



*С. А. Крашенинников*

# Технология СОДЫ

*Допущено Министерством высшего  
и среднего специального образования СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
химико-технологических специальностей  
вузов*



*Москва  
«Химия»  
1988*

ББК 6П7.2  
К 789  
УДК 661.321 (075.8)

Рецензент: д-р техн. наук проф. Ткач Г. А.

**Крашенинников С. А.**

К 789 Технология соды: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1988. — 304 с.: ил.  
ISBN 5—7245—0005—1

Второе издание (1-е изд. — 1975 г. совместно с И. Н. Шокиным) переработано в соответствии с современным уровнем производства соды и дополнено разделами, посвященными получению глинозема и едкого натра.

Предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов.

К  $\frac{2802010000-069}{050(01)-88}$  69—88

ББК 6П7.2

Учебное пособие

***Крашенинников Сергей Александрович***  
ТЕХНОЛОГИЯ СОДЫ

Редактор *И. В. Лебедева*  
Художественный редактор *В. И. Киселева*  
Технический редактор *Б. М. Молодцов*  
Корректор *Н. А. Иванова*

ИБ № 2328

Сдано в наб. 25.08.87. Подп. в печ. 02.12.87. Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 19,0. Усл. кр.-отт. 19,0. Уч.-изд. л. 20,93. Тираж 5100 экз. Заказ № 1271. Цена 1 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромывка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5—7245—0005—1

© Издательство «Химия», 1975

© Издательство «Химия», 1988 с изменениями и дополнениями

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	6
<i>Часть I. Производство кальцинированной соды и очищенного гидрокарбоната натрия . . . . .</i>	<i>7</i>
<i>Введение . . . . .</i>	<i>7</i>
<b>Глава 1. Производство соды аммиачным способом. Сырье и вспомогательные материалы . . . . .</b>	<b>9</b>
1. Принципиальная схема производства соды аммиачным способом . . . . .	9
2. Сырье, применяемое в производстве кальцинированной соды . . . . .	11
3. Вспомогательные материалы . . . . .	17
4. Другие виды сырья . . . . .	18
<b>Глава 2. Получение извести и диоксида углерода . . . . .</b>	<b>19</b>
1. Физико-химические основы процесса обжига карбонатного сырья . . . . .	19
2. Технологическая схема производства извести и диоксида углерода . . . . .	25
3. Основная аппаратура отделения известковых печей . . . . .	28
4. Технологический режим отделения известковых печей . . . . .	34
5. Принципиальные основы автоматического регулирования работы известковых печей . . . . .	39
6. Охрана труда в отделении известковых печей . . . . .	40
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	41
<b>Глава 3. Приготовление известкового молока . . . . .</b>	<b>42</b>
1. Физико-химические основы процесса гашения извести . . . . .	42
2. Технологическая схема получения известкового молока . . . . .	44
3. Основная аппаратура отделения . . . . .	46
4. Технологический режим отделения . . . . .	47
5. Принципиальные основы автоматического регулирования процесса получения известкового молока . . . . .	49
6. Охрана труда в отделении известкового молока . . . . .	50
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	50
<b>Глава 4. Предварительная очистка сырого рассола . . . . .</b>	<b>51</b>
1. Физико-химические основы процесса очистки . . . . .	51
2. Технологические схемы очистки . . . . .	56
3. Основная аппаратура отделения . . . . .	57
4. Технологический режим отделения . . . . .	58
5. Принципиальные основы автоматического регулирования процесса очистки сырого рассола . . . . .	59
6. Охрана труда в отделении очистки рассола . . . . .	60
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	60
<b>Глава 5. Аммонизация очищенного рассола . . . . .</b>	<b>61</b>
1. Физико-химические основы процесса аммонизации (абсорбции) . . . . .	61
2. Технологическая схема отделения абсорбции . . . . .	68
3. Основная аппаратура отделения абсорбции . . . . .	70
4. Технологический режим отделения абсорбции . . . . .	76
5. Принципиальные основы автоматического регулирования процесса абсорбции . . . . .	79
6. Охрана труда в отделении абсорбции . . . . .	80
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	80

<b>Глава 6. Карбонизация аммонизированного рассола</b>	<b>81</b>
1. Физико-химические основы процесса карбонизации	81
2. Технологическая схема отделения	102
3. Основная аппаратура отделения	105
4. Технологический режим отделения	111
5. Принципиальные основы автоматического регулирования процесса карбонизации	114
6. Охрана труда в отделении карбонизации	117
Контрольные вопросы и задачи	117
<b>Глава 7. Кальцинация гидрокарбоната натрия</b>	<b>118</b>
1. Физико-химические основы процесса	118
2. Технологическая схема процесса кальцинации	121
3. Основная аппаратура отделения	124
4. Технологический режим отделения	131
5. Производство «тяжелой» соды	136
6. Принципиальные основы автоматического регулирования отделения кальцинации	138
7. Охрана труда в отделении кальцинации	141
Контрольные вопросы и задачи	141
<b>Глава 8. Регенерация аммиака в производстве кальцинированной соды</b>	<b>142</b>
1. Физико-химические основы процесса	142
2. Технологическая схема регенерации аммиака	146
3. Основная аппаратура отделения дистилляции	150
4. Технологический режим процесса регенерации аммиака	159
5. Принципиальные основы автоматического регулирования процесса регенерации аммиака	166
6. Охрана труда в отделении дистилляции	167
Контрольные вопросы и задачи	168
<b>Глава 9. Пути дальнейшего развития производства кальцинированной соды</b>	<b>169</b>
1. Применение вычислительной техники для управления производством кальцинированной соды	169
Отделение карбонизации	171
Отделение абсорбции	172
2. Совершенствование технологии и техники производства кальцинированной соды	175
Производство кальцинированной соды и хлорида кальция	177
Производство кальцинированной соды и хлорида аммония	179
3. Развитие производства кальцинированной соды из других источников сырья	185
Производство кальцинированной соды из нефелина	185
Получение кальцинированной соды из природных источников	191
Получение кальцинированной соды и хлора	193
<b>Глава 10. Производство очищенного гидрокарбоната натрия</b>	<b>194</b>
1. Физико-химические основы отдельных стадий производства	196
2. Технологические схемы производства очищенного гидрокарбоната натрия	202
3. Основная аппаратура производства	206
4. Технологический режим работы цеха очищенного гидрокарбоната натрия	210
5. Принципиальные основы автоматического регулирования производства очищенного гидрокарбоната натрия	213
6. Охрана труда в производстве	214
Контрольные вопросы и задачи	214

<i>Часть II. Производство каустической соды</i> . . . . .	215
<i>Введение</i> . . . . .	215
<b>Глава 11. Известковый способ получения каустической соды (едкого натра)</b> . . . . .	<b>218</b>
1. Физико-химические основы процесса . . . . .	218
Каустификация . . . . .	218
Отделение и промывка шлама . . . . .	221
Концентрирование слабых шелоков, Отделение выпарки . . . . .	227
Плавка едкого натра . . . . .	230
2. Технологическая схема производства едкого натра известковым способом . . . . .	231
3. Основная аппаратура цеха известковой каустической соды . . . . .	237
4. Технологический режим производства каустической соды известковым способом . . . . .	240
5. Принципиальные основы автоматического контроля . . . . .	241
6. Охрана труда в цехе каустической соды . . . . .	242
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	242
<b>Глава 12. Электролитический способ производства едкого натра и хлора</b> . . . . .	<b>242</b>
1. Физико-химические основы процесса . . . . .	243
2. Технологические схемы получения едкого натра электролитическим способом . . . . .	250
3. Основная аппаратура производства . . . . .	250
4. Охрана труда в производстве едкого натра электролитическим способом . . . . .	255
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	255
 <i>Часть III. Производство глинозема</i> . . . . .	 256
<i>Введение</i> . . . . .	256
<b>Глава 13. Щелочной (мокрый) метод получения глинозема по Байеру</b> . . . . .	<b>259</b>
1. Физико-химические основы процесса . . . . .	259
2. Технологическая схема получения глинозема . . . . .	262
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	268
<b>Глава 14. Получение глинозема методом спекания</b> . . . . .	<b>268</b>
1. Физико-химические основы процесса . . . . .	268
2. Технологическая схема и основная аппаратура для получения глинозема методом спекания . . . . .	271
Контрольные вопросы и задачи . . . . .	274
 <b>Приложения</b>	
I. Технологические расчеты основных процессов содового производства . . . . .	274
А. Станция одноступенчатой очистки сырого рассола . . . . .	274
Б. Станция абсорбции (аммонизации) . . . . .	277
В. Станция карбонизации . . . . .	290
Г. Станция регенерации аммиака . . . . .	293
II. Основные технико-экономические данные производства кальцинированной и каустической соды и глинозема . . . . .	299
III. Справочные данные . . . . .	301
 <i>Рекомендательная литература</i> . . . . .	 304

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В «Основных направлениях экономического и социального развития на 1986—1990 гг. и на период до 2000 года», принятых XXVII съездом КПСС, определена возрастающая роль науки в развитии химической промышленности за счет дальнейшего совершенствования технологии, аппаратурного оформления и автоматизации производства.

В решениях XXVII съезда КПСС развитию химической промышленности уделяется большое внимание. Техническое перевооружение, повышение качества выпускаемой продукции, увеличение производительности труда — вот те рычаги, с помощью которых наша химическая промышленность завоевывает себе место на мировых рынках. В этой связи большое значение приобретает освоение агрегатов повышенной единичной мощности. Опыт эксплуатации мощных агрегатов показывает, что они успешно работают только в условиях оптимального режима, поддерживаемого с помощью автоматизированных систем управления. Отсюда особое внимание, которое уделяется на заводах химической промышленности автоматическим системам контроля и регулирования производства. Все сказанное выше целиком относится и к производству содопродуктов.

С момента выхода в свет 1-го издания учебного пособия, в подготовку которого большой вклад внес профессор Иван Николаевич Шокин, прошло 10 лет. За это время в производстве соды произошли значительные изменения, особенно в области модернизации основного оборудования (барботажные аппараты заменяются колоннами с эффективными тарелками провального типа, внедряются паровые кальцинаторы и т. д.), что нашло свое отражение в настоящей книге. Впервые в учебное пособие включены главы, посвященные производству едкого натра электролитическим способом и производству глинозема, что предусматривается учебной программой по специальности 0803 «Технология неорганических веществ».

Для самостоятельной работы студентов и повторения пройденного материала по основным производствам приведены контрольные вопросы и задачи.

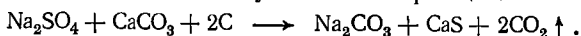
Автор выражает глубокую благодарность Т. С. Греф за тщательную расшифровку диаграмм растворимости в системах  $\text{NaCl}-\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  и др., А. В. Семке за большую помощь, оказанную им в подготовке ко второму изданию разделов книги по автоматическому контролю и регулированию химико-технологических процессов и главы по применению ЭВМ в производстве кальцинированной соды.

Автор глубоко благодарен рецензенту Г. А. Ткачу, взявшему на себя нелегкий труд по рецензированию настоящего пособия.

ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ  
И ОЧИЩЕННОГО ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

Углекислая сода (карбонат натрия) была известна еще в глубокой древности. Издавна соду получали из золы морских и солончаковых растений и извлекали из рапы природных содовых озер. Ее использовали в стекольной и в качестве моющего средства. К концу XVIII в. эти источники уже не могли удовлетворить возрастающую потребность в соде. В 1775 г. французский фармацевт Леблан предложил получать соду прокаливанием смеси сульфата натрия, измельченного мела или известняка и угля согласно реакции:



Из полученного плава соду выщелачивали водой и раствор упаривали, выделяя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в твердом виде. В шламе оставался  $\text{CaS}$ , являющийся отходом производства.

Так как в природе натрий встречается чаще в виде  $\text{NaCl}$ , необходимый для производства соды  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  было предложено получать взаимодействием хлорида натрия и серной кислоты.

Способ Леблана сыграл большую роль в развитии химической промышленности и разработке сырьевых баз. Вокруг содовых заводов концентрировались производства и других продуктов. Разработка способа получения сульфата натрия повлекла за собой развитие производства серной кислоты, а за ней и азотной, поскольку серную кислоту получали лишь нитрозным способом с помощью азотной кислоты. Отход содового производства —  $\text{HCl}$  — перерабатывали на хлор и хлорные продукты: белильную известь и бертолетовую соль. Из отхода  $\text{CaS}$  получали элементарную серу. Огарок после обжига медистого серного колчедана, служившего сырьем для получения серной кислоты, использовали для производства медного купороса и других солей меди. Сама сода использовалась как исходный продукт для получения многих натриевых солей, например  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  и др.

Содовые заводы стали центрами зарождавшейся химической промышленности. В немалой степени содовые заводы содействовали также развитию сырьевых баз по добыче таких видов сырья, как серный колчедан, мел, известняк, поваренная соль, сульфат натрия, чилийская селитра, из которой в те годы готовили азотную кислоту.

В 1865 г. бельгийским инженером Сольве был разработан и осуществлен в промышленном масштабе аммиачный способ получения соды, отличавшийся следующими преимуществами: более высоким качеством получаемого продукта, непрерывностью процесса, лучшими условиями труда и меньшим расходом рабочей силы, снижением расхода тепла, а следовательно, и топлива, возможностью применения растворов  $\text{NaCl}$ , более дешевых, чем твердая поваренная соль, необходимая при способе Леблана. В целом «аммиачная сода» получалась более дешевой и лучшего качества.

Одновременно с развитием аммиачного способа получения соды совершенствовался и способ Леблана. Чтобы предотвратить вредное влияние хлорида водорода на окружающую природу и коррозионное разрушение оборудования и строений, были разработаны способы переработки  $\text{HCl}$  на хлор и хлорсодержащие продукты, которые находили достаточно широкий спрос. В те годы содовые заводы, работающие по способу Леблана, были единственными поставщиками хлорных продуктов, поэтому на них были установлены весьма высокие цены. Это позволило соответственно снизить стоимость соды, получаемой по методу Леблана, и тем самым выдерживать конкуренцию с ам-

миачным производством соды. Когда же с 1890 г. стал распространяться электрохимический способ получения хлора, производство соды по способу Леблана постепенно прекратилось.

В большинстве стран аммиачный способ остается ведущим до наших дней.

Первый в России завод, начавший систематическую выработку соды по способу Леблана, был построен в 1864 г. в Сибири на базе природного сульфата натрия. Попытка осуществить аммиачный способ на базе привозной поваренной соли была предпринята Лихачевым, построившим под руководством инженера-химика Тисса 1869 г. в Казанской губернии небольшой (2,5 т/сут) завод. Однако из-за больших потерь соли и аммиака при их высокой стоимости завод просуществовал только четыре года.

Аммиачный способ утвердился в России с 1883 г., когда был построен содовой завод в Березниках на базе Соликамского месторождения поваренной соли. Затем в 1892 г. построен второй — Донецкий содовый завод, и, наконец, в 1898 г. в г. Славянске был построен содовый завод, работавший по способу Гонигмана — менее совершенному в части технологической схемы и аппаратуры. Все эти три завода накануне Октябрьской революции давали в год 160 тыс. т соды.

В первые годы после революции производство соды почти полностью прекратилось.

После окончания гражданской войны началось восстановление и освоение содовой промышленности советскими специалистами. В 1927 г. достигается довоенная мощность, а к концу второй пятилетки, благодаря расширению и реконструкции действующих заводов, производительность возрастает более чем в три раза.

К началу второй мировой войны мощность наших содовых заводов составляла уже 550 тыс. т соды в год. С началом второй мировой войны производство соды вновь резко снизилось, так как южные заводы — Славянский и Донецкий (Лисичанский) — оказались в руках немецких оккупантов. После разгрома фашистской Германии начинается вторичное восстановление и дальнейшее бурное развитие содовой промышленности.

В последние годы в СССР разработан новый способ получения глинозема, соды, поташа и цемента на базе комплексного использования руд, содержащих нефелин  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ . Небольшое количество соды получают из природных источников, расположенных в Западной Сибири.

Таблица 1. Производство кальцинированной соды (тыс. т  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Страна	1980 г.	1981 г.	1982 г.	1983 г.	1984 г.
<b>Промышленно-развитые страны</b>					
США	7507	7513	7093	7681	7721
Франция	1560	1601	1601	1497	1452
Великобритания	1361	1297	1297	1297	1297
ФРГ	1411	1189	1105	1218	1198
Япония	1355	1178	1162	1103	1043
Болгария	1449	1439	1430	—	—
ГДР	955	971	980	—	—
СССР	4780	4860	4763	—	—
<b>Развивающиеся страны</b>					
Индия	524	613	587	744	717
Кения	204	250	161	194	200
Бразилия	176	188	191	191	191
Мексика	406	401	390	399	399
Колумбия	124	166	111	118	118



Развитие мирового производства кальцинированной соды и производства соды в странах, вырабатывающих более 100 тыс. т соды в год, в том числе в СССР, за 1980—1984 гг. показано в табл. 1.

Производство кальцинированной соды в мире в 1985 г. превысило 29 млн. т. Основные потребители и их доля в общем потреблении кальцинированной соды в СССР показаны ниже:

	Доля, %
Химическая промышленность	28,0
Стекольная промышленность	26,0
Цветная металлургия	15,1
Пищевая, целлюлозно-бумажная промышленность	6,3
Нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность	3,2
Потребление в быту	1,6
Медицинская промышленность	1,1
Электротехническая промышленность	1,0
Прочие потребители	18,7

В некоторых капиталистических странах структура потребления кальцинированной соды несколько иная. Так, США и Япония до 55—57% всей вырабатываемой соды расходуют на производство стекла.

Среднее потребление кальцинированной соды в расчете на душу населения в развитых капиталистических странах составляет порядка 25 кг. В развивающихся странах и странах Азии на душу населения приходится наименьшее количество соды (2 кг). По прогнозам мировое потребление соды к 2000 г. должно составить порядка 45 млн. т. Огромные масштабы производства кальцинированной соды свидетельствует о большом значении этого продукта для всех областей человеческой деятельности.

## ГЛАВА I

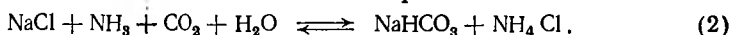
### ПРОИЗВОДСТВО СОДЫ АММИАЧНЫМ СПОСОБОМ. СЫРЬЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### 1. ПРИНЦИПАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ АММИАЧНЫМ СПОСОБОМ

В аммиачном способе кальцинированную соду получают через гидрокарбонат аммония:



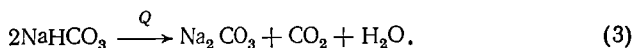
На содовых заводах гидрокарбонат аммония получают из  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  непосредственно в водных растворах  $\text{NaCl}$ , т. е. с химической точки зрения процесс получения гидрокарбоната натрия можно объединить в виде одной реакции:



Так как диоксид углерода плохо растворяется в воде в отсутствие аммиака, то практически сначала раствор  $\text{NaCl}$  (рассол) насыщают аммиаком, а затем полученный аммонизированный рассол обрабатывают диоксидом углерода, т. е. процесс

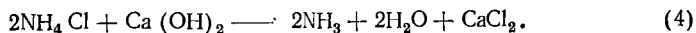
проводят в две ступени. Первая ступень — поглощение аммиака — протекает в отделении абсорбции, а вторая — поглощение  $\text{CO}_2$  — в отделении карбонизации.

Выпавший в процессе карбонизации осадок  $\text{NaHCO}_3$  отфильтровывают, и далее он разлагается с получением соды:



В зависимости от конструкции печи температура разложения  $\text{NaHCO}_3$  составляет 160—180 °С. Эта операция протекает в отделении кальцинации. Выделяющийся диоксид углерода используют в процессе карбонизации.

Кроме основных процессов на содовых заводах осуществляется ряд побочных, не имеющих непосредственного отношения к получению соды. Образующийся по реакции хлорид аммония завод может выпускать как дополнительный готовый продукт. Однако обычно на содовых заводах аммиак регенерируют из хлорида аммония и возвращают обратно в производство. С этой целью гидрокарбонатный маточник, содержащий  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обрабатывают известковым молоком

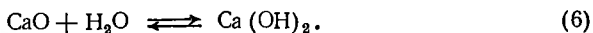


Образующийся аммиак отгоняют из раствора и направляют в отделение абсорбции. Раствор хлорида кальция является отходом производства. Эта операция регенерации аммиака протекает в отделении дистилляции. На некоторых заводах раствор хлорида кальция используется для получения продукционного  $\text{CaCl}_2$ .

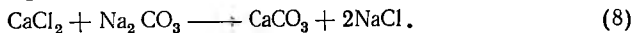
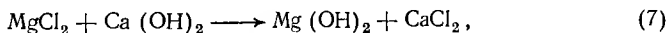
Для получения известкового молока необходим оксид кальция —  $\text{CaO}$ , который на содовых заводах получают путем обжига карбонатного сырья (мела или известняка) в известково-обжигательных печах при температуре 1100—1200 °С. Образующийся при этом диоксид углерода



используют в процессе карбонизации, а известь —  $\text{CaO}$  — гасят избытком воды с получением известкового молока



И, наконец, на всех содовых заводах производится предварительная очистка водного раствора хлорида натрия (сырого рассола) от примесей — солей кальция и магния с помощью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В процессе очистки образуются плохо растворимые  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , выпадающие в осадок



Осадки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  удаляют, а очищенный рассол поступает в производство.

Взаимная связь отдельных основных операций содового за- вода показана на рис. 1.

Для осуществления каждой из указанных на схеме операций применяются аппараты, сокращенные обозначения которых приводятся ниже:

Абсорбер первый	АБ-1	Промыватель газа содо- вых печей	ПГСП
Абсорбер второй	АБ-2	Промыватель газа аб- сорбции	ПГАБ
Дистиллер	ДС	Промыватель воздуха	ПВФЛ
Дистиллер слабой жид- кости	ДСЖ	Фильтров	
Испаритель	ИС	Содовая печь	СП
Карбонизационная ко- лонна	КЛ	Смеситель	СМ
Колонна предваритель- ной карбонизации	КЛПК	Теплообменник дистил- ляции	ТДС
Конденсатор дистилля- ции	КДС	Холодильник газа дис- тилляции	ХГДС
Промыватель газа изве- стковых печей	ПГИП	Холодильник газа содо- вых печей	ХГСП
Промыватель газа кар- бонизационных колонн, первый	ПГКЛ-1	Известковая печь	ИП
Промыватель газа кар- бонизационных колонн, второй	ПГКЛ-2	Фильтр	ФЛ

## 2. СЫРЬЕ, ПРИМЕНЯЕМОЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Сырьем для получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  могут быть природные вещества, содержащие  $\text{Na}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Кроме того, для получения соды применяют ряд вспомогательных материалов — аммиак, топливо, воду и пар.

**Хлорид натрия (поваренная соль).** Поваренная соль широко распространена в природе как в твердом виде (пласты каменной соли, самосадочная соль соляных озер), так и в виде растворов (морская вода, соляные озера, соляные источники). Из имеющихся в СССР месторождений поваренной соли в настоящее время используются Артемовско-Славянское, Верхнекамское и Яр-Бишкадакское месторождение в Башкирии.

Верхнекамское месторождение характеризуется также громадными залежами сильвинита — минерала, содержащего смесь  $\text{NaCl}$  (70—75%) и  $\text{KCl}$ . Здесь на базе сильвинита организовано крупное производство хлорида калия; отход этого производства, содержащий в сухом виде до 97%  $\text{NaCl}$ , 1%  $\text{KCl}$  и примеси солей кальция и магния, используют для производства соды.

Намечаются к использованию месторождения: Тут-Булакское в Таджикской ССР, Индерское в Казахстане, Шедокское на Северном Кавказе и Неграмское в Азербайджанской ССР. Кроме того, используется крупный соленосный водоём Крыма: залив Азовского моря — Сиваш площадью 2500 км<sup>2</sup>.

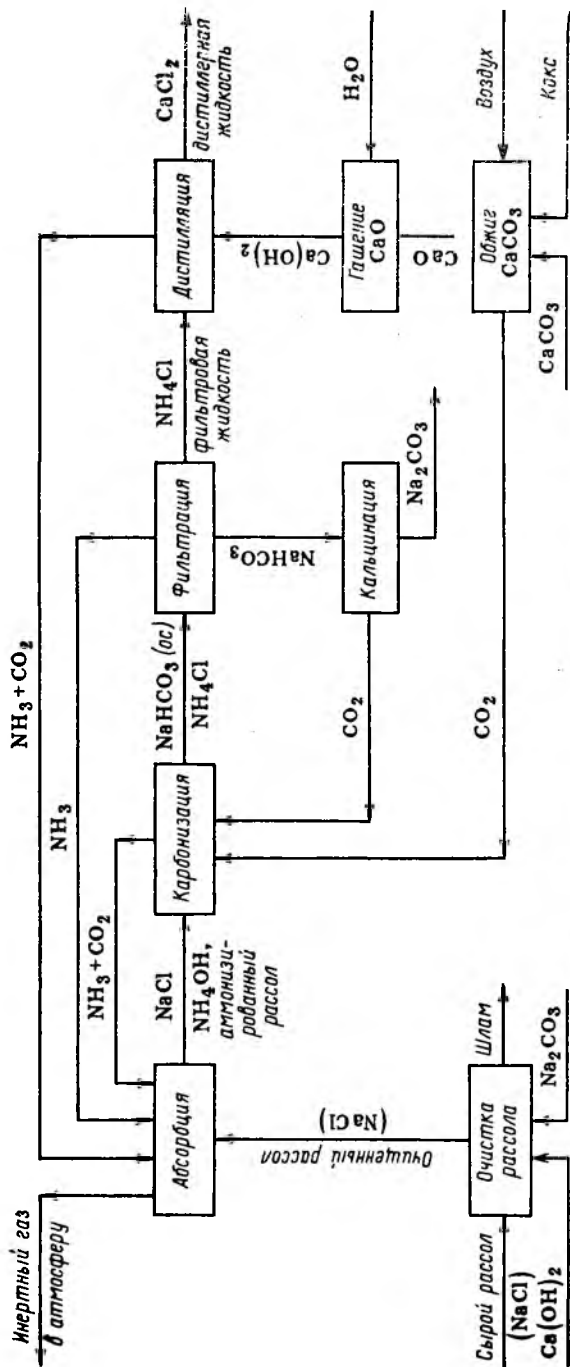


Рис. 1. Принципиальная схема производства кальцинированной соды аммиачным способом

Пласты поваренной соли залегают среди осадочных пород различных геологических периодов. Глубина залегания колеблется примерно от 200 до 1000 м, содержание NaCl в пластах на эксплуатируемых участках — в пределах 70—99%.

В аммиачном способе производства соды применяют не твердую соль, а рассол, что является большим преимуществом, так как добыча рассола путем подземного выщелачивания соли водой значительно дешевле добычи твердой соли обычным шахтным способом. Цеховая себестоимость 1 м<sup>3</sup> рассола колеблется в пределах 10—20 коп. Использование для приготовления рассола твердой соли, поднятой на поверхность земли, допустимо только в тех случаях, когда поваренная соль является отходом производства (например, при получении KCl из сильвинита).

Получаемый любым способом рассол должен иметь по возможности высокую концентрацию NaCl. Увеличение концентрации NaCl положительно влияет на степень его использования, что, в свою очередь, уменьшает удельный расход рассола и приводит к снижению удельного расхода аммиака, извести, пара, воды и электроэнергии.

Рассол, получаемый подземным выщелачиванием соли, имеет температуру 10—15 °С. При такой температуре насыщенный раствор содержит около 317 г/л NaCl. Однако для получения насыщенного раствора требуется продолжительное время, так как с приближением к состоянию насыщения скорость растворения NaCl сильно уменьшается. Практически получаемый рассол содержит 306—310 г/л NaCl.

Различают естественные и искусственные рассолы. Первые получают в результате растворения пластов каменной соли подпочвенными водами; при этом образуются подземные скопления рассола или при выходе на поверхность земли — соляные источники.

Искусственный рассол получают путем подземного выщелачивания соли водой, специально подаваемой в зону расположения соляного пласта через скважины, или же путем растворения в бассейнах добытой твердой поваренной соли. Естественные рассолы обычно отличаются низким содержанием NaCl, поэтому их приходится донасыщать путем дополнительного растворения твердой поваренной соли.

При получении искусственного рассола вода в скважины подается самотеком или нагнетается центробежными насосами. В первом случае рассол не может самостоятельно подняться на поверхность земли, так как его плотность больше плотности поступающей в скважину воды. Поэтому рассол выкачивают глубинным центробежным насосом. Если для растворения соли воду нагнетают насосами, то при хорошей герметизации ствола скважины и камеры выщелачивания рассол может подниматься на поверхность земли за счет избыточного давления нагнетаемой воды.

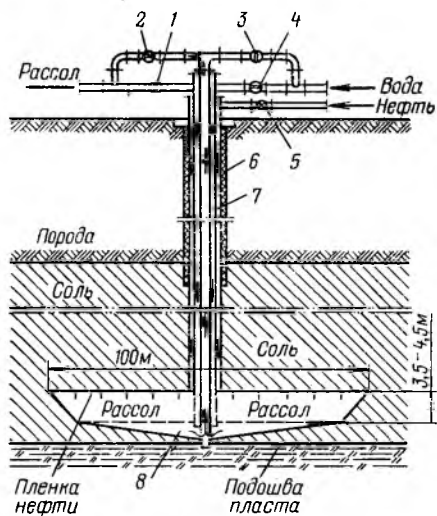


Рис. 2. Схема скважины для разработки соляного пласта методом гидровруба:

1—5 — вентили на трубопроводах для воды, нефти и рассола; 6 — первая обсадная труба; 7 — вторая обсадная труба; 8 — врубовая камера

В настоящее время рассол получают наиболее совершенным способом, так называемым методом гидровруба. Сущность этого метода заключается в том, что вблизи подошвы соляного пласта предварительно с помощью циркулирующей воды размывается камера в соляном пласте — гидровруб. Это горизонтальная выработка высотой 3,5—4,5 м и диаметром около 100 м. Чтобы обеспечить растворение пласта вширь и предохранить от растворения прочный соляной потолок образующейся камеры, в скважину вводят воздух или нефтяные продукты (дизельное топливо). Последние, всплывая, образуют между потолком камеры и водой изолирующий слой (2—3 см), препятствующий растворению соли. Таким образом, соль будет растворяться только с боков камеры. Такая предварительная подготовка камеры продолжается в течение 1,5—2 лет, после чего скважину переводят на эксплуатационный режим работы. Для этого защитный слой нефти или воздуха убирают, и начинается растворение образовавшейся большой поверхности потолка камеры. Благодаря этому с помощью гидровруба достигается высокая производительность скважины — от 35 м<sup>3</sup>/ч рассола в начале эксплуатации и до 70 м<sup>3</sup>/ч в конце при коэффициенте извлечения соли из недр в пределах 25—30%.

На рис. 2 показана схема скважины, работающей по методу гидровруба. В ствол скважины, проходящий через покрывающие породы и пласт соли, опускают три концентрически расположенные стальные трубы. Наружная — обсадная — труба 6 служит для предохранения от осыпания ствола скважины и от проникновения подпочвенных вод в пласт соли. Вторая труба 7 диаметром 150 мм входит в пласт соли. В нее вставляют концентрически трубу диаметром 75 мм. По кольцевым пространствам между трубами поступают вода и нефть, по центральной трубе выдавливается на поверхность земли рассол. Трубы соединены вне скважины системой вентилях 1—5. Для промывки рассольной трубы водой закрывают вентили 2 и 4 и открывают вентили 1 и 3. Для удаления нефти из скважины с помощью рассола открывают вентили 4 и 5 и закрывают 1—3.

При эксплуатации мощных соляных пластов соли рекомендуется применять ступенчатое выщелачивание. Над врубом, расположенным у подошвы пласта, размывают второй вруб примерно на середине высоты соляного пласта.

Для обеспечения равномерности размыва кровли в период эксплуатации скважины в камере оставляют небольшое количество нефти, образующей так называемые «блуждающие линзы». При наличии местного размыва нефть устремляется в образовавшееся углубление и предохраняет его от дальнейшего размыва до выравнивания высоты.

Иногда бурят ряд скважин недалеко друг от друга и размывают их до взаимного соединения камер выщелачивания. При дальнейшей их эксплуатации воду подают через одну скважину, а рассол забирают поочередно через другие скважины.

Примерные ионный и солевой составы рассолов, применяемых на наших содовых заводах, приведены в табл. 2.

Концентрация веществ в табл. 2 выражена в так называемых нормальных делениях (н. д.) — единицах, принятых для содовых заводов. Одно нормальное деление соответствует содержанию  $1/20$  экв вещества в 1 л раствора. Измерение концентраций веществ в экв/л упрощает вычисления, облегчает просмотр и сравнительную оценку технических отчетов и лабораторных сводок. Во избежание в отчетах и сводках большого числа десятичных знаков за единицу измерения условно был принят не эквивалент, а его  $1/20$  часть.

Таблица 2. Состав рассолов различных месторождений (плотность 1200 кг/м<sup>3</sup>)

Состав	Завод					
	Лисичанский	Березниковский	Славянский	Стерлитамакский	Крымский	
					сырой (летний)	засульфатенный (зимний)
Ионный состав, н. д.						
Ca <sup>2+</sup>	1,67	0,4	1,0	1,2	0,74	0,74
Mg <sup>2+</sup>	0,33	0,2	0,22	0,5	4,87	5,43
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,62	1,5	1,10	1,8	2,67	7,20
Cl <sup>-</sup>	106,00	105,5	106,0	104,5	106,2	103,0
Na <sup>+</sup>	105,62	106,4	105,88	105,14	103,26	104,03
Солевой состав (условный), н. д.						
NaCl	104,20	105,04	104,92	103,6	102,6	99,09
CaSO <sub>4</sub> *	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
CaCl <sub>2</sub>	1,61	0,34	0,94	1,14	0,68	0,68
MgSO <sub>4</sub> **	0,13	0,08	0,08	0,20	1,95	2,20
MgCl <sub>2</sub> **	0,20	0,12	0,14	0,30	2,92	3,23
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,43	1,36	0,96	1,54	0,66	4,94

\* Согласно средней растворимости сульфата кальция в воде.

\*\* Соотношение между сульфатом и хлоридом магния взято из соотношения между их растворимостями в воде.

Рассол с рассолопромысла подают на завод по трубопроводам, которые обычно заглубляют в землю ниже зоны промерзания почвы и для защиты от коррозионного разрушения покрывают битумом или используют метод катодной защиты. На всем протяжении рассолопровода устраивают смотровые колодцы, снабжаемые кранами или клапанами для выпуска из трубопровода воздуха. Воздушные пробки затрудняют перекачивание рассола центробежным насосом. При большой протяженности рассолопровода, а следовательно, при увеличении его сопротивления устанавливают промежуточные запасные резервуары.

На заводе рассол хранят в стальных резервуарах емкостью до 5500 м<sup>3</sup>. Для защиты от коррозии эти резервуары изнутри футеруют слоем бетона, армированного стальной сеткой. На производство 1 т кальцинированной соды расходуется около 1,6 т поваренной соли. Это обстоятельство, а также применение соли в виде рассола обусловили необходимость строить содовые заводы вблизи соляных месторождений.

**Карбонатное сырье.** Для получения диоксида углерода и извести на содовых заводах применяют известняк или мел, называемые карбонатным сырьем. Более предпочтительным из них является известняк. Мел, будучи пористой породой, легко впитывает влагу, на испарение которой в известковой печи дополнительно расходуется топливо, что приводит к снижению концентрации CO<sub>2</sub> в печном газе за счет дополнительной подачи воздуха.

Известняк более твердая порода, его плотность равна 2400—2900 кг/м<sup>3</sup>. Насыпная плотность известняка в виде кусков размером 60—150 мм составляет около 1,5 т/м<sup>3</sup>, а мела — около 1 т/м<sup>3</sup>. Из известняка большей плотности можно получать большее количество извести с единицы объема печи.

Мел в значительной степени растрескивается при обжиге. Образованию мелочи при обжиге способствует также малая твердость мела. Наличие мелочи в шихте повышает ее сопротивление.

Ниже приведены примерные составы мела и известняка [% (масс.)]:

	Мел	Известняк
CaCO <sub>3</sub> , не менее	83,0	95,0
MgCO <sub>3</sub> , не более	1,0	3,5
SiO <sub>2</sub> , не более	1,5	0,5
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,4	1,5
CaSO <sub>4</sub> , не более	0,1	0,4
H <sub>2</sub> O, не более	14,0	1,0

По содержанию CaCO<sub>3</sub> (в пересчете на сухой продукт) мел не уступает известняку.

Добыча известняка и мела ведется, как правило, методом открытых разработок. Вдоль простирания пластов нарезают несколько горизонтов (уступов), в которых бурят небольшие ци-



линдрические отверстия — шпурь. В шпурь закладывают взрывчатое вещество. Взорванную раздробленную породу грузят в вагонетки экскаватором и направляют на дробильно-сортировочную установку, находящуюся при карьерах. Куски размером 30—120 мм отделяют и в зависимости от расстояния до завода транспортируют либо по канатной подвесной, либо по железной дороге.

В первом случае вагонетки с карбонатным сырьем после добавления топлива в шихтном отделении цеха известковых печей подают непосредственно на известковые печи, во втором случае известняк или мел поступает сначала на склад, откуда после отсева мелочи и добавления топлива вагонетками подвесной дороги или подъемником его транспортируют на печи. Куски размером менее 30 мм составляют отход, который может быть использован для других целей, например в строительных работах, в производстве цемента, в металлургической промышленности или для получения извести в специально выделенных для обжига мелочи печах и т. д.

### 3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Аммиак** в производстве соды аммиачным методом совершает замкнутый цикл (см. рис. 1). После регенерации в отделении дистилляции он возвращается обратно на начальную стадию процесса. Неизбежные при этом потери компенсируются введением аммиачной воды, поступающей с заводов синтетического аммиака, а также с коксохимических предприятий. Последнее более предпочтительно, так как в такой воде содержится сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , способствующий предохранению стальной аппаратуры и трубопроводов от коррозионного разрушения. При взаимодействии со стальной поверхностью он образует защитную пленку сульфида железа. Кроме того, некоторая часть аммиака в аммиачной воде коксовых заводов связана с диоксидом углерода, что уменьшает летучесть  $\text{NH}_3$ . При этом снижаются потери при перевозке, перекачивании и хранении.

**Топливо.** В производстве кальцинированной соды топливо применяют в известковых печах при получении извести и в содовых печах при кальцинации гидрокарбоната натрия.

Для обжига карбонатного сырья в шахтных известковых печах требуется топливо с малым содержанием летучих примесей (кокс и антрацит). Наилучшим в этом отношении является кокс. По сравнению с коксом антрацит имеет более высокую плотность, поэтому он сгорает медленнее пористого кокса, снижая производительность печи. Антрацит содержит больше летучих веществ. Однако стоимость кокса выше, чем антрацита.

При оценке качества топлива имеет значение его зольность. Зола, содержащая  $\text{SiO}_2$  и полуторные оксиды, способствует шлакообразованию в печи. Топливо, содержащее свыше 10% зо-

лы, не рекомендуется применять для обжига карбонатного сырья в содовом производстве.

Теплота сгорания антрацита и кокса в зависимости от влажности и месторождения составляет 27 200—29 300 кДж/кг\*.

Не исключена возможность применения в качестве топлива для обжига карбонатного сырья природного газа. Он является наиболее дешевым беззолым высококалорийным топливом (теплота сгорания около 35 700 кДж/кг).

Для кальцинации гидрокарбоната натрия в содовых печах можно использовать любые виды топлива: жидкое — мазут, твердое — каменный уголь и газообразное — природный газ. Горение мазута и газа легко регулируется, их транспортирование к печам проще и условия труда легче, чем при работе на твердом топливе. Газ наиболее перспективен в качестве топлива для содовых печей. Замена мазута природным газом экономически выгодна.

**Вода.** На содовых заводах вода потребляется в основном для охлаждения жидкостей и газов. Сравнительно меньше ее расходуют на чисто технологические нужды, например, на приготовление рассола, известкового молока и т. д. В настоящее время на заводах стараются использовать так называемую оборотную воду, получаемую охлаждением уже использованной в холодильниках воды, в специальных установках — градирнях, брызгальных бассейнах и др.

Следует отметить, что отход содовых заводов —  $\text{CaCl}_2$  — способствует повышению жесткости воды в близлежащих водоемах и делает иногда ее непригодной для использования.

**Водяной пар.** На содовых заводах на 1 т соды расходуется 5,02—5,44 ГДж пара. Целесообразно размещение вблизи содовых заводов ТЭЦ, отработанный пар которой после турбин можно использовать сначала в турбокомпрессорах содового производства, а затем в отделении дистилляции для отгонки аммиака.

#### 4. ДРУГИЕ ВИДЫ СЫРЬЯ

**Природная сода.** К природным источникам соды относятся трона ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), содовые озера и содовые отложения, расположенные главным образом в Западной Сибири и Кулундинской степи (Петуховская и Михайловская группа озер). Пластовые отложения, которые служат в основном для получения соды, содержат 8—12%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5%  $\text{NaCl}$ , до 65% нерастворимых веществ и 20—30% влаги.

