

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 661.333:502.174

ОТРИМАННЯ КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ АМІАЧНИМ СПОСОБОМ ТА МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА

Гринь Г.І., Грінцова А.В., Ларіна І.В., Кобзев О.В., Авіна С.І.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

З'ясовано, що кальцинована сода є стратегічним продуктом, виробництво якого необхідно для розвитку країни. Наведено аналіз можливих варіантів одержання продукту та обґрунтування способу виробництва в Україні. Розглянуто екологічні аспекти виробництва кальцинованої соди. Установлено недоліки виробництва аміачним способом. Запропоновано спосіб утилізації хлориду кальцію, як головного відходу виробництва.

Ключові слова: кальцинована сода, аміачний спосіб, дистилерна рідина, хлорид кальцію, рідкі відходи.

Постановка проблеми. Головною проблемою є екологічне питання у виробництві кальцинованої соди, а саме кількість одержуваних відходів та методи їх утилізації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз досліджень та наукових матеріалів доводить, що виробництво кальцинованої соди на території України можливо за аміачним способом. З технологічного циклу виробництва кальцинованої соди аміачним методом виводиться дистилерна суспензія, яку можна розділити на освітлену рідину та твердий шлам; тверді шлами після стадії очищення розсолу; гази [1].

Якщо гази містять речовини, які в своїй кількості не перевищують допустимі норми їх виводять в атмосферу, а от дистилерну рідину та тверді шлами необхідно розглядати не як відходи виробництва, а як вторинні матеріальні ресурси [1].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Аміачний спосіб виробництва безумовно володіє низкою переваг, але має істотні недоліки, його найголовнішим недоліком є низька ступінь використання вихідної сировини, що призводить до утворення великої кількості високомінералізованого водного розчину – дистилерної суспензії. Вона утворюється в об'ємі від 8-10 м³ на 1 т продукту.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є визначення перспективного напрямку у вирішенні екологічних проблем содового виробництва та використання дистилерної рідини для виробництва інших видів продукції, які мають значний попит.

Виклад основного матеріалу. Сода була відома ще в глибоку давнину. Добувалася вона до кінця вісімнадцятого століття переважно з содових озер Єгипту та попелу луговмісних рослин, які зростали на узбережжях Атлантичного океану та Середземного моря. Але ці джерела не могли більше задовольняти потреби людства, тому виникло фабричне виробництво соди, яке ми можемо вважати пращуром сучасної хімічної промисловості [1].

Кальцинована сода належить до стратегічних продуктів. Найбільшими споживачами соди

є енергетична, металургійна, хімічна та інші галузі промисловості.

У хімічній промисловості сода використовується у виробництві каустичної соди хімічними методами, гідрокарбонату натрію, миючих засобів, сполук хрому, сульфідів і фторидів, фосфатів, нітрату натрію, натрієвої селітри для очищення розсолу.

Найбільшим споживачем соди є скляна промисловість (сода використовується для виготовлення різних видів скла, піноскла, глазури). У даній промисловості кальцинована сода є основною складовою шихти, яку використовують у виробництві скла [1].

Карбонат натрію також використовують у целюлозно-паперовому виробництві (для проклейки паперу, картону та у виробництві пергаменту).

У легкій промисловості сода використовується у виробництві штучного хутра, при дубленні шкіри, в текстильній промисловості (обробка шовкових та бавовняних тканин).

У нафтохімічній промисловості карбонат натрію використовують у виробництві синтетичних жирних кислот, синтетичних миючих засобів та при переробці нафти [1].

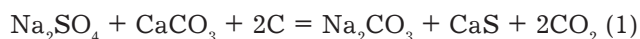
У металургійній промисловості соду використовують при знесірченні та дефосфорації чавуну, при знежиренні і рафінуванні металів, для обробки бокситів у виробництві алюмінію, при обробці золотоносних і уранових руд.

У харчовій промисловості карбонат натрію використовується як емульгатор (харчова добавка Е500), регулятор кислотності, розпушувач (використовують в хлібопеченні, у виготовленні кондитерських виробів, для приготування напоїв) [1].

Зростаючі потреби в кальцинованій соді сприяють збільшенню потужності її виробництва.

