

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ВЫРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ОТХО- ДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Тютюнникова О.А., студентка гр. ХНБ-171, IV курс, Буланова Т.В.,
к.х.н., доцент., Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

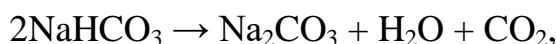
Производство кальцинированной соды – это развитая и высокотехнологическая отрасль промышленности. В нынешней реальности без этой продукции не могут обойтись такие производства как: стекольная промышленность (~50%), химическая промышленность (~25%), металлургическая промышленность (~15%), целлюлозно-бумажная промышленность и остальные отрасли (~10%). Так же о многообразии использования соды свидетельствует ее применение в производстве каустической соды, синтетических моющих средств, соединений хрома, сульфитов, фторидов, фосфатов, многочисленных натриевых солей, алюминия, пищевой продукции и других отраслях промышленности.

Потребление соды на внутреннем рынке России на протяжении последних лет достаточно стабильно. Лидером по объемам производства кальцинированной соды в России является «Башкирская содовая компания», производственная площадка которой расположена в г. Стерлитамак. Производство продукции в 2018 году составляло 1,7 млн тонн, в 2019 году – почти 1,8 млн тонн. Несмотря на наличие производителя, превалирующего на рынке, в России реализуются инвестиционные проекты по открытию новых производств. Так, в начале 2019 года была запущена новая установка по производству кальцинированной соды на заводе «Саянскхимпласт» в Иркутской области.[1]

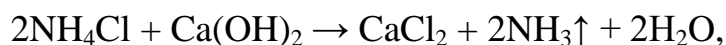
Главным образом производство кальцинированной соды основано на аммиачном способе Эрнеста Сольве из NaCl. Способ основан на реакции взаимодействия гидрокарбоната аммония с хлоридом натрия, в результате которой получают хлорид аммония и гидрокарбонат натрия. На практике процесс проводят, вводя в почти насыщенный раствор хлорида натрия эквимолярные количества газообразных сначала аммиака, а потом диоксида углерода, то есть как бы вводят гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 . Гидрокарбонат натрия выпадает в осадок, когда диоксид углерода вводится в раствор:



Выпавший остаток малорастворимого (9,6 г на 100 г воды при 20° С) гидрокарбоната натрия отфильтровывают и кальцинируют (обезвоживают) нагреванием до 140-160° С, при этом он переходит в карбонат натрия:



Известь CaO, получаемую одновременно с CO₂, действием на нее избытка воды превращают в известковое молоко Ca(OH)₂ которое используется для регенерации связанного аммиака из раствора хлористого аммония по реакции



и полученный NH₃ также возвращают в производственный цикл.[3]

На 1 тонну продукции в качестве основного отхода в производстве кальцинированной соды образуется 8-12 м³ дистиллерной жидкости, содержащей 200-250 кг/м³ сухого остатка. Складирование этих отходов организуется в специальных шламонакопителях, занимающих 300-350 гектар земельных участков.

Твердый остаток дистиллерной жидкости (дистиллерный шлам) в сухом виде представляет собой светло-серую массу плотностью около 970 кг/м³, на 70-80% состоящую из частиц размером 0,1-0,2 мм. В сухом дистиллерном шламе Стерлитамакского ПО «Сода», образование которого оценивается величиной, превышающей 500 тыс.т/год, содержится 56,7-75,5% CaCO₃, 5,2-15,7% Ca(OH)₂, 0,7-6,8% CaSO₄, 0,03-10,4% CaCl₂, 4,75-15,0% SiO₂, 3,21-7,61% K₂O₃ и другие компоненты. [2]

Для снижения уровня отходов и их вторичного использования было выявлено, что при введении в отходы содового производства сульфата натрия вместе с содой получают побочный продукт – гипс. Для этого в дистиллерную жидкость, содержащую хлориды кальция и натрия, вводят карбонат кальция (50-100 кг на 1 тонну соды) и серную кислоту до достижения pH = 6-7, затем вводят раствор Na₂SO₄ с концентрацией 23-25% при температуре 97°C и соотношением сульфата натрия к хлориду кальция 1:1,3. Получаемую пульпу CaSO₄ в растворе обрабатывают известью до значения pH=11, затем разделяют на фильтре. Осадок промывают и получают из него гипс.

В предложенном способе сульфат натрия вводят в виде раствора в отходы содового производства, что позволяет в большей степени растворить используемые компоненты. При обработке дистиллерной жидкости раствором сульфата натрия концентрацией меньше, чем 23% растворы разбавляются дополнительно, ввиду этого происходит дополнительное расходование энергии, а при концентрации больше, чем 25% раствор сульфата натрия растворяется неполностью.

При обработке смеси серной кислотой с pH менее 6 образуется дополнительный расход кислоты и соды при очистке от солей жесткости, а при обработке смеси pH более 7 образуется труднофильтруемый сульфат кальция.

Обработка пульпы сульфата кальция известью до pH = 11 обуславливается допустимым содержанием магния в растворе для производства соды.

В результате проведения процесса образуется:

1. Фильтрат состава NaCl 140-170 г/л, Ca⁺⁺ 2,4-3,2 г/л, SO₄⁻ 1,3-2,3 г/л.
2. Промывная вода (столько же сколько задано конденсата) состава NaCl 20-35 г/л, Ca⁺⁺ 1,4-2,0 г/л, SO₄⁻ 1,2-2,0 г/л.
3. Гипс - готовый продукт после сушки состава: CaO 35-37%, SO₄ 64-65,5%, NaCl 0,1-0,2%.

На загаску извести в производстве соды отправляется 15-20% полученного фильтрата, на очистку от солей жесткости содовым методом – 80-85% . Полученный осадок карбоната кальция после обработки раствора содой направляется повторно в дистеллерную жидкость.

Таким образом в данном способе отходы присутствуют преимущественно в виде карбоната кальция и неактивной окиси кальция. Предполагается снижение отходов производства вплоть до полного их отсутствия. [4]

Список литературы:

1. Анализ рынка кальцинированной соды (карбонат натрия) в России в 2015-2019гг. [Электронный ресурс]//BusinesStat.Журнал, 2019. URL: https://businessstat.ru/images/demo/soda_ash_russia_demo_businesstat.pdf
2. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности: учебник / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер.- 3-е изд., перераб. И доп. – Калуга: Издательство Н.Бочкаревой, 2000. -800с.
3. Хуснутдинов, В.А., Порфирьева, Р.Т. Производство кальцинированной соды. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007.– 94 с.
4. Патент RU 2687439C1 Российская Федерация, МПК C01D 7/18 (2006.01); C01F 11/46 (2006.01). Способ получения кальцинированной соды и гипса: № 2018112117: заявлено 03.04.2018: опубликовано 13.05.2019 бюл. № 14 / Измалкин В.И., Епифанцев А.С., Граф В.Э.: заявитель АО «Новотроицкий завод хромовых соединений». – 6 с.