растворе составляет $23,3\%$.

В соответствии с диаграммой растворимости (как Na_2SO_4 , так и Na_2CO_3 имеют обратную растворимость), процессы упаривания выгодно вести при высоких температурах. Однако конструкция аппаратов, в основном аппаратов, применяемых для разделения суспензий, ограничивает повышение температуры процессов. Такое заключение справедливо при отсутствии высокопроизводительного оборудования для разделения суспензий при повышенном давлении. Так, например, на практике [9] температура упаривания раствора Na_2SO_4 ограничивается температурой его кипения при атмосферном давлении.

В температурном интервале работы выпарного оборудования и оборудования для разделения суспензий натрия сульфат кристаллизуется только в виде безводного, а натрия карбонат может кристаллизоваться в виде как безводной соли, так и моногидрата. В [10] имеются указания о том, что при получении соды из растворов температура перехода моногидрата соды в безводную соль и наоборот равна примерно $112\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температура кипения насыщенного раствора с массовой долей Na_2CO_3 $31,5\%$ составляет, по данным [8], $104,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные о растворимости при более высокой температуре получены в замкнутом объеме, при этом установлено, что переходной точкой моногидрата в безводную форму является температура $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ и массовая доля Na_2CO_3 $30,8\%$ [8].

Таким образом, на основании анализа выше приведенных данных о растворимости Na_2SO_4 и Na_2CO_3 можно говорить о наличии предпосылок для переработки природного сырья или промышленных отходов, содержащих данные соли, тремя принципиально различными способами:

1. Способ растворения Na_2SO_4 или Na_2CO_3 с последующим выпариванием.

Как правило, при переработке сырья, загрязненного нерастворимыми примесями, предусматривается получение очищенных от этих примесей растворов, близких к насыщенным, нагрев их от естественной температуры до температуры, близкой к температуре кипения. Использование горячей воды от какого-то сопутствующего производства, позволяет уменьшить затраты теплоты на процесс растворения. При этом в качестве товарного продукта можно получить безводный сульфат натрия и моногидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При выпаривании растворов с массовой долей солей от 32% до 33% (близких к насыщению) при температуре от $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, расчетная масса выпаренной воды на 1 т Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составит не менее $2,12\text{ т}$ и $1,67\text{ т}$ соответственно.

2. Способ растворения Na_2SO_4 или Na_2CO_3 до состояния, близкого к насыщению, с последующей очисткой от нерастворимых примесей, а при необходимости – и от водорастворимых примесей, и выделением из растворов методом охладительной кристаллизации декагидратов. Декагидраты сульфата и карбоната натрия могут являться как товарными продуктами, так и перерабатываться известными методами на безводные. Целесообразность использования декагидратов для определенных целей или их переработки на безводные продукты определяется рядом факторов, в конечном счете экономической целесообразностью. Так, например, для производства сульфата калия методом конверсии из хлорида калия и сульфата натрия целесообразно использование мирабилита как более дешевого сырьевого компонента, чем безводный сульфат натрия. Выполненные во ВНИИГе технико-экономические исследования показали, что калия сульфат, полученный на основе мирабилита, имеет по

сравнению с другими методами самую низкую себестоимость, т.е. производство его таким способом наиболее рентабельно [11].

Декагидрат натрия карбоната в некоторых случаях, благодаря большей скоростью растворения в сравнении с кальцинированной содой, более предпочтителен как моющее средство [12].

Конверсия декагидратов в безводные продукты без применения реагентов может осуществляться различными методами, основными из которых являются метод плавления и метод плавления-выпаривания. В процессе плавления декагидратов образуются две фазы: твердая – натрия сульфат безводный или натрия карбоната моногидрат и насыщенные растворы, содержащие примеси, присутствующие в декагидратах. Распределение основного вещества между твердой и жидкой фазами зависит от температуры процесса, а именно: повышение температуры уменьшает долю основного вещества, оставшегося в растворе. Однако получение продуктов только за счет плавления декагидратов не практикуется. Этот процесс должен быть связан с либо с переработкой маточных растворов стадии плавления методом охладительной кристаллизации с получением мирабилита, либо с выпариванием этих растворов «на кристалл» и тогда этот способ переработки декагидратов называют способом «плавления-выпаривания». Этот способ выделения твердых продуктов из растворов, получаемых плавлением декагидратов, предполагает возможность использования многокорпусных выпарных установок и считается экономически более предпочтительным, чем повторное выделение мирабилита и его плавление.

3. Что касается извлечения безводной соды из растворов, заслуживает отдельного внимания возможность ее выделения при температуре, превышающей температуру кипения насыщенных растворов под атмосферным давлением.

Увеличить выход безводного продукта из единиц массы (или 1 м^3) раствора и снизить удельный расход выпаренной воды из растворов Na_2CO_3 возможно за счет повышения температуры раствора в замкнутом объеме, т.е. нагреванию раствора в автоклаве. Применение такого способа к раствору Na_2SO_4 при нагревании его в диапазоне температур от $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ не имеет смысла, т.к. растворимость данной соли в указанном диапазоне очень мало изменяется.