Отже, будова нових або реконструкція та модернізація діючих промислових об'єктів з виробництва соди є необхідним заходом для позитивного розвитку країни.

У 1775 році французький фармацевт Леблан запропонував отримувати соду прожарюванням суміші натрію сульфату, подрібненої крейди або вапна та вугілля за реакцією:



З отриманого плаву соду вилуговували водою й розчин упарювали, виділяючи Na_2CO_3 у твердому вигляді. У шламі залишався CaS , який є відходом виробництва [2].

Так як у природі натрій зустрічається частіше у вигляді сполуки NaCl , то необхідний для виробництва Na_2SO_4 було запропоновано отримувати взаємодією натрію хлориду з сульфатною кислотою [2].

Спосіб Леблана відіграв велику роль у розвитку хімічної промисловості та розробленні сировинних баз. Відхід содового виробництва HCl переробляли на хлор і хлорні продукти, а саме на бемольне вапно і бертолетову сіль. З відходу CaS отримували елементарну сірку [2].

Сама сода використовувалась як вихідний продукт для отримання багатьох натрієвих солей, наприклад Na_2CO_3 , NaOH , NaHSO_3 , Na_2SO_3 та інші. Содові заводи стали центром хімічної промисловості, яка зароджувалась.

У 1865 році бельгійським інженером Сольве було розроблено і здійснено у промисловому масштабі аміачний спосіб отримання соди. У цілому «аміачна сода» виходила більш дешевою та кращої якості [2].

У більшості країн аміачний спосіб залишився провідним до наших днів. Перший содовий завод, який працював за методом Леблана було збудовано у Росії у 1864 р.

Аміачний спосіб став застосовуватися в Росії з 1883 р., коли було побудовано завод у Березниках на базі Солікамського родовища кухонної солі [2].

В Україні в 1892 р. був побудований перший содовий завод у місті Лисичанську, а в 1898 р. в місті Слов'янську.

У даний час у світі виробництво соди базується на чотирьох способах її отримання, а саме – аміачний спосіб, отримання кальцинованої соди з природної содовмісної речовини, комплексна переробка нефелінів та карбонізація натрію гідроксиду.

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

Необхідна для здійснення способу сировина – є недорогою, широко поширеною і легко видобуваною. Основні реакції процесу здійснюються за невисоких температур і близьких до атмосферного тисків. Гарна вивченість способу, злагожденість і стійкість технологічних процесів. Висока якість вихідного продукту та порівняно низька собівартість кальцинованої соди.

У аміачного способу отримання соди є й недоліки. Низький ступінь використання вихідної сировини (натрій використовується всього приблизно на 70%, а хлор і кальцій не використовуються зовсім), великі кількості рідких та твердих відходів, які потребують утилізації скидання або тривалого зберігання. Значна витрата енергетичних ресурсів.

Недоліки аміачного способу отримання соди стають все істотніше в 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.

Отримання кальцинованої соди з природної содовмісної речовини – порівняно нова галузь содової промисловості світу, що стала одним з головних конкурентів аміачного способу [3].

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 переробки цієї сировини [3].

Отримувати кальциновану соду з природної набагато вигідніше, ніж виробляти її аміачним способом.

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

Третій за значимістю з промислових способів отримання соди – комплексна переробка нефелінів на глинозем, кальциновану соду, поташ і цемент [3].

Цей спосіб застосовується тільки в країнах СНД і на його основі виробляються значні кількості кальцинованої соди. Комплексна переробка нефелінів вигідна, оскільки дає можливість економити приблизно 15% капіталовкладень і 20% експлуатаційних витрат порівняно з самостійними виробництвами тих же продуктів з традиційної сировини [3].

Але видобуток нефелінів ведеться відкритим шляхом, що наносить велику шкоду для навколишнього середовища.

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

Отже, можемо зазначити, що аміачний спосіб, розроблений майже 150 років тому, успішно експлуатується і в даний час. Велику частину соди в усьому світі одержують саме цим способом, навіть незважаючи на великий його недолік, який полягає в тому, що одержуваний як відхід кальцій хлорид поки не знайшов широкого застосування.