**Нефелин.** В настоящее время в СССР большое значение для производства соды приобретает нефелин, в среднем соответствующий формуле  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ . При комплексной переработке нефелина на глинозем и цемент остается раствор,

---

\* Здесь и далее количество теплоты измеряется в Дж (кДж): 1 кал = 4,186 Дж.

содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , используемый для получения соды и поташа.

Руды, содержащие нефелин, широко распространены в СССР. Крупнейшие залежи находятся в Хибинах на Кольском полуострове в виде апатито-нефелиновой породы, в которой среднее содержание нефелина составляет 20—25%. При обогащении этой породы получают апатитовый концентрат, служащий основным сырьем для производства фосфорных удобрений, а в хвостах выделяется нефелиновая фракция. При повторном обогащении хвостов получают нефелиновый концентрат, состав которого приведен ниже [% (масс.)]:

$\text{SiO}_2$	43—44	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,3—0,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29—30	$\text{TiO}_2$	0,3—0,4
$\text{Na}_2\text{O}$	12—14	$\text{MgO}$	0,1—0,3
$\text{K}_2\text{O}$	5—7	$\text{MnO}_2$	0,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3—4	Потери при прокаливании	0,5—1,0
$\text{CaO}$	2—3		

Нефелиновый концентрат, отличающийся постоянством состава и не требующий предварительной обработки — измельчения, является хорошим сырьем для производства соды при комплексной его переработке (см. с. 185).

Большие запасы нефелиновых сиенитов формулы  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 \div 5)\text{SiO}_2$  находятся также в Красноярском крае (в Кузнецком Алатау, гора Безымянная). Руда содержит примерно 44%  $\text{SiO}_2$ , 22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 14%  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  и 8%  $\text{CaO}$ .

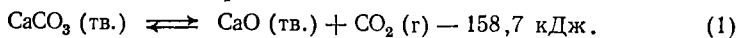
Имеются также залежи нефелиновых руд на Урале, в Средней Азии, Казахстане, Кемеровской области, на Украине, в Армении.

## ГЛАВА 2

### ПОЛУЧЕНИЕ ИЗВЕСТИ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБЖИГА КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ

Известь и диоксид углерода получают путем обжига карбонатного сырья при 1200 °С по реакции:



Теплота реакции\* (1) при нормальном давлении и температуре 0 °С равна —178,0 кДж. Зависимость теплосодержания си-

\* Теплоты химических реакций рассчитаны по данным справочника: Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. Термические константы неорганических веществ: М.-Л. Изд-во АН СССР, 1949. Они отнесены к 1 моль вещества.

Таблица 3. Равновесные давления  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$ 

Температура, °C	$p^*_{\text{CO}_2}$		Температура, °C	$p^*_{\text{CO}_2}$		Температура, °C	$p^*_{\text{CO}_2}$	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
800	24,4	183	852	50,6	381	894	95,2	716
819	31,2	235	871	71,5	537	898	101,1	760
830	34,0	255	881	80,1	603	950	198,0	1490
840	41,4	311	891	90,9	684	1000	370,0	2710

стемы при постоянном давлении от температуры согласно закону Кирхгофа описывается уравнением:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

где  $\Delta C_p$  — разность теплоемкостей конечных и начальных продуктов реакции.

В соответствии с уравнением при нижнем пределе температуры в зоне обжига, равной  $900^\circ\text{C}$ , тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$   $\Delta H_{1173} = +163,9$  кДж, а при верхнем пределе, равном  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{1473} = +153,5$  кДж. В среднем тепловой эффект в зоне обжига можно принять равным  $+158,7$  кДж.

Константа равновесия реакции (1) определяется только концентрацией  $\text{CO}_2$  в газе, т. е.  $k_c = f C_{\text{CO}_2}$ , или  $K_p = f p^*_{\text{CO}_2}$ .

Равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  ( $p^*_{\text{CO}_2}$ ) в данной системе [см. уравнение (1)], согласно правилу фаз, определяется одной независимой переменной — температурой, так как эта система, имея три фазы и два независимых компонента, моновариантна.

Зависимость равновесного парциального давления\*  $\text{CO}_2$  от температуры для данной системы приведена в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 экспериментальные данные можно обобщить в виде следующего уравнения (для  $p_{\text{CO}_2}$  в мм рт. ст.):

$$\lg p^*_{\text{CO}_2} = -8200/T + 9,88. \quad (3)$$

Принимая во внимание, что функциональная зависимость  $p_{\text{CO}_2} = f(T)$ , можно определить из уравнения (2) и уравнения Вант-Гоффа

$$d \ln K_p / dT = -\Delta H / (RT^2), \quad (4)$$

\* В публикациях всех видов с 01.01.80 г. в соответствии с ГОСТ 8.417—81 «ГСИ Единицы физических величин» начато применение единиц СИ.

Здесь и далее для обозначения единиц давления наряду с предпочтительной единицей измерения — Па — в порядке исключения будут приводиться устаревшие единицы — мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133 Па) и мм вод. ст. (1 мм вод. ст. = 9,8 Па), еще встречающиеся в производственной практике.

получают

$$p^*_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{2,53}{R} \ln T - \frac{4,19 \cdot 10^{-3} T}{R} - \frac{0,525 \cdot 10^5}{2RT^2} + C, \quad (5)$$

где  $C$  — константа интегрирования.

Строго говоря, величина  $p^*_{\text{CO}_2}$  может зависеть не только от температуры, но и от твердости исходного сырья, степени дисперсности кристаллов  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  и других факторов. В связи с этим температура разложения природных карбонатов при одинаковом давлении  $\text{CO}_2$  может быть различна. Так, температура разложения мела при  $p^*_{\text{CO}_2} = 9,8 \cdot 10^4$  Па (760 мм рт. ст.) ниже температуры разложения мрамора почти на  $30^\circ\text{C}$ .

Процесс разложения  $\text{CaCO}_3$ , очевидно, может протекать только в том случае, если равновесное давление  $\text{CO}_2$  при данных условиях будет превышать давление диоксида углерода в газовой фазе. В известково-обжигательной печи в процессе обжига максимальное парциальное давление  $\text{CO}_2$  в печном газе достигает 40 кПа (300 мм рт. ст.). Из данных табл. 3 видно, что при таком давлении  $\text{CO}_2$  разложение  $\text{CaCO}_3$  начинается только при температуре около  $840^\circ\text{C}$ . Однако такая начальная температура разложения достигается практически только поверхностным слоем кусков известняка (или мела), откуда выделяющийся диоксид углерода может уноситься потоком газов, омывающих куски. По мере продвижения границы разложения вглубь куска удаление  $\text{CO}_2$  из его внутренних частей затрудняется, и практически для его полного разложения необходимо иметь давление  $\text{CO}_2$  над поверхностью неразложившейся внутренней части куска, равное примерно  $10,1 \cdot 10^4$  Па (760 мм рт. ст.). Тогда температуру, необходимую для разложения внутренней части кусков мела или известняка, практически следует увеличить до  $900^\circ\text{C}$ . Таким образом, в зоне обжига известково-обжигательной печи, где протекает термическое разложение  $\text{CaCO}_3$ , нижний предел температуры равен  $900^\circ\text{C}$ . Эту температуру можно принять как минимальную на входе и выходе шихты из зоны обжига.

Для производственных условий большое значение имеет скорость разложения карбоната кальция, влияющая на продолжительность обжига, а поэтому и на производительность печи.

Границу раздела между разложившейся и неразложившейся частями куска легко установить визуально. По скорости проникновения вглубь границы раздела можно судить о скорости разложения, которая зависит главным образом от температуры разложения (рис. 3). Зависимость скорости разложения  $\text{CaCO}_3$  при обжиге известняка от температуры можно выразить следующим уравнением:

$$\lg R = 0,003145t - 3,3085, \quad (6)$$

где  $R$  — скорость продвижения границы разложения, см/ч;  $t$  — температура,  $^\circ\text{C}$ .

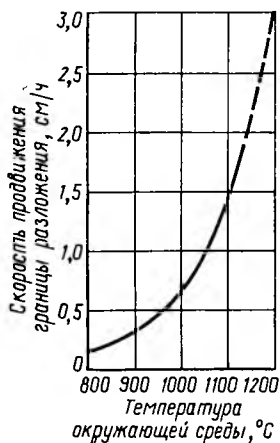


Рис. 3. Зависимость скорости разложения  $\text{CaCO}_3$  от температуры окружающей среды

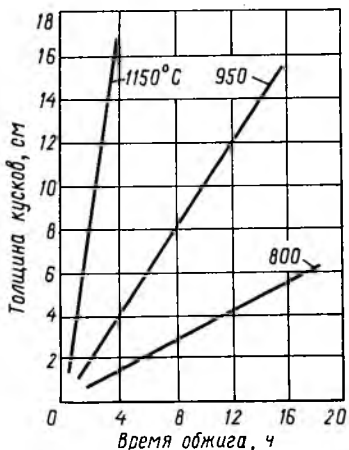


Рис. 4. Зависимость продолжительности полного обжига кусков известняка от их размеров

Продолжительность полного обжига куска, очевидно, будет зависеть от размера куска при прочих одинаковых условиях. Эта зависимость показана на рис. 4.

Продолжительность обжига зависит также от скорости подвода тепла к обжигаемому материалу (т. е. скорости сгорания топлива), от условий перемешивания продуктов сгорания, поверхности их контакта с обжигаемым материалом и т. д. При применении в качестве топлива антрацита вместо кокса продолжительность обжига увеличивается, так как антрацит сгорает медленнее. Повышение скорости движения газового потока в печи ускоряет обжиг, поскольку при этом ускоряются диффузионные процессы, сопровождающие горение топлива и разложение  $\text{CaCO}_3$ , а также процесс теплопередачи. Таким образом, скорость разложения  $\text{CaCO}_3$  зависит от многих факторов, из которых главным является температура обжигаемого материала.

От температуры обжига и продолжительности воздействия этой температуры зависит также кристаллическая структура получаемой извести. В мягких условиях, когда температура обжига равна примерно  $1150^\circ\text{C}$ , образуется пористая известь с большой удельной поверхностью и высокой реакционной способностью, так называемая активная известь. При более высоких температурах обжига начинает заметно протекать процесс рекристаллизации  $\text{CaO}$ . При этом возрастает плотность  $\text{CaO}$  и уменьшается его удельная поверхность; одновременно снижается реакционная способность извести. Чем выше температура обжига и продолжительнее воздействие этой температуры, тем глубже протекает процесс рекристаллизации. Образуется плот-

ная неактивная известь, называемая перекалом, или пережогом. В связи с этим температуру в зоне обжига рекомендуется поддерживать не выше 1200 °С.

Практика показывает, что перекалу подвергаются главным образом мелкие куски, что вытекает из следующих соображений. Разложение  $\text{CaCO}_3$  идет с поглощением тепла, поэтому в процессе обжига температура обжигаемого куска не может достичь температуры окружающих его горячих газов, пока процесс разложения в нем полностью не закончится. Разложение мелких кусков заканчивается быстрее, чем крупных. Поэтому мелкие куски раньше нагреваются до температуры окружающей газовой среды и более длительное время подвергаются воздействию этой высокой температуры.

Перед загрузкой в печь топливо — кокс или антрацит — смешивают с карбонатным сырьем. Таким образом, топливо сгорает среди кусков известняка (или мела), отдавая ему и воздуху, поступающему в печь, тепло горения. Чтобы предотвратить потери тепла от неполноты сгорания топлива, в печь подают избыток воздуха сверх теоретически необходимого.

В содовом производстве стремятся получить газ с максимально возможной концентрацией  $\text{CO}_2$ . Поэтому допускается избыток воздуха не более 5%. Для полного сгорания топлива при столь малом избытке воздуха большое значение имеет равномерное распределение среди кусков карбонатного сырья как топлива, так и воздуха, поступающего в печь. Последнее возможно только при наличии одинакового сопротивления шихты по поперечному сечению печи.

Образовавшийся при неполном сгорании топлива оксид углерода, встречаясь при дальнейшем движении в печи с кислородом, при достаточно высокой температуре может с ним реагировать, полностью сгорая до  $\text{CO}_2$ . С другой стороны, диоксид углерода взаимодействует с углеродом топлива при высокой температуре, образуя оксид углерода.

Кроме углерода в коксе и антраците содержится некоторое количество летучих примесей (углеводородов). Большая часть этих примесей не сгорает и скапливается в верхней зоне печи, где мало кислорода и температура ниже температуры их воспламенения.

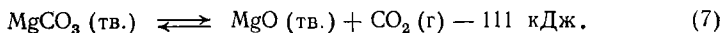
Зола топлива обычно содержит  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В карбонатном сырье, кроме того, могут быть также  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ . Иногда встречается и  $\text{NaCl}$ . Зола и примеси карбонатного сырья в процессе обжига вступают в побочные вредные реакции. При взаимодействии указанных оксидов друг с другом и с  $\text{CaO}$  образуются соединения, которые при температуре обжига в известковой печи могут плавиться (так, температура плавления  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  равна 1225 °С,  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  — 1065 °С,  $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  — 1100 °С).

Могут образоваться и другие, более тугоплавкие, соединения — силикаты, ферриты, алюминаты и алюмосиликаты каль-

ция. Все эти соединения являются вредным балластом, с которым безвозвратно теряется часть СаО. Присутствие MgO и CaSO<sub>4</sub> способствует увеличению массы плава. Образующаяся жидкая фаза обволакивает зерна СаО пленкой, которая остывает по выходе из зоны обжига и затвердевает. При этом куски извести, покрытые пленкой затвердевшего расплава, при дальнейшем гашении не взаимодействуют с водой и отделяются от известкового молока при его очистке как неактивная известь. Они могут быть погашены только после размола, т. е. разрушения инертной пленки. Кроме того, отдельные куски извести могут припаиваться застывающим расплавом друг к другу или к стенке печи, образуя большие куски или наросты на стенке («козлы»).

Среди легкоплавких соединений наиболее вредной примесью в сырье и золе топлива являются оксиды железа и кремния. Оксиды железа разрушающе действуют также на огнеупорную футеровку печи, которая содержит до 60% SiO<sub>2</sub>, образующего с FeO легкоплавкие соединения. Полагают, что FeO может быть получен в зоне обжига при восстановлении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидом углерода, всегда присутствующим в газе известковых печей.

Карбонат магния, обычно содержащийся в карбонатном сырье, при нагревании разлагается аналогично карбонату кальция:



Равновесное давление CO<sub>2</sub> в данной системе, имеющей также одну степень свободы, зависит только от температуры:

t, °C	p <sub>CO<sub>2</sub></sub> *		t, °C	p <sub>CO<sub>2</sub></sub> *	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
447	1,38	10,5	677	8,05	61,2
487	1,72	12,9	727	41,60	316,5
517	2,02	15,5	747	79,20	602,5
557	2,78	21,1	756	101,1	769,0
597	4,12	31,3			

Как видно из этих данных, давление диоксида углерода над MgCO<sub>3</sub> достигает атмосферного при более низкой температуре по сравнению с CaCO<sub>3</sub>, т. е. карбонат магния разлагается легче и, следовательно, вполне пригоден для получения CO<sub>2</sub>.

Однако для регенерации аммиака из NH<sub>4</sub>Cl оксид магния, образующийся при разложении CaCO<sub>3</sub>, мало пригоден. При температурах разложения CaCO<sub>3</sub> получаемый MgO образует перекал, который очень медленно погашается водой. Кроме того, образующийся при разложении водой гидроксид Mg(OH)<sub>2</sub> значительно (почти в 200 раз при комнатной температуре) хуже растворим, чем Ca(OH)<sub>2</sub>, и поэтому мало активен.

Оксид магния способен растворяться в расплаве других соединений, образующихся в известковой печи, понижая температуру образования жидкой фазы. По этой же причине MgO действует разрушению шамотной футеровки печи. Таким обра-



зом,  $MgCO_3$  в карбонатном сырье следует рассматривать как вредный балласт.

Влага, присутствующая как в карбонатном сырье, так и в топливе, требует дополнительного расхода топлива на ее испарение, а следовательно, и дополнительного объема воздуха, азот которого разбавляет получаемый в печи диоксид углерода. При теоретическом расходе топлива, обусловленном лишь разложением  $CaCO_3$ , требуется 4,6 кг углерода на 100 кг  $CaCO_3$ . При этом можно получить газ, содержащий 49,2%  $CO_2$ . Практически всегда имеются потери тепла, от которых зависит не только фактический расход топлива и воздуха, но и концентрация  $CO_2$  в печном газе. Ниже приведены данные, характеризующие влияние расхода топлива на теоретически возможную концентрацию  $CO_2$  в газе:

Расход углерода, кг на 100 кг $CaCO_3$	7	8	9	10	11	12	14
Концентрация $CO_2$ , % (об.)	42,0	40,0	38,8	36,9	35,6	34,7	33,7

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТИ И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В производстве соды необходимо обеспечить возможно более высокую концентрацию  $CO_2$  в газе известковых печей. Выше было отмечено, что эта концентрация зависит от удельного расхода топлива, в свою очередь, — от потерь тепла в известковой печи. С этой точки зрения необходимо стремиться к минимальным потерям тепла с уходящими из печи газом и известью. Этим требованиям в наибольшей степени отвечает известковая печь шахтного типа, где достигается наиболее совершенный теплообмен между твердой и газовой фазами. В вертикальную шахту такой печи сверху загружают смесь карбонатного сырья с топливом, а снизу подают воздух. Горячие газы, выходящие из зоны обжига при температуре около  $900^\circ C$ , поднимаются вверх к выходу из печи, нагревают загружаемую сверху в печь холодную шихту до температуры воспламенения топлива, охлаждаясь при этом до  $100-150^\circ C$ .

С другой стороны, горячая известь, выходящая из зоны обжига при температуре около  $900^\circ C$ , при движении вниз к выгрузке встречает подаваемый в печь холодный воздух и, нагревая его, охлаждается. При этом в печи шахтного типа, полностью заполненной обжигаемой шихтой, обеспечивается хороший контакт между газовой и твердой фазами, что способствует наиболее полному теплообмену и обуславливает небольшие потери тепла с выгружаемой известью и уходящими из печи газами.

Газ из известковых печей отсасывается компрессорами, которые затем нагнетают его в карбонизационные колонны. Воз-

дух для горения топлива также можно было бы засасывать в печь этими компрессорами. Однако при работе печи при разрежении возможны подсос воздуха через загрузочный механизм и разбавление уходящего из печи диоксида углерода. Поэтому на современных содовых заводах воздух подают в печь вентилятором под давлением, несколько превышающим сопротивляющие шихты. Избыточное давление на выходе газа из печи облегчает сброс излишков газа в атмосферу через выхлопную трубу. Это положительно сказывается и на работе компрессора, так как при увеличении давления на всасывающей стороне компрессора повышается его производительность.

Выходящий из печи горячий газ содержит пыль, летучие вещества из топлива и испарившуюся влагу. Поэтому перед поступлением в компрессор горячий газ должен быть охлажден, очищен от пыли и летучих компонентов топлива. При охлаждении и конденсации водяных паров объем газа уменьшается, что повышает производительность компрессоров.

Технологическая схема получения извести и диоксида углерода показана на рис. 5. Карбонатное сырье поступает в известковые печи в вагонетках 4 по воздушной канатной дороге или с помощью других подъемных механизмов. В шихтном отделении (на схеме не показано) в каждую вагонетку добавляют перед подачей в печь топливо, масса которого измеряется весовым дозатором. Полученную шихту загружают в печь 6 специальным загрузочным механизмом 5. Известь выгружается из печи механизмом 9 и далее с помощью кольцевого ковшового транспортера 7 доставляется в бункера 8. Один из бункеров служит для хранения запаса извести, из другого известь дозируется для приготовления известкового молока. Воздух, необходимый для горения топлива, подается в печь вентилятором высокого давления (на рисунке не показан).

Образующийся в печах газ поступает в общий коллектор 3. Здесь оседают наиболее крупные частицы пыли. Газоход обычно имеет уклон или зигзагообразную форму, в его нижних изломах находятся штуцеры или пылесборники, через которые и удаляется осевшая пыль.

Для охлаждения и очистки от пыли газ из коллектора поступает сначала в промыватель газа известковых печей (ПГИП) 2 (снизу или сверху), а затем в скрубберную часть электрофильтра (ЭФИП) 1. Скрубберная часть электрофильтра обычно заполнена деревянной хордовой насадкой. В промывателе газ охлаждается и освобождается от грубой пыли и части водяных паров, которые при охлаждении конденсируются. После дополнительной промывки газа в скрубберной части электрофильтра происходит тонкая очистка газа от пыли и мельчайших частиц влаги — тумана. Охлажденный и очищенный газ затем поступает в компрессоры и нагнетается в карбонизационные колонны. На некоторых содовых заводах для очистки газа от пыли применяются циклоны.

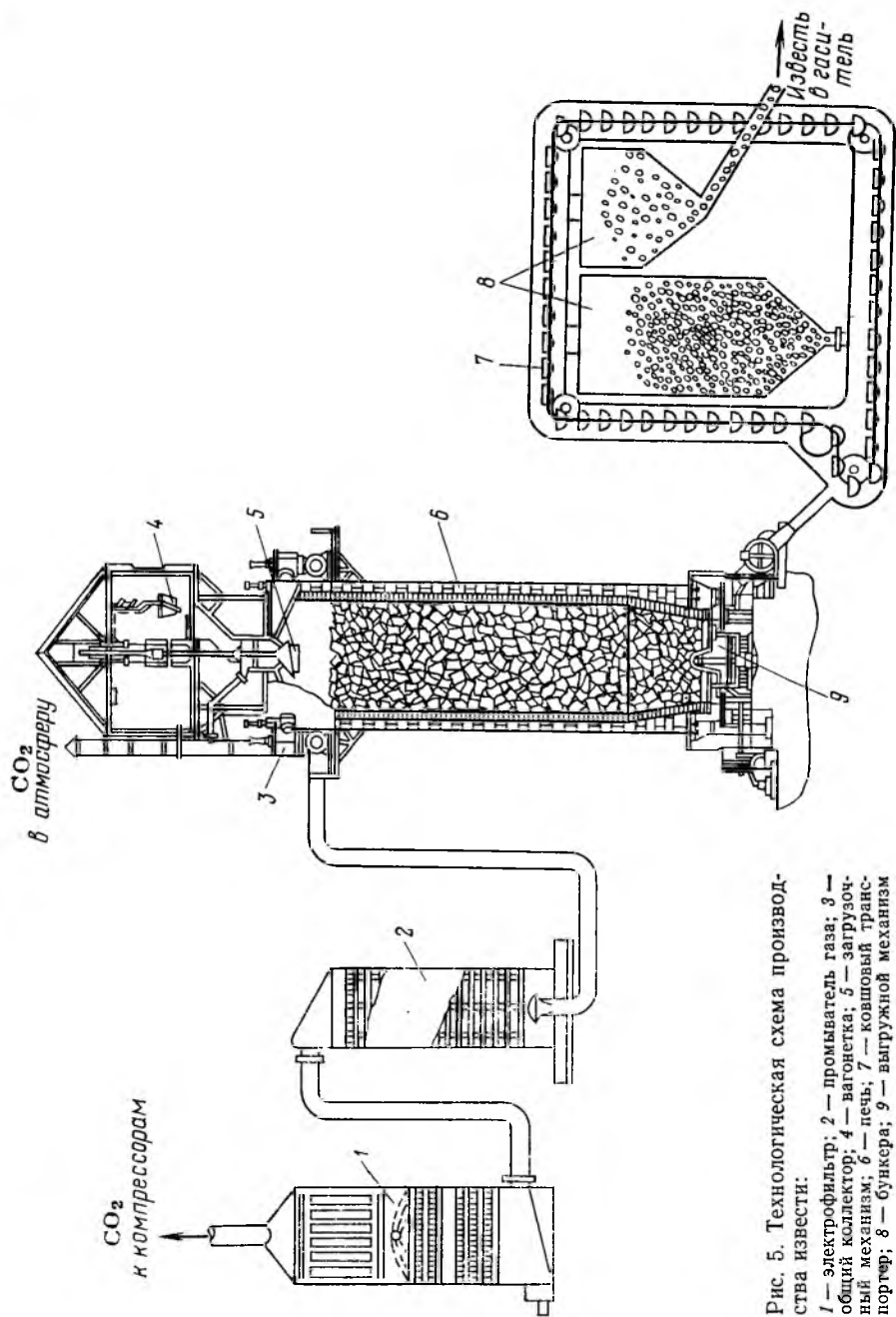


Рис. 5. Технологическая схема производства извести:

- 1 — электрофильтр; 2 — промыватель газа; 3 — общий коллектор; 4 — вагонетка; 5 — загрузочный механизм; 6 — печь; 7 — ковшовый транспортёр; 8 — бункера; 9 — выгрузной механизм

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ПЕЧЕЙ

**Известково-обжигательная печь** состоит из трех основных частей: шахты, загрузочного и разгрузочного механизмов.

Вертикальная кирпичная шахта известковых печей может иметь различные размеры. Встречаются печи, у которых внутренний диаметр шахты составляет от 2,3 до 8 м, а высота от 12,3 до 35,0 м. С увеличением диаметра печи растет ее производительность, и вместе с тем затрудняется равномерное распределение шихты и воздуха по ее сечению. С увеличением высоты печи возрастает время контакта фаз, но снижаются потери тепла с уходящими известью и газом, что способствует снижению расхода топлива и повышению концентрации  $\text{CO}_2$  в газе. С другой стороны, с увеличением высоты печи растет сопротивление слоя шихты, а следовательно, возрастают и затраты энергии на подачу воздуха. Возрастают также расходы на подъем карбонатного сырья и топлива на верх печи.

Наибольший внутренний диаметр применяемых на отечественных содовых заводах печей составляет 6,2 м, а высота шахты — 22,5 м. Форма шахты цилиндрическая. Производительность такой печи достигает 300—310 т/сут стандартной (85%  $\text{CaO}$ ) извести. В печах диаметром шахты более 3,5 м нижнюю часть печи делают обычно в виде усеченного конуса. В некоторых конструкциях печи такой же переход характерен и для верхней части шахты. Это связано с тем, что с уменьшением верхнего и нижнего сечений шахты облегчается равномерное распределение шихты и воздуха при их поступлении в печь.

На рис. 6 показана печь, внутренний диаметр которой 4,7 м и высота шахты 18 м. Внутри шахта выложена огнеупорным шамотным или хромомagneзитовым кирпичом 4. Последний обладает высокой огнеупорностью и химической стойкостью и может находиться в работе между капитальными ремонтами более продолжительное время, чем шамотный кирпич.

Наружная часть шахты выложена обыкновенным красным кирпичом 3. Между кладками из огнеупорного и красного кирпича имеется зазор 2 шириной 25 мм, заполненный теплоизоляционной прослойкой или дробленым шамотом. Благодаря зазору огнеупорная кладка может свободно расширяться при нагревании, что предохраняет ее от образования трещин. Шахту обычно окружает стальной кожух толщиной 12 мм. Между кожухом и кладкой печи также оставлен зазор шириной 60 мм, заполненный битым шамотом. Зазоры также выполняют роль теплоизоляции. Дробленый шамот препятствует перемешиванию воздуха в зазорах путем конвекции, снижая тепловые потери.

Шахта печи опирается на чугунное кольцо, расположенное на восьми опорных колоннах 1, которые стоят на бетонном фундаменте 9 и принимают на себя всю нагрузку. Сверху шахта закрыта железобетонным сводом, к которому крепится загрузочное устройство 5, способствующее равномерному распределению

Рис. 6. Шахтная известково-обжигательная печь:

1 — опорная колонна; 2 — зазор с теплоизоляционной прослойкой; 3 — кладка красного кирпича; 4 — кладка огнеупорного кирпича; 5 — загрузочное устройство; 6 — общий коллектор; 7 — шахта печи; 8 — выгрузное устройство; 9 — фундамент

шихты по сечению печи. Шихта состоит из кусков различной величины. Скопление мелких кусков создает более высокое сопротивление для прохода газа, чем крупных.

Для равномерного распределения по сечению печи поступающего воздуха необходимо, чтобы сопротивление шихты по всему сечению печи было одинаковым. Для этого по сечению печи следует по возможности равномерно распределять куски различного размера. Необходимо также, чтобы верхний уровень загружаемого материала был близок к горизонтальному. Выполнение этих требований обеспечивается с помощью загрузочного механизма 5, устройство которого показано на рис. 7.

Шихта из вагонеток высыпается в загрузочную воронку 1, которая снизу прикрывается конусным затвором 2, предохраняющим рабочее помещение от проникновения печного газа, содержащего оксид углерода. При опускании конусного затвора 2 (для этой цели служит специальное пневматическое устройство) шихта из загрузочной воронки 1 падает в промежуточный бункер 3, который также закрыт снизу конусным затвором 4, называемым распределительным конусом. Основание этого конуса срезано таким образом, чтобы линия среза образовывала спиральную линию (рис. 8). С укороченной стороны конуса прикреплен изогнутый стальной лист — отбойник 1.

При опускании конуса 4 (также с помощью пневматического механизма) шихта из промежуточного бункера попадает на по-

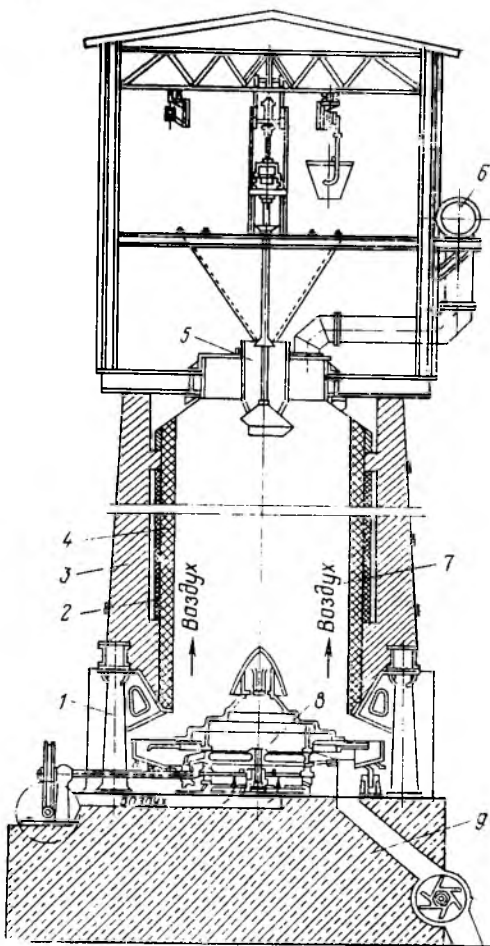
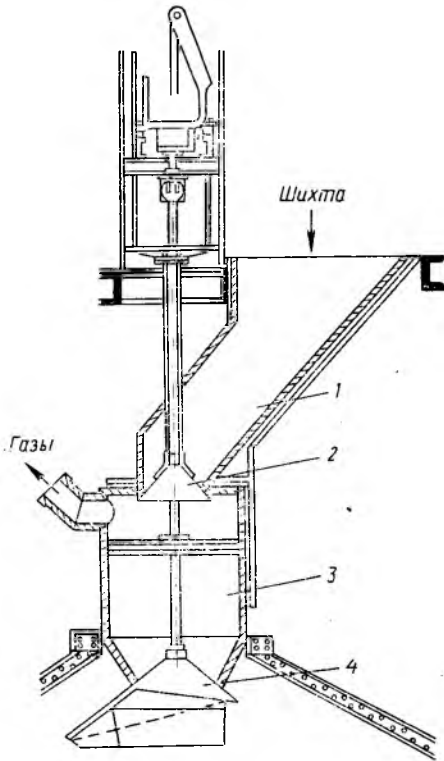


Рис. 7. Загрузочное устройство:

1 — загрузочная воронка; 2 — конусный затвор; 3 — промежуточный бункер; 4 — распределительный конус



верхность печи. Скатывающиеся по его длинной стороне куски попадают ближе к периферии печи, а скатывающиеся по укороченной стороне отбрасываются отбойником ближе к центру печи. За счет различной длины образующей конуса и наличия отбойника шихта разбрасывается по всему сечению печи. Для расширения угла разброса шихты между конусом и уровнем шихты в печи поддерживают расстояние около 1,5—2,5 м. Кроме того, равномерное распределение шихты по сечению печи обеспечивается автоматическим поворотом распределительного конуса на угол 60—90° после каждой загрузки.

Для предотвращения проникновения газа из печи в рабочее помещение во время опускания верхнего конуса газ из промежуточного бункера 3 отсасывают специальным вентилятором.

В работе описанного загрузочного устройства следует отметить один существенный недостаток. При односторонней подаче шихты в загрузочную воронку 1 загружаемый материал образует наклонную поверхность, по которой более крупные куски откатываются дальше от места разгрузки, чем мелкие (т. е. происходит распределение кусков по фракциям), и, что особенно нежелательно, куски топлива, как более мелкие, неравномерно распределяются среди кусков карбонатного сырья. Во избежание этого шихту загружают в воронку с разных сторон. Для подобной цели применяется конструкция загрузочного механизма с вращающейся воронкой (рис. 9), которая после загрузки каждой вагонетки с шихтой поворачивается на 90° (иногда на 60°) с помощью специального механизма.

Всего во вращающуюся воронку последовательно загружаются четыре вагонетки с шихтой. Цикл загрузки шихты осуществляется таким образом, чтобы шихта четвертой вагонетки предыдущего цикла находилась в межконусном пространстве. После загрузки в воронку первой вагонетки при закрытом верхнем конусе открывается нижний конус и шихта из межконусного пространства сыпается в печь; одновременно с этим воронка

поворачивается к фронту загрузки шихты на 90°. Нижний конус закрывается, открывается верхний, и шихта первой вагонетки попадает в межконусное пространство. Верхний конус закрывается и воронка подготовлена к приему второй вагонетки с шихтой. Затем цикл операций повторяется.

Для выгрузки извести в печи имеется специальное выгрузное устройство (рис. 10). Основное требование, предъявляемое к выгрузному устройству, — обеспечение равномерной выгрузки извести по всей периферии печи, что поддерживает равномерную работу печи по всему сечению.

Основная часть выгрузного механизма (см. рис. 10), так называемая улитка 5, представляет собой чугунную отливку с винтовой поверхностью, по форме образующей усеченный конус с вершиной, обращенной кверху. При медленном вращении такого устройства с частотой 1—4 оборота в час известь, находящаяся на наклонной винтовой поверхности, скользит по ней вниз, увлекая за собой лежащие сверху куски. Известь как бы «вывинчивается» из шахты печи.

Улитка лежит на восьми роликах 2, опираясь на них стальным кольцом, и катится по круговому рельсовому пути 1. Для вращения улиты служит передача, состоящая из венцовой шестерни 4, обращенной зубьями вниз, и приводной шестерни 3, связанной через систему передач с электромотором.

При вращении улиты известь по всей ее периферии равно-

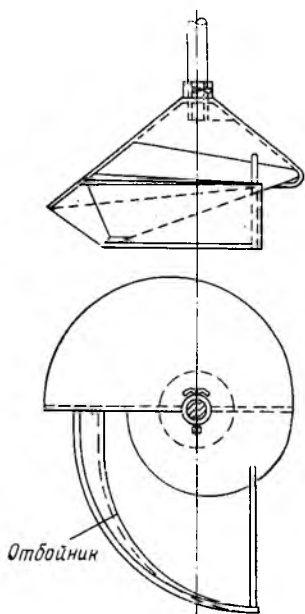


Рис. 8. Спиралеобразный распределительный конус с отбойником

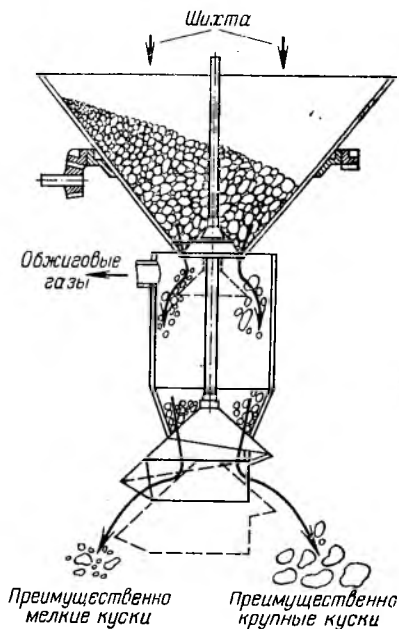


Рис. 9. Вращающаяся загрузочная воронка

мерно выгружается на концентрически расположенный неподвижный кольцевой стол 9, с которого по мере накопления она сыпается на расположенный ниже круговой транспортер 10 с индивидуальным приводом. При его вращении известь сбрасывается в течку 11 с неподвижным ножом, укрепленным над транспортером у течки. Затем лопастной выгрузателем 12 — так называемый трефель — выгружает известь на ленточный транспортер и далее на ковшовый транспортер. Трефель служит не только для выгрузки извести, но и для герметизации низа печи.

Равномерность выгрузки извести по периферии улиты может быть нарушена образующимися в печи сварившимися кусками материала («козлами»).

По оси улиты расположен полый вал 7, предохраняемый сверху от попадания извести колпаком 6. По валу под колпак подается воздух. Кроме того, воздух подается по периферии улиты навстречу выгружаемой горячей извести. Для подачи воздуха имеется специальный вентилятор, способный преодолеть сопротивление шихты, составляющее в зависимости от условий работы и высоты шихты 2,2—3,7 кПа (220—370 мм вод. ст.).

Подача снизу воздуха под давлением обуславливает необходимость герметизации всего выгрузного механизма.

В последнее время на известковых печах содовых заводов находят применение так называемые валковые выгрузатели извести, схематически показанные на рис. 11. При использовании валкового выгрузателя круглое сечение шахты печи 3 в зоне охлаждения сужается и постепенно переходит в квадратное сечение по размеру валкового выгрузателя.

Валковый выгрузатель состоит из двадцати зубчатых валков 1, вращающихся попарно один навстречу другому, что способствует разрушению сварившихся кусков материала. В печах, снабженных выгрузателем — улитой, это приходится выполнять

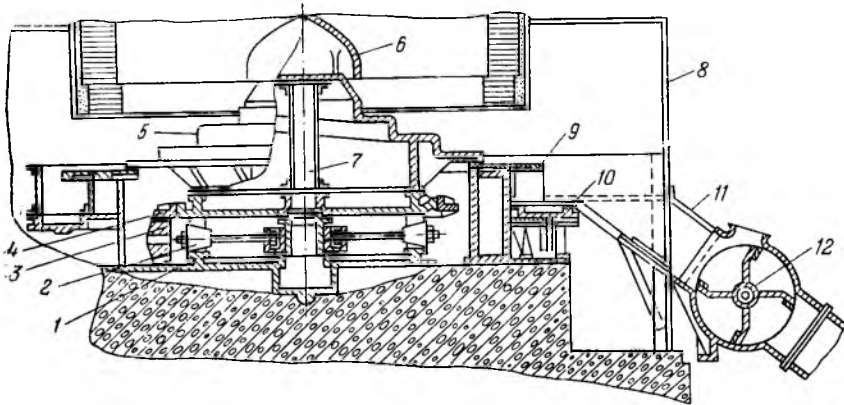


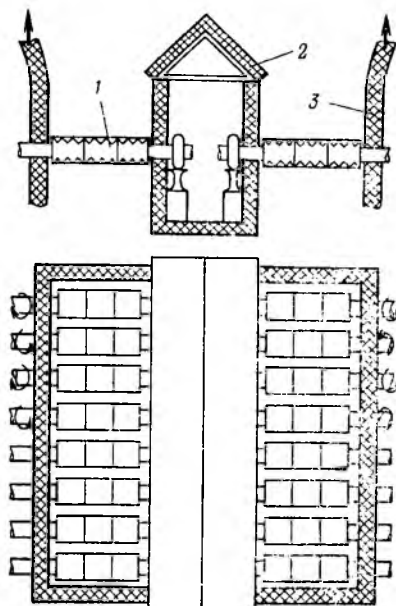
Рис. 10. Устройство для выгрузки извести (улиты):

1 — круговой рельсовый путь; 2 — ролики; 3 — приводная шестерня; 4 — венцовая шестерня; 5 — улитка; 6 — колпак; 7 — полый вал; 8 — кожух низа печи; 9 — кольцевой стол; 10 — круговой транспортер; 11 — течка; 12 — лопастной выгрузатель (трефель)



Рис. 11. Балковый выгрузатель извести:

1 — зубчатые валки; 2 — балка-рассекатель; 3 — стенки известковой печи



вручную. Для установки подшипников валков в нижней части шахты печи расположена балка-рассекатель 2, разделяющая выходное квадратное сечение шахты на два прямоугольных отверстия, в которых установлены по две секции выгрузателя. Каждая секция валков обслуживается отдельным электродвигателем и приводным устройством.

Предусмотрена возможность регулирования числа оборотов двигателей каждой секции отдельно, что позволяет регулировать интенсивность выгрузки на разных участках печи и тем самым поддерживать горизонтальность зоны обжига. Под валками расположен приемный бункер извести, в который подается также воздух, необходимый для горения топлива в печи. Воздух проходит из бункера в печь между валками по всему сечению печи, что способствует более равномерному распределению воздуха по сечению шахты, чем при периферийной подаче воздуха в случае применения улиты.