В отношении же выделения Na_2CO_3 в указанном диапазоне температур расчеты показывают результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры на извлечение Na_2CO_3 из его растворов

Температура, $^\circ\text{C}$	Массовая доля Na_2CO_3 в растворе, %	Масса Na_2CO_3 , извлеченного из 1 т раствора, кг	Степень извлечения Na_2CO_3 , %	Соотношение твердой и жидкой фаз в полученной суспензии
35,4	33,1			
100	30,8	28,9	8,9	0,03
120	30,8	28,9	8,9	0,03
140	28,2	64,1	19,5	0,07
150	27,5	73,1	22,3	0,08
160	26,7	83,2	25,4	0,07
170	26,2	89,4	27,3	0,09
190	24,2	113,5	34,6	0,13
200	23,3	123,8	37,7	0,14

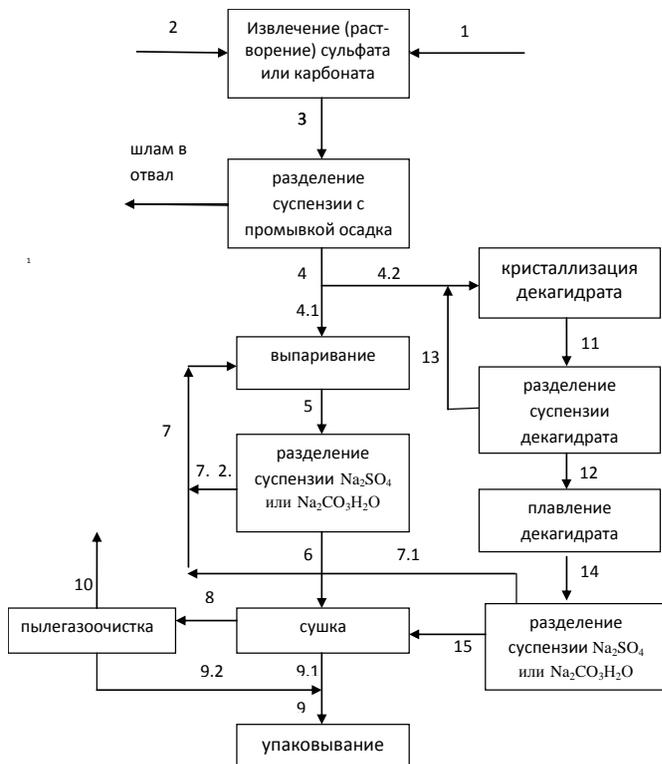
Как показали расчеты, степень извлечения Na_2CO_3 из растворов (близких к насыщению при температуре от 35°C до 40°C) изменяется от 8,9 % до 37,7 % при нагревании их в замкнутом объеме при температуре от 100°C до 200°C . При этом вероятное массовое соотношение твердой и жидкой фаз в получаемой суспензии достигает 0,14, т.е. массовая доля твердой фазы составит $(14 \times 100) / (100 + 14) = 12,3\%$.

На этом основании можно сделать вывод о целесообразности более детального изучения и разработки технических решений, использующих такое специфическое свойство растворов Na_2CO_3 , как обратный характер зависимости растворимости от температуры. Вместе с тем, не менее важным аспектом этой проблемы является технико-экономическая оценка таких способов в сравнении с уже реализованными в промышленном масштабе методами переработки минерального сырья и отходов, которые представлены в обобщенном виде на представленной ниже на принципиальной схеме.

На этой схеме на основании анализа данных о растворимости Na_2SO_4 и Na_2CO_3 и применяемых в промышленной практике способов получения сульфата натрия предполагается переработки природного сырья или промышленных отходов, содержащих данные соли различными способами:

- способом растворения Na_2SO_4 или Na_2CO_3 с последующим выпариванием.

- способом растворения Na_2SO_4 или Na_2CO_3 до состояния, близкого к насыщению с последующей очисткой от нерастворимых примесей, а при необходимости - и от водорастворимых примесей, с последующим выделением декагидратов. из растворов методом охладительной кристаллизации. На схеме предусматривается переработка декагидратов на безводные сульфат и карбонат натрия (или моногидрат карбоната натрия) с применением метода плавления-выпаривания, но имеется в виду, что декагидраты могут являться и продукционными, в случае необходимости.



Обозначения потоков:

1 - Сырье, содержащее Na_2SO_4 или Na_2CO_3 ; 2 - растворитель (вода или промывные растворы); 3 - суспензия нерастворимого остатка в растворе соли (Na_2SO_4 или Na_2CO_3); 4 - раствор Na_2SO_4 (Na_2CO_3) - (4.1 - на выпаривание, 4.2 - на кристаллизацию); 5 - суспензия Na_2SO_4 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 6 - влажный осадок (Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 7- возвратный маточный раствор (7.1+7.2); 8 - пылегазовый поток; 9 - высушенный продукт (Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3) (9.1 - со стадии сушки; 9.2 - со стадии газоочистки); 10 - выбросы в атмосферу; 11 - суспензия декагидрата ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); 12 - влажный декагидрат; 13 - возвратный маточный раствор декагидрата; 14 - суспензия плавления декагидрата; 15 - влажный осадок (Na_2SO_4 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Заключение

1. В зависимости от состава исходного сырья, требований к качеству продукта и областей его применения возможно использование следующих методов переработки природного сырья или промышленных отходов, содержащих сульфат или карбонат натрия:

- испарительная кристаллизация безводных продуктов (как Na_2SO_4 так и, Na_2CO_3) из растворов;

- охлаждательная кристаллизация декагидратов с их последующей переработкой на безводный продукт.