Сода являє собою натрію карбонат Na_2CO_3 . Сировиною для одержання служать природна поварена сіль NaCl і природний вапняк CaCO_3 [2].

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



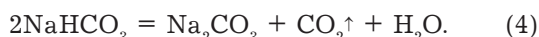
На содових заводах амонію гідрокарбонат отримують NH_4 та CO_2 безпосередньо у водних розчинах NaCl , тобто з хімічної точки зору отримати натрію гідрокарбонат можна за реакцією:



Оскільки CO_2 погано розчиняється у воді за відсутності аміаку, то практично спочатку розчин NaCl (розсіл) збагачують аміаком, а потім отриманий амонізований розсіл обробляють CO_2 , тобто процес проводять у дві стадії.

Перша стадія поглинання аміаку протікає у відділенні абсорбції, а друга – поглинання CO_2 – у відділенні карбонізації [2].

Осад NaHCO_3 , який випав у процесі карбонізації, відфільтровують, а далі він розкладається з отриманням соди за реакцією:



В залежності від конструкції печі температура розкладання NaHCO_3 складає від 100 до 180°C.

Ця операція проходить у відділенні кальцинації, CO_2 який при цьому виділяється, використовують у відділенні карбонізації. Крім основних процесів на содових заводах здійснюється ряд побічних, які не мають безпосереднього відношення до отримання соди [2].

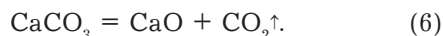
Амонію хлорид NH_4Cl , який утворюється за реакцією заводу може випускати як додатковий головний продукт. Однак зазвичай на содових заводах аміак регенерують із амонію хлориду і повертають назад у виробництво [2]. Із цією метою гідрокарбонатний маточний розчин, який містить NH_4Cl , обробляють вапняним молоком за реакцією:



Аміак, який утворюється, відганяють із розчину і направляють у відокремлення абсорбції [2].

Розчин кальцію хлориду CaCl_2 є відходом виробництва. Операція регенерації аміаку протікає відокремлено від дистиляції. На деяких заводах розчин кальцію хлориду використовується для отримання продукційного CaCl_2 .

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



Діоксид вуглецю, який утворюється при цьому, використовують у процесі карбонізації [2].

У теперішній час у світі нараховується більше ніж 75 содових підприємств, які виробляють 30-35 млн. т кальцинованої соди за рік.

Серед існуючих методів виробництва кальцинованої соди найбільше розповсюдження (65-70)% одержав аміачний спосіб.

Однак, незважаючи на значні переваги методу Сольве, його найголовнішим недоліком є низька ступінь використання вихідної сировини, що призводить до утворення великої кількості високомінералізованого водного розчину – дистилерної суспензії.

Вона утворюється в об'ємі від 8-10 м³ на 1 т продукту, і масова частка компонентів в ній складає: від 10% до 14% CaCl_2 , від 5% до 7% NaCl та 0,2% інших домішок [4].

У теперішній час існуючі технології утилізації і використання дистилерної рідини вирішують проблему тільки частково, враховуючі велику кількість відходів, що утворюються [4].

Внаслідок цього, в основному, відбувається накопичення відходів у шламонакопичувачах (ставках-відстійниках) або здійснюється їх скидання до водойм, які розташовані поблизу діючих виробництв.

Накопичення дистилерної рідини у відстійниках породжує проблему поглинання нових земельних ділянок під секції шламонакопичувача не лише при збільшенні потужності виробництва, але, навіть, для підтримки діючих потужностей [4].

Скидання дистилерної рідини, незважаючи на високу концентрацію розчинених солей, призводить до значної мінералізації природних водойм, підвищуючи жорсткість води і вміст в ній хлоридів. Внаслідок цього відбувається істотна зміна і погіршення екологічної картини водойми [4].

Головним виробником кальцинованої соди в Україні є ПАТ «Кримський содовий завод», розташований у м. Красноперекопськ (АР Крим). Це велике хімічне підприємство, яке виробляє близько 2% світового об'єму соди і забезпечує 100% потреби внутрішнього ринку [4].