Валковый выгрузатель надежен в работе, прост в обслуживании и ремонте и весит примерно в четыре раза меньше улиты.

Газ из печи отсасывается сверху шахты в общий коллектор б (см. рис. 6), проходящий вдоль всех печей, откуда поступает на охлаждение и очистку от пыли, содержание которой колеблется в пределах  $0,6—2,5 \text{ г/м}^3$  \*. Каждая печь имеет выхлопной газодух, через который в атмосферу отводится избыток газа, а также газ, отсасываемый из загрузочного бункера.

Охлаждение, конденсация смол и очистка от грубой пыли газа известковых печей производится вначале в орошаемом водой газопроводе и далее в промывателе скрубберного типа 2 (см. рис. 5). Промывная вода растворяет часть  $\text{CO}_2$ , концентрация которого после промывателя снижается на  $0,3—0,5\%$ . Содержание пыли в газе уменьшается до  $0,25—0,3 \text{ г/м}^3$ .

В качестве промывателя применяют также пенные аппараты с ситчатыми тарелками, промыватели типа трубы Вентури с распылением промывной воды и промыватели циклонного типа.

\* Здесь и далее объемы газов приведены к нормальным условиям:  $101,3 \text{ кПа}$  ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ ) и  $20^\circ\text{C}$ .

Охлажденный до 30—35 °С газ поступает далее для тонкой очистки от пыли в электрофильтр, нижняя часть которого представляет собой скруббер, заполненный хордовой насадкой, орошаемой сверху водой для дополнительного охлаждения газа. В верхней части электрофильтра расположены осадительные электроды, периодически очищаемые от осевшей пыли путем встряхивания и промывки водой.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ПЕЧИ

Для получения извести хорошего качества и газа с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  при максимальной возможной производительности известковой печи и длительной ее работе без ремонтов необходимо поддерживать нормы технологического режима. Эти нормы зависят от качества карбонатного сырья и топлива, конструкции и размеров печи. Поэтому для каждого завода и даже для каждой печи нормы могут быть различными. Приведенные ниже показатели производства извести с использованием мела следует рассматривать как ориентировочные:

Состав исходных продуктов,	
% (масс.)	
Мел:	
CaCO <sub>3</sub> (на сухое вещество), не менее	96
влага, не более	14
SiO <sub>2</sub> и нерастворимые в HCl примеси, не более	2
MgCO <sub>3</sub> , не более	1,5
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,5
Топливо (кокс), не более:	
углерод	≈82,0
зольность	10,5
влага	5,0
летучие	2,0
сера	0,5
Известковые печи	
Температура в кожухе, °С, не выше	70
Давление, кПа (мм вод. ст.)	
в кожухе	1,96—3,43 (200—350)
вверху печи	0,019—0,098 (2÷10)
Печной газ	
Температура, °С, не выше	150
Содержание, % (об.) на сухой газ:	
CO <sub>2</sub>	33—35
O <sub>2</sub>	0,5—1,5
CO	0,5—2,0
пыли, г/м <sup>3</sup> , не более	2,0
Газ после электрофильтра	
Температура, °С:	
на входе	30—35
на выходе	20—25
Разрежение, кПа (мм вод. ст.)	0,69—0,98 (70—100)

Содержание:  
 $\text{CO}_2$ , % (об.)  
 пыли, мг/м<sup>3</sup>, не более

32—34  
 10

Известь

Содержание, % (масс.):  
 $\text{CaO}$  (своб.)  
 $\text{CaCO}_3$   
 Степень разложения  $\text{CaCO}_3$ , %

Не менее 80  
 Не более 8  
 91—95

Механическая прочность при раздавливании карбонатного сырья и извести характеризуется следующими данными: для известняков — не менее 9,8 МПа, для мела — не менее 4,9 МПа и для извести — 2,94 МПа.

Как отмечалось ранее, концентрация  $\text{CO}_2$  в газе известковых печей зависит в основном от удельного расхода топлива, или, иначе говоря, от удельных затрат тепла. При нормальном режиме работы печи примерные затраты тепла приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, полезный расход тепла на разложение  $\text{CaCO}_3$  (КПД печи) зависит от типа и качества карбонатного сырья и топлива. Недостатком мела являются потери на испарение влаги, а антрацита — более высокое содержание летучих примесей. Соответственно удельный расход топлива будет наибольшим при обжиге мела с использованием антрацита в качестве топлива и наименьшим при применении известняка и кокса. Содержание  $\text{CO}_2$  в печном газе наибольшее в последнем случае и достигает 39—40%.

При работе на стандартном известняке и коксе в высоких печах, где потери тепла с отходящим газом и известью малы, можно получить газ, содержащий до 43%  $\text{CO}_2$ .

Потери тепла в окружающую среду от несгорания летучих примесей топлива и затраты тепла на испарение влаги зависят от конструкции печи и качества поступающих сырья и топлива. Потери тепла с покидающими печь продуктами обжига — газом и известью, а также вследствие химической и механической не-

Таблица 4. Относительные затраты тепла в известковой печи (%)

Расход тепла	Шихта		
	известняк и кокс	мел и кокс	мел и антрацит
На разложение $\text{CaCO}_3$	74,0	62,0	57,5
На испарение влаги	0,5	13,0	12,0
С отходящими газами	7,0	9,0	8,5
С выгружаемой известью	3,5	2,0	1,5
Потери из-за неполноты сгорания топлива	5,5	4,5	5,0
Механические потери топлива	4,0	4,0	3,5
Потери в окружающую среду	3,0	3,0	3,0
Потери от несгорания летучих веществ топлива	2,5	2,5	9,0

полноты сгорания топлива в значительной мере зависят от тщательности соблюдения норм технологического режима.

Температура выгружаемой извести характеризуется температурой в кожухе печи, так как непосредственный замер температуры кусков извести затруднителен. Одной из причин, от которых зависит температура газа и извести, является расположение зоны обжига по высоте печи. Как уже говорилось, выходящие из зоны обжига газы при 900—1000 °С, продвигаясь к выходу из печи, отдают свое тепло поступающей в печь шихте. Если зона обжига по какой-либо причине переместится вверх, возрастает температура уходящего газа. При понижении зоны обжига должна увеличиться температура выгружаемой извести, так как в этом случае уменьшается зона охлаждения извести поступающим воздухом.

Чтобы избежать перемещения зоны обжига, необходимо тщательно следить за равномерностью и непрерывностью отбора извести из печи, а также за равномерностью загрузки шихты в печь. Воздух следует подавать равномерно и непрерывно в количестве, соответствующем интенсивности работы печи и массе загружаемого топлива.

Если зона обжига переместилась вверх, то для снижения ее необходимо усилить отбор извести и соответственно загрузку шихты или уменьшить объем подаваемого воздуха. Поднять зону обжига труднее, так как для этой цели приходится усиливать дутье, что снижает концентрацию  $\text{CO}_2$  в отходящем газе, или же уменьшать массу отбираемой извести, что снижает производительность печи.

Температура отходящего газа может увеличиваться также в результате чрезмерного опускания уровня шихты в печи, что уменьшает зону подогрева. Поэтому уровень шихты в печи поддерживают постоянным путем регулирования загрузки сырья в печь.

Температура верха печи может возрасти также вследствие превышения нормы расхода топлива. При избытке топлива повышается температура не только в верхней части печи, но и в зоне обжига, что может повести к образованию перекала, «козлов» и к повреждению футеровки. При недостатке топлива известь может содержать много недопала.

Иногда наблюдается одновременное повышение температуры извести и газа, что указывает на растянутость зоны обжига за счет сокращения зоны подогрева и зоны охлаждения обжигаемого материала. Это отклонение от нормы может наблюдаться при неоднородном гранулометрическом составе топлива и несоответствии размеров кусков регламентированным пределам. При неоднородности состава мелкие куски топлива быстро нагреваются до температуры воспламенения и раньше начинают гореть, крупные куски загораются позже и дольше горят.

Наличие мелочи в карбонатном сырье также может служить причиной растягивания зоны обжига. Чем больше различие в

размерах кусков загружаемого карбонатного сырья, тем труднее их равномерно распределить по сечению печи. В местах скопления мелочи возрастает сопротивление прохождению газа, поэтому воздух будет стремиться пройти через места печи, занятые крупными кусками. Зона горения в этом месте за счет избыточного кислорода воздуха поднимается. В местах скопления мелочи горение топлива замедляется вследствие недостатка воздуха, при этом зона горения переместится ниже. В результате зона обжига растянется и возрастут потери тепла как с отходящими газами, так и с выгружаемой известью. Увеличится расход топлива, а следовательно, понизится концентрация  $\text{CO}_2$  в печном газе.

Большая разница в размере кусков шихты, неравномерность распределения этих кусков по сечению печи, наличие мелочи особенно сильно сказываются на равномерности распределения газа в зоне подогрева поступающей шихты. В этой зоне снизу поднимается горячий газ. Проходя участок с наименьшим сопротивлением, горячий газ нагревает его. Подобно вытяжной трубе, в которой тяга увеличивается с повышением в ней температуры, через более нагретый путь в шихте начнет проходить все большее количество горячего газа, т. е. будет возрастать неравномерность распределения газа и нарушаться теплообмен в зоне подогрева.

Для обеспечения достаточно равномерного сопротивления по сечению печи нормами технологического режима предусматриваются колебания в размерах кусков карбонатного сырья в пределах 30—120 мм. Следует иметь в виду, что при уменьшении разницы в размерах кусков возрастает масса отбросной мелочи, получаемой при дроблении и сортировании мела или известняка.

Размер кусков карбонатного сырья зависит от плотности и твердости материала. Более плотный и твердый известняк следует дробить мельче, чем мел.

Аналогичные требования предъявляются к размеру кусков топлива. Время сгорания топлива должно соответствовать времени, необходимому для полного разложения карбонатного сырья. Поэтому размеры кусков топлива должны зависеть не только от типа топлива (кокс или антрацит), но и от карбонатного сырья (мел или известняк). Так, размеры кусков кокса при обжиге мела должны быть в пределах 40—80 мм.

Растянутая зона обжига в работе известковой печи может наблюдаться также при образовании «козлов», чему способствуют не только высокая температура в зоне обжига и наличие примесей, поступающих с карбонатным сырьем и золой топлива, но и неравномерность и перебои в выгрузке извести из печи. При появлении «козлов» равномерность распределения воздуха по сечению печи резко ухудшается. «Козлы»,двигающиеся вместе с шихтой, разбивают ломом при выходе с улиты. Удаление

«козлов», приставших к стенке шахты, — задача более трудная, поэтому печь приходится останавливать на ремонт.

Указанные выше причины неравномерного распределения воздуха по сечению печи и топлива среди карбонатного сырья, обуславливающие неполноту сгорания топлива, способствуют появлению в печном газе продукта неполного сгорания — оксида углерода — и соответственно кислорода. Присутствие кислорода в газе объясняется также необходимостью подачи некоторого избытка кислорода сверх теоретически необходимого. Этот избыток, однако, должен быть минимальным, так как он ведет не только к снижению концентрации  $\text{CO}_2$  в газе, но и к коррозии аппаратуры и к загрязнению соды оксидом железа при дальнейшем использовании диоксида углерода. Кроме того, избыточный воздух способствует перемещению вверх зоны обжига и увеличению потерь тепла с уходящим из печи газом.

В производстве соды производительность известковых печей несколько выше, чем это необходимо для получения соды. Поэтому часть печного газа выбрасывается в атмосферу. Учитывая необходимость сброса излишка газа через выхлопную трубу, а также недопустимость подсоса воздуха через неплотности загрузочного механизма, давление на выходе газа из печи должно быть выше атмосферного. Однако превышение давления должно быть минимальным, чтобы газ, содержащий оксид углерода, не проник через загрузочный механизм в рабочее помещение. Нормы технологического режима требуют, чтобы на выходе из печи избыточное давление газа составляло примерно 20—100 Па (2—10 мм вод. ст.). Давление в нижней части кожуха печи (так называемое давление дутья) в зависимости от сопротивления печи, гранулометрического состава карбонатного сырья и топлива, а также высоты слоя загружаемой в печь шихты может колебаться в пределах 2—3,4 кПа (200—350 мм вод. ст.).

Для нормальной работы содового завода качество извести играет не менее важную роль, чем качество газа. В зависимости от вида применяемого карбонатного сырья нормами технологического режима предусмотрено содержание свободного активного  $\text{CaO}$  в извести не менее 80% при обжиге мела и не менее 75% при обжиге известняка.

Качество извести зависит от качества карбонатного сырья. Наличие примесей способствует образованию неактивного  $\text{CaO}$ , мелочь в шихте ведет к образованию перекала, неоднородность размера кусков служит причиной образования перекала и недопала. Большое значение имеет правильная дозировка топлива. Расход условного топлива колеблется в пределах 130—170 кг/т стандартной извести (в пересчете на 85%  $\text{CaO}$ ) или 90—120 кг/т соды.

Расход карбонатного сырья (в пересчете на 100%-ный  $\text{CaCO}_3$ ) составляет 1550—1750 кг/т стандартной извести при степени разложения  $\text{CaCO}_3$ , равной 92—94%. Добиваться более высокой степени разложения не рекомендуется, так как это

связано с повышением расхода топлива и увеличением времени обжига, т. е. с уменьшением производительности печи и снижением концентрации  $\text{CO}_2$  в газе. Чрезмерное снижение степени обжига нежелательно, так как при этом ухудшается качество извести и температура в зоне обжига возрастает выше допустимого предела. Расход стандартной извести колеблется около 730 кг/т соды.

Съем стандартной извести с 1 м<sup>2</sup> сечения печи составляет от 7 до 14 т/сут и зависит от качества сырья, размеров куска обжигаемого материала, конструкции и размеров печи, интенсивности обжига и от тщательности соблюдения норм технологического режима.

##### **5. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ РАБОТЫ ИЗВЕСТКОВЫХ ПЕЧЕЙ**

Схема автоматизации известково-обжигательных печей предусматривает поддержание стабильной нагрузки печей с учетом потребности в негашеной извести, а также поддержание оптимальных параметров процесса.

Расход воздуха в печи сохраняется на заданном уровне с помощью регулятора расхода. Карбонатное сырье в вагонетках и добавляемое к нему топливо взвешивают на автоматических весах. Загрузку печи автоматически регулируют по высоте уровня шихты в печи. Для измерения уровня применяют ультразвуковые уровнемеры или специальные автоматические устройства с измерительным щупом. Если уровень шихты ниже нормы, регулятор, связанный с измерителем уровня, подает сигнал на опрокидыватель вагонеток, которые разгружаются до тех пор, пока уровень шихты в печи не достигнет заданного.

Схемой предусмотрен автоматический отбор извести из печи. Количество отбираемой извести регулируют по температуре газа в верхней или нижней части печи, однако на практике измеряют лишь температуру в нижней части печи. Это объясняется тем, что температура газов в верхней части печи подвержена резким колебаниям в результате загрузки шихты отдельными порциями. При интенсивном отборе извести зона обжига смещается вниз, и температура в нижней части печи повышается. Изменение температуры воспринимает регулятор, который уменьшает число оборотов улиты, а следовательно, интенсивность отбора извести снижается до тех пор, пока зона обжига не передвинется вверх и температура низа печи не придет в норму.

Автоматически регулируют также давление газа в верхней части печи. В производстве соды количество диоксида углерода, получаемого при обжиге карбонатного сырья, превышает потребность в ней основного производства, поэтому давление регулируют путем выброса части газа в атмосферу. Для этого на выбросных трубах печей установлены дроссельные заслонки, степень открытия которых изменяется с помощью регуляторов давления.

Таким образом, в схеме автоматизации предусмотрено автоматическое регулирование расхода сырья и топлива, положение уровня шихты в печи, зоны обжига (по температуре низа печи путем изменения числа оборотов улиты) и давления газов в верхней части печи.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ПЕЧЕЙ

Неблагоприятные условия труда могут возникнуть в результате повышения содержания диоксида углерода и особенно оксида углерода в рабочем помещении, запыленности воздуха известью и повышения его температуры. Известь разъедает кожу и вредно действует на слизистые оболочки глаз и носа. Оксид углерода может вызывать сильное отравление и даже смерть. Предельно-допустимая концентрация оксида углерода в воздухе составляет всего лишь  $3,0 \text{ мг/м}^3$ .

Рабочие, обслуживающие низ печей, где возможно повышенное выделение известковой пыли, должны быть обеспечены спецодеждой. Рабочие на участках, где возможно выделение оксида углерода, должны иметь противогазы марки СО (коробка белого цвета). На рабочих площадках верха и низа печей нужно систематически отбирать пробы воздуха для анализа на содержание в нем оксида углерода и пыли.

Для уменьшения пылеобразования при выгрузке извести выгрузные устройства должны быть герметичными и иметь вентиляцию. При выгрузке следует работать в респираторе. Во избежание отравления обслуживающего персонала оксидом и диоксидом углерода загрузочная площадка у верхней части печей должна быть открытой. Загрузочные устройства следует ограждать перилами и оборудовать двойным затвором и трубой для сброса газов за пределы помещения.

При уменьшении и полном прекращении отбора газа из печей он должен выводиться в атмосферу. Осматривать внутреннюю часть печи разрешается лишь после выгрузки всей извести и охлаждения печи до температуры не выше  $30^\circ\text{C}$ .

Люки для очистки коллектора газов известковых печей от пыли должны быть расположены так, чтобы коллектор можно было чистить снаружи гребками. Для проведения работ внутри коллектора требуется письменное распоряжение администрации цеха. До начала работ коллектор продувают воздухом. Работающие внутри коллектора или внутри закрытых емкостей и глубоких ям должны иметь шланговые (изолирующие) противогазы. При ремонте печи ее следует изолировать от газового коллектора газонепроницаемой заглушкой.

«Козлы», приставшие к внутренней стенке печи, удаляют механическим дроблением сверху и сбоку.

Ремонтировать улитку разрешается лишь после осмотра футеровки и удаления кирпичей, требующих замены. Осмотр футеровки начинают сверху, что исключает возможность травмы ра-



бочего от случайного выпадения кирпичей из неисправной футеровки.

При остановке электрофильтров на ремонт их тщательно продувают воздухом. Все операции по пуску, остановке и обслуживанию электрофильтра выполняют в соответствии с инструкцией. Ремонт электрофильтров проводится под наблюдением лица, ответственного за их эксплуатацию.

Разрешается производить работы только на линиях, отключенных от напряжения, при хорошем заземлении отключенного участка. Замену или ремонт электродов проводят в изолирующих противогазах. В помещении подстанции должны быть сухие огнетушители и ящики с песком. Каждый работающий на подстанции должен иметь противогаз, резиновые боты и перчатки, защитные очки и клещи для вставки предохранителей.

При ремонтных работах разрешается пользоваться переносными электролампами напряжением не выше 24 В.

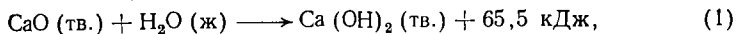
### Контрольные вопросы и задачи

1. От чего зависит концентрация  $\text{CO}_2$  в печном газе?
2. От чего зависит коэффициент полезного теплоиспользования в известковой печи?
3. Указать источники потерь тепла в известковой печи.
4. Указать причины, вызывающие повышение температуры извести.
5. Перечислить причины образования неактивной извести и меры предупреждения ее образования.
6. Указать причины, вызывающие образование оксида углерода в печи и меры борьбы с его образованием.
7. Что следует предпринять для снижения температуры отходящих газов?
8. Указать причины, вызывающие перемещение зоны обжига по высоте печи и образование растянутой зоны обжига.
9. Почему увеличение расхода воздуха при неизменном количестве топлива вызывает понижение температуры в зоне обжига?
10. Как влияет образование «козлов» на нормальную работу печи? Указать меры борьбы с ними.
11. Перечислите причины образования перекала.
12. Что влияет на температуру зоны обжига?
13. Указать примеси в карбонатном сырье и пояснить их влияние на качество извести.
14. Почему степень обжига карбонатного сырья не стремятся повысить до 100%?
15. Что такое химическая и механическая неполнота сгорания топлива и меры борьбы с ней?
16. Почему надо охлаждать и очищать от пыли газ после известковых печей?
17. Объясните устройство электрофильтра и принцип его работы.
18. Определите потребность в условном топливе для разложения 100 кг  $\text{CaCO}_3$ , если коэффициент полезного использования тепла 65%.
19. Сколько требуется воздуха (в кг) для полного сжигания 1 кг углерода, если избыток воздуха сверх теоретически необходимого составляет 10%? Сколько потребуется воздуха при том же его избытке, если 5% углерода сгорает до оксида углерода?
20. Каково содержание  $\text{CaO}$  в извести (в %), если известняк содержал 95%  $\text{CaCO}_3$ , 1% влаги и 4% прочих не изменяющихся при обжиге примесей, при степени разложения, равной 100 и 95%?

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

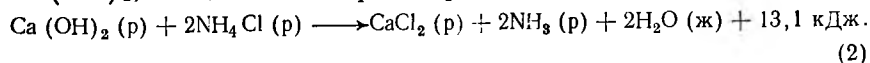
## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ

При гашении содержащегося в извести оксида кальция водой, взятой в стехиометрическом соотношении



образуется твердый рассыпчатый порошок, называемый пушонкой. В воде  $\text{Ca(OH)}_2$  растворяется плохо, причем с повышением температуры его растворимость уменьшается. Так, при  $0^\circ\text{C}$  в 100 г воды растворяется 0,185, а при  $100^\circ\text{C}$  всего лишь 0,077 г. При растворении  $\text{Ca(OH)}_2$  в воде выделяется тепло, количество которого зависит от концентрации полученного раствора.

Вследствие малой растворимости  $\text{Ca(OH)}_2$  для разложения хлорида аммония в отделении дистилляции применяют суспензию гидроксида кальция в воде, называемую известковым молоком, причем в реакцию с хлоридом аммония вначале вступает  $\text{Ca(OH)}_2$ , находящийся в растворе



По мере расходования  $\text{Ca(OH)}_2$  происходит его дальнейший переход в раствор из твердой фазы. В результате скорость разложения хлорида аммония будет зависеть от скорости растворения  $\text{Ca(OH)}_2$ , а следовательно, и от гидродинамических условий процесса (интенсивности перемешивания, величины поверхности контакта фаз, которая, в свою очередь, зависит от степени дисперсности гидроксида кальция — мелкие частицы растворяются быстрее).

Степень дисперсности известкового молока особенно заметно влияет на конечную стадию разложения хлорида аммония тогда, когда концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CaCl}_2$ ) в растворе резко возрастает, а содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  снижается. Чем выше дисперсность известкового молока, тем при прочих равных условиях больше  $\text{Ca(OH)}_2$  будет находиться в растворенном виде и тем выше скорость разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Кроме того, высокодисперсная суспензия труднее расслаивается, т. е. дольше сохраняет свою однородность, что важно при ее транспортировании через трубопроводы.

Следует отметить, что устойчивую, хорошо перекачиваемую по трубопроводам суспензию известкового молока можно получить, если увеличить плотность жидкой части суспензии, например путем применения для гашения извести отхода производства — дистиллерной жидкости. Однако наличие  $\text{CaCl}_2$  в известковом молоке снижает его реакционную способность.

Рис. 12. Зависимость скорости гашения извести, полученной при различных температурах обжига, от начальной температуры воды, используемой для гашения

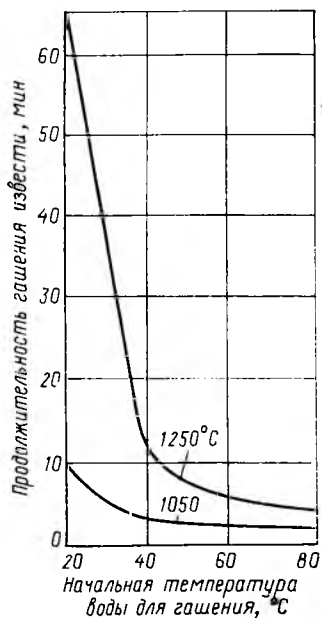
Степень дисперсности суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в значительной мере зависит от факторов, определяющих скорость гашения  $\text{CaO}$ . Чем больше скорость гашения, тем выше степень дисперсности получаемого известкового молока. Так, при повышении температуры воды, подаваемой на гашение, возрастает не только его скорость (рис. 12), но и степень дисперсности получаемой суспензии. На содовых заводах начальная температура подаваемой воды составляет 60—80 °С.

Количество подаваемой на гашение воды также влияет на скорость гашения, а следовательно, и на степень дисперсности получаемой суспензии. Если к известки добавить столько воды, сколько требуется для получения пушонки — 100%-ного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то степень дисперсности полученного порошка будет ниже степени дисперсности известкового молока, образующегося при двух-трехкратном избытке воды по отношению к  $\text{CaO}$ . Это объясняется тем, что при большем количестве воды известь гасится быстрее. Меньшая степень дисперсности пушонки является одной из причин, препятствующих ее использованию для разложения хлорида аммония в процессе регенерации аммиака, хотя с точки зрения уменьшения объема отбросной жидкости пушонка имеет несомненные преимущества по сравнению с известковым молоком. К недостаткам пушонки следует отнести более высокое содержание в ней примесей, трудности транспортирования и дозирования.

Те же причины препятствуют и непосредственному использованию негашеной извести.

На содовых заводах с целью снижения нагрузки отделения дистилляции по жидкости известковое молоко готовят возможно более концентрированным. Однако предельно-возможная концентрация суспензии ограничена ее вязкостью, которая уменьшается с повышением температуры. Поэтому высокая температура гашения позволяет получать высокодисперсное известковое молоко со значительным содержанием в нем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Качество известкового молока заметно зависит от качества извести. Примеси (особенно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) повышают вязкость молока. Большое значение имеет температура обжига карбонатного сырья: чем она выше, тем медленнее гасится полученная известь



и тем менее дисперсным получается известковое молоко. Зависимость продолжительности гашения извести от температуры обжига мела показана на рис. 12. Если температура обжига превышает 1350 °С, получаемая известь практически не гасится водой.

Из примесей, встречающихся в извести, на продолжительность гашения больше всего влияет сульфат кальция, с увеличением содержания которого скорость гашения уменьшается.

Примерный состав и свойства известкового молока:

Содержание, н. д.:		Содержание, г/л:	
CaO (общ.)	210—260	SiO <sub>2</sub> + нерастворимые	20—30
CaO (своб.)	200—250	в HCl примеси	
CaCO <sub>3</sub>	10—12	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5—8
		Mg(OH) <sub>2</sub>	1—2
		Плотность (отн.)	1,25—1,30

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

Технологическая схема получения известкового молока включает две основные операции: гашение извести горячей водой и очистку известкового молока от крупных кусков необожженного карбонатного сырья, мелких зерен недопала, перекала и других нерастворимых примесей.

Схема приготовления известкового молока показана на рис. 13. Из рабочего бункера 2 известь подается лотковым питателем 1 во вращающийся барабан-гаситель 3, куда одновременно поступают нагретая вода и вода после промывки отбросных примесей извести (слабое известковое молоко). При гашении в гасителе 3 образуется известковое молоко с примесью твердых частиц различного размера, которое поступает в сортировочный барабан 5, представляющий собой сито с отверстиями размером 40 мм. Сортировочный барабан является продолжением гасителя, вращается вместе с ним и служит для отделения от известкового молока крупных кусков недопала (размером более 40 мм). В конце барабана 5 эти куски промываются горячей водой, поступают на транспортер 6 и передаются в известковые печи для повторного обжига.

Сортировочный барабан 5 заключен в кожух, оборудованный двумя вытяжными трубами для удаления образующегося в гасителе пара. Одна труба идет к конденсатору 4, где пар из гасителя подогревает воду, расходуемую на гашение, а вторая труба выведена в атмосферу на случай ремонта или чистки конденсатора.

Известковое молоко вместе с твердыми частицами размером менее 40 мм, проходящими через отверстия в барабане 5, поступает в сортировочный барабан 7: вращающееся перфорированное сито с отверстиями 2×10 мм. Здесь от известкового молока отделяются частицы размером более 2 мм, и оно, пройдя сито, попадает в конусообразный приемник кожуха, в который заключен сортировочный барабан, и далее подвергается окончательной очистке от примесей в классификаторе 14.

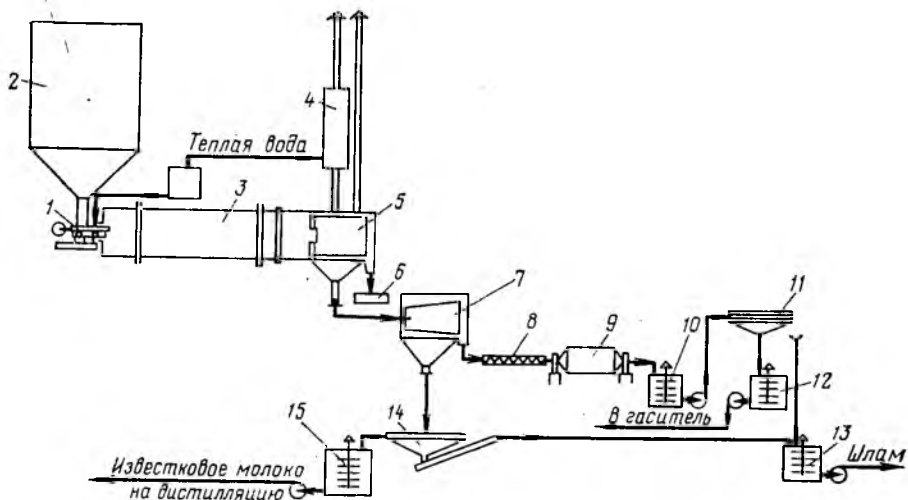


Рис. 13. Технологическая схема приготовления известкового молока:

1 — лотковый питатель; 2 — рабочий бункер; 3 — барабан-гаситель; 4 — конденсатор; 5 — сортировочный барабан для крупного недопада; 6 — транспортер; 7 — сортировочный барабан для мелкого недопада; 8 — шнек; 9 — шаровая мельница мокрого помола; 10 — мешалка неочищенного слабого известкового молока; 11 — виброгрохот; 12 — мешалка очищенного слабого известкового молока; 13 — мешалка отбросного шлама; 14 — классификатор; 15 — мешалка концентрированного известкового молока

Оседающий на дне классификатора шлам выгребается речным механизмом, промывается горячей водой и поступает в мешалку шлама 13. Концентрированное молоко, освобожденное от шлама, подается в мешалку известкового молока 15 и далее в отделение дистилляции.

Оставшиеся в сортировочном барабане 7 твердые частицы размером более 2 мм при вращении барабана постепенно перемещаются вдоль него и выгружаются в шнек 8, с помощью которого они передаются в шаровую мельницу мокрого помола 9. В мельнице одновременно с размолем происходит гашение извести, вскрываемой при размоле кусков. Образующееся в мельнице слабое известковое молоко вместе с примесями перетекает в мешалку 10 и далее для очистки от шлама откачивается центробежным насосом в виброгрохот 11. Шлам из виброгрохота поступает в мешалку отбросного шлама 13, а очищенное слабое известковое молоко направляется в мешалку 12, откуда насосом подается в гаситель.

Шлам из классификатора и виброгрохота разбавляется в мешалке 13 отбросной жидкостью дистиллера и с помощью центробежного насоса передается в отброс (накопитель отбросной жидкости, так называемое «белое море»).

Помимо описанной выше схемы очистки известкового молока на содовых заводах можно встретить и другие схемы, принципиально мало отличающиеся от этой. Так, намечаются пути бо-

лее полного использования отбросного шлама, для чего его после размолв в шаровой мельнице и повторного гашения в гасителе направляют вместе с концентрированным известковым молоком в отделение регенерации аммиака. Недостаток этого способа заключается в накоплении песка в дистиллере. На некоторых содовых заводах вместо сортировочного барабана 7 используют более эффективное вибрационное сито; известковое молоко, используемое для очистки рассола и получения каустической соды известковым методом, очищается от примесей в гидроциклонах и др.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ

**Гаситель извести** (рис. 14) представляет собой стальной сварной барабан 5 диаметром 1,75—2,5 м и длиной 12—15 м, опирающийся бандажами на две пары роликов и вращающийся с частотой 3—6 об/мин. Корпус гасителя сделан из листовой стали толщиной 12—15 мм и защищен изнутри стальной рубашкой 2 (толщина 10 мм) от механического воздействия твердых частиц известкового молока.

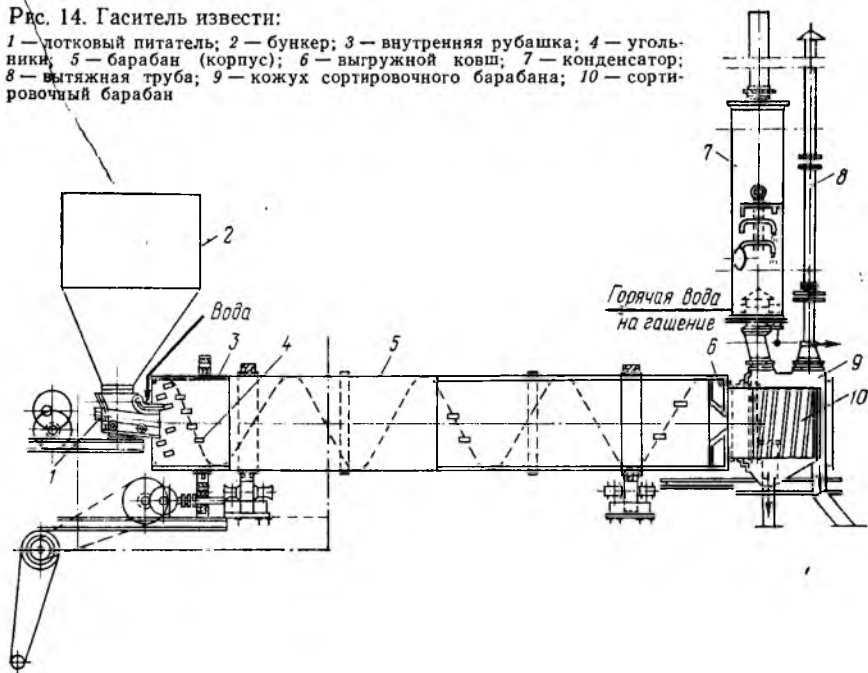
Барабан устанавливают с уклоном  $0,5^\circ$  в сторону выхода известкового молока. Для ускорения перемещения извести и лучшего ее перемешивания внутри барабана укреплены по спирали угольники 4 или по длине барабана приварены шесть полос на расстоянии  $60^\circ$  друг от друга по окружности.

С обеих сторон гаситель закрыт крышками, имеющими центральные отверстия, через которые с одной стороны из бункера 2 с помощью лоткового питателя 1 подается известь, вода и слабое известковое молоко, а с другой — выгружаются концентрированное известковое молоко и крупные твердые отбросы. Последние удаляются из гасителя выгрузными ковшами 6, в которые при вращении барабана попадают неразложившиеся куски недопала и перекал. Эти куски выгружаются в сортировочный барабан крупного недопала 10, служащий продолжением гасителя. Известковое молоко вместе со взмученными мелкими примесями выходит из гасителя самотеком по достижении уровня нижнего края выгрузного отверстия. В настоящее время испытывается гаситель с противоточным движением извести и воды.

**Сортировочный барабан для крупного недопала 10** (см. рис. 14) представляет собой цилиндрический грохот, прикрепленный к торцевой части гасителя и вращающийся вместе с ним вокруг общей оси. Барабан грохота сварен из стальных листов толщиной 10—12 мм, в которых просверлены отверстия диаметром 40 мм. К внутренней поверхности барабана прикреплены направляющие угольники. Неразложившиеся куски размером более 40 мм представляют собой недопал; из сортировочного барабана их направляют на повторный обжиг. Сортировочный барабан заключен в кожух 9, оборудованный двумя вытяжными трубами 7 и 8 для удаления образующегося в гасителе пара.

Рис. 14. Гаситель извести:

1 — лотковый питатель; 2 — бункер; 3 — внутренняя рубашка; 4 — угольники; 5 — барабан (корпус); 6 — выгрузной ковш; 7 — конденсатор; 8 — вытяжная труба; 9 — кожух сортировочного барабана; 10 — сортировочный барабан



Остальное оборудование в отделении гашения извести, служащее для очистки известкового молока от взвешенных примесей, является стандартным. Сортировочный барабан для мелкого перекала 7 (см. рис. 13) представляет собой вращающееся сито в форме усеченной шестигранной пирамиды, ее гранями служат съемные стальные перфорированные листы с отверстиями размером  $2 \times 10$  мм (сетки).

Для очистки известкового молока от мелких твердых частиц применяются также вибрационные сита, имеющие ряд преимуществ по сравнению с вращающимися ситами. Они более компактны, легче регулируются и потребляют меньше энергии. При высокой частоте колебаний отверстия вибрационного сита не забиваются.

Тонкая очистка от взвешенных твердых частиц осуществляется в классификаторах. На содовых заводах используются чашевые классификаторы.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ

К наиболее важным регламентируемым показателям, характеризующим качество известкового молока и обеспечивающим нормальную работу отделения дистилляции, относятся концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или свободного  $\text{CaO}$  и температура известкового молока. На содовых заводах концентрацию свободного  $\text{CaO}$  в известковом молоке называют титром молока, так как ее оп-

ределяют титрованием молока соляной кислотой в присутствии индикатора — фенолфталеина.

Для производства необходимо, чтобы содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в известковом молоке было возможно выше, так как при этом уменьшается объем дистиллерной жидкости, а следовательно, повышается производительность отделения дистилляции, снижаются расход пара и потери извести и аммиака с отбросной жидкостью дистиллера. Однако, с другой стороны, при чрезмерно высокой концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  повышается вязкость суспензии, затрудняется работа гасителя и других аппаратов для очистки молока от примесей. Практика показала, что допустимая концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в молоке (титр) составляет 200—250 н. д. Колебания титра молока должны быть минимальными, так как они усложняют дозирование молока в отделении дистилляции и увеличивают потери извести и аммиака с отбросной жидкостью дистиллера. В последней содержание свободного  $\text{CaO}$  может колебаться в очень узких пределах (1—2 н. д.), т. е. в пределах одного нормального деления. В аппаратах отделения дистилляции известковое молоко разбавляется примерно в четыре раза. Отсюда следует, что колебания титра молока, поступающего на дистилляцию, не должны превышать 4 н. д.

Титр молока регулируют путем изменения объема воды, подаваемой на гашение. Колебания титра выравнивают в сравнительно больших емкостях — мешалках известкового молока. Масса извести, подаваемой в гаситель, зависит от расхода известкового молока в потребляющих цехах (цеха кальцинированной и каустической соды, водоочистки и др.).

Концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в известковом молоке в первом приближении определяется его плотностью, измеряемой непосредственно в цехе. Для более точного определения через каждые 30 мин в цеховой лаборатории производят анализ известкового молока на содержание в нем активного  $\text{CaO}$ . Конечная температура молока (85—95 °С) в значительной мере зависит от температуры поступающей на гашение воды, которая подогревается за счет тепла конденсации водяных паров, выходящих из гасителя. Для гашения используют подогретую воду из холодильников газа содовых печей или газа дистилляции.

В нормах технологического режима в известковом молоке предусмотрено содержание 10—12 н. д.  $\text{CO}_3^{2-}$ , что соответствует такому же содержанию  $\text{CaCO}_3$  в молоке, т. е. характеризует степень очистки молока от примесей.

Количество отбросов после очистки молока зависит от качества извести, на которое в свою очередь влияют качество и степень обжига карбонатного сырья, режим работы известковых печей и т. д. На различных заводах количество отбросов колеблется в широких пределах [% (масс.) стандартной извести]: крупные отбросы — 1,5—11,0; мелкие — 3,5—10,0 и шлам — 1,0—3,0. Масса шлама зависит от степени очистки известкового молока.



## 5. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

При автоматизации процесса получения известкового молока должны быть решены две задачи: соответствие нагрузки в отделении гашения потребности отделения дистилляции в известковом молоке, а также поддержание постоянной концентрации гидроксида кальция в известковом молоке.

Для решения первой задачи изменяют подачу извести в гаситель, причем для улучшения качества регулирования подачу извести изменяют периодически, по достижении установленного минимального или максимального значения уровня известкового молока в сборниках.

Концентрация известкового молока зависит от многих факторов. Наиболее важные из них: соотношение между количествами извести, воды и слабого молока в процессе гашения, качество извести, температура воды и слабого известкового молока. Отсутствие приборов для автоматического измерения концентрации известкового молока заставляет использовать косвенные параметры регулирования: температуру известкового молока, температуру воды на выходе из конденсатора или паров воды из гасителя, плотность известкового молока и др. Однако эти параметры зависят не только от концентрации известкового молока, но и других факторов.