- комбинированная технология, предусматривающая получение декагидратов с последующим их плавлением, отделением твердой фазы и выпариванием жидкой фазы («плавильных щелоков») известными методами на безводные продукты.

2. Выбор метода переработки конкретного сырья, содержащего Na_2SO_4 или Na_2CO_3 , предполагает выполнение предварительной сравнительной оценки эффективности вышеназванных способов на стадии подготовки технико-коммерческих предложений.

3. Представляется целесообразной более детальная проработка методов изогидрического извлечения Na_2CO_3 из растворов при температурах, превышающих температуру их кипения при атмосферном давлении (нагреванием в закрытом объеме), а также в сочетании с традиционными методами выпаривания. При этом необходимо предусмотреть как экспериментальные исследования с использованием конкретного сырья, так и технико-экономическую оценку разрабатываемых технических решений в сравнении с традиционными методами переработки минерального сырья и промышленных отходов, содержащих Na_2CO_3 .

Литература

1. Предприятия-производители кальцинированной соды в мире. /Справочный каталог. – Харьков: ИПП «Контраст», 2010. – 224 с.
2. Сульфат натрия: обзор мирового производства. /Евразийский химический рынок, 2009. – №5. – С. 60 – 67.
3. Шокин И.Н. Производство кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия / И.Н. Шокин, С.А. Крашениников. – М.: Высшая школа, 1972. – С. 147; 155 – 156.
4. Шихеева Л. В. Сульфат натрия. Свойства и производство / Л. В. Шихеева, В. В. Зырянов. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.
5. Гайсин Л.Г. Исследование и разработка конверсионного способа получения сульфида натрия: автореферат диссертации кандидата техн. наук: / – Екатеринбург, 2000. – с.137
6. Беньковский С.В.Технология содопродуктов / С.В. Беньковский, С.М. Круглый, С.К. Секованов. – М.: Химия, 1972. – 352 с.

7. [Электронный ресурс] Режим доступа:
http://tourlib.net/books_tourism/lazarenko03.htm
8. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
9. Алексеев В.И. Разработка рекомендаций на реконструкцию выпарной установки сульфата натрия в ОАО «Кучуксульфат». Этап 1. Анализ работы существующей выпарной установки. / Отчет о НИР. Фонд ГУ «НИОХИМ» – Харьков, 2012. – 36 с.
10. Большая Энциклопедия Нефти и Газа
11. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений./ О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов – Л.: Химия, 1978. – 248 с.
12. Производство кальцинированной соды. Под редакцией М.Б. Зеликина – М.: Госхимиздат, 1959. – 421 с.

УДК 681.511.4:661.333(075)

*А.О. Бобух, канд. техн. наук; М.О. Подустов, докт. техн. наук;
Переверзева А.М. (НТУ «ХП»); А.А. Барановський (ДУ «НІОХІМ»)*

АЛГОРИТМ ОПТИМІЗАЦІЇ ФУНКЦІОНУВАННЯ ОБ'ЄКТА ОБОРОТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОСПОЖИВАННЯ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

В статті розглянуті допоміжний об'єкт водопостачання та водоспоживання виробництва кальцированої соди за аміачним способом і розроблений алгоритм оптимізації функціонування та зниження енергетичних витрат основними об'єктами виробництва кальцированої соди.

В статье рассмотрены вспомогательный объект водоснабжения и водопотребления производства кальцинированной соды по аммиачному способу и разработанный алгоритм оптимизации функционирования этого объекта для повышения эффективности функционирования и снижения энергетических затрат основными объектами производства кальцинированной соды.

Auxiliary object of water supply and water consumption of soda ash production on an ammoniac way and the developed optimization algorithm of this object functioning for increase of functioning efficiency and decrease in power expenses by the main objects of soda ash production are considered in the article.

Ключові слова: алгоритм, допоміжний об'єкт водопостачання та водоспоживання, виробництво кальцированої соди.

Keywords: algorithm, object of water supply and water consumption, production of soda ash.

Вступ

Виробництво кальцированої соди за аміачним способом (ВКС) відноситься до складних неперервних хіміко-технологічних процесів із декількома замкненими циклами за матеріальними потоками [1–3]. Детальний аналіз ВКС дозволив зробити висновок про необхідність та доцільність декомпозиції задач керування цим виробництвом на задачі керування основними та допоміжними об'єктами, як задачами меншого розміру. Серед допоміжних об'єктів на увагу заслуговує об'єкт оборотного водопостачання та водоспоживання, оскільки на нормальне функціонування ВКС серед інших енергоресурсів (електроенергія,