Відходи цього виробництва у вигляді суспензії перекачуються багерною насосною станцією до накопичувача-випарника на озеро Червоне, яке входить до складу Перекопської групи солоних озер і розташоване в 10 км від Каркінітської затоки Чорного моря [4].

Озеро Червоне розподілене греблею на дві частини: північну – площею 2261 га використовують під шламонакопичувач промстоків підприємства, а південну – площею 573 га – під водосховище.

В останні роки виникла небезпека переповнення накопичувача, яка може привести до потрапляння високомінералізованих розчинів до навколишнього середовища.

Висновки і пропозиції. Перспективним напрямом у вирішенні екологічних проблем содового виробництва є використання дистилерної рідини для виробництва інших видів продукції, які мають значний попит.

У якості такого товарного продукту пропонується одержання хімічно осадженого карбонату кальцію, який широко застосовується як наповнювач у виробництві пластмас, паперу, гуми, лаків та фарб, медичних препаратів і косметичних засобів.

Вихідною сировиною пропонується використовувати освітлену дистилерну рідину виробництва кальцинованої соди, яка містить іони кальцію, та надлишкові маточні розчини виробництва очищеного гідрокарбонату натрію, до складу яких входять карбонатні та бікарбонатні іони.

Однак, відповідно до цього способу можливо одержати не більш 5 тис. тон продукту на рік, що недостатньо для потреб внутрішнього ринку України. Обсяги виробництва CaCO_3 обмежуються фактично кількістю відходів, що утворюються у виробництві очищеного бікарбонату натрію.

Для збільшення продуктивності технології замість (або одночасно) маточних розчинів пропонується використання як осаджувача розчину кальцинованої соди з масовою часткою 15% (173 г/дм³).

Такий вибір пояснюється розчинністю Na_2CO_3 у воді та необхідністю використання розчину з максимально можливою концентрацією, який буде стабільним при температурі навколишнього середовища.

Запропонований спосіб утилізації дистилерної рідини дозволяє отримати товарний продукт, який має значний попит, і може бути впровадженим на діючому підприємстві по виробництву кальцинованої соди.

Список літератури:

1. Зайцев И.Д. Производство соды / И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
2. Крашенинников С.А. «Технология соды». – М.: Химия, 1986. – 304 с.
3. Производство соды по малоотходной технологи / Г.А. Ткач, В.П. Шаповров, В.М. Титов. – Х.: ХГПУ, 1998. – 429 с.
4. Спосіб утилізації рідинних відходів виробництва кальцинованої соди / Є.О. Михайлова, Н.Б. Маркова, І.В. Багрова, Ю.Г. Гавриш, В.О. Панасенко // Химия и технология производств основной химической промышленности. – 2013. – Т. 77. – С. 76-81.

Гринь Г.И., Гринцова А.В., Ларина И.В., Кобзев А.В., Авина С.И.

Харьковский национальный университет

«Харьковский политехнический институт»

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ АММИАЧНЫМ СПОСОБОМ И МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Аннотация

Установлено, что кальцинированная сода является стратегическим продуктом, производство которого необходимо для развития страны. Приведен анализ возможных вариантов получения продукта и обоснование способа производства в Украине. Рассмотрены экологические аспекты производства кальцинированной соды. Установлено недостатки производства аммиачным способом. Предложен способ утилизации хлорида кальция, как главного отхода производства.

Ключевые слова: кальцинированная сода, аммиачный способ, дистиллерная жидкость, хлорид кальция, жидкие отходы.

Gryn G.I., Hryntsova A.V., Larina I.V., Kobziev A.V., Avina S.I.

Kharkiv National University "Kharkiv Polytechnic Institute"

GETTING THE SODA ASH AMMONIA METHOD AND METHODS OF RECYCLING OF LIQUID WASTE

Summary

It is established that soda ash is a strategic product whose production is necessary for the development of the country. The analysis of possible variants of obtaining a product and the substantiation of the production method in Ukraine is given. Environmental aspects of production of soda ash are considered. The disadvantages of ammonia production are identified. The method of utilization of calcium chloride as the main waste of production is proposed.

Keywords: soda ash, ammonia, distillation fluid, calcium chloride, liquid waste.