В настоящее время в промышленности в качестве параметра регулирования используют плотность очищенного известкового молока. Для этой цели часть известкового молока, поступающего в сборники, пропускают через гидроциклон, где от нее отделяются более крупные твердые частицы, содержащие в основном  $\text{CaCO}_3$  и инертные примеси, после чего замеряют плотность молока. Изменяя подачу слабого известкового молока или воды на гашение, можно регулировать плотность очищенного известкового молока и, следовательно, его концентрацию. Для упрощения регулирования потока слабого известкового молока и воды, как правило, объединяют. Для этого в мешалку-сборник подают слабое известковое молоко и добавляют в него необходимое количество воды, определяемое с помощью регулятора уровня в этом сборнике.

Для улучшения качества регулирования основных параметров процесса вводят дополнительную связь между регуляторами подачи извести и жидкости на гашение, т. е. с увеличением подачи извести пропорционально возрастает подача жидкости на гашение. Итак, система регулирования работает следующим образом. При увеличении потребления известкового молока уровень его в сборниках уменьшается, и по достижении минимального значения увеличивается подача извести в гаситель и одновременно — жидкости на гашение. Это приведет к уменьшению уровня слабого известкового молока в сборнике, в связи с чем увеличится подача в него воды.

Если в результате недостаточной точности систем регулирования при изменении качества извести или температуры извести и воды изменится концентрация известкового молока, о чем будут свидетельствовать показания измерителя плотности очищенного известкового молока, с помощью регулятора расхода жидкости изменится ее подача в гаситель.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

Известковое молоко разъедает кожу и вызывает ожоги. Это воздействие усиливается с повышением температуры молока, поэтому для предупреждения ожогов необходимо изолировать или оградить все места, где может быть известковое молоко. Работающие с известковым молоком должны иметь резиновые сапоги, брезентовые костюмы, шлем, защитные очки и рукавицы.

В отделении приготовления известкового молока для устранения выделения в рабочее помещение водяных паров из гасителя и при наличии открытых желобов с горячим известковым молоком следует устанавливать вытяжную вентиляцию, а в холодное время года нагнетать в помещение теплый воздух.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что понимают под концентрацией известкового молока?
2. Какое значение имеет концентрация известкового молока в содовом производстве?
3. В производстве на получение 1 т соды расходуется 1 т  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определить теоретически требуемое для разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Сколько потребуется воды для растворения этого количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $100^\circ\text{C}$ ?
4. Что ограничивает получение высокой концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в известковом молоке?
5. Почему стремятся получать известковое молоко с высокой температурой?
6. От чего зависит степень дисперсности известкового молока и какое она имеет значение?
7. В чем недостатки использования для регенерации аммиака из  $\text{NH}_4\text{Cl}$  пушонки или негашеной извести?
8. Укажите состав известкового молока.
9. Как и для чего очищают известковое молоко от примесей?
10. Укажите, как осуществляется регулирование постоянства концентрации известкового молока?
11. Какие основные показатели определяют нормальную работу отделения гашения извести?
12. Определить количество тепла, выделяющегося при гашении 100 кг  $\text{CaO}$ .

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА СЫРОГО РАССОЛА

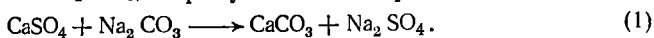
## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ

Сырой рассол содержит примеси солей кальция и магния. Если их предварительно не удалить, то при поглощении аммиака и диоксида углерода из рассола будут выпадать в осадок плохо растворимые соединения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , что приведет к засорению аппаратуры, трубопроводов и загрязнению готовой продукции — соды. Чтобы избежать этого, на содовых заводах сырой рассол очищают от примесей известково-содовым способом.

Для удаления солей кальция используют соду, а солей магния — известковое молоко. При этом ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осаждаются в виде  $\text{CaCO}_3$  и ионы  $\text{Mg}^{2+}$  — в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , растворимость которых в концентрированном рассоле (310 г/л  $\text{NaCl}$ ) и при избытке соответствующих осадителей весьма мала (табл. 5).

Как видно из таблицы, высокая степень очистки рассола достигается уже при сравнительно небольших избытках реагентов, что требует высокой точности их дозирования.

При очистке рассола от ионов  $\text{Mg}^{2+}$  известковым молоком в раствор переходят ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому при расчете количества соды, требуемой для очистки рассола, следует учитывать не только соли кальция, которые содержатся в сыром рассоле, но и вновь поступающие в процессе очистки. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , присутствующие в сыром рассоле, остаются в растворе в виде хорошо растворимой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образующейся по реакции



Присутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  усложняет в дальнейшем регенерацию аммиака в отделении дистилляции, в процессе которой на стенках дистиллера отлагается гипс. Для удаления из рассола  $\text{SO}_4^{2-}$

Таблица 5. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в рассоле в присутствии различного количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$

Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3$		Растворимость $\text{CaCO}_3$ , мг/л	Содержание $\text{NaOH}^*$		Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , мг/л
г/л	н. д.		г/л	н. д.	
0,00	0,00	59,30	0,00	0,000	9,0
0,26	0,10	9,00	0,05	0,025	1,5
0,40	0,15	6,00	0,10	0,050	1,4
0,53	0,20	5,00	0,20	0,100	0,0
0,66	0,25	4,75			
0,80	0,30	4,25			

\* Количество  $\text{NaOH}$  эквивалентно количеству добавляемого известкового молока.

нельзя применять  $\text{BaCl}_2$ , так как в соде не допускается присутствие солей бария. С целью снижения содержания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в сыром рассоле до уровня, исключающего образование гипсовых инкрустаций в дистиллере, предложено использовать на стадии подземного выщелачивания  $\text{NaCl}$  поверхностно-активные вещества, способные избирательно адсорбироваться на поверхности частиц  $\text{CaSO}_4$ , включенных в каменную соль, и тем самым препятствовать их растворению. К таким веществам можно отнести некоторые сульфопроизводные алифатических и ароматических соединений, гексаметафосфат и триполифосфат натрия. Однако влияние указанных добавок на скорость осаждения примесей (наиболее медленную стадию процесса) в отделении очистки рассола еще не выяснено.

Различают два вида осаждения твердых частиц из суспензии — свободное и совместное. При свободном осаждении каждая частица оседает со скоростью, зависящей от ее размера и плотности. Поэтому при свободном осаждении не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией. Так как в составе суспензии обычно находятся очень мелкие частицы, осветляемая жидкость долгое время остается мутной.

Быстрое оседание мелких частиц возможно лишь при совместном (консолидированном) осаждении, когда отдельные частицы — мелкие и крупные — объединяются в агрегаты — хлопья и оседают с одинаковой скоростью, что дает четкую границу осветленной части суспензии. Скорость оседания хлопьев может изменяться в широких пределах — от 1 до 4 м/ч — в зависимости от условий осаждения.

У дна отстойника плотность суспензии увеличивается, скорость осаждения резко замедляется и процесс консолидированного осаждения переходит в процесс уплотнения шлама. Уплотнение шлама связано с разрушением хлопьев под действием силы тяжести или медленно движущейся мешалки и образованием более плотной упаковки осевших частиц.

Процесс образования хлопьев зависит от агрегатной устойчивости суспензии, на которую, в свою очередь, влияет ряд факторов, в частности знак и величина заряда частиц суспензии. Исследование суспензий после уплотнения осадка показало, что суспензия  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в рассоле имеет положительный заряд, а  $\text{CaCO}_3$  — небольшой отрицательный заряд. Разноименность знаков заряда способствует образованию хлопьев.

При исследовании pH суспензии  $\text{CaCO}_3$  в рассоле установлено, что в рассол поступают ионы  $\text{OH}^-$  в результате перехода первично образовавшихся основных солей  $\text{Ca}^{2+}$  в средние и десорбции щелочи, адсорбированной хлопьями в начальный период осаждения. Поэтому щелочность раствора по мере старения суспензии  $\text{CaCO}_3$  увеличивается.

Осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , наоборот, сопровождается уменьшением щелочности раствора, т. е. поглощением осадком ионов  $\text{OH}^-$  из раствора. Следовательно, заряд свежесозданного гидроксида магния должен быть более положительным. Таким образом, в рассоле создаются условия, снижающие стабильность суспензии и облегчающие процесс образования хлопьев.

Агрегативная устойчивость суспензий может зависеть также от степени сольватации или, в данном случае, гидратации. Гидратированные твердые частицы суспензии, окруженные оболочкой растворителя, более устойчивы. Об изменении степени гидратации данной суспензии в процессе ее старения можно судить по изменению ее вязкости. При исследовании исходных суспензий  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  было установлено резкое уменьшение вязкости в процессе их консолидированного осаждения, что может быть обусловлено дегидратацией частиц, ведущей к снижению агрегативной устойчивости.

Консолидированное осаждение сопровождается изменениями микроструктуры осадков  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Первично выпадающий осадок имеет аморфную структуру, постепенно переходящую в кристаллическую. Размеры отдель-

Таблица 6. Влияние соотношения  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$  на скорость осаждения и степень уплотнения шлама

$Ca^{2+} : Mg^{2+}$	Содержание в суспензии, н. д.		Скорость осаждения, мм/мин	Объем шлама, % от начального, через		
	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$		2 ч	3 ч	24 ч
	0,0	2,0	0,70	62,7	35,7	0,6
9	0,2	1,8	25,60	3,0	1,8	1,0
3	0,5	1,5	15,58	3,0	2,0	1,4
1	1,0	1,0	5,50	4,7	4,0	2,6
$\frac{1}{3}$	1,5	0,5	2,98	11,7	10,0	4,2
$\frac{1}{9}$	1,8	0,2	2,40	15,8	12,7	5,7
0	2,0	0,0	1,04	47,8	26,8	10,7

ных кристаллов  $CaCO_3$  достигают 5—10 мкм, в то время как частицы  $Mg(OH)_2$  составляют всего лишь несколько сотых долей микрометра. Чем мельче частицы, тем легче протекает их агрегирование. Относительно крупные частицы  $CaCO_3$  легче агрегируются в присутствии тонкодисперсного осадка  $Mg(OH)_2$ , который, адсорбируясь на поверхности  $CaCO_3$ , выполняет роль коагулянта. При определенном сочетании веществ различной степени дисперсности можно достичь высоких скоростей осаждения. Оптимальными свойствами с точки зрения их осаждения обладают суспензии, у которых большая часть микрохлопьев  $Mg(OH)_2$  соединена в агрегаты с микрокристаллами  $CaCO_3$ . Для получения таких суспензий необходимо соблюдать определенные условия осаждения.

Так как осадки  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , образующиеся при рассолоочистке, несут заряды противоположного знака, совместное их присутствие и взаимодействие должно ускорять агрегирование и осаждение осадка (табл. 6).

Из табл. 6 видно, что для достижения высоких скоростей осаждения содержание ионов  $Ca^{2+}$  в сыром рассоле должно быть в 3—9 раз больше содержания ионов  $Mg^{2+}$ . При этом достигается и высокая степень уплотнения осадка, что снижает потери очищенного рассола с удаляемым шламом. При увеличении содержания в рассоле солей магния образующиеся хлопья становятся более прочными и труднее разрушаются, поэтому объем шлама, образованного этими хлопьями, увеличивается. В связи с этим применение  $Ca(OH)_2$  при очистке рассолов, богатых магнием, имеет преимущество, так как при очистке от  $Mg^{2+}$  ионы  $Ca^{2+}$  из извести переходят в конечном результате в  $CaCO_3$ , увеличивая тем самым соотношение  $Ca^{2+} : Mg^{2+}$  в суспензии.

Повышение температуры очищаемого рассола ускоряет процессы ионного обмена и дегидратации и сокращает продолжительность периода индукции. С повышением температуры уменьшается вязкость рассола, увеличивается скорость осаждения и уплотнения суспензии. Однако чрезмерное возрастание или колебания температуры рассола могут нарушать процесс консолидированного осаждения. Кроме того, для последующей стадии производства — абсорбции аммиака — повышение температуры нежелательно. Поэтому при очистке температуру рассола под-

держивают в пределах 12—20 °С. Чем больше в рассоле солей магния, тем медленнее протекает осаждение. Поэтому при большом содержании  $Mg^{2+}$  очистку рассола ведут при температуре около 20 °С, а при малом — при 12 °С.

Интенсивность перемешивания первично образующейся суспензии влияет на кинетику осаждения. При увеличении скорости перемешивания уменьшается толщина адгезионного слоя жидкости у поверхности твердого тела, что ускоряет ионный обмен между жидкой и твердой фазами, а также увеличивает скорость дегидратации, сокращая тем самым период индукции. Продолжительность перемешивания осадительных реагентов с рассолом должна обеспечить равномерное распределение их в объеме очищаемого рассола. К началу образования хлопьев перемешивание должно быть закончено, иначе нарушается процесс образования хлопьев и консолидированное осаждение. Как показывает опыт рассолоочистки на содовых заводах, перемешивание, достигаемое за счет кинетической энергии поступающей в реактор смеси, является вполне достаточным.

Последовательность введения осадительных реагентов в сырой рассол также существенно влияет на кинетику осаждения солей и уплотнения шлама, особенно при известково-содовой очистке рассола. Для консолидированного осаждения хлопьев необходимо одновременное осаждение  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$ , т. е. скорость образования цементирующего коагулянта —  $Mg(OH)_2$  — должна быть не ниже скорости образования  $CaCO_3$ .

При использовании для очистки рассола от  $Mg^{2+}$  извести, растворимость которой мала, скорость осаждения  $Mg(OH)_2$  будет зависеть от скорости растворения  $Ca(OH)_2$ , находящегося в известковой суспензии. Чтобы не задерживать образования  $Mg(OH)_2$  вследствие медленного растворения  $Ca(OH)_2$  при очистке рассолов с малым содержанием магния, осадительные реагенты полезно предварительно смешать и нагреть. При этом в результате каустификации соды по реакции



в растворе повышается концентрация ионов  $OH^-$ , а также увеличиваются скорость и степень осаждения  $Mg(OH)_2$ . Раздельное введение реагентов, особенно в рассолы, бедные магнием, может нарушить консолидированность осаждения. При высоком содержании  $Mg^{2+}$  (условие  $Ca^{2+} > Mg^{2+}$  сохраняется), когда обеспечивается образование достаточного количества  $Mg(OH)_2$ , реагенты можно вводить в рассол последовательно: сначала известь, затем соду.

Для сокращения периода индукции\*, увеличения скорости осаждения и уплотнения шлама следует применять по возможности высококонцентрированные растворы осадителей, так как

\* Период зарождения центров кристаллизации.

это позволяет снизить степень гидратации исходной суспензии, а следовательно, и ее агрегативную устойчивость. Однако применение концентрированного известкового молока и раствора соды затрудняет точность их дозирования. Чтобы избежать этого и в то же время не вводить лишнюю воду с осадительными реагентами, их разбавляют очищенным рассолом. Концентрированный раствор соды разбавляют до содержания 22—25 н. д.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а известковое молоко — до содержания 60—75 н. д. активного  $\text{CaO}$ .

Введение в суспензию готовых свежесожденных кристаллов — затравки, или кристаллической подкладки — ускоряет осаждение шлама и сокращает период индукции. Введение твердой фазы, обладающей поверхностной энергией, способствует кристаллизации на поверхности введенных кристаллов новых количеств  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Это влияние тем сильнее, чем больше сходство кристаллических структур затравки и осаждаемых соединений.

Действие затравки определяется относительным количеством вводимых кристаллов. При увеличении дозы затравки до определенного предела повышается и скорость осаждения. Превышение этого предела нарушает консолидированное осаждение. На практике роль затравки может выполнять оседающий в отстойнике шлам. Для этого суспензию вводят в отстойник ниже границы раздела осветленной части рассола и оседающего шлама. Объем вводимой суспензии должен быть таким, чтобы скорость вертикального подъема суспензии в отстойнике была равна скорости осаждения. При этом граница осветленного рассола будет поддерживаться на определенной высоте. В целом при непрерывном процессе шлам будет удаляться со дна отстойника, а осветленный рассол — вытекать из отстойника сверху. Таким образом, вводимая суспензия будет проходить через слой осадка (фильтрующий слой), играющего роль затравки. За время прохождения через этот слой и будут протекать кристаллизация и агрегирование осадка в хлопья.

Необходимое количество затравки, или толщина фильтрующего слоя, зависит от температуры и определяется опытным путем: чем ниже температура, тем меньше должна быть масса затравки. Снижение температуры увеличивает степень пересыщения раствора и способствует выделению  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхности присутствующей твердой фазы. Склонность к образованию пересыщенных растворов особенно характерна для  $\text{CaCO}_3$ , пересыщенные метастабильные растворы которого содержат до 200—300 мг/л ионов кальция, причем равновесное состояние устанавливается в рассоле очень медленно. Введение затравки и интенсивное перемешивание способствуют снижению степени пересыщения. Гидроксид магния способствует образованию пересыщенных растворов  $\text{CaCO}_3$ , так как, адсорбируясь на поверхности частиц карбоната кальция, он тормозит его выделение из раствора в осадок.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ

На отечественных содовых заводах применяют две технологические схемы очистки сырого рассола в зависимости от соотношения в сыром рассоле ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . На большинстве содовых заводов  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (см. табл. 2). В этом случае применяется одностадийная схема очистки: рассол одновременно очищается от солей кальция и магния.

При слишком большом содержании  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  по сравнению с содержанием  $\text{CaCO}_3$  в процессе одновременного осаждения солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  добиться консолидированного отстоя не удастся. Поэтому очистку такого рассола ведут в две стадии. На первой стадии известковым молоком из сырого рассола осаждают гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Его отделяют в отстойниках, а осветленную часть очищаемого рассола направляют на вторую стадию очистки, где из него содовым раствором осаждают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{CaCO}_3$ . Шлам отделяется, а осветленный рассол поступает в производство.

На рис. 15 приведена технологическая схема одноступенчатой очистки рассола с предварительной каустификацией содового раствора. Содовый раствор из декарбонатора (см. ниже), содержащий порядка 100—110 н. д.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поступает в мешалку содового раствора 1. Разбавленное очищенным рассолом известковое молоко из гасильного отделения поступает в мешалку известкового молока 9. Содовый раствор после разбавления его очищенным рассолом в емкости 7 и известковое молоко направляются в каустификатор 8, где протекает реакция (2).

Каустифицированный содовый раствор через емкость 6 поступает в смеситель 2, куда подается сырой рассол, а затем в реактор 3, где начинает протекать процесс одновременной кристаллизации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Для завершения процесса

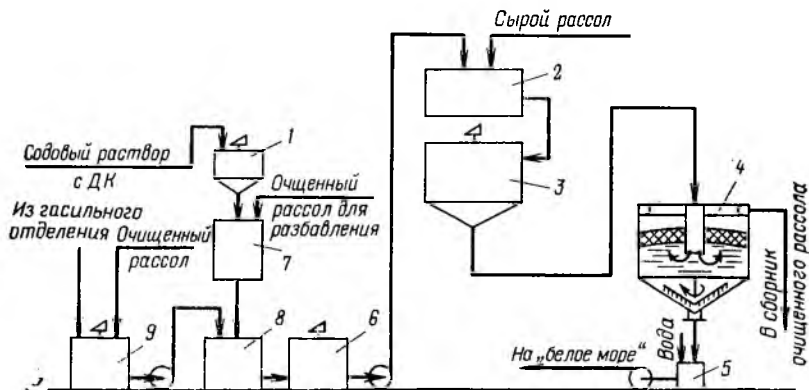


Рис. 15. Технологическая схема одноступенчатой очистки сырого рассола известково-содовым способом:

1 — мешалка содового раствора; 2 — смеситель; 3 — реактор; 4 — отстойник; 5 — сборник шлама; 6 — емкость для хранения каустифицированного содового раствора; 7 — емкость для хранения разбавленного содового раствора; 8 — каустификатор; 9 — мешалка разбавленного известкового молока



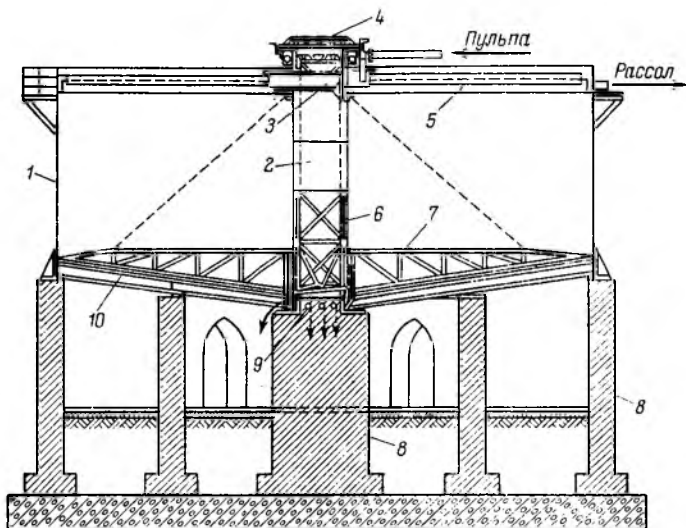


Рис. 16. Отстойник:

1 — резервуар; 2, 7 — фермы; 3 — чаша для суспензии; 4 — привод мешалки; 5 — кольцевой желоб; 6 — колонна; 8 — фундамент; 9 — труба для вывода шлама; 10 — балки

кристаллизации, обеспечения получения однородных кристаллов и для уплотнения и отделения образующегося шлама от рассола суспензия поступает в отстойник 4. Шлам гребковой мешалкой, совершающей 5 оборотов в 1 ч, уплотняется, перемещается к центральному выгрузному отверстию, поступает в сборник шлама 5, где разбавляется водой, и откачивается далее на «белое море». Если очистка сырого рассола осуществляется без предварительной каустификации содового раствора, из приведенной схемы исключается каустификатор 8, а реагенты и сырой рассол одновременно подаются в смеситель 2. При двухступенчатой очистке технологическое оформление каждой ступени идентично схеме, приведенной на рис. 15, за исключением лишь того, что на первую ступень дается только известковое молоко, а на вторую — содовый раствор.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ

**Отстойник** (рис. 16), предназначенный для осветления очищенного рассола, представляет собой стальной цилиндрический резервуар 1 с коническим днищем. Диаметр аппарата 18 м (в содовой промышленности применяют также отстойники диаметром 10 м), общая высота 7,9, высота цилиндрической части 6,7 м. Отстойник лежит на двутавровых балках 10, расположенных на кольцевом бетонном фундаменте 8. Центральная часть фундамента переходит в железобетонную колонну 6, доходящую до верха отстойника и заключенную в стальной кожух. На колонне 6 смонтирована стальная ферма 2, которая поддерживает

диаметрально две фермы 7 с гребками. Вращаясь с частотой 5 об/ч, гребки перемещают сгущенный шлам к трубкам 9, через которые шлам выводится из отстойника.

Центральная ферма 2, покрытая сверху стальными листами, образует квадратный короб, погруженный в жидкость на глубину 4 м. В верхней части короба смонтирована цилиндрическая стальная чаша 3, в которую поступает суспензия из реактора. Из чаши суспензия через сетку с отверстиями диаметром 20 мм попадает в короб и затем входит в отстойник ниже уровня осветленной жидкости. Осветленный рассол переливается в кольцевой желоб 5 через сливной порог, который должен быть строго горизонтален. Горизонтальность сливного порога обеспечивает вертикальный поток рассола, а следовательно, и равномерное осаждение шлама по всему сечению отстойника. Днище кольцевого желоба 5 имеет уклон в сторону штуцера, через который осветленный рассол выводится из желоба.

В настоящее время на содовых заводах устанавливают отстойники несколько иной конструкции, но принцип их работы аналогичен, поэтому в книге не приводится.

Остальная аппаратура этого отделения является стандартной. Реактор представляет собой стальную цилиндрическую емкость с коническим днищем, ее объем порядка 150 м<sup>3</sup>, диаметр 5000 мм. Для подогрева очищенного рассола используется шестиходовой кожухотрубчатый подогреватель. Емкости для известкового молока и содового раствора снабжаются мешалками.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ

Для получения рассола высокого качества при минимальных затратах реагентов и максимальной производительности отделения необходимо соблюдать нормы технологического режима, приведенные ниже:

Содовый раствор, разбавленный очищенным рассолом:		Рассол из реактора:	
общая щелочность, н. д.	22—25	содержание, н. д.	
содержание хлоридов, н. д.	92—94	ОН <sup>-</sup>	0,05—0,10
Известковое молоко разбавленное:		СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,20—0,30
содержание СаО <sub>акт.</sub> , н. д.	60—80	Очищенный рассол из резервуара:	
Сырой рассол из резервуара (по данным Стерлитамакского ПО «Сода»):		плотность (отн.)	1,199—1,200
плотность (отн.)	1,2	содержание, н. д., не более	
содержание, н. д., не более		Са <sup>2+</sup>	0,05
Са <sup>2+</sup>	2,0	Мg <sup>2+</sup>	0,05
Мg <sup>2+</sup>	0,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,25—0,30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,7	NaOH	0,07—0,08
Cl <sup>-</sup> , не менее	105	Cl <sup>-</sup>	104—106
		температура, °С	12—22
		прозрачность, мг/л, не более	35
		Шлам из отстойника:	
		общая щелочность, н. д.	100—130
		плотность (отн.)	1,6—1,8

При осуществлении предварительной каустификации содового раствора дополнительно для каустифицированного содового раствора вводятся следующие ограничения:

Содержание, н. д.:	
ОН <sup>-</sup>	5,0—5,5
СО <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (общего СО <sub>2</sub> )	18—19

Содержание ионов ОН<sup>-</sup> и СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> в каустифицированном содовом растворе характеризует степень каустификации соды в смешанном растворе.

Для получения очищенного рассола с минимальным содержанием ионов Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в очищенном рассоле необходимо иметь некоторый избыток Na<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> и Са(ОН)<sub>2</sub>, который и регламентируется содержанием СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> и ионов ОН<sup>-</sup> (см. табл. 5).

Для поддержания зимой необходимой температуры осветляемого рассола предусматривается нагревание вводимого в рассол содового раствора до 85—90 °С; в летнее время достаточно тепла, выделяющегося при растворении соды или при получении ее в декарбонаторе.

Содержание Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в очищенном рассоле и его прозрачность характеризуют степень чистоты рассола. Получение более чистого рассола связано с излишним расходом реагентов и с уменьшением производительности отстойника.

Общая щелочность отбросного шлама характеризует содержание в нем СаСО<sub>3</sub> и Mg(ОН)<sub>2</sub>, т. е. указывает на степень уплотнения шлама: чем она выше, тем меньше очищенного рассола теряется со шламом.

При соблюдении норм на 1 м<sup>3</sup> сырого рассола в зависимости от содержания в нем солей Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> расходуют 1,7—2,7 л известкового молока (содержание активного СаО 220 н. д.) или 0,8—1,0 кг 85%-ной извести, а также в среднем 4—6 кг кальцинированной соды. Потери рассола со шламом составляют примерно 5% общего количества очищаемого рассола. Расход очищенного рассола, содержащего 310 г/л NaCl, равен в среднем 5,08 м<sup>3</sup>/т соды. Содовый раствор разбавляется очищенным рассолом и конденсатом.

Поддержание определенной концентрации ионов Cl<sup>-</sup> в содовом растворе предупреждает возможность выделения NaCl в осадок.

## 5. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СЫРОГО РАССОЛА

В отделении очистки рассола ведущим параметром для автоматического регулирования служит нагрузка по очищенному рассолу. Необходимая степень очистки рассола достигается стабилизацией концентрации рассола и дозирования осадительных реагентов в зависимости от нагрузки и постоянства температурного режима.

С помощью регулятора устанавливают расход сырого рассола в смесителе. Для этого автоматически открывается заслонка на трубопроводе сырого рассола, устанавливая заданный его расход. Сигнал передается автоматически на регулятор соотношения сырого рассола и каустифицированного раствора, полученного при смешении известкового молока и раствора соды. Регулятор соотношения изменяет положение дроссельной заслонки на трубопроводе каустифицированного содового раствора. При этом уровень жидкости в реакторе начинает повышаться.

Для поддержания в реакторе заданного уровня раствора регулятор уровня подает сигнал и автоматически увеличивается открытие дроссельной заслонки на трубопроводе, отводящем рассол из реактора в отстойник. Одновременно с помощью центробежных насосов откачивается большее количество очищенного рассола из отстойника.

Увеличение расхода каустифицированного содового раствора приводит к понижению уровня каустифицированного раствора в напорной мешалке. С помощью регулятора уровня автоматически увеличивается подача каустифицированного раствора в мешалку из каустификатора. В каустификаторе начинает понижаться уровень жидкости. Для поддержания уровня регулятор приоткрывает дроссельную заслонку на линии содового раствора. Сигнал об увеличении расхода содового раствора с помощью регулятора соотношения передается на заслонку, стоящую на трубопроводе известкового молока, и расход его соответственно возрастает.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ ОЧИСТКИ РАССОЛА

При работе с концентрированным известковым молоком необходимо пользоваться защитными очками и спецодеждой из плотной ткани.

Подогреватель содового раствора работает под давлением. Обслуживающему персоналу необходимо систематически проверять исправность предохранительного клапана. Все движущиеся части аппаратов должны быть ограждены. Аппаратчик должен иметь на рабочем месте противопожарный инвентарь и уметь им пользоваться.

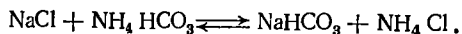
### Контрольные вопросы и задачи

1. Объяснить необходимость предварительной очистки рассола.
2. Какие химические реакции протекают при очистке рассола?
3. Какую роль играет порядок смешения реагентов при очистке рассола?
4. Объясните необходимость избытка осадительных реагентов.
5. Почему для очистки рассола разбавляют содовый раствор и известковое молоко очищенным рассолом?
6. Почему содовый раствор разбавляют не только очищенным рассолом, но и конденсатом?
7. На основании уравнений химических реакций, протекающих при очистке рассола, рассчитайте теоретический расход извести и соды на очистку 1 м<sup>3</sup> сырого рассола, содержащего 1,45 н. д. Ca<sup>2+</sup> и 0,2 н. д. Mg<sup>2+</sup>.

## АММОНИЗАЦИЯ ОЧИЩЕННОГО РАССОЛА

### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АММОНИЗАЦИИ (АБСОРБЦИИ)

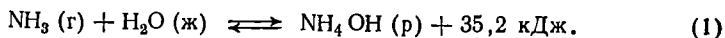
Аммиак в производстве соды из NaCl служит для накопления в рассоле ионов  $\text{HCO}_3^-$  в виде  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и для связывания иона хлора в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



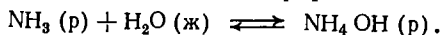
Аммиак не входит в состав конечного продукта — соды — и после регенерации из хлорида аммония возвращается вновь на аммонизацию рассола.

Основной поток аммиака, составляющий примерно 460 кг/т соды, поступает на станцию аммонизации из отделения дистилляции, где проводится разложение хлорида аммония и углеаммонийных солей, содержащихся в маточной жидкости после фильтров и в слабой жидкости. Меньшее количество аммиака (75 кг/т) поступает на станцию аммонизации с газами из отделения карбонизации и около 4 кг/т с воздухом, отсасываемым из барабанных вакуум-фильтров. Все эти потоки газа содержат кроме аммиака диоксид углерода и водяные пары. Так, с газами дистилляции на 1 т соды поступает примерно 260 кг  $\text{CO}_2$  и 140 кг водяного пара, с газами карбонизации — 70 кг  $\text{CO}_2$  и 40 кг  $\text{H}_2\text{O}$  и малое количество с воздухом вакуум-фильтров.

Аммиак растворяется в воде с выделением тепла:



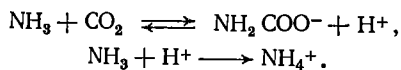
В водном растворе устанавливается равновесие между гидратированной и негидратированной формами аммиака:



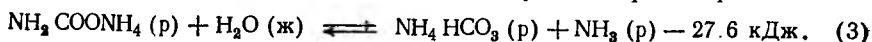
Диоксид углерода плохо растворяется в воде, и процесс гидратации растворенного  $\text{CO}_2$  протекает медленно. С другой стороны, растворенный негидратированный диоксид углерода легко взаимодействует с негидратированным растворенным аммиаком, образуя карбамат аммония



Эта реакция протекает через следующие вероятные промежуточные стадии:

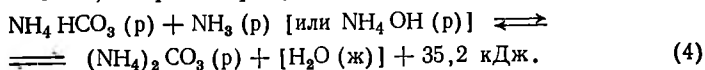


Образующийся карбамат аммония представляет собой соль слабых кислот и основания и гидролизуеться в растворе



В результате растворенный диоксид углерода переходит в гидратированную форму  $\text{HCO}_3^-$ . Однако гидролиз карбамата, так же как и гидратация  $\text{CO}_2$ , протекает медленно.

Между образующимся  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и свободным аммиаком ( $\text{NH}_3$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) в растворе устанавливается равновесие:



По мере поглощения диоксида углерода концентрация свободного аммиака уменьшается и равновесие реакций (3) и (4) сдвигается в сторону образования кислой соли  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и накопления ионов  $\text{HCO}_3^-$ . Так как гидролиз карбамата протекает медленнее реакции его образования, то при поглощении  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом получают неравновесные (пересыщенные) по отношению к карбамату растворы (карбаматное пересыщение). С течением времени в результате протекания указанных реакций в жидкой фазе достигается равновесие между карбонат-, гидрокарбонат- и карбамат-ионами и свободным аммиаком ( $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), а в газовой фазе устанавливается равновесное давление  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . С повышением температуры скорость гидролиза карбамата возрастает, и ускоряется снятие карбаматного пересыщения.

При поглощении аммиака и диоксида углерода рассолом образуется четырехкомпонентная система  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ . С некоторым приближением можно считать, что сравнительно небольшие колебания концентрации  $\text{NaCl}$  в процессе аммонизации рассола мало влияют на равновесный состав системы. Поэтому практически эту систему можно рассматривать как трехкомпонентную  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . На рис. 17 показана диаграмма такой трехкомпонентной системы в прямоугольных координатах при общем давлении  $P=9,8 \cdot 10^4$  Па (760 мм рт. ст.). На плоскости треугольника нанесены изотермы и две серии изоконцентрических линий, соответствующих определенным значениям концентраций  $\text{NH}_3$  ( $X$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $V$ ) в жидкой фазе.

Зная общее давление и задавшись значениями двух других величин, из графика путем интерполяции можно определить остальные величины. Например, температура и численное значение состава жидкой фазы, отвечающее заданному составу газообразной фазы  $y=30\%$ ;  $z=40\%$ , могут быть определены путем интерполяции изоконцентрат и изотерм  $t=76^\circ\text{C}$ ;  $X=10\%$ ;  $V=10\%$  (точка  $K$ ). Аналогично, задавшись составом жидкой фазы, характеризуемым точкой пересечения соответствующих изоконцентрат, можно определить соответствующий состав газовой фазы (на катетах треугольника).

Так, содержание паров воды в газовой фазе определяется для любой точки треугольника горизонтальным расстоянием от нее до гипотенузы, а содержание ее в жидкости — по разности  $(100-X-V)\%$ .

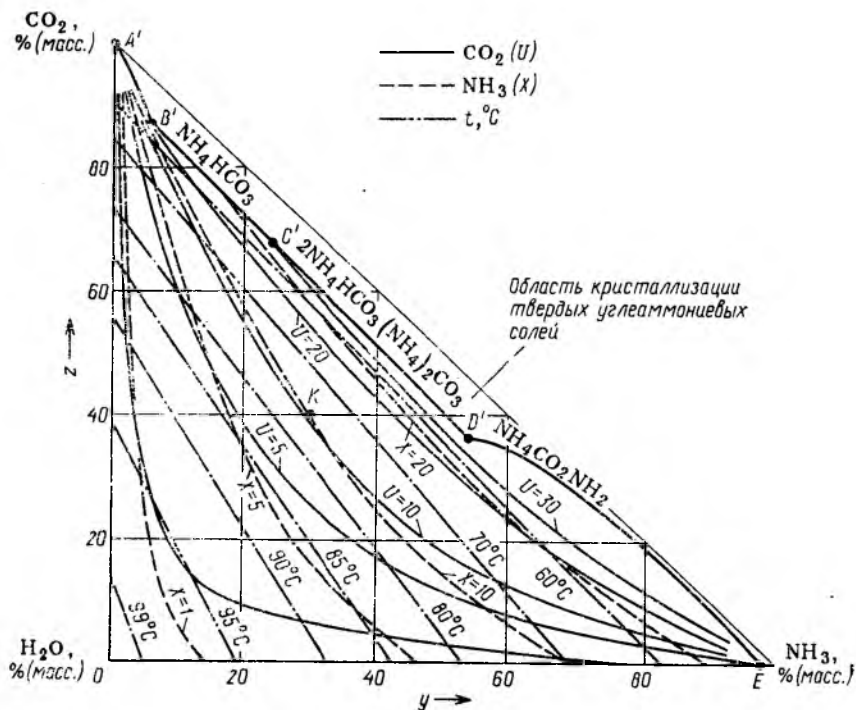


Рис. 17. Диаграмма системы  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $P=101$  кПа: состав газа:  $y$  — % (масс.)  $\text{NH}_3$ ,  $z$  — % (масс.)  $\text{CO}_2$ ; состав раствора:  $X$  — % (масс.)  $\text{NH}_3$  и  $V$  — % (масс.)  $\text{CO}_2$

При изменении давления надо построить вспомогательный график. Однако в пределах отклонения давления  $\pm 1330$  Па (100 мм рт. ст.) можно практически ограничиться внесением поправки на температуру, так как при изменении давления примерно на 3,3 кПа (25 мм рт. ст.) температура системы изменяется на  $1^\circ\text{C}$ .

Для расчета аналитическим путем равновесного содержания аммиака в газовой фазе ( $p_{\text{NH}_3}$ , мм рт. ст.) при концентрации  $\text{NaCl}$  в пределах 85—95 н. д. служат уравнения, полученные на основе экспериментальных данных. Например, уравнение Г. И. Микулина:

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = 4,5381 - 1711,34/T + 0,3935 \lg T + 1,144 \lg [x(1 - 0,0056K - 0,000021K^2)], \quad (5)$$

где  $T$  — температура, К;  $x$  — прямой титр раствора, н. д. (т. е. содержание аммиака, титруемого кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого);  $K$  — степень карбонизации раствора, равная  $([\text{CO}_2]:[\text{NH}_3])100$ , %.

Для расчета можно воспользоваться также уравнением Э. Я. Турхана:

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = -1750/T + n \lg N + c \quad (6)$$

где  $N$  — концентрация титруемого аммиака, н. д.;  $T$  — температура, К;  $n$  и  $c$  — коэффициенты, зависящие от содержания  $\text{CO}_2$  в растворе:

$\text{C}_{\text{CO}_2}$ , н. д.	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$n$	1,13	1,25	1,38	1,55	1,83	2,15	2,50	2,87	3,30
$c$	5,67	5,36	5,08	4,73	4,13	3,40	2,65	1,83	0,85

В пределах до 50 н. д.  $\text{CO}_2$  коэффициенты  $n$  и  $c$  могут быть рассчитаны с использованием алгоритмов расчета физико-химических параметров материальных потоков аммиачно-содового процесса.

Присутствие  $\text{CO}_2$  в рассоле снижает равновесное давление аммиака над раствором и тем самым способствует его поглощению. В газе, поступающем в абсорбер из отделения дистилляции, которое работает в режиме повышенного давления, парциальное давление аммиака равно примерно 58,5 кПа (440 мм рт. ст.), и выходящий из абсорбера аммонизированный рассол содержит около 100 н. д.  $\text{NH}_3$  и 40 н. д.  $\text{CO}_2$ . На основании уравнений (5) и (6) можно рассчитать, что при таком содержании  $\text{CO}_2$  в растворе температура жидкости, предельно-допустимая для абсорбции аммиака, равна 70 °С. При этой температуре равновесное давление паров  $\text{NH}_3$  достигает 58,5 кПа (440 мм рт. ст.). В отсутствие  $\text{CO}_2$  в растворе эта температура будет ниже и составит 56 °С. Следовательно, в этом случае для поглощения 100 н. д. аммиака потребовалось бы более глубокое охлаждение раствора.

Поглощение аммиака и  $\text{CO}_2$  рассолом является сложным хемосорбционным процессом. Аммиак относится к хорошо растворимым газам, скорость абсорбции которых велика и определяется лишь диффузионным сопротивлением газовой пленки. Диоксид углерода плохо растворяется в воде, скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  рассолом мала и определяется сопротивлением жидкостной пленки. В присутствии аммиака процесс поглощения  $\text{CO}_2$  осложняется обратимой химической реакцией, протекающей в жидкой фазе. Кроме того, в присутствии аммиака заметно снижается равновесное давление  $\text{CO}_2$  над рассолом. Так, над выходящим из абсорбера аммонизированным рассолом, содержащим 100 н. д.  $\text{NH}_3$ , равновесное давление  $\text{CO}_2$  при 70 °С  $\approx 1060$  Па (8 мм рт. ст.). В газе дистилляции, поступающем на абсорбцию, парциальное давление  $\text{CO}_2$  равно примерно 133 Па (100 мм рт. ст.). Большая движущая сила абсорбции обеспечивает высокую скорость поглощения  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом.

Метод расчета равновесного давления  $\text{CO}_2$  над аммонизированным рассолом и кинетика процесса абсорбции  $\text{CO}_2$  изложены далее при рассмотрении процесса карбонизации (с. 88).



Кроме аммиака и диоксида углерода в абсорбер с газом поступает водяной пар. Равновесное давление водяного пара над аммонизированным рассолом ( $p^*_{\text{H}_2\text{O}}$ ) можно рассчитать по уравнению А. П. Белопольского:

$$p^*_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 (1 - 0,82 [\text{NaCl}] - 1,5 [\text{NH}_3] + 0,1 [\text{CO}_2]), \quad (7)$$

где  $p_0$  — давление паров воды над чистой водой, мм рт. ст.;  $[\text{NaCl}]$ ,  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{CO}_2]$  — концентрации соответствующих компонентов, кг/кг раствора.

При аммонизации большая часть водяных паров конденсируется, при этом объем рассола увеличивается на 3—4% и соответственно снижается концентрация NaCl. Для уменьшения разбавления аммонизированного рассола и снижения тепловой нагрузки на абсорбер газ перед поступлением в абсорбер охлаждается в холодильнике газа дистилляции (ХГДС). Однако при снижении температуры газа менее 55°C возможно взаимодействие газообразных  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием твердых солей, которые, отлагаясь на стенках, забивают холодильник и трубопроводы.

Твердые карбонаты аммония образуются, очевидно, в тех случаях, когда концентрация  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе превышает равновесную концентрацию  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  над насыщенным раствором образующейся твердой соли. На рис. 17 границей насыщенных растворов является линия  $A'B'C'D'E'$ . Точки пересечения этой линии с соответствующими изотермами характеризуют условия образования твердой соли, т. е. температуру и состав газовой фазы.

Состав газовой фазы, поступающей из отделения дистилляции, выраженный в виде соотношения  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ , не зависит от температуры и давления и определяется по материальному балансу аппаратов отделения дистилляции. Если пренебречь потерями  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в процессе дистилляции, то отношение  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$  в выходящем газе будет равно отношению  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$  в поступающей жидкости. При нормальном составе этой жидкости массовое отношение в ней  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 0,53$ . Точка пересечения линии, проведенной из начала координат и соответствующей отношению  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 0,53$ , с линией  $A'B'C'D'E'$  и изотермой, проходящей через ту же точку, определит температуру, при которой начинается образование твердой соли из газовой фазы. На рис. 17, составленном для давления 10<sup>5</sup> Па (760 мм рт. ст.), эта точка лежит около 40°C, причем состав образующейся соли соответствует карбамату аммония. Для более точных отсчетов и учета изменения давления газовой фазы можно воспользоваться данными рис. 18, где приведен участок диаграммы при различных давлениях.

На рис. 18 линия, отвечающая отношению  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 0,53$ , пересекает изобару 10 кПа (760 мм рт. ст.) при 38°C. Начальные температуры образования твердой соли и соответствующие им составы и давления газовой фазы приведены в табл. 7.

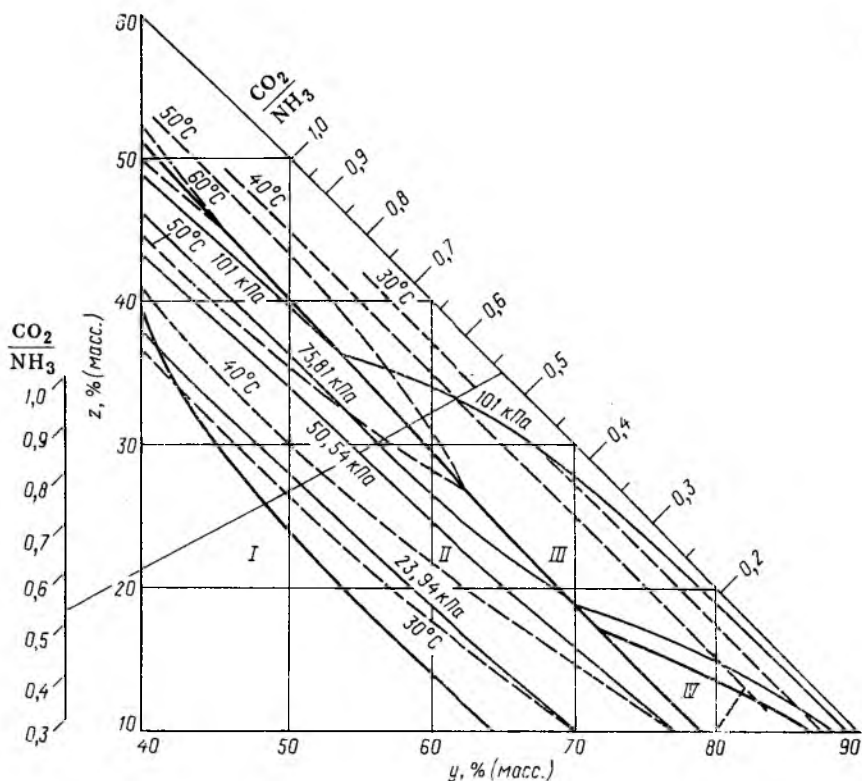


Рис. 18. Диаграмма кристаллизации солей из газа дистилляции (см. рис. 17): I —  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ; II —  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; III —  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ; IV —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Из табл. 7 видно, что при повышении давления от 16,0 до 93,1 кПа возрастает и температура образования твердой фазы. При давлении выше 93,1 кПа, когда в газе почти не остается водяного пара, появляется твердый карбамат аммония  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ , на образование которого не расходуется вода. При этом начальная температура выделения этой соли из газа, как и концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  в газе, снижается с повышением давления.

При давлении в интервале от 16 до 93,1 кПа ( $700 > P > > 120$  мм рт. ст.) образуется твердая соль (сесквикарбонат аммония)  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , а при  $P < 16$  кПа кристаллизуется  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

В производственных условиях, при проведении дистилляции под давлением, газ на выходе из холодильника газа дистилляции имеет давление около 93,1 кПа. Следовательно, предельная температура охлаждения этого газа составляет 52°C. Практически эту температуру, вследствие возможных колебаний технологического режима, не рекомендуется сни-

Таблица 7. Характеристика газа дистилляции в начале кристаллизации твердых солей

P		t, °C	Содержание, % (масс.)			P		t, °C	Содержание, % (масс.)		
кПа	мм рт. ст.		CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	кПа	мм рт. ст.		CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
16,0	120	22	26,2	49,3	24,5	93,1	700	52	31,3	59,1	9,6
22,6	170	30	26,9	50,8	22,3	95,7	720	50	32,1	60,5	7,4
25,3	190	33	27,3	51,5	21,2	100,4	755	40	33,0	62,3	4,7
38,6	290	40	28,3	53,4	18,3	101,0	760	38	33,2	62,5	4,3
50,5	380	45	29,4	55,4	15,2	109,0	820	30	34,2	64,5	1,3
75,8	570	50	30,6	57,6	11,8						

жать менее 55 °С; обычно она равна примерно 60 °С. Как показано ниже, конечная концентрация аммиака в аммонизированном рассоле определяется требованиями следующей стадии технологического процесса — стадии карбонизации. Эта концентрация должна соответствовать отношению  $\text{NH}_3 : \text{NaCl} = 1,1-1,15$ . При поглощении аммиака, как показано в табл. 8, уменьшаются растворимость NaCl и плотность раствора, а следовательно, возрастает его удельный объем.

Если концентрация NaCl в очищенном рассоле составляет 106 н.д., то в аммонизированном рассоле она обычно снижается до 88—90 н.д. за счет уменьшения плотности жидкой фазы и конденсации водяного пара из газов дистилляции. Следовательно, концентрация аммиака в аммонизированном рассоле при отношении  $\text{NH}_3 : \text{NaCl} = 1,1-1,15$  должна быть примерно 101—104 н.д. Практически она колеблется в пределах 100—106 н.д.

Таблица 8. Плотность водных и насыщенных NaCl растворов аммиака

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание NH <sub>3</sub> , г/л	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание, г/л		Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание NH <sub>3</sub> , г/л	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание, г/л	
			NH <sub>3</sub>	NaCl				NH <sub>3</sub>	NaCl
Водные растворы аммиака		Водные растворы насыщенные NaCl		Водные растворы аммиака		Водные растворы насыщенные NaCl			
998	4,18	1196	3,84	313,93	975	54,74	1157	47,88	284,96
993	12,68	1189	11,18	308,37	972	62,78	1150	52,23	280,56
989	20,95	1182	18,52	303,45	968	71,76	1146	63,96	275,30
986	29,33	1175	25,87	297,52	965	79,70	1139	70,60	270,60
982	37,86	1168	34,90	292,90	962	86,92	1134	77,44	267,10
979	46,10	1164	41,50	288,50	958	95,87	1129	85,64	262,86

Изменение объема рассола на всех стадиях аммиачно-содового производства можно проследить по изменению концентрации  $\text{Cl}^-$ -иона, который на всем протяжении процесса остается в жидкой фазе.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОТДЕЛЕНИЯ АБСОРБЦИИ

В отделении абсорбции должна быть обеспечена высокая степень очистки отходящих газов от аммиака, поэтому здесь газы промывают свежим рассолом или рассолом, содержащим минимальное количество аммиака. Кроме того, в отделении абсорбции должен быть получен рассол, содержащий 100—106 н. д. аммиака. Для этого необходимо отводить тепло, выделяющееся при растворении  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в рассоле и их взаимодействии, а также при конденсации водяных паров.

В зависимости от способа отвода тепла различают несколько технологических схем отделения абсорбции. Чаще всего применяются схемы с охлаждением только жидкой фазы или одновременно и жидкой и газовой.

На рис. 19 показана схема абсорбции с одновременным охлаждением обеих фаз. Очищенный рассол подают в напорный бак 1, откуда самотеком он направляется в промыватели. Во второй промыватель газа колонн (ПГКЛ-2) 3 обычно поступает 75% всего количества рассола; остальные 25% — в промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ) 2. Из ПВФЛ и ПГКЛ-2 рассол двумя потоками поступает в ПГАБ 4.

В промывателе воздуха фильтров поглощается аммиак из воздуха, прошедшего через фильтрующую ткань вакуум-фильтров и содержащего 0,5—2,0% (об.)  $\text{NH}_3$ , увлекаемого из фильтровой жидкости. В промывателе 4 рассол поглощает аммиак, оставшийся в газе после абсорберов. Наконец, в ПГКЛ-2 извлекается аммиак из отходящих газов отделения карбонизации, содержащих до 10% (об.) аммиака.

После промывки отходящих газов рассол из ПГАБ 4 поступает в первый абсорбер (АБ-1) 5, а затем во второй (АБ-2) 6. Противотоком рассолу через АБ-2, а затем АБ-1 проходит аммиачный газ из отделения дистилляции. Этот газ поступает в отделение абсорбции при 70°C. Перед поступлением в АБ-2 он охлаждается до 58°C в холодильнике газа дистилляции (ХГДС) 7.

В первом абсорбере 5 поглощается примерно половина аммиака, поступающего из отделения дистилляции. Попутно из газа извлекается также диоксид углерода. В результате поглощения аммиака и его взаимодействия с  $\text{CO}_2$  температура рассола в АБ-1 возрастает до 60—63°C. Дальнейшее поглощение аммиака во втором абсорбере 6 протекает одновременно с охлаждением рассола и газа в трубчатых холодильниках, расположенных внутри АБ-2. Охлаждающие трубки холодильников орошаются сверху через распределительную плиту рассолом из

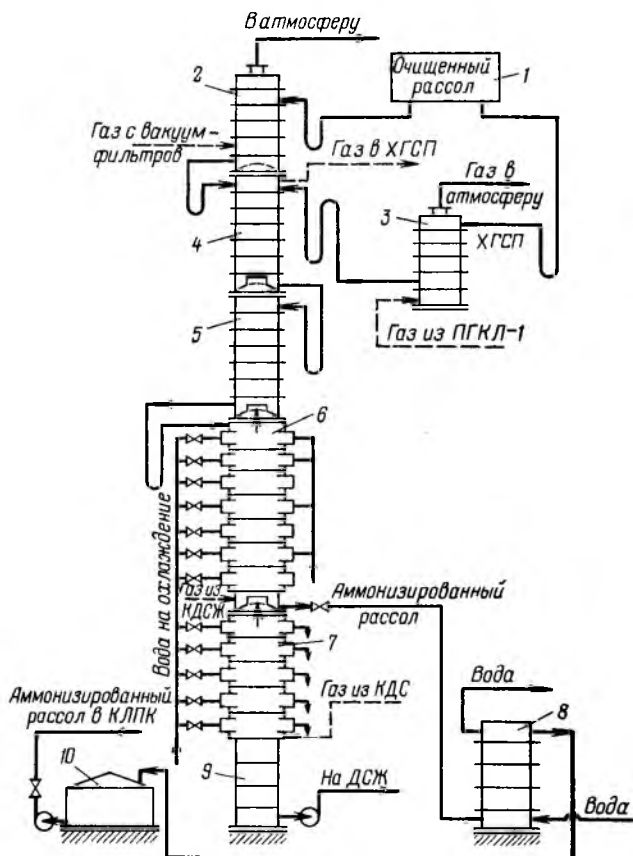


Рис. 19. Технологическая схема отделения абсорбции:

1 — напорный бак; 2 — промыватель воздуха фильтров; 3 — второй промыватель газа колонны; 4 — промыватель газа абсорбции; 5, 6 — абсорберы; 7 — холодильник газа дистилляции; 8 — холодильник аммонизированного рассола; 9 — сборник конденсата; 10 — сборник аммонизированного рассола

АБ-1, а снизу в межтрубном пространстве поднимается газ из ХГДС. Выделяющееся при поглощении  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  тепло отводится охлаждающей водой, проходящей внутри трубок.

Аммонизированный рассол, выходящий из АБ-2 при  $65^\circ\text{C}$ , охлаждается далее в холодильнике 8 и при температуре не более  $40^\circ\text{C}$  поступает в сборник аммонизированного рассола (САР) 10. Для охлаждения рассола чаще всего используют оросительные, трубчатые и пластинчатые холодильники. Из напорного бака, расположенного на высоте 48,5 м, рассол проходит все аппараты самотеком, что облегчает регулирование потоков, устраняет возможность утечки рассола через сальники насосов и позволяет уменьшить расход электроэнергии. Чтобы обеспечить движение рассола самотеком из АБ-2 через холо-

дильник в САР, второй абсорбер располагают на постаменте 9 на высоте 12,5 м.

Постамент 9 является сборником конденсата, образующегося в ХГДС при охлаждении влажного газа, который поступает из аппарата КДС отделения дистилляции. Конденсат, содержащий  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , передается в дистиллер слабой жидкости (ДСЖ) для отгонки аммиака и диоксида углерода. Последние возвращаются в процесс и поступают, минуя ХГДС, но пройдя свой холодильник (ХГДСЖ), непосредственно во второй абсорбер 6. Газ из ПВФЛ удаляется вакуум-насосами в атмосферу. Газ из ПГАБ, содержащий не менее 75% (об.)  $\text{CO}_2$ , с помощью вакуум-насоса удаляется и смешивается перед ПГСП или перед ХГСП с  $\text{CO}_2$  газа содовых печей. Далее этот газ смешивается в определенном соотношении с  $\text{CO}_2$  газа известковых печей, компримируется и поступает на карбонизацию в виде крепкого (смешанного) газа. Газ из ПГКЛ-2 выбрасывают в атмосферу.

Схема абсорбции, где предусмотрено охлаждение только жидкости, отличается от описанной выше наличием холодильника, расположенного вне абсорбера, для охлаждения жидкости из АБ-1. В этом случае абсорбция аммиака протекает в две ступени. После АБ-1 рассол охлаждается в оросительном холодильнике до 28—32°C и поступает в АБ-2. Здесь рассол вновь нагревается до 65—68°C, вторично охлаждается в оросительном холодильнике и передается в сборник аммонизированного рассола (САР).

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ АБСОРБЦИИ

Для поглощения аммиака и диоксида углерода в отделении абсорбции могут применяться аппараты **барботажного** и **скрубберного** типа. Для поглощения аммиака предпочтительны скрубберные аппараты, для  $\text{CO}_2$  — барботажные. Однако наибольшая полнота поглощения  $\text{CO}_2$  достигается в присутствии аммиака — активного компонента, взаимодействующего с  $\text{CO}_2$  и тем самым способствующего его поглощению. С этой точки зрения для абсорбции  $\text{CO}_2$  предпочтительны аппараты с прямотоком газа и жидкости, что может осуществляться в аппаратах скрубберного типа. При прямотоке поступающий в аппарат диоксид углерода с самого начала и до выхода из аппарата контактирует с жидкостью, богатой аммиаком, тогда как при противоточном движении газ на выходе из аппарата встречается с жидкостью с меньшим содержанием аммиака, чем при прямотоке. Однако это важное обстоятельство часто не учитывается содовиками.

К недостаткам скрубберных аппаратов следует отнести их меньшую удельную производительность, невысокую надежность и устойчивость в работе и трудности очистки насадки при засорении. Поэтому в настоящее время на содовых заводах при-

меняются аппараты барботажного типа с противотоком газа и жидкости. Для колпачковых тарелок давление газа на входе в АБ-2 составляет 93,1—101,0 кПа (700—760 мм рт. ст.) и на выходе из ПГАБ — 63,8—66,5 кПа (480—500 мм рт. ст.). Давление на выходе газа из ПВФЛ равно 53,2 кПа (400 мм рт. ст.), на входе газа в ПГКЛ-2 120 кПа (около 900 мм рт. ст.), а на выходе 106,4 кПа (800 мм рт. ст.). Жидкость перетекает между аппаратами, работающими при разных давлениях, по сифону, образующим гидравлические затворы.

Для предохранения аппаратов от коррозии в АБ-1 вводят на 1 т соды около 1 кг 62%-ного  $\text{Na}_2\text{S}$  или 6,8 кг 22%-ного раствора  $\text{NaHS}$ . При взаимодействии  $\text{Na}_2\text{S}$  с  $\text{CO}_2$  образуется сероводород ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ), который, взаимодействуя с поверхностью чугунных и стальных аппаратов, покрывает ее защитной пленкой сульфида железа. Если потери аммиака в производстве компенсируют добавлением аммиачной воды, поступающей с коксовых заводов и обычно содержащей сульфид аммония, то  $\text{Na}_2\text{S}$  дополнительно не вводят.

Основной деталью барботажных аппаратов, применяемых в отделении абсорбции, является барботажная тарелка (рис. 20), на днище 1 которой находятся 17—27 горловин 3, перекрытых колпачками 4. В каждом аппарате имеется несколько тарелок, зажатых между фланцами отдельных царг, расположенных одна над другой, и соединенных болтами в виде одного аппарата колонного типа. Жидкость перетекает из одной царги в другую по переливам 2, проходя через все сеченные тарелки.

Для правильной работы барботажной тарелки она должна находиться в строго горизонтальном положении. Поэтому при

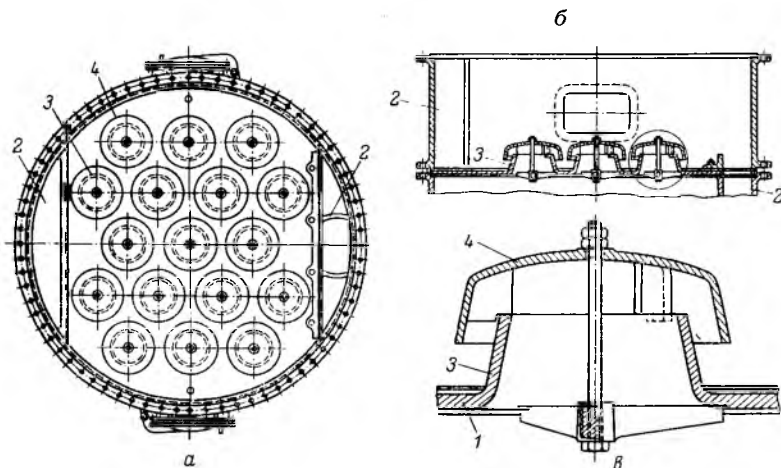


Рис. 20. Барботажная тарелка:

*a* — план; *b* — разрез; *в* — горловина и колпачок; 1 — днище тарелки; 2 — перелив; 3 — горловина; 4 — колпачок горловины

монтаже аппарата проверяют расположение тарелки, наливая на нее воду и наблюдая за одинаковым погружением в воду всех колпачков.

В отделении абсорбции все барботажные аппараты (ПВФЛ, ПГКЛ-2, ПГАБ, АБ-1 и АБ-2) имеют диаметр 2,8 м, они одинаковы по конструкции и различаются лишь числом барботажных тарелок.

Промыватели воздуха фильтров ПВФЛ и газов абсорбции ПГАБ имеют по четыре барботажных тарелки и шести царг; второй промыватель газа колонны ПГКЛ-2 имеет шесть барботажных тарелок и восемь царг; первый абсорбер АБ-1 имеет пять барботажных тарелок и семь царг; второй абсорбер АБ-2 составлен из семи чугунных царг, в нем имеются три барботажные тарелки. Верхние три царги служат постаментом для первого абсорбера. Это позволяет создавать напор, обеспечивающий самотек жидкости из аппарата АБ-1 в АБ-2 и превышающий сопротивление холодильника аммонизированного рассола.

Другой тип второго абсорбера (рис. 21), в котором одновременно протекает абсорбция и отводится выделяющееся при

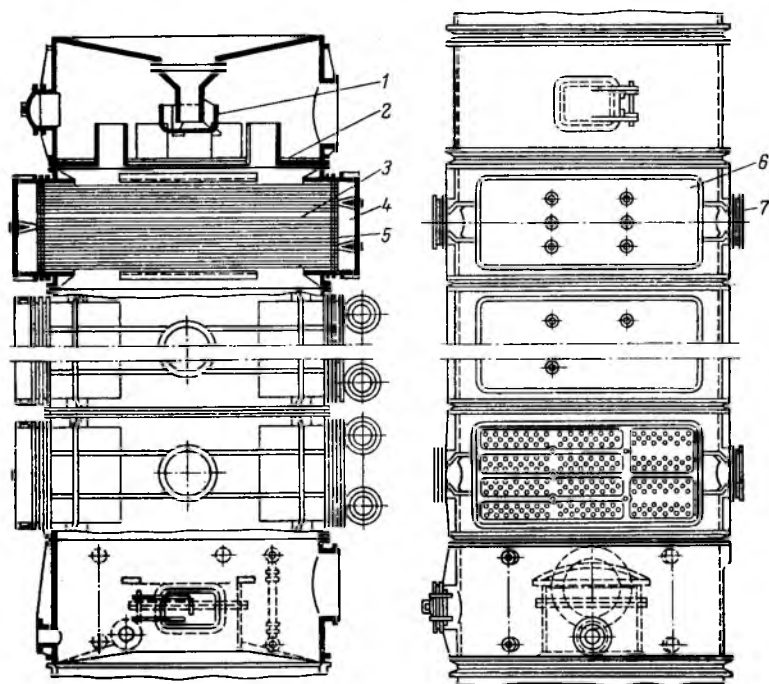


Рис. 21. Второй абсорбер:

1 — гидравлический затвор; 2 — распределительная тарелка; 3 — холодильные трубки; 4 — перфоративная камера; 5 — трубная решетка; 6 — крышка трубной решетки; 7 — окно в царге



Рис. 22. Холодильник газа дистилляции  
(*a* — перегородки между царгами)

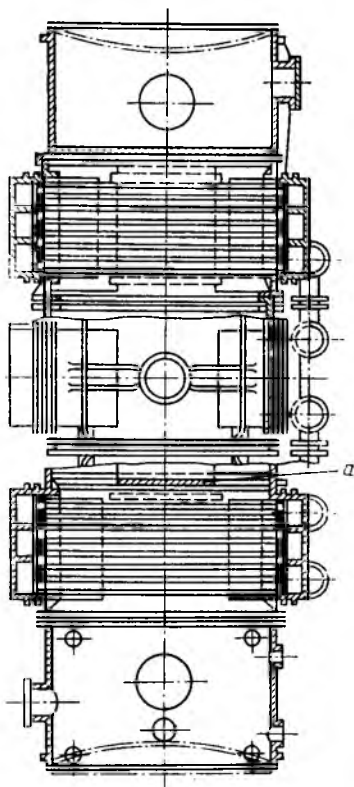
этом тепло, составлен из семи чугунных царг общей высотой около 12 м. Средние пять царг являются холодильниками. В каждом из них с противоположных сторон имеются прямоугольные окна 7 с фланцами, к которым прикреплены трубные решетки 5, служащие для монтажа холодильных трубок 3 диаметром  $50 \times 65$  мм и длиной 3150 мм, выполненных из легированного хромоникелевого чугуна.

Трубные решетки закрыты крышками 6, образующими переточные камеры 4, через них в трубки поступает охлаждающая вода. Для повышения скорости протекания воды, а следовательно, и интенсивности теплопередачи переточные камеры разделены перегородками на восемь ходов. В межтрубном пространстве снизу вверх движется газ.

Снаружи трубки орошаются рас­солом из АБ-1. В верхней царге аппарата установлена распре­делительная плита 2 для равномерного распределения жидкости по сечению второго абсорбера. Жидкость из АБ-1 поступает на распределительную плиту через гидравлический затвор 1, прикрепленный к днищу первого абсорбера. Газ из холодильника газа дистилляции поступает в нижнюю царгу АБ-2.

Холодильник газа дистилляции ХГДС (рис. 22) имеет семь царг, пять из которых оборудованы холодильными трубками аналогично АБ-2. Охлаждаемый газ движется в межтрубном пространстве сверху вниз. Для лучшего перемешивания и охлаждения газа между царгами имеются частично перекрывающие сечение аппарата перегородки *a*, которые способствуют зигзагообразному движению газа. Охлаждающая вода движется противотоком газу так же, как и в АБ-2. Образующийся при охлаждении газа конденсат, содержащий  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , выводится из аппарата.

В настоящее время на содовых заводах внедрен новый тип абсорбера с трубно-решетчатыми тарелками. Общий вид аппарата представлен на рис. 23. На рис. 24 показаны решетчатые и трубно-решетчатые противоточные тарелки (вид *a* и *б*). По



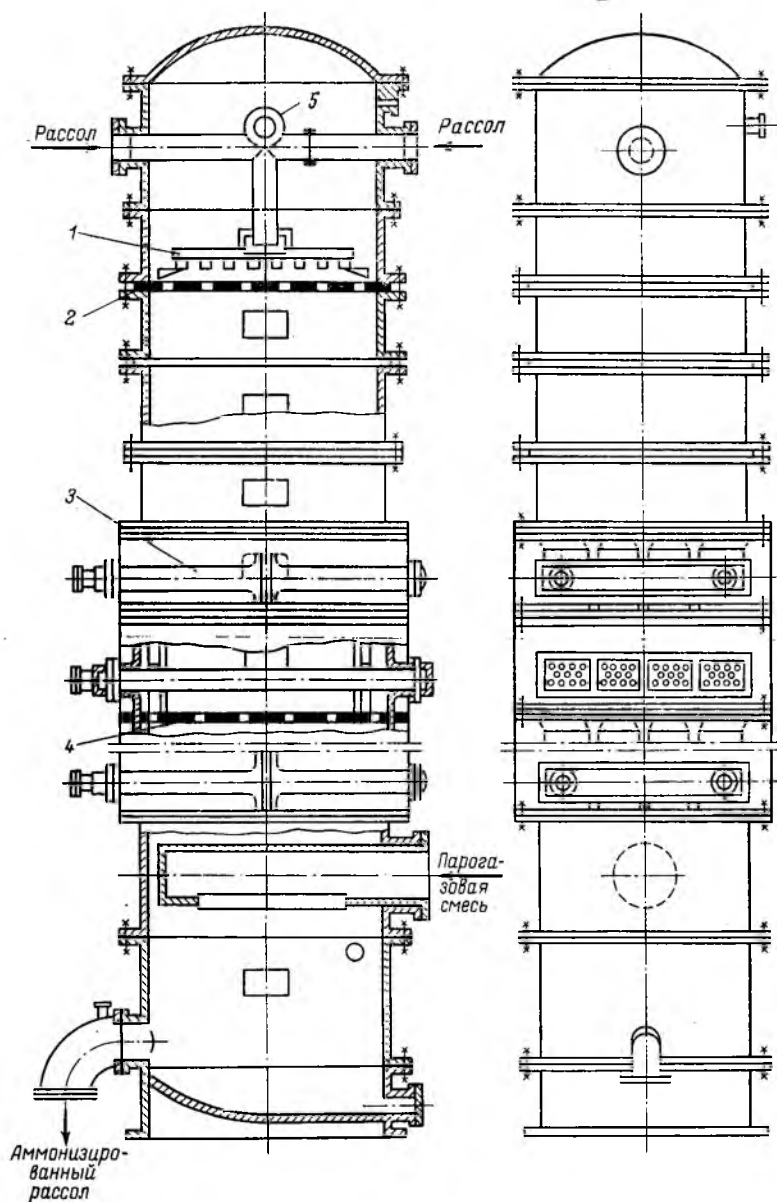


Рис. 23. Абсорбер с трубно-решетчатыми тарелками:

1 — распределительное устройство; 2 — противоточная решетчатая тарелка; 3 — противоточный трубно-решетчатый контактный элемент; 4 — перераспределительная тарелка; 5 — штуцер для выхода газа

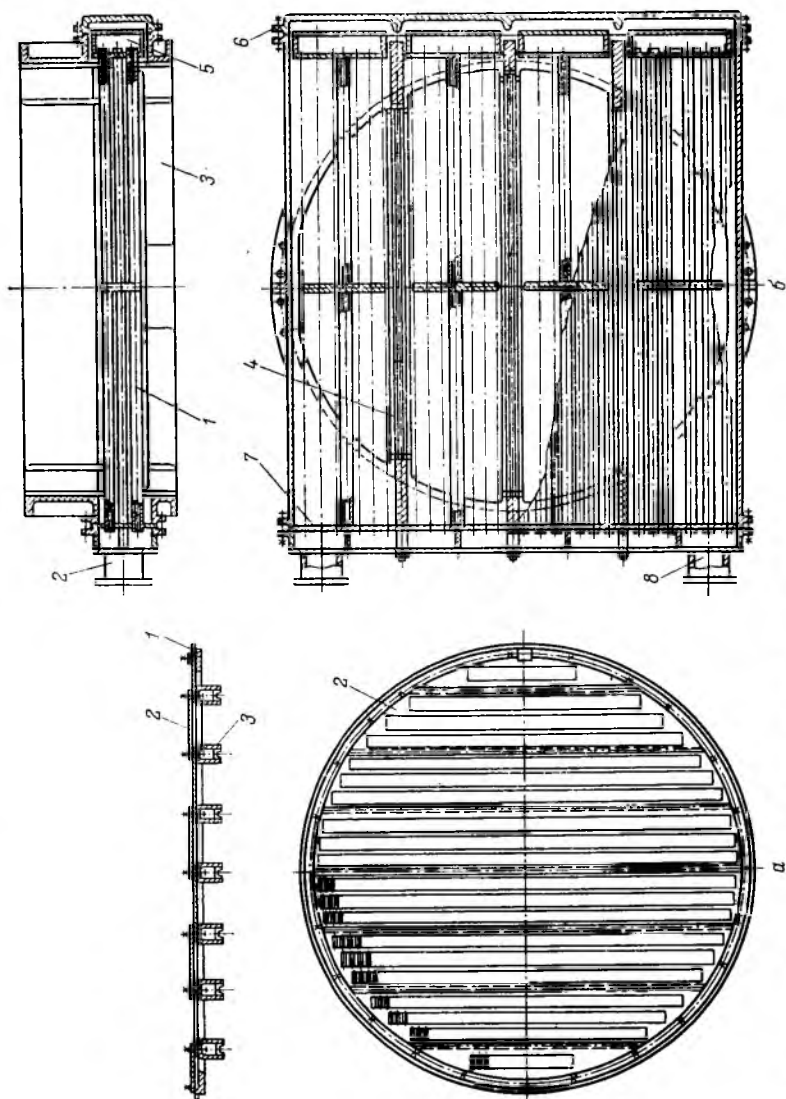


Рис. 24. Трубно-решетчатый прогивогочный контактный элемент:

а — решетчатая тарелка; 1 — опорная балка; 2 — съемная секция тарелки; 3 — опорная балка;  
 б — трубно-решетчатая прогивогочная тарелка; 4 — теллосменная секция; 5 — тарга; 6 — направляющая; 7 — переточный  
 короб; 8 — крышка чугунная; 9 — трубная решетка; 10 — штуцер для ввода или вывода охлаждающей воды

данным НИОХИМ (Ткач Г. А. Абсорбция — десорбция в производстве соды. Харьков: НИИТЭХИМ, 1978) интенсификация процесса абсорбции на противоточных трубно-решетчатых контактных элементах по сравнению с работающими в настоящее время на содовых заводах колпачковыми тарелками и трубчатыми холодильниками достигается за счет создания дополнительного контакта фаз и турбулизации межфазной поверхности в результате повышения скорости взаимодействующих потоков и более интенсивного отвода тепла из зоны газожидкостного контакта. В результате снижения равновесных давлений  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  над раствором растет движущая сила абсорбции и повышается скорость массопередачи. Достоинством этих тарелок по сравнению, например, с ситчатыми является несколько более широкий диапазон нагрузок по газу и жидкости, при которых они работают достаточно устойчиво.

Кроме указанных выше основных аппаратов, в отделении абсорбции имеются вспомогательные аппараты — резервуары, сепараторы, брызгоуловители и др.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ АБСОРБЦИИ

В отделениях двухступенчатой абсорбции с охлаждением жидкости в оросительных холодильниках установлены следующие показатели технологического режима:

##### Первый абсорбер

Газ на выходе:	
разрежение, кПа (мм рт. ст.)	33,3—34,7(250—260)
температура, °С	30—40
Жидкость на входе:	
прямой титр, н. д.	15—20
содержание $\text{CO}_3^{2-}$ , н. д.	2—5
температура, °С	20—25
Жидкость на выходе:	
прямой титр, н. д.	55—60
содержание, н. д.	
$\text{CO}_3^{2-}$	15—20
$\text{Cl}^-$	95—96
температура, °С	60—65

##### Второй абсорбер

Газ на выходе:	
разрежение, кПа (мм рт. ст.)	8,0—10,6(60—80)
температура, °С	58—60
Газ на выходе:	
разрежение, кПа (мм рт. ст.)	13,3—16,0(100—120)
Жидкость:	
температура на входе*, °С	28—32
температура на выходе, °С	65—68
Жидкость из сборника аммонизированного рассола:	
прямой титр, н. д.	100—106
содержание, н. д.	
$\text{CO}_3^{2-}$	36—38
$\text{Cl}^-$	88—90
температура, °С	28—32

Промыватель воздуха  
фильтров

Жидкость на выходе:	
прямой титр, н. д.	1
содержание $\text{Cl}^-$ , н. д.	102—104
Газ на входе:	
разрежение, кПа (мм рт. ст.)	46,7—50,7(350—380)

Промыватель газа  
абсорбции

Газ на выходе:	
разрежение, кПа (мм рт. ст.)	34,7—37,3(260—280)
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.)	75—80
температура, °С	25—30
Жидкость на выходе:	
прямой титр, н. д.	5—10

Второй промыватель  
газа колонн

Газ на входе:	
избыточное давление, кПа (мм рт. ст.)	18,7—20(140—150)
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.)	5—6
температура, °С	40—45
Газ на выходе:	
избыточное давление, кПа (мм рт. ст.)	5,3(40)
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.)	4—5
Жидкость на выходе:	
прямой титр, н. д.	≤20

\* При применении абсорбционных колонн с внутренним охлаждением несколько изменяется барометрический режим работы колонны, а температура жидкости на входе во второй абсорбер практически равна температуре жидкости, покидающей первый абсорбер, и составляет 60—65 °С, а температура жидкости, покидающей второй абсорбер, равна 55 °С.

Приведенные показатели позволяют строго контролировать работу станции абсорбции.

По содержанию  $\text{CO}_2$  в газе, выходящем из ПГАБ, можно проверить герметичность аппаратов и трубопроводов отделения абсорбции, работающих под вакуумом. При наличии в аппаратах подсоса воздуха увеличивается нагрузка вакуум-насосов и унос аммиака. При нарушении нормальной работы вакуум-насосов в системе изменяется вакуум, что приводит к отклонениям оптимального режима не только отделения абсорбции, но и отделения дистилляции.

Так как газ из ПГАБ смешивается с газом содовых печей, то подсос воздуха в отделении абсорбции будет, кроме того, снижать концентрацию  $\text{CO}_2$  в газе, поступающем на карбонизацию. Во избежание этого предусмотрено поддерживать содержание  $\text{CO}_2$  в газе ПГАБ не ниже 75%, что достигается путем тщательного уплотнения аппаратов и трубопроводов, работающих под вакуумом, и поддержания исправной работы гидравлического затвора — сифона на пути жидкости из ПГКЛ-2 в ПГАБ.

Второй промыватель ПГКЛ-2 несет значительно большую нагрузку по аммиаку, чем другие аппараты. Выходящий из него раствор обычно содержит 16—19 н.д. аммиака, или 70—80 кг/т соды. Потери аммиака с газом из ПГКЛ-2 составляют примерно 0,3—0,4 кг/т соды. С увеличением концентрации аммиака в жидкости этого промывателя будут возрастать потери аммиака с газом, поэтому прямой титр, или общая щелочность, жидкости из ПГКЛ-2 должен быть не более 20 н.д.

Прямой титр аммонизированного рассола должен быть равен 100—106 н.д. При согласованной работе отделений содового завода, работающих по схеме с охлаждением только жидкости, нормальному поглощению аммиака и получению указанного раствора может препятствовать повышение температуры жидкости на входе во второй абсорбер более 28—32 °С. Аммиак, поступающий с газом дистилляции, поглощается примерно поровну в первом и втором абсорберах. При этом температура выходящей из АБ-1 жидкости не превышает 60—65 °С, так как температуры поступающих в первый абсорбер рассола промывателя ПГАБ и газа из АБ-2 ниже, чем соответствующие температуры для второго абсорбера. При соблюдении температурного режима температура аммонизированного рассола на выходе из второго абсорбера возрастает до 68 °С.

Таким образом, при соблюдении технологического режима во втором абсорбере режим работы первого абсорбера поддерживается автоматически. Если в АБ-1 поступает газ от дистилляции слабых жидкостей, то температура его после холодильника, так же как и газа, поступающего в АБ-2, будет равна 58—60 °С.

Концентрация NaCl в аммонизированном рассоле после АБ-2 должна быть в пределах 88—90 н.д. Снижение содержания NaCl свидетельствует о том, что объем рассола при аммонизации увеличился за счет поглощения аммиака, конденсации водяных паров и брызг жидкости, вносимых газами. Если в качестве второго абсорбера применяют аппарат с внутренними холодильниками (см. рис. 19), большее снижение концентрации NaCl в аммонизированном рассоле по сравнению с допустимым свидетельствует о наличии течи в трубках холодильников.

Движение газа в абсорберах происходит за счет разницы давлений в начале и конце газового потока. При установившемся режиме на каждом участке трубопровода или аппарата создается определенное давление, которое снижается по ходу газового потока, причем это снижение составляет величину, соответствующую сопротивлению данного участка. Возрастание давления на участке трубопровода больше нормы указывает на какую-либо неисправность, например, засорение трубопровода или аппарата, возрастание температуры газа или проскок газа через сифон, соединяющий ПГАБ и АБ-1, и т. д. Таким образом, для поддержания нормального режима необходимо на-

блюдовать за давлением на различных участках отделения абсорбции.

В отделении абсорбции на 1 т соды поглощается примерно 0,5 т аммиака. Из этого количества более 80% поступает с газом дистилляции, поэтому особенно важна полная согласованность в работе отделений абсорбции и дистилляции. Для этого регулируют подачу рассола в соответствии с количеством аммиака, поступающего из отделения дистилляции, строго поддерживают температурный режим и определенный вакуум в системе. Об устойчивой работе взаимно связанных отделений абсорбции, дистилляции и карбонизации можно судить по уровню жидкости в сборнике аммонизированного рассола, куда через трубчатый холодильник 8 поступает рассол из АБ-2. При согласованной работе уровень в сборнике аммонизированного рассола не должен изменяться.

## **5. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ**

Система автоматического регулирования отделения абсорбции позволяет получать аммонизированный рассол постоянного заданного состава путем поглощения всего поступившего на абсорбцию аммиака. Так как абсорбция рассолом аммиака и сопровождающий ее процесс поглощения  $\text{CO}_2$  из газов дистилляции идут с выделением тепла, в качестве параметра регулирования выбирают температуру рассола на выходе из первого абсорбера и совокупность температур рассола на входе в абсорбционную колонну, на выходе из второго промывателя газа колонн и на выходе из первого абсорбера. Такая совокупность температур полнее отражает зависимость степени нагревания рассола от объема поглощенного аммиака. Так как степень нагревания рассола зависит также и от других факторов (содержания паров воды в поступающих и отходящих газах, соотношения  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в поступающем газе и др.), в схеме регулирования предусмотрены вспомогательные контуры регулирования.

Для стабилизации состава парогазовой смеси, поступающей из отделения дистилляции на абсорбцию, служат регуляторы давления и температуры этой смеси. Регулятор температуры воздействует на подачу охлаждающей воды в ХГДС, а регулятор давления — на степень открытия дроссельной заслонки на газопроводе, отводящем газ из ПГАБ к вакуум-насосам. Кроме того, имеются регуляторы температуры рассола, поступающего в АБ-2 и выходящего из него, с помощью которых регулируется подача воды в соответствующие холодильники, а также регулятор уровня рассола в напорном баке, воздействующий на подачу рассола. Таким образом, в отделении абсорбции автоматически регулируют температуру и давление парогазовой смеси, поступающей из отделения дистилляции на абсорб-

цию, температуру аммонизированного рассола на входе в АБ-2 и выходе из него, уровень рассола в напорном баке и подачу его в абсорбционную колонну.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ АБСОРБЦИИ

В отделении абсорбции при аварийных остановках, нарушении герметичности аппаратов и трубопроводов и других отклонениях возможно загрязнение воздуха аммиаком. Присутствие его в воздухе в количестве  $20 \text{ мг/м}^3$  вызывает удушье, а при длительном пребывании в такой атмосфере — смерть. Для защиты от действия аммиака служат противогазы. Противогазы с коробкой марки КД применяются лишь в аварийных случаях, однако при подьеме на площадки отделения абсорбции рабочие должны иметь его при себе. Кроме того, в специальных аварийных ящиках на каждом этаже и непосредственно на рабочих местах должно храниться не менее трех противогазов.

Чтобы предупредить снижение вакуума в аппаратах отделения абсорбции и тем самым возможное выделение в помещение аммиака, образующего взрывоопасную смесь при определенном соотношении с воздухом, необходимо соблюдать технологический режим. Вакуум-насосы отделения абсорбции должны работать бесперебойно. Необходим резерв вакуум-насосов, готовых к пуску.

Для предотвращения вытекания жидкости и пропуска газа из аппаратов необходимо тщательно уплотнять люки, отверстия и фланцевые соединения на аппаратах. Особое внимание следует уделять уплотнению люков и отверстий во втором промывателе газа колонн, который работает под давлением. Кроме того, цех абсорбции должен иметь хорошую вентиляцию.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Какую роль выполняет аммиак в производстве соды?
2. От чего зависит растворимость аммиака в рассоле?
3. Изменяется ли концентрация  $\text{NaCl}$  при аммонизации рассола?
4. Зачем в процессе аммонизации следует охлаждать рассол?
5. Какую роль играет  $\text{CO}_2$  при получении аммонизированного рассола?
6. Почему нельзя охлаждать газы дистилляции ниже  $55^\circ\text{C}$ ?
7. Начертите и объясните типовую технологическую схему отделения аммонизации.
8. Каковы преимущества и недостатки второго абсорбера с внутренними холодильниками?
9. Объясните устройство аппаратов барботажного типа в отделении абсорбции; аппаратов скрубберного типа; холодильников газа дистилляции и оросительного холодильника.
10. Каковы типовые нормы технологического режима аппаратов отделения абсорбции?
11. Почему регламентируются содержание  $\text{NaCl}$  в жидкости после АБ-2 и концентрация  $\text{CO}_2$  в газе после ПГАБ?



12. Объясните необходимость измерения уровня в сборнике аммонизированного рассола. От чего он зависит и как его регулируют?

13. Какой показатель положен в основу автоматического регулирования работы отделения абсорбции и почему?

14. Аммонизированный рассол содержит 105 н. д.  $\text{NH}_3$  и 35 н. д.  $\text{CO}_3^{2-}$ . Рассчитайте давление аммиака над этим раствором при температуре 60, 65 и 70 °С.

15. Рассчитайте давление аммиака над этим же раствором при тех же температурах в отсутствие  $\text{CO}_3^{2-}$ .

16. Рассчитайте количество тепла, выделившегося при растворении 85 г аммиака в 1 л рассола, и определите конечную температуру рассола, если начальная температура была 20 °С.

17. На 1 т соды расходуется 5,1 м<sup>3</sup> рассола, содержащего 310 г/л NaCl. Определите объем аммонизированного рассола, выходящего из АБ-2, если концентрация NaCl в нем 90 н. д.

18. Перечислите меры предосторожности при работе в отделении абсорбции.

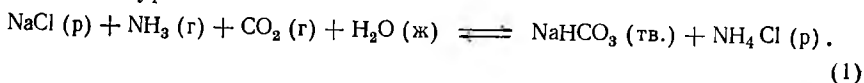
19. В чем заключается первая помощь при отравлении аммиаком?

## ГЛАВА 6

### КАРБОНИЗАЦИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ

На станции карбонизации протекают абсорбция диоксида углерода аммонизированным рассолом и осаждение образующегося гидрокарбоната натрия. В общем виде этот процесс описывается уравнением:



Количество  $\text{CO}_2$ , абсорбированного аммонизированным рассолом, характеризуется степенью карбонизации системы  $R_c$ , которая представляет собой отношение количества поглощенного диоксида углерода (включая содержание его в твердой фазе), т. е.  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$ , к общему содержанию аммиака в жидкой фазе. Количество  $\text{CO}_2$  в твердой фазе, эквивалентное осажденному  $\text{NaHCO}_3$ , определяется по содержанию в растворе связанного аммиака, т. е. по той части хлорида аммония, содержащегося в растворе, которая соответствует осажденному  $\text{NaHCO}_3$ . Количество связанного аммиака  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  вычисляют по разности между общим содержанием аммиака и прямым титром.

Прямой титр характеризует щелочность раствора и определяется непосредственным титрованием пробы раствора соляной кислотой. При этом титруются присутствующие в растворе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  — а,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — б,  $\text{NaHCO}_3$  — в,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — г. Хлорид аммония, содержание которого обозначают через д, соляной кислотой не титруется.

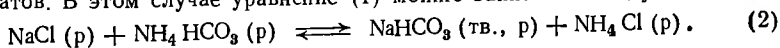
В результате титрования находящийся в растворе так называемый полусвязанный аммиак (а+б) переходит в хлорид аммония. Определяя в растворе известным способом (например, отгонкой) общий аммиак, получают

$[\text{NH}_3 \text{ общ.}] = (a+b+d)$ . Вычитая из этого значения прямой титр, получают  $(a+b+d) - (a+b+c+e) = (d) - (c+e)$ , т. е. содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , эквивалентное только осажденному  $\text{NaHCO}_3$ . Это количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и называют в содовом производстве связанным аммиаком.

Исходя из сказанного, степень карбонизации системы (в %) можно определить по уравнению:

$$R_c = \frac{[\text{CO}_2 \text{ общ.}]}{[\text{NH}_3 \text{ общ.}]} 100 = \frac{[\text{CO}_2 \text{ p}] + [\text{CO}_2 \text{ осад.}]}{[\text{NH}_3 \text{ общ.}]} 100 = \\ = \frac{[\text{CO}_2 \text{ p}] + 2 [\text{NH}_3 \text{ связ.}]}{[\text{NH}_3 \text{ общ.}]} 100.$$

Здесь концентрации веществ выражены в н. д., поэтому при пересчете  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}] - \text{NH}_4\text{Cl}$  — на диоксид углерода, содержащийся в осадке в виде  $\text{NaHCO}_3$  (в осадке содержится 2 экв./л  $\text{CO}_2$ ), содержание связанного аммиака увеличивают вдвое. При  $R_c = 200\%$  (т. е. когда на 1 н. д.  $\text{NH}_3$  приходится 2 н. д.  $\text{CO}_2$ ) все соли угольной кислоты существуют в системе в виде гидрокарбонатов. В этом случае уравнение (1) можно записать в следующем виде:



В условиях производства обычно достигаемая величина  $R_c$  составляет 187—193%.

Растворимость в системе, соответствующей реакции (2), была исследована П. П. Федотьевым при давлении  $\text{CO}_2$  в газе, подаваемом на карбонизацию, равном 98 кПа (1 ат). При таком давлении  $\text{CO}_2$  степень карбонизации  $R_c$  не может достигнуть 200%, поэтому полученные П. П. Федотьевым данные по растворимости недостаточно точны.

Взаимная растворимость солей в системе, описываемой уравнением (2), может быть представлена графически в виде правильного полукотаэдра. Горизонтальная и вертикальная проекции этой фигуры при 15°C приведены на рис. 25.

Точка 0 (вершина полукотаэдра) является началом координат и соответствует чистой воде; концы ребер характеризуют растворы, насыщенные одной солью, а точки I—IV — составы растворов, насыщенных двумя солями. От соответствующих ребер к точкам I—IV идут кривые насыщения одной солью при изменяющемся содержании в растворе другой.

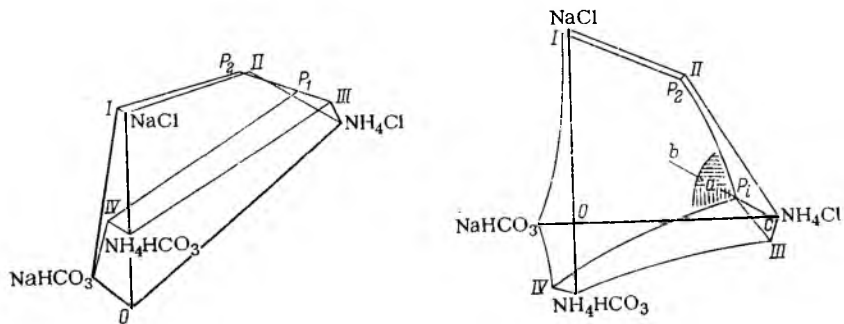


Рис. 25. Диаграмма растворимости при 15°C в системе  $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$

Точки  $P_1$  и  $P_2$  характеризуют составы растворов, насыщенных тремя солями. Состав раствора в точке  $P_1$  является неконгруэнтным, в точке  $P_2$  — конгруэнтным. Кривые, соединяющие точки  $P_1$  и  $P_2$  между собой и с точками I—IV, характеризуют состав растворов, насыщенных соответственно двумя солями при изменяющемся содержании третьей. Поверхности, ограниченные линиями, соответствуют составам растворов, насыщенных только одной солью в присутствии двух других.

Практический интерес представляет поверхность, соответствующая растворам, насыщенным  $\text{NaHCO}_3$  (поверхность  $P_1P_2IV$ ). Правая часть этой поверхности соответствует растворам с наиболее высокими концентрациями  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а следовательно, с максимальным количеством осажденного  $\text{NaHCO}_3$ . Максимально возможный выход осажденного  $\text{NaHCO}_3$  соответствует точке  $P_1$ . В этой точке системы в твердой фазе находятся три соли.

Исследуя растворимости солей, участвующих в реакции (2), П. П. Федотьев нашел, что в пределах  $0-30^\circ\text{C}$  стабильной парой солей являются  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Это свидетельствует о том, что в пределах исследуемых температур твердые фазы  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  не могут сосуществовать и переходят в более стабильную пару —  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поэтому из четырех солей, участвующих в этой реакции, в твердой фазе могут быть одновременно две стабильные соли и одна неустойчивая, т. е.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , или  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$ . Из рис. 25 следует, что в точке  $P_1$  раствор насыщен тремя солями —  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

Добавление к такому раствору четвертой соли —  $\text{NaCl}$  — приводит к взаимодействию ее с  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , в результате чего образуется дополнительное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaHCO}_3$  в твердой фазе. Когда из твердой фазы исчезнет  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , фигуративная точка состава раствора  $P_1$  переместится на линию  $P_1P_2$ , характеризующую состав растворов, насыщенных  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaHCO}_3$  при изменяющемся содержании  $\text{NaCl}$  в растворе. В точке  $P_2$  раствор становится насыщенным  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ .

В табл. 9 приведены составы растворов и соответствующие им степени использования  $\text{NaCl}$  и аммиака ( $U_{\text{Na}}$  и  $U_{\text{NH}_4}$ )\* в тройных точках  $P_1$  и  $P_2$ , а также составы растворов, насыщенных  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (на линии  $P_1P_2$ ) и  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (на линии  $IVP_1$ ). Эти данные получены П. П. Федотьевым при температуре  $15^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе 98 кПа.

\*  $U_{\text{Na}}$  представляет собой соотношение количеств  $\text{NaHCO}_3$ , выпавшего в твердую фазу, и исходного  $\text{NaCl}$  ( $\text{Cl}^-$ ) в экв/л (н. д.):

$$U_{\text{Na}} = \frac{[\text{NaHCO}_3 \text{ ос.}]}{[\text{Cl}^- \text{ общ.}]} 100 = \frac{[\text{NH}_3 \text{ связ.}]}{[\text{Cl}^- \text{ общ.}]} 100.$$

Аналогично

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3 \text{ связ.}]}{[\text{NH}_3 \text{ общ.}]} 100.$$

Таблица 9. Возможная степень использования NaCl и NH<sub>3</sub> при 15°C

Точки и линии на рис. 25	Содержание взятого вещества, г на 1000 г H <sub>2</sub> O		Содержание в полученном растворе, экв на 1000 г H <sub>2</sub> O				U <sub>Na</sub> <sup>*</sup> , %	U <sub>NH<sub>4</sub></sub> <sup>*</sup> , %
	NaCl	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
Растворы на кривой P <sub>2</sub> P <sub>1</sub>								
P <sub>2</sub>	479	295/63,4	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	448	360/77,5	0,30	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4
P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	417	431/92,7	0,51	7,13	2,19	5,45	69,2	90,5
Растворы на кривой IVP <sub>1</sub>								
P <sub>1</sub>	397	496/106,8	0,93	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1
IVP <sub>1</sub>	351	446/96,1	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
IVP <sub>1</sub>	316	412/88,6	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
IVP <sub>1</sub>	294	389/83,6	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1
IVP <sub>1</sub>	234	327/70,4	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

\* U<sub>Na</sub> — выход NaHCO<sub>3</sub> при данных условиях, %; U<sub>NH<sub>4</sub></sub> — степень использования аммиака, %.

Из табл. 9 видно, что максимальная степень использования натрия (U<sub>Na</sub> = [NH<sub>3</sub> связ.]/100/[Cl<sup>-</sup> общ.]) достигается в точке P<sub>1</sub>. Изменение степени использования Na<sup>+</sup> в точке P<sub>1</sub> при различной температуре показано в табл. 10.

С повышением температуры степень использования U<sub>Na</sub> возрастает. При этом точка P<sub>1</sub> передвигается по линии ac (см. рис. 25) и при 32°C достигает своего предельного значения, доходя до ребра 0 — NH<sub>4</sub>Cl. При дальнейшем повышении температуры возможно существование растворов, насыщенных только NaHCO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Cl. В соответствии с растворимостью этих солей при повышении температуры величина U<sub>Na</sub> уменьшается. Так, при 45°C величина U<sub>Na</sub> становится равной 81,6%. Таким образом, по П. П. Федотьеву, максимально возможная степень использования NaCl при давлении CO<sub>2</sub>, равном 98 кПа, и 32°C достигает примерно 84%.

Расчет взаимных обменных реакций в соответствии с уравнением (2) удобнее проводить с помощью квадратной диаграммы данной системы. На рис. 26 нанесены те же кривые при температуре 15°C.

Таблица 10. Влияние температуры на величину U<sub>Na</sub> в точке P<sub>1</sub>

Температура раствора, °C	Состав раствора, н. д.				U <sub>Na</sub> , %
	[Cl <sup>-</sup> общ.]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> общ.]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> связ.]	[CO <sub>2</sub> общ.]	
0	96,8	80,0	71,2	19,2	73,6
15	105,0	97,2	82,8	28,8	78,8
30	113,8	112,6	95,0	35,2	83,5
32	115,0	114,0	96,5	35,8	84,0

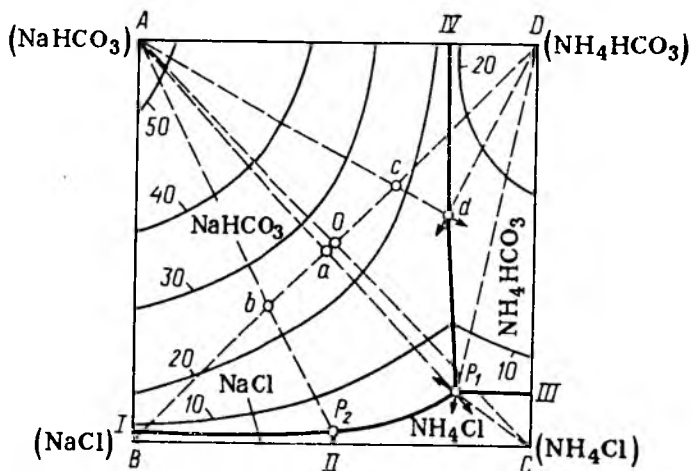


Рис. 26. Квадратная диаграмма растворимости в системе  $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$  (сетка изогидрат в моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль сухого остатка)

Точки и линии, обозначенные на этой диаграмме, соответствуют точкам и линиям, а следовательно, и растворам на диаграмме П. П. Федотьева (см. рис. 25). Исходные системы, представляющие собой смесь насыщенного по  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaHCO}_3$  раствора с твердыми  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в различных соотношениях, характеризуются диагональю  $BD$ , соединяющей эти соли. Точка  $0$ , лежащая на пересечении диагоналей, соответствует эквивалентному содержанию в растворе исходных солей.

Раствор в точке  $P_1$  на рис. 26 содержит соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , тогда как в осадке (если провести линии кристаллизации) содержатся  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , т. е., как уже указывалось, точка  $P_1$  соответствует инконгруэнтно насыщенному раствору, а точка  $P_2$ , как видно из рисунка, — конгруэнтно насыщенному раствору. Точки, расположенные на большей части диагонали  $BD$ , лежат в области насыщенных растворов  $\text{NaHCO}_3$ , поэтому при взаимодействии исходных солей в твердую фазу будет выделяться  $\text{NaHCO}_3$ . При этом состав раствора будет изменяться вдоль линии  $\text{NaHCO}_3$  до пересечения с изогидратой, в которой раствор становится равновесным с твердой фазой  $\text{NaHCO}_3$ .

В зависимости от содержания воды в системе линия, соответствующая  $\text{NaHCO}_3$ , может продолжаться до пересечения с кривой  $IVP_1$  или с точками  $P_1$  и  $P_2$  в зависимости от состава исходной смеси (точки  $c$ ,  $a$ ,  $b$  соответственно). При этом состав выделяющейся твердой фазы будет характеризоваться точкой пересечения с той или другой пограничной кривой. Например, в точке пересечения  $d$  в твердую фазу будут выделяться  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

В исследованиях П. П. Федотьева не рассматривалось влияние парциального давления  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе на максимальное значение  $U_{\text{Na}}$ . В производственных условиях общее давление составляет около 245 кПа (2,5 кгс/см<sup>2</sup>),  $p_{\text{CO}_2} = 98$  кПа. Исследования, проведенные Н. Ф. Юшкевичем с соотр. при парциальных давлениях  $\text{CO}_2$  в пределах 49—294 кПа (0,5—3 кгс/см<sup>2</sup>), в основном подтвердили выводы П. П. Федотьева и позволили установить весьма малое увеличение  $U_{\text{Na}}$  (около 1%) при повышении давления  $\text{CO}_2$  до 294 кПа (3 кгс/см<sup>2</sup>). Такой результат объясняется резким повышением равновесного давления  $\text{CO}_2$  над раствором при конечных высоких степенях карбонизации (см. ниже рис. 29). Поэтому увеличение давления  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе приводит к очень малому повышению содержания  $\text{CO}_2$  в системе. Абсорбция  $\text{CO}_2$  практически не протекает, содержание  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  возрастает незначительно, а следовательно, незначительно повышается и величина  $U_{\text{Na}}$ .

Таким образом, показано, что при аммиачном способе получения соды теоретически можно достичь степени использования натрия около 84%. Однако в производственных условиях величина  $U_{\text{Na}}$  обычно не превышает 75% и теоретический предел практически не достигается. Это объясняется тем, что конечные растворы насыщены только гидрокарбонатом натрия. На рис. 25 этим растворам соответствует не точка  $P_1$ , а поверхность  $P_1P_2IV$  ближе к линии  $P_1IV$ . Кроме этого, на практике не удается установить в системе равновесное состояние, так как для достижения его требуется продолжительное время, что экономически невыгодно.

Наконец, чтобы достичь максимального значения  $U_{\text{Na}}$  и получить оптимальные растворы, к рассолу следует добавлять аммиак и твердую поваренную соль. Последняя растворится в процессе карбонизации и выпадения в осадок  $\text{NaHCO}_3$ , при этом концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  в конечном растворе возрастет до требуемой оптимальной величины. Техническая поваренная соль обычно содержит примеси солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , поэтому добавлять такую соль можно лишь после очистки, что экономически невыгодно. В связи с этим производственные растворы сильно отличаются по составу от оптимальных, с которыми работал П. П. Федотьев.

При наличии на заводе чистой поваренной соли, получаемой, например, в цехе хлорида кальция или хлорида аммония из отходящих растворов, возможно было бы целесообразным добавлять в карбонизационную колонну твердую поваренную соль и соответственно аммиак. Тогда состояние системы будет соответствовать в общем виде реакции (1). Для расчета равновесного состава такой системы следует знать четыре переменные, например температуру и концентрации трех компонентов из четырех:  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$  и

[NH<sub>3</sub> связ.] или степень карбонизации R<sub>c</sub> вместо одного из последних трех.

Таким образом, зная концентрации трех компонентов, можно рассчитать концентрацию четвертого при данной температуре, имея соответствующее уравнение.

Проведенная Г. И. Микулиным графическая обработка многочисленных экспериментальных данных позволила вывести такое уравнение:

$$[\text{NH}_3 \text{ связ.}] = 68,0 + 0,47 ([\text{Cl}^- \text{ общ.}] - 95,0) + 0,56 ([\text{NH}_3 \text{ общ.}] - 92,0) + 0,57 (R_c - 190,0) - 0,14 (t - 25,0). \quad (3)$$

Это уравнение действительно в следующих пределах (концентрации выражены в н.д.):  $105 > [\text{Cl}^- \text{ общ.}] > 85$ ;  $104 > [\text{NH}_3 \text{ общ.}] > 80$ ;  $30^\circ\text{C} > t > 20^\circ\text{C}$ ,  $200\% > R_c > 180\%$ .

С меньшей точностью уравнение (3) можно использовать и при более низких степенях карбонизации и при высоких температурах.

Из уравнения (3) следует, что с увеличением концентрации исходных веществ количество осажденного NaHCO<sub>3</sub> возрастет. Поэтому в производстве соды стремятся подавать из скважин рассол с максимально возможной концентрацией NaCl, а также предотвращать разбавление рассола при его очистке и аммонизации.

Повышение концентрации аммиака в растворе ограничено выделением в осадок из карбонизованного раствора NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Из табл. 10 видно, что при температуре 30°C, близкой к производственной, отношение [NH<sub>3</sub> общ.]:[Cl<sup>-</sup> общ.] примерно равно единице. Так как в процессе карбонизации около 15% аммиака выдувается из раствора карбонизирующим газом, это отношение в аммонизированном рассоле, поступающем на карбонизацию, поддерживается равным 1,10—1,15.

Достижение максимально возможной степени карбонизации зависит от концентрации CO<sub>2</sub> в карбонизирующем газе при прочих одинаковых условиях. Диоксид углерода поступает на карбонизацию из содовых и известковых печей. Газ из содовых печей, содержащий 85—90% CO<sub>2</sub>, идет на карбонизацию полностью. К нему добавляют необходимое количество газа известковых печей, содержащего 33—40% CO<sub>2</sub>.

Все потери CO<sub>2</sub> в производстве восполняются подачей газа известковых печей, поэтому увеличение потерь CO<sub>2</sub> приводит к уменьшению его средней концентрации в газе, поступающем на карбонизацию, что крайне нежелательно. Следовательно, потери CO<sub>2</sub> из газа, поступившего в производство, должны быть минимальными.

Исходя из уравнения (3), для увеличения выхода осажденного NaHCO<sub>3</sub> требуется снизить температуру карбонизованного раствора. Это требование не противоречит приведенным выше выводам П. П. Федотьева для тройной точки P<sub>1</sub>, так как в производственных условиях конечный раствор насыщен только од-

ной солью  $\text{NaHCO}_3$ ; он не является равновесным и далек от оптимального состава. При снижении температуры уменьшается растворимость  $\text{NaHCO}_3$  и увеличивается его выход.

Равновесный состав системы в целом, т. е. состав жидкой и газовой фаз, можно определить, используя правило фаз, константы равновесия реакций, протекающих в аммиачно-содовом процессе, и закон Генри. Это было сделано И. Н. Шокиным.

Для диоксида углерода закон Генри справедлив. С некоторым приближением его можно считать применимым и для аммиака.

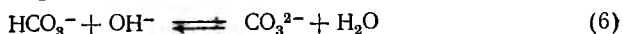
Используя уравнение Генри  $[\text{NH}_3] = H p^*_{\text{NH}_3}$  и уравнение константы равновесия реакции гидролиза карбамата [см. уравнение (3) в главе 5], протекающей на протяжении всего процесса карбонизации

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]} \quad (4)$$

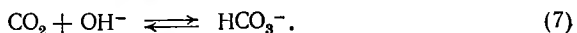
и решая их совместно, объединив константы  $H$  и  $K$  в коэффициент пропорциональности  $M$ , получаем следующее уравнение для определения равновесного давления аммиака над раствором:

$$p^*_{\text{NH}_3} = M \frac{[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (5)$$

Аналогично используем и для диоксида углерода уравнение Генри  $[\text{CO}_2] = H p^*_{\text{CO}_2}$  и уравнения констант реакций:



и



Решая совместно эти уравнения и объединив константы в постоянную  $N$  получаем уравнение для определения равновесного давления  $\text{CO}_2$ :

$$p^*_{\text{CO}_2} = N \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (8)$$

Из полученных уравнений видно, что для расчета состава газовой фазы надо знать концентрации зависимых компонентов —  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , а также концентрацию свободного аммиака  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]$ , т. е. аммиака, не связанного с диоксидом углерода и хлорид-ионом.

Таким образом, для определения равновесного состава жидкой фазы в процессе карбонизации надо знать восемь переменных: четыре независимых —  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  и четыре зависимых переменных —  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]$  и  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]$ . Для расчета системы при данной температуре, согласно правилу фаз, должны быть известны концентрации трех независимых переменных. Следова-



тельно, для расчета остальных пяти надо иметь пять уравнений. Одним из таких уравнений может быть уравнение константы равновесия реакции гидролиза карбамата [см. реакцию (3) в главе 5]:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_2 \text{CO}_2^-]} .$$

Здесь вместо концентрации негидратированного аммиака можно подставить пропорциональную ей концентрацию всего свободного аммиака, и уравнение примет следующий вид:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{NH}_3 \text{ своб.}]}{[\text{NH}_2 \text{CO}_2^-]} . \quad (9)$$

Вторым уравнением может быть уравнение константы равновесия реакции нейтрализации гидрокарбоната аммония

$$K = \frac{[\text{NH}_4 \text{HCO}_3] [\text{NH}_4 \text{OH}]}{[(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3]} , \quad (10)$$

где концентрацию гидратированного аммиака  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  можно заменить пропорциональной ей величиной: концентрацией  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]$ .

Следовательно,

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{NH}_3 \text{ своб.}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} . \quad (11)$$

Третьим уравнением с некоторым допущением может быть принято уравнение произведения растворимости  $\text{NaHCO}_3$ :

$$L = [\text{Na}^+] [\text{HCO}_3^-] = ([\text{Cl}^- \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]) [\text{HCO}_3^-] . \quad (12)$$

Здесь разность  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  равна концентрации ионов  $\text{Na}^+$ , куда входят и ионы  $\text{Na}^+$  из находящегося в растворе  $\text{NaHCO}_3$ ;  $[\text{HCO}_3^-]$  — концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$ , куда входят и ионы  $\text{HCO}_3^-$  растворенного  $\text{NaHCO}_3$ .

И, наконец, в качестве четвертого и пятого уравнений можно принять уравнения материальных балансов диоксида углерода и аммиака:

$$[\text{CO}_2 \text{ общ.}] = [\text{NH}_2 \text{CO}_2^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{HCO}_3^-] , \quad (13)$$

$$[\text{NH}_3 \text{ общ.}] = [\text{NH}_3 \text{ своб.}] + [\text{CO}_2 \text{ общ.}] - [\text{HCO}_3^-] . \quad (14)$$

Во всех приведенных уравнениях концентрации выражены в н.д., поэтому в уравнении (13) величина  $2[\text{HCO}_3^-]$  соответствует количеству  $\text{CO}_2$ , содержащемуся в виде  $\text{HCO}_3^-$ , а в уравнении (14) разность  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}] - [\text{HCO}_3^-]$  соответствует количеству аммиака, содержащемуся в углеаммонийных солях.

Значения констант, входящих в уравнения (5), (8), (9), (11) и (12), можно рассчитать по уравнениям

$$\lg M = -2064/T + 7,38, \quad (15)$$

$$\lg N = -1248/T + 4,24, \quad (16)$$

$$\lg K_1 = -395/T + 1,67, \quad (17)$$

$$\lg K_2 = -1717/T + 6,96, \quad (18)$$

$$\lg L = -679/T + 4,87, \quad (19)$$

где  $T$  — температура, К.

Уравнения для определения констант  $M$  и  $N$  получены на основе экспериментальных данных для равновесных давлений паров  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , а уравнения для определения констант  $K_1$ ,  $K_2$  и  $L$  — на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании карбонизации аммонизированных рассолов в изотермических условиях (температура 20—60 °С,  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}] = 84\text{—}93$  н. д.,  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}] = 78\text{—}97$  н. д.,  $R_c = 190\%$ ).

Таким образом, при совместном решении уравнений (15)—(19) можно определить равновесные составы жидкой и газовой фаз, образующихся в процессе карбонизации.

Следует отметить, что уравнение (5), выведенное для расчета равновесного давления аммиака, можно видоизменить. Пользуясь выражением (9), уравнение (5) можно написать в следующем виде:

$$p^*_{\text{NH}_3} = \frac{M}{K_1} [\text{NH}_3 \text{ своб.}]. \quad (20)$$

Аналогично видоизменяется и уравнение (8) для расчета равновесного давления  $\text{CO}_2$ , используя выражения (9) и (11):

$$p^*_{\text{CO}_2} = \frac{NK_2}{K_1} \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{NH}_2 \text{ CO}_2^-]} = NK_2 \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_3 \text{ своб.}]} \quad (21)$$

На рис. 27 показано изменение равновесных давлений  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , рассчитанных по уравнениям (20) и (21), при различных температурах и содержании  $\text{CO}_2$  в растворе и постоянном содержании аммиака (100 н. д.). На том же рисунке точки характеризуют равновесные давления аммиака при 30, 50 и 70 °С, рассчитанные по экспериментальным уравнениям (5) и (8) и по литературным данным.

При совместном решении приведенных выше уравнений (9), (11)—(14) наиболее сложные расчеты имеют место в следующих случаях.

1. Известны переменные  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  и  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$ .

В этом случае вначале определяют концентрацию ионов  $\text{HCO}_3^-$

$$\begin{aligned} &[\text{HCO}_3^-]^2 + ([\text{NH}_3 \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}] - [\text{CO}_2 \text{ общ.}] + \\ &+ 2/S) [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_2 \text{ общ.}]/S = 0, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $S = (K_1 + K_2)/(K_1 K_2)$ .

2. Известны переменные  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  и  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}]$ .

При этом сначала рассчитывают концентрацию  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$  по уравнению:

$$[\text{CO}_2 \text{ общ.}] = \frac{\{(K_2/K_1+1) ([\text{NH}_3 \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}] + [\text{HCO}_3^-]) + 2K_2\} [\text{HCO}_3^-]}{(K_2/K_1 + 1) (K_1 + [\text{HCO}_3^-]) - K_1} \quad (23)$$

Величину  $[\text{HCO}_3^-]$  определяют из уравнения (12).

3. Наиболее сложный случай, когда известны  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}]$  и  $R_c$ . В этом случае решают уравнение третьей степени:

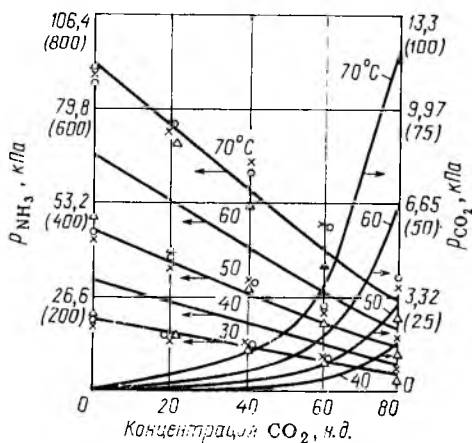
$$r^3 + \frac{1}{2} \{R_c [\text{NH}_3 \text{ общ.}] + LS - 2 [\text{Cl}^- \text{ общ.}]\} r^2 - \frac{1}{2} LS [\text{Cl}^- \text{ общ.}] + 2/S - [\text{NH}_3 \text{ общ.}] (R_c - 1) \} r - \frac{1}{2} L^2 S = 0. \quad (24)$$

В этом уравнении величина  $r = [\text{NaCl}] = [\text{Cl}^- \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ , а  $R_c$  — степень карбонизации системы, выраженная в долях единицы.

После нахождения величины  $r$  определяют  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  из уравнения  $r = [\text{Cl}^- \text{ общ.}] - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  и далее все остальные переменные. Для этого можно использовать уравнение (3). В пределах, действительных для этого уравнения, расхождения в значениях получаемой расчетной концентрации  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  не превышают  $\pm 1\%$ .

Все сказанное выше относится к равновесным условиям. Однако на практике любой процесс может протекать только при отклонении системы от состояния равновесия. Скорость протекания того или иного процесса зависит от степени удаленности от состояния равновесия. В процессе карбонизации аммонизированного рассола скорость гидролиза карбамата зависит от пересыщения карбаматом, т. е. от разности концентраций карбамата в метастабильном (неравновесном) и равновесном растворах, т. е.  $[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{м}} - [\text{NH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{р}}$ . Скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  также будет зависеть от пересыщения, т. е. от разности концентраций  $\text{NaHCO}_3$  в метастабильном и равновесном растворах, или, иначе говоря, от разности концентраций  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  в равновесном и метастабильном растворах, т. е.  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]_{\text{р}} - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]_{\text{м}}$ .

Рис. 27. Равновесные давления  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  над аммонизированным рассолом (в скобках на осях указаны давления в мм рт. ст.)



Так как в процессе карбонизации давление  $\text{CO}_2$  над растворами зависит от их состава, то на скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  будет влиять разность давлений  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе и над метастабильным раствором. Таким образом, для выяснения кинетики процессов, протекающих при карбонизации аммонизированного рассола, необходимо знать неравновесный состав раствора.

Следует отметить, что неравновесный состав раствора отличается от равновесного не только содержанием карбамата и  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ , которые изменяются в процессе снятия карбаматного и кристаллизационного пересыщения, но и содержанием других компонентов, так как при кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  изменяются объем раствора (за счет связывания воды), а следовательно, и концентрация компонентов, выраженная в н.д. Если карбонизацию аммонизированного рассола прервать раньше достижения конечной равновесной степени карбонизации, то в полученном метастабильном растворе будет продолжаться процесс снятия карбаматного и кристаллизационного пересыщения, и со временем раствор станет равновесным.

Исследования показывают, что при хранении изолированного карбонизованного аммиачного рассола равновесное состояние в нем достигается очень медленно. Поэтому методами химического анализа раствора можно определить достаточно точно неравновесные и равновесные концентрации независимых компонентов  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ,  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ ,  $[\text{Cl}^- \text{ общ.}]$ ,  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$  и концентрацию карбамата  $[\text{NH}_2\text{CO}_2^-]$  при условии, что отбор необходимых для этого двух параллельных проб раствора производится достаточно быстро — в течение 1 мин. Для определения содержания указанных компонентов в неравновесном растворе одна из отобранных проб анализируется немедленно, вторая выдерживается в термостате до наступления равновесия и затем уже анализируется.

Неравновесные концентрации остальных зависимых компонентов  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]$  можно определить с некоторым приближением только расчетным путем. Как и при расчете равновесных растворов, для этой цели можно использовать уравнения материальных балансов для  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , аналогичные уравнениям (13) и (14):

$$[\text{CO}_2 \text{ общ.}]_m = [\text{NH}_2\text{CO}_2^-]_m + [\text{CO}_3^{2-}]_m + 2 [\text{HCO}_3^-]_m,$$

$$[\text{NH}_3 \text{ общ.}]_m = [\text{NH}_3 \text{ своб.}]_m + [\text{NH}_3 \text{ связ.}]_m + [\text{CO}_2 \text{ общ.}]_m - [\text{HCO}_3^-]_m.$$

Кроме того, исходя из опытных данных (рис. 28), при малой разнице концентраций  $\text{CO}_3^{2-}$  в равновесных и метастабильных растворах (температура около  $40^\circ\text{C}$  и выше) можно с некоторым приближением считать, что уравнение (13) для определения константы  $K_2$  при температурах, близких к производственным, справедливо и для метастабильных растворов.

На рис. 28 показано различие между составами метастабильных и соответствующих им равновесных растворов, полученных при изотермической карбонизации аммонизированного

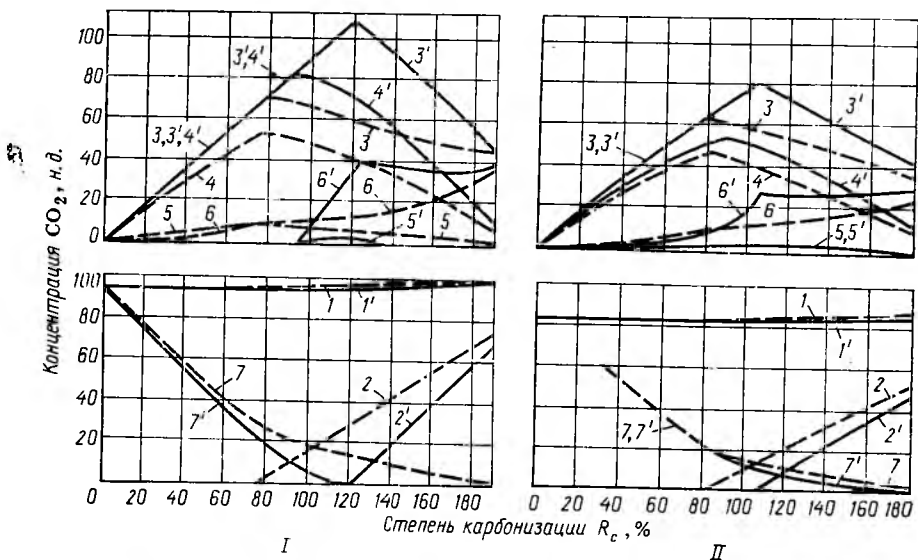


Рис. 28. Составы равновесных и метастабильных растворов в процессе карбонизации аммонизированного рассола при 20 (I) и 40 °С (II):

1, 1' —  $[\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ; 2, 2' —  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ ; 3, 3' —  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$ ; 4, 4' —  $\text{CO}_2$  в виде  $\text{NH}_2\text{CO}_2$ ; 5, 5' —  $\text{CO}_2$  в виде  $\text{CO}_3^{2-}$ ; 6, 6' —  $\text{CO}_2$  в виде  $\text{HCO}_3^-$ ; 7, 7' —  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]$ . Сплошные линии и цифры с индексом соответствуют метастабильным растворам, пунктирные — равновесным

рассола. Из графика видно, что составы метастабильных растворов (сплошные линии) в значительной степени отличаются от соответствующих им равновесных (пунктирные линии), причем эта разница уменьшается с повышением температуры.

В начале процесса карбонизации при малых степенях карбонизации в метастабильных растворах диоксид углерода присутствует только в виде карбамата, что особенно явно наблюдается при пониженных температурах, когда скорость гидролиза карбамата уменьшается. Неравновесное содержание  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$  в растворе достигает своего максимума к моменту начала кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ . В этот момент в растворе появляется связанный  $\text{NH}_3$ . С понижением температуры в растворе возрастает максимальное содержание общего  $\text{CO}_2$  и максимум сдвигается в сторону более высоких степеней карбонизации, что обусловлено уменьшением скорости гидролиза карбамата и увеличением скрытого периода индукции процесса кристаллизации гидрокарбоната натрия. В связи с этим и кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  при поглощении диоксида углерода начинается при более высоких степенях карбонизации и кристаллизационном пересыщении.

Кристаллизационное и карбаматное пересыщения при увеличении степени карбонизации ( $R_c$ ) уменьшаются и при достижении в системе состояния равновесия исчезают совсем. Степень карбонизации, при которой начинается кристаллизация

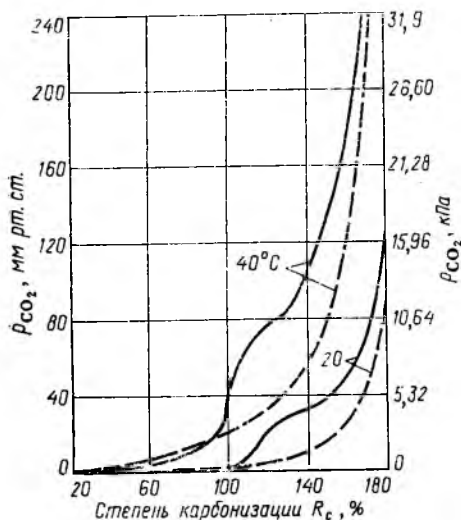


Рис. 29. Равновесные  $p_{CO_2}^*$  (пунктирные линии) и метастабильные (сплошные линии)  $p_{CO_2}^M$  — давления  $CO_2$  в процессе карбонизации аммонизированного рассола

$NaHCO_3$  из равновесных растворов, в противоположность метастабильным с понижением температуры уменьшается, так как при этом уменьшается растворимость  $NaHCO_3$  (при понижении температуры равновесный раствор  $NaHCO_3$  становится неравновесным).

Метастабильная система, очевидно, должна отличаться от равновесной и по составу газовой фазы; особый интерес представляет давление диоксида углерода над метастабильной жидкой фазой, так как от него зависит движущая сила абсорбции  $CO_2$ . Как было показано выше [см. уравнение (21)], равновесное давление  $CO_2$  над карбонизованным аммонизированным рассолом пропорционально отношению  $[HCO_3^-]^2 : [NH_2CO_2^-]$ .

Так как метастабильный раствор характеризуется кристаллизационным и карбаматным пересыщениями, была исследована возможность применения указанного выше соотношения и к метастабильным растворам. Исследования показали, что это отношение удовлетворяет экспериментальным данным, если в уравнения подставить относительные концентрации  $HCO_3^-$  и карбамата. Таким образом, для расчета давления  $CO_2$  над метастабильным раствором по его составу можно воспользоваться уравнением:

$$p_{CO_2}^M = N_M \left( \frac{[HCO_3^-]_M^2}{[CO_2 \text{ общ.}]_M} : \frac{[NH_2CO_2^-]_M}{[NH_3 \text{ общ.}]_M} \right) = N_M \frac{[HCO_3^-]_M^2 [NH_3 \text{ общ.}]_M}{[CO_2 \text{ общ.}]_M [NH_2CO_2^-]_M}, \quad (25)$$

где  $N_M$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры:

$$\lg N_M = -2400/T + 8,94. \quad (26)$$

На рис. 29 показана зависимость давления  $CO_2$  над равновесными (пунктирные линии) и метастабильными (сплошные линии) растворами от степени карбонизации системы при 20 и 40°C. При малых степенях карбонизации, когда метастабильное состояние раствора обусловлено только карбаматным пересыщением, давление  $CO_2$  над таким раствором ниже, чем

над равновесным. При высоких степенях карбонизации, когда неравновесное состояние раствора будет определяться кристаллизационным пересыщением, давление  $\text{CO}_2$  над таким раствором выше, чем над равновесным раствором, особенно в начальный период кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  при максимальном кристаллизационном пересыщении.

Форма кривых, характеризующих изменение давления  $\text{CO}_2$  над метастабильным раствором, зависит от кинетики процессов гидролиза карбамата и кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ . Очевидно, что чем больше пересыщение, тем выше скорость этих процессов. Как видно из рис. 28, максимальное пересыщение раствора карбаматом достигается при степени карбонизации около 90%. В этот период ускоряется процесс гидролиза карбамата и связанное с этим накопление ионов  $\text{HCO}_3^-$ , резко повышается кристаллизационное пересыщение и соответственно давление  $p^{\text{CO}_2}$ .

По достижении максимального кристаллизационного пересыщения начинается процесс кристаллизации. При этом скорость удаления  $\text{CO}_2$  из раствора в виде осажденного  $\text{NaHCO}_3$  может быть выше скорости поглощения  $\text{CO}_2$  из карбонизирующего газа. В связи с этим замедляется увеличение  $p^{\text{CO}_2}$  над жидкой фазой при повышении  $R_c$ , что и отражается на форме кривых на рис. 29. С понижением температуры уменьшается скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ , а начальная скорость кристаллизации в связи с ростом пересыщения увеличивается. Поэтому аномальный ход кривой на рис. 29 при  $20^\circ\text{C}$  проявляется резче.

Производительность карбонизационной колонны при постоянных составах поступающей жидкости и степени использования натрия зависит от наиболее медленно протекающего в колоше процесса. Таким процессом является рост кристаллов гидрокарбоната натрия. Для получения достаточно крупных кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  требуется время. Продолжительность же пребывания жидкости в колонне с момента образования кристаллических зародышей зависит от свободного объема колонны, занятого суспензией, который и определяет ее производительность. Поэтому колпаки в барботажной тарелке делают с очень малой выпуклостью, чтобы уменьшить объем газа, находящегося под колпаком, и тем самым увеличить объем, занятый суспензией.

Процесс кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  определяет и температурный режим работы карбонизационной колонны. К качеству кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  предъявляются высокие требования: кристаллы должны быть достаточно крупными (100—200 мкм) и однородными по размеру и форме. От соблюдения этих требований зависит работа последующих аппаратов — вакуум-фильтров, содовых печей, а также качество готового продукта — соды. Мелкие, илстые или сросшиеся игольчатые кристаллы трудно фильтруются и промываются, забивают поры

фильтрующей ткани и удерживают много влаги и маточного раствора, что в свою очередь способствует увеличению расхода тепла в содовых печах и повышению содержания  $\text{Cl}^-$  в готовой соде.

Для получения крупных и однородных кристаллов большое значение имеют периоды образования кристаллических зародышей и их дальнейшего роста. Чем больше кристаллических зародышей образуется в начальный период, тем большее число кристаллов получится в результате и тем меньше будут их конечные размеры, так как определенное количество кристаллической массы распределится на большее число кристаллов. В лучшем случае происходит срастание отдельных мельчайших веретенообразных кристаллов в виде «снопов», или друз. Такие сrostки плохо отмываются от маточника и удерживают много влаги. Поэтому для получения крупных монокристаллов — «бочек» — в начальный период кристаллизации необходимо создать такие условия, при которых число образующихся зародышей не было бы чрезмерно большим, т. е. скорость кристаллизации была бы невелика.

Выше было сказано, что скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  в процессе карбонизации аммонизированного рассола зависит от кристаллизационного пересыщения и при постоянной температуре может быть выражена следующим уравнением:

$$W_K = k_K [\text{NH}_3 \text{ связ.}]_p - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]_m, \quad (27)$$

где  $W_K$  — скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ , н. д./мин;  $k_K$  — константа скорости кристаллизации;  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]_p$  и  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]_m$  — концентрации связанного аммиака в равновесном и метастабильном растворах, н. д.

Так как  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  выражает количество осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , то разность  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]_p - [\text{NH}_3 \text{ связ.}]_m$  будет равна пересыщению раствора по  $\text{NaHCO}_3$  в данный момент.

Константу скорости кристаллизации  $k_K$  определяют из уравнения:

$$\lg k_K = -724/T + 1,504. \quad (28)$$

С повышением температуры константа  $k_K$  увеличивается. Следовательно, возрастает и скорость кристаллизации при неизменном пересыщении. С изменением температуры, однако, изменяется и пересыщение. Из рис. 28 видно, что при повышении температуры кристаллизация начинается при более низком пересыщении, определяемом по разности концентраций  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$  в равновесном и соответствующем ему метастабильном растворе, т. е. при одной и той же степени карбонизации. Так, при  $20^\circ\text{C}$  кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  начинается при степени карбонизации 122% и при пересыщении около 29 н. д., а при  $40^\circ\text{C}$  начало кристаллизации сдвигается к степени карбонизации 106% при пересыщении около 13 н. д. Таким образом, при повышении температуры карбонизации от  $20$  до  $40^\circ\text{C}$  пересыщение уменьшается в 2,2 раза, тогда как константа ско-



рости кристаллизации  $k_k$  увеличивается, как можно подсчитать по уравнению (28), только в 1,4 раза. В целом, при повышении температуры на стадии образования кристаллических зародышей снижается скорость кристаллизации, т. е. уменьшается число образующихся кристаллических зародышей и тем самым повышается качество конечных кристаллов. Поэтому в производственных условиях в зоне образования кристаллических зародышей увеличивают температуру до 60—65 °С.

Для дальнейшего роста образовавшихся зародышей пересыщение поддерживают путем охлаждения и карбонизации раствора. Однако по мере выпадения в осадок гидрокарбоната натрия, т. е. снижения концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в растворе, пересыщение уменьшается и к выходу суспензии из карбонизационной колонны приближается к нулю.

Увеличение пересыщения зависит не только от снижения температуры, но и от скорости ее снижения, так как снятие пересыщения проходит не мгновенно, а протекает во времени. Поэтому при резком снижении температуры пересыщение увеличивается в большей степени.

Аналогично на пересыщение влияет и скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  (например, при повышении давления  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе). Чем выше скорость, тем быстрее растет пересыщение. Поэтому, чтобы в процессе кристаллизации избежать резкого возрастания пересыщения, приводящего к образованию новых кристаллических зародышей, необходимо исключить возможность резкого охлаждения раствора и повышения концентрации  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе. Это требование особенно важно при кристаллизации первых 30 н.д.  $\text{NaHCO}_3$ , когда еще нет достаточного количества зародышей кристаллов, уменьшающих возможность образования новых центров кристаллизации, так как выделение твердой фазы происходит легче на поверхности уже образовавшихся кристаллов.

Постепенное равномерное охлаждение раствора в процессе кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  необходимо и для правильного роста образующихся кристаллов, которые должны иметь форму коротких цилиндров («бочек»). При постепенном охлаждении раствора, когда образуются кристаллы удовлетворительного качества, температура суспензии, выходящей из карбонизационной колонны, как установлено практикой, снижается до 25—30 °С.

Таким образом, для получения кристаллов хорошего качества необходимо строго соблюдать температурный режим всего процесса карбонизации. Это в первую очередь относится к температуре в зоне зарождения центров кристаллизации, так как даже небольшое понижение температуры приводит к заметному ухудшению качества кристаллов.

Повышение температуры к моменту образования кристаллических зародышей в карбонизационной колонне достигается за счет тепла абсорбции  $\text{CO}_2$  и протекания химических реакций

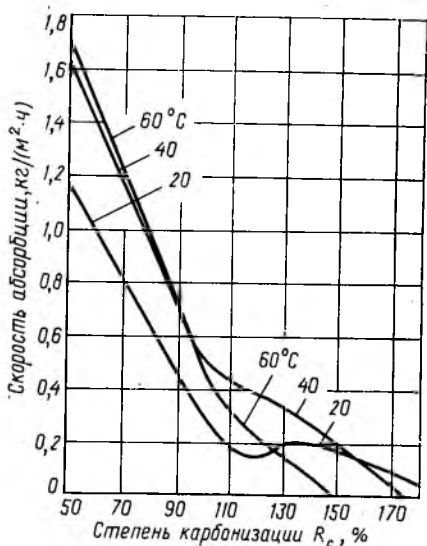


Рис. 30. Скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  в процессе карбонизации аммонизированного рассола

между  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Количество поглощаемого в карбонизационной колонне диоксида углерода до момента образования кристаллических зародышей, а следовательно, и количество выделяемого тепла зависят от содержания в поступающем растворе диоксида углерода, т. е. от степени карбонизации подаваемого в колонну аммонизированного рассола. Чем больше степень карбонизации, тем выше должна быть температура поступающего рассола, чтобы к моменту начала образования кристаллов она составляла 60—65 °С.

Абсорбция диоксида углерода аммонизированным рассолом представляет собой хемосорбционный процесс. Активным компонентом, реагирующим с абсорбируемым диоксидом углерода, является свободный аммиак. Процесс абсорбции  $\text{CO}_2$  в данной системе можно разделить на две стадии: первая, начальная, стадия протекает без выделения  $\text{NaHCO}_3$  в осадок; вторая стадия осложняется кристаллизацией  $\text{NaHCO}_3$ .

Зависимость скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом от степени карбонизации раствора в изотермических условиях показана на рис. 30. Из графика видно, что с повышением степени карбонизации (т. е. с уменьшением концентрации свободного аммиака) на первой стадии абсорбции (карбонизации) скорость поглощения  $\text{CO}_2$  резко снижается до момента начала кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ , после чего это снижение приостанавливается, а при низких температурах скорость абсорбции даже возрастает.

Подобная аномалия объясняется преобладанием скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  по сравнению со скоростью абсорбции  $\text{CO}_2$  в зоне образования кристаллических зародышей. При этом наблюдается понижение степени карбонизации жидкой фазы ( $[\text{CO}_2 \text{ общ.}] : [\text{NH}_3 \text{ общ.}]$ ) 100 и повышение pH раствора. Возрастание скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ , т. е. удаление из раствора ионов  $\text{HCO}_3^-$ , стимулирует, кроме того, протекание процесса гидролиза карбамата с образованием свободного аммиака — активного компонента в процессе абсорбции  $\text{CO}_2$ .

Так как в начальный период скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  при 20 °С выше, чем при 60 °С (с. 96), а скорость

абсорбции  $\text{CO}_2$ , как видно из рис. 30, меньше, то аномалия на кинетической кривой при  $20^\circ\text{C}$  проявится резче.

Наиболее обстоятельные исследования кинетики абсорбции  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом в широких пределах степени карбонизации системы были проведены А. П. Белопольским. Исследуя процесс абсорбции, сопровождаемый обратимой химической реакцией между  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  с образованием карбамата аммония, А. П. Белопольский выводит следующее уравнение кинетики абсорбции  $\text{CO}_2$ , действительное для любых единиц измерения параметров:

$$N_{\text{CO}_2} = \beta H K_{\text{ж}} (p^{\text{r}}_{\text{CO}_2} - p^{\text{m}}_{\text{CO}_2}), \quad (29)$$

где  $N_{\text{CO}_2}$  — количество поглощенного диоксида углерода в единицу времени единицей объема раствора;  $\beta$  — параметр, показывающий, во сколько раз уменьшается сопротивление жидкостной пленки при химической реакции;  $H$  — константа Генри;  $K_{\text{ж}}$  — частный коэффициент абсорбции для жидкостной пленки;  $p^{\text{r}}_{\text{CO}_2}$  — парциальное давление  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе;  $p^{\text{m}}_{\text{CO}_2}$  — давление  $\text{CO}_2$  над метастабильным раствором.

Исследования И. Н. Шокина показали, что химический параметр  $\beta$  пропорционален концентрации активного компонента  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]_{\text{м}}$  в растворе. Объединив коэффициенты  $H$  и  $K_{\text{ж}}$  в виде константы  $K_{\text{а}}$ , получим видоизмененное уравнение Белопольского, которое становится легко доступным для пользования:

$$N_{\text{CO}_2} = [\text{NH}_3 \text{ своб.}]_{\text{м}} K_{\text{а}} (p^{\text{r}}_{\text{CO}_2} - p^{\text{м}}_{\text{CO}_2}), \quad (30)$$

где  $N_{\text{CO}_2}$  — скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ , кг/(м<sup>2</sup>·ч);  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]_{\text{м}}$  — содержание свободного аммиака, н. д.;  $p^{\text{r}}_{\text{CO}_2}$ ,  $p^{\text{м}}_{\text{CO}_2}$  — соответствующие давления, мм рт. ст.

Для первой стадии карбонизации значения  $[\text{NH}_3 \text{ своб.}]_{\text{м}}$  и  $p^{\text{м}}_{\text{CO}_2}$  в уравнении (30) можно заменить равновесными величинами вследствие их небольшого различия. Коэффициент  $K_{\text{а}}$ , как показали лабораторные опыты, зависит от температуры:

$$\lg K_{\text{а}} = -760/T - 1,855. \quad (31)$$

Однако следует отметить, что величина  $K_{\text{а}}$  зависит и от гидродинамических условий, при которых протекает абсорбция  $\text{CO}_2$ ; в производственных условиях она будет иной. Проведенное обследование рабочих карбонизационных колонн на Славянском содовом заводе подтвердило справедливость уравнения (30), что свидетельствует о зависимости скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом от скорости диффузии активного компонента — свободного аммиака — в жидкой фазе к поверхности раздела фаз. В связи с этим скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  при повышении температуры, т. е. при понижении вязкости жидкой фазы, увеличивается.

С другой стороны, с повышением температуры увеличивается равновесное давление  $\text{CO}_2$  над жидкой фазой, а следовательно, уменьшаются движущая сила и скорость абсорбции

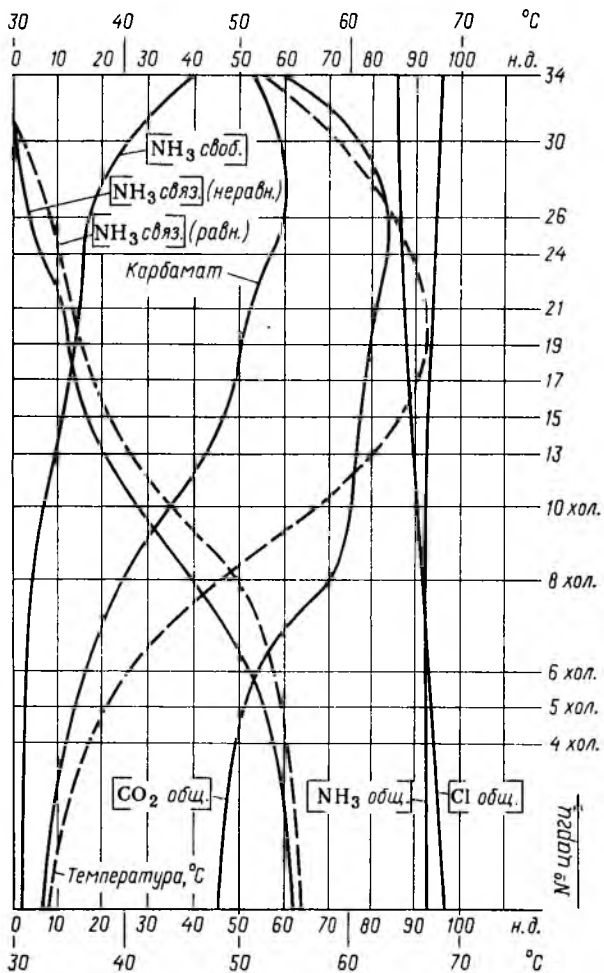


Рис. 31. Характеристика процесса карбонизации в заводской карбонизационной колонне

$\text{CO}_2$ . Влияние положительного фактора — снижения вязкости раствора при повышении температуры — сказывается на давлении  $\text{CO}_2$  ( $p^{\text{MCO}_2}$ ) над жидкой фазой, которое зависит от степени карбонизации системы ( $R_c$ ). Чем выше  $R_c$ , тем больше  $p^{\text{MCO}_2}$ , поэтому положительное влияние температуры на процесс при увеличении  $R_c$  должно прекращаться при более низких температурах. Иначе говоря, чем выше  $R_c$ , тем ниже оптимальная температура абсорбции  $\text{CO}_2$  при постоянном значении давления  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе (см. рис. 30). При увеличении  $p_{\text{CO}_2}$  в карбонизирующем газе оптимальная температура при той же степени карбонизации, очевидно, должна возрасти.

Рис. 32. Взаимная зависимость между скоростями абсорбции  $\text{CO}_2$  и кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$

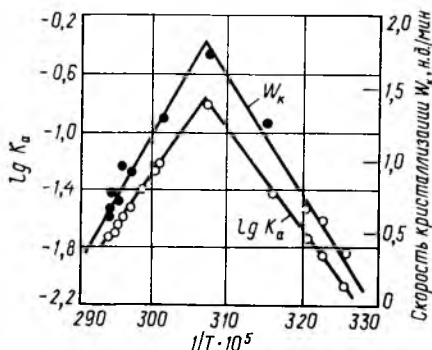
Абсорбция диоксида углерода на второй стадии карбонизации осложняется кристаллизацией  $\text{NaHCO}_3$ , которая влияет на кинетику абсорбции  $\text{CO}_2$ . Представляет интерес обследование карбонизационной колонны,

проведенное на одном из содовых заводов. Колонна работала на смешанном газе, в котором средняя концентрация  $\text{CO}_2$  составляла 54%. Результаты обследования приведены на рис. 31, где показано изменение неравновесных концентраций отдельных компонентов в жидкой фазе по высоте колонны. На рисунке приведены также номера тарелок колонны, из которых одновременно отбирались пробы раствора для анализа.

Подстановка рассчитанных для каждого участка колонны средних скоростей абсорбции  $\text{CO}_2$  и значений давления  $\text{CO}_2$  над метастабильной жидкой фазой в уравнение (30) подтвердила пригодность его для расчета второй стадии карбонизации аммонизированного рассола, когда одновременно протекает и кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$ . По этому уравнению были определены коэффициенты  $K_a$ . Зависимость  $\lg K_a$  от  $1/T$ , представленная на рис. 32, выражается в виде точек, расположенных на двух прямых, пересекающихся при температуре  $52^\circ\text{C}$ , причем экспериментальные точки совпали с теоретической прямой.

Точки на рис. 32 характеризуют рассчитанные средние скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  на каждом участке колонны. Каждому участку колонны соответствует определенная средняя температура. На рис. 32 показана зависимость скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  от этой температуры. Из графика видно, что скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  удовлетворительно описывается двумя аналогичными прямыми, пересекающимися при той же температуре ( $52^\circ\text{C}$ ), которая соответствует максимальной скорости кристаллизации по высоте колонны. Таким образом, установлена взаимная зависимость скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  в колонне от скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ .

Из рис. 31 следует также, что кривая, характеризующая неравновесную концентрацию  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ , является зеркальным изображением кривой для карбамата, т. е. уменьшение концентрации карбамата по высоте колонны вызывает увеличение концентрации  $[\text{NH}_3 \text{ связ.}]$ , отражающее количество выпавшего в осадок  $\text{NaHCO}_3$ . Следовательно, процессы гидролиза карбамата и кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  взаимно зависимы: кристаллизация гидрокарбоната стимулирует гидролиз карбамата, при



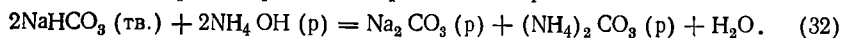
котором в свою очередь образуются свободный аммиак и ионы  $\text{HCO}_3^-$  в виде  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , способствующие абсорбции  $\text{CO}_2$  и кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  соответственно.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ОТДЕЛЕНИЯ

В процессе карбонизации внутренние поверхности карбонизационной колонны постепенно покрываются коркой гидрокарбоната натрия, кристаллизующегося из раствора. Приставшие к поверхности кристаллы облегчают последующее отложение кристаллической массы. Поэтому слой осадка постепенно увеличивается, а свободное сечение для прохода жидкости и карбонизирующего газа уменьшается. Возрастают линейная скорость движения газа в суженных местах и сопротивление прохождению жидкости с верха в низ колонны. При сильном засорении движение жидкости через суженный участок может совсем прекратиться («жидкость подвисает»). Ниже этого участка суспензия подается на вакуум-фильтры. В результате опорожнения колонны снижается сопротивление столба жидкости в колонне и уменьшается давление газа на входе в КЛ.

Отложение кристаллов на охлаждающей поверхности снижает ее теплопроводность. Нормальная работа колонны нарушается, поэтому ее необходимо периодически промывать. Однако промывку колонны не рекомендуется проводить до полного растворения осевшей корки  $\text{NaHCO}_3$  вследствие коррозионного разрушения поверхности железа и загрязнения соды образующимся оксидом железа.

Карбонизационную колонну промывают аммонизированным рассолом, поступающим из отделения абсорбции. Этот рассол содержит свободный аммиак, который взаимодействует с осажденным на стенках колонн гидрокарбонатом натрия, переводя его в хорошо растворимый карбонат натрия:



Образующийся при этом карбонат аммония — также хорошо растворимое соединение. Без промывки колонна работает 3—4 суток. Промывка длится 16—20 ч. Чтобы обеспечить непрерывность процесса карбонизации, устанавливают несколько карбонизационных колонн. Если, например, колонна работает до промывки 72 ч, а промывка занимает 18 ч, то непрерывность процесса карбонизации будет обеспечена, если на одну промывную колонну имеются  $72 : 18 = 4$  колонны, в которых идет осаждение  $\text{NaHCO}_3$  (осадительные колонны).

Для лучшего перемешивания жидкости, а следовательно, для ускорения растворения осадка в промывную колонну подают снизу из известковых печей газ, содержащий 35—40%  $\text{CO}_2$ . Таким образом, промывка колонны совмещается с предварительной карбонизацией аммонизированного рассола. В этот период карбонизационную колонну, находящуюся на

промывке, называют колонной предварительной карбонизации (КЛПК).

Предварительная карбонизация аммонизированного рассола позволяет уменьшить долю газа известковых печей, подаваемую на осадительные колонны, что повышает среднюю концентрацию  $\text{CO}_2$  в поступающем в эти колонны газе. В свою очередь увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  способствует повышению степени использования натрия в процессе карбонизации и, в целом, росту производительности осадительных колонн. По мере поглощения диоксида углерода в КЛПК концентрация свободного аммиака в аммонизированном рассоле снижается, и уменьшается скорость растворения  $\text{NaHCO}_3$ .

На практике установлено, что для поддержания оптимальной скорости промывки содержание  $\text{CO}_2$  в жидкости после КЛПК не должно превышать 60 н.д.

Предельное количество  $\text{CO}_2$ , которое можно ввести в раствор при предварительной карбонизации, ограничено возможностью кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ ; последняя не должна начинаться прежде, чем жидкость поступит в осадительную колонну. Эта критическая степень карбонизации составляет примерно 82%, что соответствует содержанию в жидкости 80 н.д.  $\text{CO}_2$ . Следовательно, при предварительной карбонизации в аммонизированный рассол можно ввести более 60 н.д.  $\text{CO}_2$  без опасения выделения в твердую фазу гидрокарбоната натрия. Такую дополнительную, более глубокую, карбонизацию в современных технологических схемах осуществляют в первом промывателе газа осадительных колонн ПГКЛ-1, где жидкость, прошедшая КЛПК, поглощает  $\text{CO}_2$  из газа, выходящего из осадительных колонн, до содержания 65—72 н.д.

Наличие в технологической схеме аппарата ПГКЛ-1 дает возможность поддерживать более высокую концентрацию  $\text{CO}_2$  в газе после осадительных колонн. Это способствует поглощению  $\text{CO}_2$  в верхней части колонны, ускоряет начало процесса кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  и тем самым расширяет зону кристаллизации в осадительной колонне, повышает ее производительность, сохраняя высокое качество кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ . Таким образом, первый промыватель газа колонн (ПГКЛ-1) можно рассматривать как дополнительную реакционную емкость осадительных колонн.

В отделении карбонизации поглощается 820—840 кг  $\text{CO}_2$ , из них 77—80% в осадительной колонне, ~15% в колонне предварительной карбонизации (КЛПК), примерно 2—6% в ПГКЛ-1 и около 2% в ПГКЛ-2. Степень использования  $\text{CO}_2$  в отделении карбонизации достигает примерно 85%. Потери  $\text{CO}_2$  компенсируются подачей слабого газа известковых печей, что снижает среднюю концентрацию  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе. Поэтому, несмотря на имеющийся излишек газа известковых печей, необходимо стремиться к максимальному использованию  $\text{CO}_2$  в газе, поступающем в отделение карбонизации.

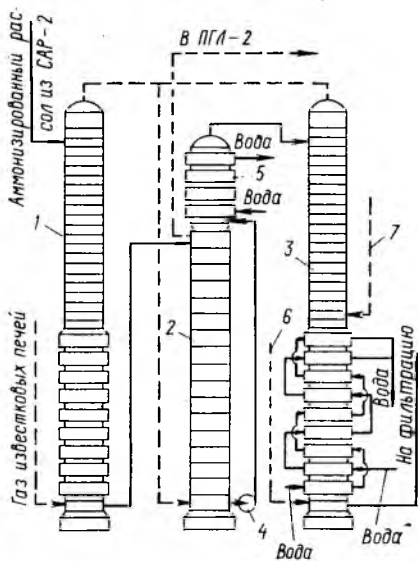


Рис. 33. Технологическая схема отделения карбонизации:

1 — колонна предварительной карбонизации; 2 — первый промыватель газа колонн; 3 — осадительная карбонизационная колонна; 4 — насос; 5 — холодильник; 6 — трубопровод для подачи смешанного газа; 7 — трубопровод для подачи газа известковых печей

При поглощении  $\text{CO}_2$  выделяется тепло. При этом температура жидкости повышается, возрастает давление аммиака над раствором и усиливается его выдувание из раствора карбонизирующим газом. Поэтому в процессе предварительной карбонизации полезно охлаждать жидкость, для этого до или после ПГКЛ-1 ставят холодильник жидкости.

Можно также охлаждать жидкость в колонне предварительной карбонизации. Для этого в холодильники, которыми оборудована колонна (см. ниже), вводят охлаждающую воду. Недостатком такого способа отвода тепла является необходимость из-за пониженной температуры промывать колонну в течение более продолжительного времени, не изменяя концентрацию  $\text{CO}_2$  в жидкости после промывки, или же снижать концентрацию  $\text{CO}_2$  в жидкости после КЛПК, не изменяя продолжительности промывки.

С учетом сделанных замечаний схему отделения карбонизации можно представить в следующем виде (рис. 33). Аммонизированный рассол из сборника центробежным насосом подают в верхнюю часть промывной колонны КЛПК. На схеме на рис. 33 промывной колонной служит карбонизационная колонна 1. В ее нижнюю часть компрессором подают газ известковых печей. Проходя через КЛПК, аммонизированный рассол растворяет осевший на внутренних поверхностях колонны гидрокربонат натрия и поглощает  $\text{CO}_2$  из газа. Для охлаждения жидкости в холодильники промывной колонны подают охлаждающую воду.

Раствор, вышедший из КЛПК и содержащий не более 60 н.д.  $\text{CO}_2$ , обычно самотеком, а иногда с помощью центробежного насоса или газлифта подают в первый промыватель газа колонн 2, в нижнюю часть которого поступает газ из осадительных колонн 7 и из КЛПК. Колонны группируют в серии по 4—5 штук. Каждая колонна серии через 3—4 сут попеременно работает в качестве промывной колонны.

В ПГКЛ-1 раствор дополнительно поглощает  $\text{CO}_2$  из газа после осадительных колонн, причем среднее содержание  $\text{CO}_2$  в растворе становится около 70 н.д., поступает в сборник (на



рис. 33 не показан), а затем центробежным насосом 9 распределяется по четырем осадительным колоннам 3.

Для охлаждения жидкости в схеме предусматривают холодильник 5, устанавливаемый до или после ПГКЛ-1. Преимущество охлаждения жидкости до ПГКЛ-1 заключается в уменьшении уноса аммиака из промывателя, а недостаток — в снижении скорости поглощения и степени извлечения  $\text{CO}_2$  из газа осадительных колонн. Газ из ПГКЛ-1 уходит через брызгоуловитель в отделение абсорбции и поступает во второй промыватель газа колонн для улавливания аммиака.

Диоксид углерода подают в осадительные колонны из содовых и известковых печей. По мере поглощения диоксида углерода в колонне равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором увеличивается. Поэтому для сохранения движущей силы абсорбции на достаточно высоком уровне в нижнюю часть колонны, где жидкость наиболее насыщена  $\text{CO}_2$ , компрессором подают газ, содержащий 70—80%  $\text{CO}_2$ . Последний получают смешением газа содовых печей (87—91%  $\text{CO}_2$ ) с газом известковых печей (35—40%  $\text{CO}_2$ ).

При подаче в нижнюю часть осадительных колонн концентрированного газа (газ первого ввода) получают раствор с высокой степенью карбонизации и тем самым достигают более высокой степени использования натрия. Оставшуюся часть газа известковых печей подают другим компрессором через второй ввод, расположенный над царгами с охлаждающими трубами (на содовых предприятиях их называют холодильными бочками) рабочих колонн, где жидкость менее насыщена  $\text{CO}_2$  и концентрация диоксида углерода в газе, идущем снизу по колонне, приближается к концентрации  $\text{CO}_2$  газа известковых печей.

Подача части газа через второй ввод, где сопротивление столба жидкости в колонне меньше, снижает расход энергии на сжатие газа. Кроме того, уменьшение количества газа в нижней части колонны, где проходит густая суспензия, содержащая на выходе из колонны до 26% (масс.) осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , снижает возможность подвисания в колонне.

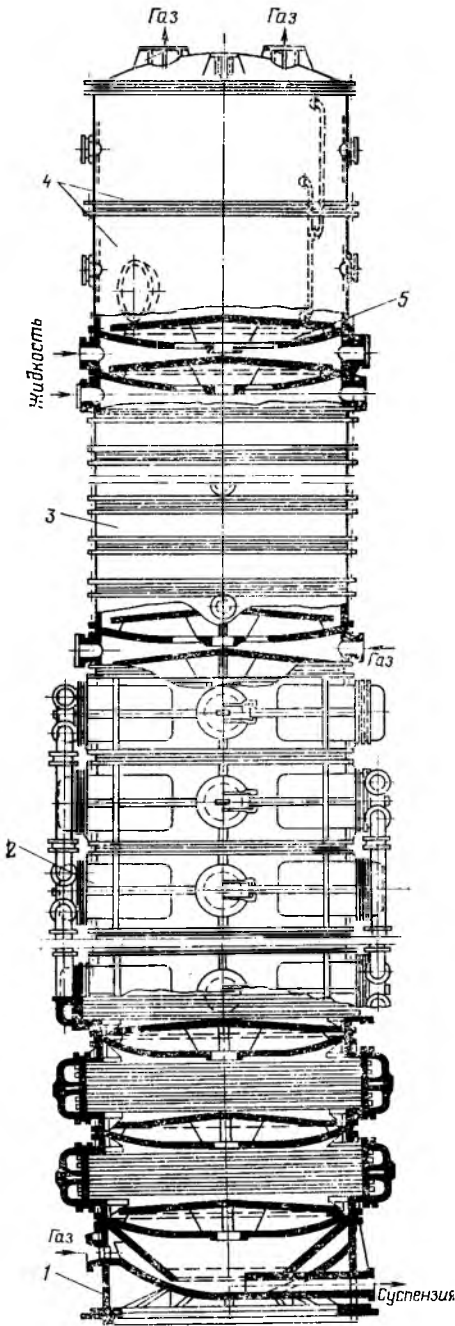
Для охлаждения карбонизируемого раствора нижнюю часть колонны составляют из охлаждающих элементов. В трубках холодильников снизу последовательно проходит охлаждающая вода. Охлажденная суспензия выводится снизу осадительных колонн и самотеком под давлением столба жидкости в колонне поступает в распределительный желоб, а оттуда — на вакуум-фильтры для отделения осажденного гидрокарбоната натрия от маточной жидкости.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ

Карбонизационная колонна КЛ является основным аппаратом отделения карбонизации (рис. 34) и представляет собой цилиндрическую пустотелую емкость диаметром до 3 м и высо-

Рис. 34. Карбонизационная колонна диаметром 2,68 м:

1 — царга-база; 2 — холодильная царга; 3 — абсорбционная царга; 4 — сепарационные царги; 5 — барботажная тарелка



той 27 м, состоящую из ряда чугунных царг. Сверху в колонну поступает из ПГКЛ-1 или из холодильника карбонизируемый раствор. Работающая колонна заполнена раствором до определенного уровня, подерживаемого на постоянной высоте, поэтому объем поступающего в колонну раствора будет соответствовать объему отбираемой из колонны суспензии.

Поступающий в колонну газ должен преодолеть сопротивление столба жидкости в колонне. Давление поступающего газа зависит от этого сопротивления, т. е. от высоты столба жидкости и ее плотности. Последняя зависит от степени насыщения жидкости газом, т. е. газонаполнения: чем больше в жидкости газа, тем меньше ее плотность.

Пузырьки газа, распределенные в жидкости, занимают 30—35% рабочего объема колонны. Газонаполнение зависит от нагрузки колонны по газу, а также от концентрации  $\text{CO}_2$  в поступающем газе: чем выше концентрация, тем меньше газонаполнение, больше сопротивление столба жидкости, а следовательно, больше и давление поступающего газа, которое

при нормальных условиях составляет  $\approx 225\text{—}245$  кПа (2,3—2,5 кгс/см<sup>2</sup>).

Проходя через жидкость, газ ее перемешивает. Для более полного извлечения  $\text{CO}_2$  из газа и достижения более высокой степени карбонизации конечного раствора газ и жидкость движутся в колонне противотоком. Противоток может нарушаться при наличии продольного перемешивания жидкости газом по высоте колонны. Чтобы это перемешивание свести к минимуму, между отдельными царгами колонны устанавливают пасеты, или барботажные тарелки 5.

Тарелка (рис. 35) имеет днище 2 и перекрывающий его колпак 1. Через центральное отверстие в днище жидкость движется вниз. Ближе к периферии в днище имеется несколько овальных отверстий для прохода газа. Колпак конической или сферической формы снабжен по краям зубцами, предназначенными для разбивания поднимающегося в жидкости газа на отдельные струи, что увеличивает поверхность контакта жидкости с газом и тем самым благоприятствует поглощению диоксида углерода.

Для той же цели в колпаках просверлено большое число конических отверстий диаметром на внешней стороне 12 и на внутренней 25 мм. Зубцы и отверстия, однако, малоэффективны, так как при подаче большого объема газа он выходит из-под колпака сплошной завесой, а отверстия забиваются осадком гидрокарбоната натрия. Поэтому зубцы и отверстия в колпаке современных аппаратов иногда отсутствуют. Поверхность днища и колпака имеет уклон в сторону движения жидкости, что препятствует оседанию и скоплению осажденного гидрокарбоната на поверхности барботажной тарелки.

Таким образом, барботажные тарелки не только исключают продольное перемешивание жидкости в колонне, но и обес-

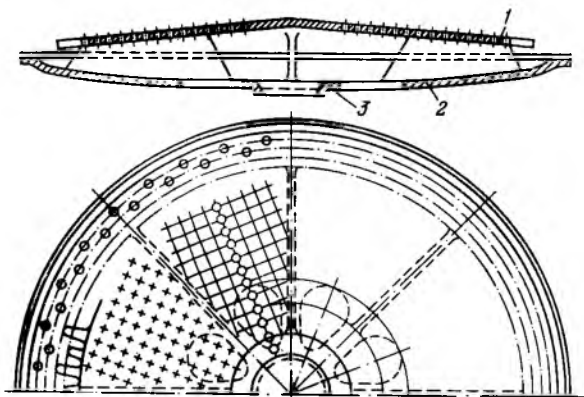


Рис. 35. Барботажная тарелка карбонизационной колонны:  
1 — колпак; 2 — днище; 3 — горловина

печивают равномерное распределение газа по сечению колонны и способствуют увеличению поверхности контакта между газом и жидкостью.

Ранее было указано, что образующуюся суспензию при движении ее к выходу из колонны надо охлаждать постепенно для увеличения выхода осаждаемой соли  $\text{NaHCO}_3$ . Поэтому в нижней половине колонны установлены холодильные элементы, аналогичные царгам во втором абсорбере с внутренним охлаждением (см. рис. 21). Между холодильными элементами расположены барботажные тарелки.

В верхней части колонны установлены две пустые сепарационные царги 6, предназначенные для отделения брызг жидкости, увлекаемых газом. Они имеют водомерные стекла для наблюдения за уровнем жидкости в колонне.

Сверху колонна закрыта крышкой, на которой имеются штуцеры для выхода газа и установки предохранительного клапана. Давление газа на выходе из колонны зависит от сопротивления обоих промывателей и сопротивления коммуникаций до выхлопа газа в атмосферу. Это давление составляет около 19,6 кПа (0,2 кгс/см<sup>2</sup>).

В выходящем из колонны газе присутствуют  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При нарушениях температурного режима эти примеси взаимодействуют между собой с образованием твердых карбонатов аммония. Оседая на стенках трубопроводов, они повышают их сопротивление, увеличивая давление в колонне. Чтобы исключить чрезмерное повышение давления — более 294 кПа (не выше 3 кгс/см<sup>2</sup>), при выходе газа из колонны на крышке колонны устанавливают предохранительный клапан.

В основании карбонизационной колонны установлена царга-база 1 со сферическим днищем и штуцерами, через которые выводится суспензия гидрокарбоната натрия и подается компрессором смешанный газ первого ввода соответственно.

Для равномерного распределения газа по сечению аппарата и взмучивания оседающего на дне колонны гидрокарбоната натрия в нижней царге имеется конический отражатель с зубчатым краем.

Газ второго ввода подают в зону холодильных элементов или непосредственно над ними. В последнем случае возможно резкое охлаждение еще достаточно нагретой жидкости (55°C) в месте ввода газа за счет испарения воды и выдувания аммиака входящим газом. Как указывалось, резкое охлаждение может ухудшить качество кристаллов гидрокарбоната натрия.

Царги и барботажные тарелки колонны изготавливают из чугуна марки СЧ 18—36. Тонкостенные трубки в так называемых холодильных царгах (бочках) толщиной 6 мм делают из углеродистой и нержавеющей стали или из специального чугуна, содержащего 0,5% Ni, 0,4% Mn и 3,3% С.

На содовых заводах СССР имеются карбонизационные колонны различных типов. Их характеристика приведена ниже:

Диаметр, м	2,68	3,0
Высота, м	26,1	27,0
Число царг:		
холодильных	10	8
абсорбционных	25	17
Производительность, т/сут	180	250

В настоящее время ведутся работы по созданию колонн производительностью 500 т/сут соды и более.

Производительность карбонизационной колонны при подаче жидкости постоянного состава и одинаковой степени использования натрия зависит от самого медленного процесса, протекающего в колонне. Таким процессом является кристаллизация, или, точнее, рост кристаллов гидрокарбоната натрия.

Для получения достаточно крупных кристаллов требуется время. Продолжительность пребывания жидкости в колонне с момента образования кристаллических зародышей зависит от свободного объема колонны, занятого суспензией, который и определяет производительность колонны. Поэтому колпаки в барботажной тарелке выполняются с очень малой выпуклостью, при этом уменьшается объем газа, находящегося под колпаком, и увеличивается объем, занятый суспензией. С ростом производительности колонны должна возрастать охлаждающая поверхность холодильников.

В настоящее время на некоторых отечественных заводах установлены карбонизационные колонны новой конструкции, разработанные ХНПО «Карбонат», обеспечивающие при сохранении существующего диаметра большую производительность и меньшее гидравлическое сопротивление. Карбонизационная колонна новой конструкции показана на рис. 36. Она снабжена в абсорбционной зоне перекрестно-точными тарелками с переливом, показанными на рис. 37. Абсорбционная часть колонны имеет 17 перекрестно-точных контактных элементов (тарелок), холодильная — восемь холодильных царг с холодильниками обычной конструкции. Между холодильниками зажаты типовые барботажные тарелки (см. рис. 35). Движение газа и жидкости в колонне аналогично движению в типовых колоннах. Для изготовления карбонизационных колонн и их элементов применяется серый чугун марки СЧ 18-36.

Перекрестно-точная тарелка имеет отверстия диаметром 40—60 мм при свободном сечении тарелки  $0,017 \text{ м}^2/\text{м}^2$  и снабжена трубчатым одинарным или двойным переливом (см. рис. 37). Свободное сечение тарелки таково, что суспензия не проваливается через отверстия, а движется к переливу перпендикулярно движению газа. Это увеличивает длину пути суспензии в колонне, что, как полагают авторы разработанной конструкции колонны, положительно сказывается на однородности кристаллов.

По данным ХНПО «Карбонат» колонна с перекрестно-точными тарелками диаметром 3000 мм и высотой 29,6 м при межтарелочном пространстве, равном 800 мм, имеет поверхность охлаждения 2000 м<sup>2</sup> вместо 1345 м<sup>2</sup> для типовой колонны и производительность по соде 320—350 т/сут вместо 250.

Первый промыватель газа колонн ПГКЛ-1 — аппарат скрубберного типа — представляет собой цилиндрическую пустотелую колонну, состоящую из ряда чугунных царг диаметром 2800 мм. Колонна заполнена керамическими кольцами или

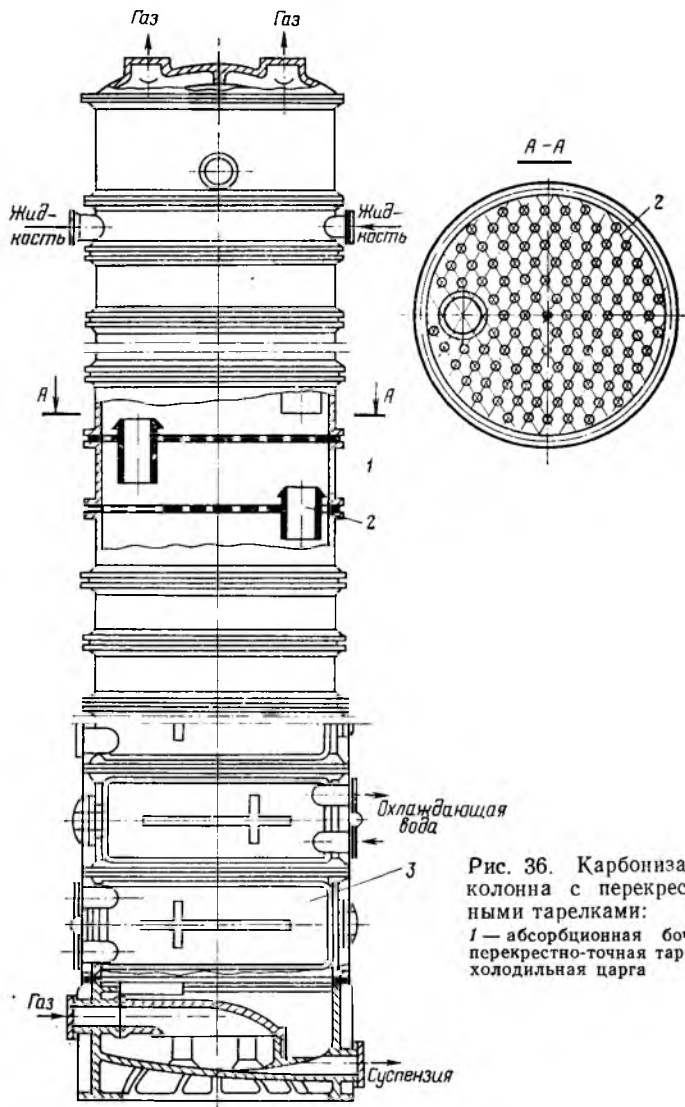
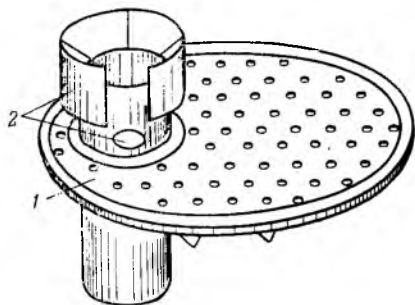


Рис. 36. Карбонизационная колонна с перекрестно-точными тарелками:  
 1 — абсорбционная бочка; 2 — перекрестно-точная тарелка; 3 — холодильная царга

Рис. 37. Перекрестно-точная тарелка с двойным переливом:

1 — тарелка; 2 — перелив



хордовой насадкой, расположенной двумя секциями на колосниковых решетках. Общая высота насадки 17 м. Газ из всех осадительных колонн поступает под нижнюю колосниковую решетку.

На первом промывателе газа колонн расположен холодильник для охлаждения жидкости до или после ПГКЛ-1, состоящий из четырех типовых холодильных царг.

Маточный раствор после отделения на вакуум-филт্রে осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , называемый фильтровой жидкостью, поступает в сборник, который служит буферной емкостью между отделениями карбонизации и дистилляции. Сборник рассчитан обычно на трехчасовой объем фильтровой жидкости. Уровень жидкости в нем строго контролируют, так как его изменение свидетельствует о нарушении согласованной работы отделений карбонизации и дистилляции.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ

При поддержании технологического режима отделения карбонизации обеспечивается высокая степень использования натрия из рассола  $U_{\text{Na}}$ , хорошее качество кристаллов осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , высокая степень использования диоксида углерода  $U_{\text{CO}_2}$  и аммиака  $U_{\text{NH}_3}$  и высокая производительность карбонизационных колонн.

Ниже приведены нормы технологического режима и контрольные показатели процесса:

##### К Л П К

Жидкость на выходе:	
плотность (отн.)	1,18—1,19
прямой титр, н. д.	98—102
содержание, н. д.:	
$\text{Cl}^-$ , не ниже	89
общего $\text{NH}_3$	98—101
связанного $\text{CO}_2$	55—60
температура, °С	40—44
Газ на входе:	
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.):	
при обжиге мела	32—35
при обжиге известняка	38—40
избыточное давление, кПа, (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	265 (2,7)
температура, °С	30—40
Газ на выходе:	
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.)	4—5
избыточное давление, кПа (мм рт. ст.)	18,6 (140)
температура, °С	40—45

П Г К Л-1

Жидкость на выходе:	
плотность (отн.)	1,19—1,193
прямой титр, н. д.	98—101
содержание, н. д.:	
Cl <sup>-</sup> , не менее	89
общего NH <sub>3</sub>	97—100
связанного CO <sub>2</sub>	60—70
температура, °C	42—44
Газ на входе:	
содержание CO <sub>2</sub> , % (об.)	10—12
избыточное давление, кПа (мм рт. ст.)	21,3 (160)
температура, °C	35
Газ на выходе:	
содержание CO <sub>2</sub> , % (об.)	5—7
температура, °C	36—40

К Л

Жидкость на выходе:	
плотность (отн.)	1,12—1,13
прямой титр, н. д.	23—27
содержание, н. д.:	
Cl <sup>-</sup> , не менее	95
общего NH <sub>3</sub>	92—96
связанного CO <sub>2</sub>	34—38
связанного NH <sub>3</sub>	70—72
температура, °C, не выше	30
Газ первого ввода:	
содержание CO <sub>2</sub> , % (об.)	70—80
избыточное давление, кПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	265 (2,7)
температура, °C	30—40
Газ второго ввода:	
содержание CO <sub>2</sub> , % (об.)	32—35 или 38—40
избыточное давление, кПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	147 (1,5)
температура, °C	30—40
Газ на выходе:	
содержание CO <sub>2</sub> , % (об.)	10—12
избыточное давление, кПа (мм рт. ст.)	21,3 (160)
температура, °C	48—52
Зона завязки кристаллов NaHCO <sub>3</sub> :	
температура, °C	63—65
Вода на выходе из холодильников:	
содержание общего NH <sub>3</sub>	Отсутствие
Температура, °C	35—45

Одним из основных факторов, от которых зависит величина  $U_{Na}$ , является высокая концентрация NaCl, определяемая аналитически содержанием ионов Cl<sup>-</sup> в очищенном рассоле.

В процессе аммонизации рассола возможно сильное разбавление рассола вследствие ряда причин: например, при повышении содержания водяного пара в газе дистилляции из-за недостаточного его охлаждения в холодильнике газа дистилляции ХГДС или уноса из последнего слишком большого количества брызг конденсата либо в результате протекания труб холодильника в абсорбере с внутренним охлаждением рассола.



Упомянутые выше причины разбавления аммонизированного рассола контролируются содержанием в нем ионов  $\text{Cl}^-$ , которое должно быть не ниже 89 н. д.

В процессе карбонизации объем раствора уменьшается вследствие кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  и выдувания аммиака из жидкости, поэтому в растворе увеличивается концентрация хлорид-ионов. Снижение содержания  $\text{Cl}^-$  указывает на наличие течи в трубках холодильных царг КЛ.

Количество выдуваемого аммиака контролируется по содержанию общего  $\text{NH}_3$  в жидкости на выходе из КЛ (92—96 н. д.). Зная содержание общего  $\text{NH}_3$  и ионов  $\text{Cl}^-$ , можно рассчитать степень выдувания аммиака, обычно эта величина составляет 12—15%.

При повышении температуры суспензии, выходящей из КЛ, уменьшается выход осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , или  $U_{\text{Na}}$ . Допускается снижение температуры суспензии (до 25—20 °С), если качество кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  остается удовлетворительным. При снижении температуры выходящей из КЛ суспензии уменьшаются также потери аммиака при выдувании его на вакуум-фильтрах.

Значение прямого титра обычно является ориентировочным показателем степени карбонизации, так как при увеличении степени карбонизации возрастает количество  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , а следовательно, и количество осаждаемого  $\text{NaHCO}_3$ . Кроме того, больше аммиака связывается в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При повышении степени карбонизации системы в осадок выделяется  $\text{NaHCO}_3$ , что сопровождается уменьшением в растворе концентрации  $\text{CO}_2$ . В осадительных колоннах обычно не достигается предельно возможная равновесная степень карбонизации, так как для этого требуется длительное время, поэтому нормируют допустимое содержание  $\text{CO}_2$  в жидкости после КЛ в пределах 34—38 н. д.

Путем поддержания температурного режима работы осадительной колонны должно обеспечиваться требуемое качество кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ . Чтобы в зоне завязки кристаллов поддерживалась температура не ниже 63 °С, температура поступающего раствора должна быть в пределах 42—44 °С. Карбонизирующий газ, проходя через горячую зону, где начинается кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$ , нагревается и к выходу из колонны не всегда успевает охладиться до температуры поступающего раствора.

Температура выходящего газа (48—52 °С) служит показателем расположения по высоте колонны горячей зоны, где происходит «завязка» кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ . Снижение этой температуры свидетельствует об опускании зоны ниже нормального положения. Это обычно заставляет уменьшать отбор жидкости из колонны и, наоборот, при повышении температуры отходящего газа — увеличивать отбор.

Производительность осадительной колонны лимитируется качеством кристаллов или скоростью роста кристаллических зародышей  $\text{NaHCO}_3$ . Последняя определяет необходимое время пребывания суспензии в колонне, зависящее от рабочей емкости колонны. В случае предварительной карбонизации кристаллизация в колонне начинается раньше, в более верхних зонах, и рабочая емкость, занимаемая суспензией, увеличивается. Вместе с тем возрастает производительность колонны при сохранении качества кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ .

Все мероприятия, приводящие к увеличению скорости осаждения  $\text{NaHCO}_3$ , можно использовать лишь тогда, когда одновременно не ухудшается качество кристаллов.

## **5. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ**

В основе регулирования режима карбонизации в осадительной колонне лежит соответствие между количествами подаваемого диоксида углерода и поступающего в колонну аммонизированного рассола. При поддержании в колонне постоянного уровня жидкости количество поступающего рассола будет соответствовать количеству отбираемой из КЛ суспензии. Отбор суспензии должен соответствовать максимально возможной производительности, установленной опытом работы колонны данного типа.

Увеличение отбора суспензии, а следовательно, и увеличение количества поступающего в колонну рассола приводят к снижению концентрации  $\text{CO}_2$  в отходящем газе. Процесс карбонизации в верхней части колонны замедляется, и зона зарождения кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  опускается. Продолжительность роста образовавшихся кристаллических зародышей сокращается и ухудшается качество кристаллов.

Если же уменьшить отбор суспензии из колонны при том же количестве подаваемого диоксида углерода, возрастает концентрация  $\text{CO}_2$  в отходящем газе, т. е. снижается степень использования  $\text{CO}_2$ , и в связи с этим уменьшается средняя концентрация  $\text{CO}_2$  в поступающем в КЛ газе. Это в свою очередь вызовет снижение степени карбонизации и величины  $U_{\text{Na}}$ .

Нагрузку колонны обычно регулируют путем изменения объема подаваемого диоксида углерода. Соотношение потоков  $\text{CO}_2$  и аммонизированного рассола регулируют, изменяя количество отбираемой из колонны суспензии. Показателем регулирования может быть, например, прямой титр выходящей из КЛ жидкости, так как его значение косвенно указывает на степень карбонизации жидкости и на содержание в ней связанного  $\text{NH}_3$ , эквивалентного осажденному  $\text{NaHCO}_3$ .

Для регулирования отбора суспензии можно использовать и такие показатели, как, например, концентрация  $\text{CO}_2$  в газе, выходящем из КЛ, или температура этого газа. При соответ-

вии потоков газа и жидкости концентрация  $\text{CO}_2$  в выходящем газе должна иметь определенное для данных условий значение. При увеличении количества поступающей жидкости и том же количестве газа концентрация  $\text{CO}_2$  в отходящем газе, очевидно, должна уменьшаться. Таким образом, при снижении прямого титра в выходящей из КЛ жидкости, повышении температуры выходящего из колонны газа и, наконец, при повышении концентрации  $\text{CO}_2$  в отходящем газе следует увеличить отбор суспензии из КЛ, и наоборот.

Применение всех этих показателей для регулирования отбора суспензии из КЛ возможно лишь при условии поддержания нормированных показателей, таких как температура выходящей из КЛ суспензии или уровень жидкости в колонне. Например, при возрастании температуры уходящей из колонны суспензии замедляется поглощение диоксида углерода в нижней части, начинается усиленное поглощение  $\text{CO}_2$  в верхней части колонны и соответственно — подъем температуры отходящих газов. При регулировании потока жидкости по этому показателю следует усилить отбор суспензии. Однако поступают наоборот, так как наблюдаемая при этом недостаточная степень карбонизации выходящей жидкости требует замедления отбора.

Отделение карбонизации является важнейшим в производстве кальцинированной соды, и его работа во многом определяет технико-экономические показатели производства в целом. Поэтому автоматизация процесса карбонизации осуществлялась в первую очередь. Автоматизацию работы этого отделения проводили по двум направлениям: автоматическое распределение общей нагрузки отделения по параллельно работающим колоннам и автоматизация работы отдельных колонн.

В качестве ведущего потока был принят поток  $\text{CO}_2$ . Сложность автоматизации распределения газовых потоков, поступающих в рабочие колонны, состоит в том, что сопротивление колонны возрастает по мере осаждения в них осадка гидрокарбоната натрия.

Автоматические системы распределения газа по колоннам из коллекторов первого и второго вводов сходны. Расход газа в каждую колонну при распределении первого ввода регулируется с помощью дроссельных заслонок на газопроводах, подводящих газ из общего коллектора к колоннам. Кроме того, имеется регулятор давления газа в общем коллекторе (командный регулятор), который изменяет задание регуляторам расхода газа из колонны. При увеличении, например, подачи газа в коллектор давление в нем начинает возрастать. Командный регулятор увеличит задание регуляторам расхода, откроются дроссельные заслонки и увеличится расход газа до тех пор, пока давление в коллекторе не станет равным заданному, а следовательно, расход газа из коллектора не станет равным приходу. Если подача газа на какую-либо колонну

уменьшится вследствие ее зарастания осадком гидрокарбоната, регулятор расхода газа в этой колонне даст сигнал, заслонка приоткроется и заданное значение расхода восстановится.

Системы автоматизации собственно процесса карбонизации должны обеспечить достаточно полное использование натрий-содержащего сырья и диоксида углерода в процессе и обеспечить хорошее качество кристаллов гидрокарбоната натрия, что гарантирует минимальные потери гидрокарбоната на фильтрах и высококачественную переработку его в содовых печах.

Для поддержания определенного соотношения количества аммиака в поступающей жидкости и  $\text{CO}_2$  в подаваемом газе, а также определенного температурного режима по высоте колонны имеются следующие системы автоматического регулирования:

система отбора суспензии из колонны. При этом расход суспензии поддерживается на уровне, пропорциональном подаче в колонну  $\text{CO}_2$ , путем воздействия на положение заслонки на трубопроводе суспензии; дополнительно этот расход корректируется по температуре в верхней части колонны;

система регулирования уровня жидкости в колонне. При этом изменяется положение дроссельной заслонки на трубопроводе и подача жидкости в колонну должна соответствовать расходу суспензии из нее;

система регулирования температуры суспензии на выходе из колонны (воздействие на расход воды в холодильную часть колонны).

Системы работают следующим образом. При увеличении, например, расхода газа первого ввода специальное вычислительное устройство определит, какой объем 100%-ного  $\text{CO}_2$  поступает в колонну, и с помощью регулятора расхода суспензии увеличивает ее отбор пропорционально количеству  $\text{CO}_2$ . Если при этом произойдут какие-либо отклонения в режиме, то изменится температура отходящих газов. Тогда регулятор расхода суспензии даст сигнал и отбор суспензии изменится таким образом, чтобы температура стала равной заданному значению.

Увеличение отбора приведет к снижению уровня суспензии в колонне, и регулятор уровня увеличит подачу в нее жидкости. В результате увеличения расходов газа и жидкости, а следовательно, и количества тепла, выделяющегося при поглощении  $\text{CO}_2$ , повысится температура суспензии на выходе из колонны, при этом с помощью регулятора температуры увеличится поступление воды на охлаждение.

Имеются также регуляторы уровня жидкости в ПГКЛ-1 и КЛПК, воздействующие на поступление в них газа, регулятор давления газа в коллекторе газа КЛПК, воздействующий на количество газа, перепускаемого из этого коллектора в коллектор газа второго ввода.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ КАРБОНИЗАЦИИ

Специфичными для отделения карбонизации являются повышенное давление в карбонизационных колоннах, работа с газом известковых печей, содержащим оксид углерода, а также с экспанзерным газом, содержащим  $H_2$ ,  $H_2S$  и  $CO$ . При нарушениях режима возможно выделение в рабочее помещение  $CO_2$  и аммиака. Поэтому при работе на колоннах необходимо соблюдать правила и инструкции для аппаратов, работающих под давлением. Один раз в смену систематически проверяют исправность клапанов для выпуска газа в атмосферу. Ремонт аппаратов и коммуникаций, находящихся под давлением, запрещен.

Для предотвращения отравления обслуживающего персонала вредными газами необходимо соблюдать правила техники безопасности, систематически проверять содержание оксида углерода и  $H_2S$  в воздухе, особенно в подвальном помещении машинного зала. У аппаратчиков должны быть противогазы марки КД для защиты от аммиака и сероводорода. При выполнении работ в загазованных местах персонал должен иметь при себе кислородные изолирующие или шланговые противогазы.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Напишите химические реакции, протекающие при карбонизации аммонизированного рассола.
2. Что понимают под степенью карбонизации раствора и системы и как их рассчитывают?
3. Поясните применяемые в содовом производстве понятия: связанный  $NH_3$ , общий  $NH_3$ , связанный  $CO_2$ .
4. От чего зависит величина  $U_{Na}$ ? Какова теоретически возможная величина  $U_{Na}$  и наблюдаемая в производстве?
5. Почему необходимо стремиться к высокой степени использования диоксида углерода в процессе карбонизации?
6. От чего зависит качество кристаллов  $NaHCO_3$ ?
7. Чем определяется температурный режим в осадительной колонне? Укажите нормы температурного режима.
8. Какое значение имеет предварительная карбонизация и как ее осуществляют?
9. Объясните необходимость промывки колонны.
10. Какую роль выполняет первый промыватель газа колонн?
11. Укажите, что приводит к выдуванию аммиака при карбонизации, и перечислите меры борьбы с выдуванием.
12. Объясните необходимость в осадительной колонне двух вводов газа.
13. Каковы устройство и принцип работы КЛ?
14. Что влияет на производительность КЛ?
15. Поясните устройство и режим работы ПГКЛ-1.
16. Почему в процессе карбонизации изменяется концентрация ионов  $Cl^-$ ?
17. Укажите нормированное содержание в жидкости, покидающей КЛ, ионов  $Cl^-$ , общего  $NH_3$ , связанного  $NH_3$  и  $CO_2$ , а также прямой титр.
18. Укажите пути регулирования отбора суспензии из колонны и температурного режима колонны.
19. Каковы принципы автоматического регулирования распределения газа по колоннам и поступления жидкости в колонну?

20. Что приводит к повышению температуры и концентрации  $\text{CO}_2$  в газе на выходе из колонны?

21. Что вызывает повышение давления газа на входе в колонну?

22. Объясните причины, вызывающие образование мелкокристаллического осадка гидрокарбоната натрия в колонне.

23. Как можно обнаружить течь в трубках холодильников колонны?

24. От чего зависит качество и продолжительность промывки КЛПК?

25. Укажите основные требования техники безопасности в отделении карбонизации.

26. Как (в %) изменится объем жидкости в процессе карбонизации, если начальная концентрация хлорид-ионов 90 н. д., а конечная — 96 н. д.?

27. Рассчитайте степень карбонизации суспензии, если в результате анализа в жидкости установлено содержание связанного  $\text{CO}_2$  (35 н. д.), общего  $\text{NH}_3$  (95 н. д.) и прямой титр (25 н. д.).

28. Рассчитайте  $U_{\text{Na}}$ , если в выходящей КЛ жидкости содержание связанного  $\text{NH}_3$  равно 70 н. д., а ионов  $\text{Cl}^-$  — 97 н. д.

29. Рассчитайте степень использования  $\text{CO}_2$  в КЛ, если средняя концентрация  $\text{CO}_2$  в поступающем в КЛ газе равна 52, а в выходящем газе — 10% (об.).

30. Рассчитайте расход рассола на производство 1 т стандартной 98%-ой соды, если концентрация  $\text{NaCl}$  в исходном рассоле 104 н. д. и величина  $U_{\text{Na}}$  равна 70%.

31. Перечислите меры первой помощи при отравлении оксидом углерода.

## ГЛАВА 7

### КАЛЬЦИНАЦИЯ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Осажденный в процессе карбонизации гидрокарбонат натрия отделяется от маточной (фильтровой) жидкости на обычных барабанных вакуум-фильтрах и при нагревании подвергается разложению, или кальцинации.

Отфильтрованный и промытый гидрокарбонат содержит [% (масс.)]:

$\text{NaHCO}_3$	76—80	Общий $\text{Cl}^-$ (в пересчете на $\text{NaCl}$ )	0,2—0,4
Карбонаты (в пересчете на $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	2—6		$\text{H}_2\text{O}$
Общий $\text{NH}_3$	0,6—0,8		

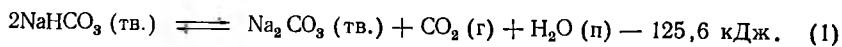
Опыт показывает, что аммиак нельзя отмыть при промывке осадка, его не удастся полностью удалить даже при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ . С помощью химического анализа установлено, что аммиак в техническом гидрокарбонате находится в виде карбамата натрия. Выделение его в твердую фазу происходит на протяжении всего процесса кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  в карбонизационной колонне, т. е. карбамат натрия соосаждается вместе с гидрокарбонатом натрия. Его кристаллы включаются в кристаллическую решетку  $\text{NaHCO}_3$ , что и объясняет трудность удаления аммиака путем промывки.

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  может образоваться при гидролизе  $\text{NaHCO}_3$  и декарбонизации растворенного  $\text{NaHCO}_3$ , на филь-

рах. Объяснить присутствие  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в техническом гидрокарбонате кристаллизацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в процессе карбонизации нельзя ввиду малой концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонизируемом растворе.

При снижении давления  $\text{CO}_2$  над суспензией при выходе ее из карбонизационной колонны и на вакуум-фильтре протекает процесс ретроградации, т. е. переход осажденного  $\text{NaHCO}_3$  в раствор и его взаимодействие с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В результате этого, а также вследствие растворения  $\text{NaHCO}_3$  в промывной воде, наблюдается повышение прямого титра жидкости после фильтров на 0,5—1,5 н. д., несмотря на разбавление ее промывной водой и выдувание на фильтре некоторого количества аммиака. Степень использования ( $U_{\text{Na}}$ ) после фильтров уменьшается примерно на 2,5% по сравнению с этим показателем для суспензии, выходящей из колонны, где  $U_{\text{Na}}$  в среднем составляет 73%. Следовательно, потери  $\text{NaHCO}_3$  на фильтрах достигают примерно 3,5%.

Отфильтрованный и промытый осадок гидрокарбоната натрия подвергается термическому разложению — кальцинации. Сухой  $\text{NaHCO}_3$  разлагается по реакции:



С повышением температуры равновесие реакции сдвигается вправо. С точки зрения правила фаз эта система имеет одну степень свободы. Следовательно, равновесное давление газовой фазы будет зависеть только от температуры.

При разложении влажного гидрокарбоната количество компонентов и фаз увеличивается на единицу, а следовательно, система остается моновариантной, т. е. и для влажной соли  $\text{NaHCO}_3$  каждой температуре будет соответствовать определенное равновесное давление газовой фазы.

Влага в гидрокарбонате по существу является его насыщенным раствором, поэтому равновесное давление газовой фазы над влажным  $\text{NaHCO}_3$  определяется равновесным давлением над насыщенным раствором этой соли. При данной температуре это давление выше, чем над сухим гидрокарбонатом. Поэтому при нагревании влажной соли вначале разлагается растворенный гидрокарбонат с выделением в газовую фазу не только влаги, но и диоксида углерода (рис. 38). После удаления влаги равновесное давление над оставшимся сухим гидрокарбонатом снижается, в связи с чем его разложение становится затруднительным. С помощью термограмм было установлено, что разложение сухого  $\text{NaHCO}_3$  при суммарном давлении образующихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , равном 98 кПа (1 кгс/см<sup>2</sup>), протекает при 120 °С по реакции (1).

Влажный  $\text{NaHCO}_3$ , как видно из рис. 38, может разлагаться и при температуре 110 °С. При доступе в зону разложения воздуха или другого газа, снижающего суммарное давление  $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$  над осадком, разложение может протекать и при более низких температурах.

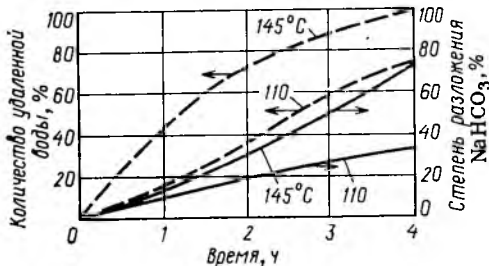
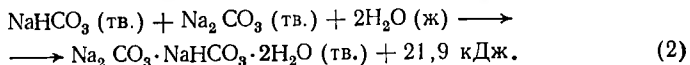


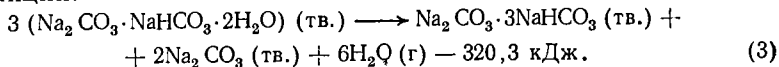
Рис. 38. Относительная скорость разложения влажного гидрокарбоната натрия

В практических условиях процесс кальцинации сырого технического гидрокарбоната натрия осложняется присутствием при-

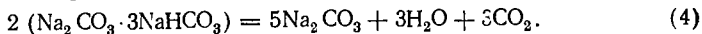
месей и большого количества влаги, что вызывает комкование соли, ухудшает его перемешивание и процесс теплопередачи. Кроме того, при испарении влаги, представляющей собой насыщенный раствор солей, выделяется твердая фаза, которая, кристаллизуясь на стенках печи, образует плотно пристающую к поверхности стенки корку. Твердый слой соли, обладающий плохой теплопроводностью, ухудшает теплопередачу и может служить причиной прогорания стальной, обогреваемой снаружи, стенки печи. Чтобы исключить эти недостатки, сырой технический гидрокарбонат перед кальцинацией смешивают с готовой горячей содой (регурная сода). При этом образуется, как показали микроскопические и рентгенографические исследования, новая твердая фаза — трона  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Таким образом, гигроскопическая влага гидрокарбоната переходит при образовании троны в кристаллизационную воду. Смесь становится сухой, рассыпчатой, и кальцинация такой смеси проходит без осложнений. Разложение троны протекает по реакции:



Согласно термографическим данным, сначала при  $111^\circ\text{C}$  трона теряет кристаллизационную воду, а затем примерно при  $127^\circ\text{C}$  происходит разложение двойной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ , лимитирующее процесс разложения в целом



Как показали исследования, суммарное равновесное давление  $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$  (в кПа или мм рт. ст.) над этой солью при  $100^\circ\text{C}$  равно 24,2 (182), при  $115^\circ\text{C}$  — 55,86 (420) и при  $120^\circ\text{C}$  — 73,28 (551). Эту зависимость можно выразить уравнением

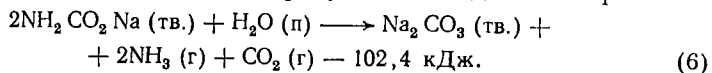
$$\lg (p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}) = 11,72 - 3525/T. \quad (5)$$

Расчет по этому уравнению показывает, что давление над двойной солью, равное 98 кПа ( $1 \text{ кгс/см}^2$ ), достигается при  $126^\circ\text{C}$ , что близко к вышеуказанному. Таким образом, на прак-

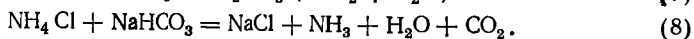
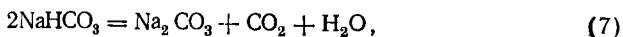


тике процесс кальцинации должен осуществляться при температуре не ниже 126 °С. Однако для ускорения процесса температуру повышают до 140 °С и более.

Кроме влаги технический гидрокарбонат натрия содержит также карбамат натрия (с. 118), кристаллы которого включены в его кристаллическую решетку. При образовании троны происходит разрушение кристаллической решетки гидрокарбоната и карбамат легко разлагается в присутствии водяного пара:



С фильтровой жидкостью в технический гидрокарбонат натрия попадают примеси карбонатов аммония и хлоридов натрия и аммония. Первые легко разлагаются, а  $\text{NH}_4\text{Cl}$  реагирует с  $\text{NaHCO}_3$ , загрязняя при этом соду образующимся хлоридом натрия. Таким образом, в процессе кальцинации технического гидрокарбоната натрия помимо реакций (3)–(6) протекают также следующие основные реакции:



Наиболее легко протекают реакции (3) и (8), несколько труднее — реакции (6) и (7) и, наконец, наиболее медленно, лимитирующая скорость всего процесса реакция (4).

Исследования кинетики процесса кальцинации показывают, что разложение гидрокарбоната натрия протекает, главным образом, в тепловой области, т. е. скорость разложения зависит от скорости подвода тепла к зоне разложения, т. е. от удельной поверхности теплообмена, ее температуры и гидродинамических условий. Влияние температуры среды на скорость кальцинации сырого  $\text{NaHCO}_3$ , содержащего около 19% влаги, в присутствии ретурной соды показано на рис. 39. В практических условиях в присутствии ретурной соды для полного разложения гидрокарбоната требуется, однако, значительно более продолжительное время.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА КАЛЬЦИНАЦИИ

На рис. 40 показана технологическая схема процесса кальцинации с использованием огневых с наружным факельным обогревом печей, работающих с применением ретурной соды.

Суспензия, получаемая в колоннах и содержащая 26% (масс.) осажденного  $\text{NaHCO}_3$ , поступает на вакуум-фильтры 6, где осадок отделяется от маточной жидкости. Вместе с промывной водой маточник направляется в отделение дистилляции для регенерации аммиака. Воздух, прошедший через слой осадка и фильтрующую ткань, отсасывается из сепаратора фильтра вакуум-насосом через промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ), находящийся в отделении абсорбции.

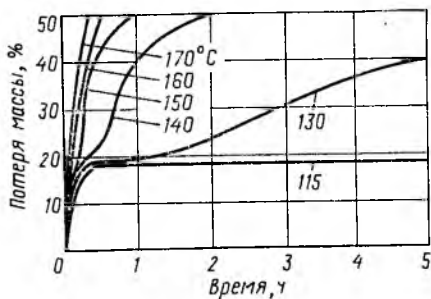


Рис. 39. Скорость разложения влажного гидрокарбоната натрия при различной температуре

Промытый сырой  $\text{NaHCO}_3$  с вакуум-филтра подается скребковым или ленточным транспортером 4 в приемник 3 с вертикальной мешалкой, которая разрыхляет и проталкивает сырую соль в питатель 2 и

далее в смеситель 1. Сюда же шнековым транспортером 7 подается горячая ретурная сода в заданном соотношении. Полученная смесь поступает далее во вращающуюся барабанную содовую печь 22, где и протекает процесс кальцинации.

Готовая сода из содовой печи с помощью выгрузного шнека 17 и передаточного шнека 18 передается в общий сборный шнековый транспортер 19, а затем к элеватору 16. Элеватор разгружает соду на транспортер 11, из которого с помощью распределительного шнека 9 часть соды (ретур) распределяется по содовым печам, а часть — готовая продукция — передается на склад в бункеры 15 транспортером 8. В Стерлитамакском ПО «Сода» движение сырого гидрокарбоната к печам и готовой соды несколько иное, однако для условий работы ретурной печи принципиального значения это не имеет.

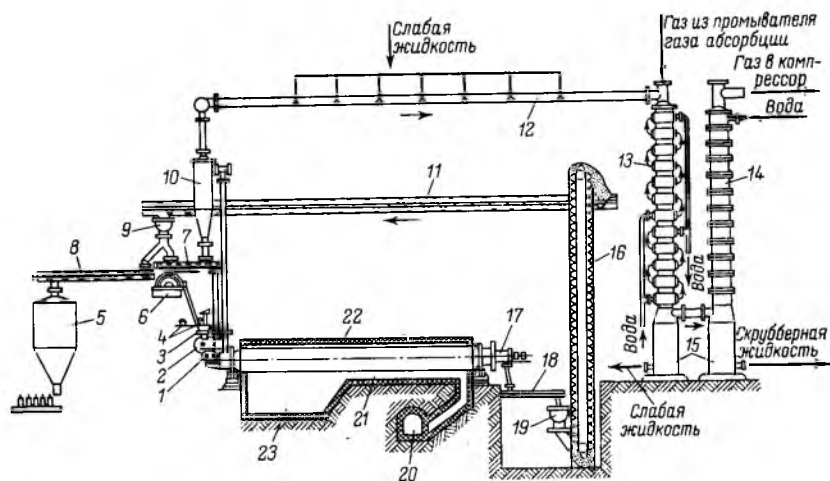


Рис. 40. Технологическая схема отделения кальцинации с ретурным питанием содовых печей:

1 — смеситель; 2 — питатель; 3 — приемник; 4 — скребковый транспортер; 5 — бункер; 6 — вакуум-фильтр; 7, 11, 18, 19 — шнековые транспортеры; 8, 9 — транспортные трубы; 10 — циклон; 12 — коллектор газа содовых печей; 13 — холодильник газа содовых печей; 14 — промыватель газа содовых печей; 15 — сборник слабой жидкости; 16 — элеватор; 17 — выгрузный шнек; 20 — боров; 21 — газоход; 22 — содовая печь; 23 — топка

Газ, выходящий из содовых печей при  $150^{\circ}\text{C}$ , содержит  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , водяной пар и содовую пыль и направляется в циклон 10, где большая часть содовой пыли улавливается и передается обратно в содовую печь шнековым транспортером 7. Из циклона газ поступает в общий для всех печей газоход 12 — коллектор газа содовых печей, орошаемый внутри слабой жидкостью, которую получают при охлаждении газа в том же коллекторе до  $80^{\circ}\text{C}$  и далее в холодильнике газа содовых печей (ХГСП) 13 до  $38^{\circ}\text{C}$ .

Образующийся конденсат извлекает из газа оставшуюся после циклона содовую пыль,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Этот раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и углеаммонийные соли, называют слабой жидкостью. Часть этой жидкости возвращается обратно на орошение коллектора газа содовых печей, а часть направляется в отделение дистилляции для отгонки  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и затем — на вакуум-фильтры для промывки гидрокарбоната натрия.

Коллектор газа содовых печей имеет уклон в сторону холодильника ХГСП, поэтому слабая жидкость из коллектора стекает в холодильник, орошая охлаждающие трубки, и вместе с дополнительно образующимся в холодильнике 13 конденсатом стекает в сборник слабой жидкости 15. В холодильнике 13 газ идет сверху вниз в межтрубном пространстве, а в трубках противотоком проходит охлаждающая вода.

В ХГСП поступает также газ из ПГАБ с целью использования диоксида углерода, оставшегося в газе после аммонизации рассола. Из ХГСП газ идет для окончательной очистки и охлаждения в промыватель газа содовых печей (ПГСП) 14 скрубберного типа, в котором хордовая насадка орошается сверху водой. Скрубберную жидкость после ПГСП добавляют к слабой жидкости. Охлажденный и очищенный газ после ПГСП смешивают с газом известковых печей и подают компрессором в карбонизационные колонны. На некоторых содовых заводах холодильник и промыватель газа содовых печей объединены в одну колонну.

На содовых заводах имеются схемы кальцинации, в которых ретурная сода не применяется. В этом случае сырой гидрокарбонат с помощью специального устройства забрасывается вглубь содовой печи, где уже имеется сода, которая в данном случае и выполняет роль ретурной. Глубина заброса до 9,5 м. При безретурном питании печей упрощается транспортирование готовой соды. Сырой гидрокарбонат из приемника 3 идет в аппарат-забрасыватель, который монтируется на месте смесителя 1. При этом температура кальцинации возрастает.

Корпус забрасывателя охлаждается водой, подаваемой в рубашку, что уменьшает возможность налипания сырой соли к стенкам забрасывателя. При безретурном питании шнековые транспортеры 11 и 9 используются только для заполнения печей содой перед пуском их в работу после ремонта.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ

**Содовые печи.** На содовых заводах применяются содовые печи, характеристика которых приведена в табл. 11.

На рис. 41 и 42 показана огневая содовая печь с ретурным питанием со стороны ее загрузки и выгрузки соответственно. Горловина передней части, как это видно из рис. 41, входит в неподвижную загрузочную камеру 8. Вращающаяся горловина уплотнена с помощью сальника 2, в котором она может перемещаться вдоль оси барабана при изменении его длины в процессе обогрева. Загрузочная камера имеет вытяжную трубу для отвода газов, выделяющихся при кальцинации. С внутренней стороны загрузочной камеры прикреплена зубчатая цепь 5, которая служит для очистки внутренней поверхности барабана от возможных содовых отложений, для измельчения комков соды и перемешивания. Цепь состоит из отдельных массивных чугунных звеньев массой до 135 кг, шарнирно связанных друг с другом.

Загрузка гидрокарбоната и ретурной соды производится с помощью смесителя 1 и питателя 9. При смешивании сырого бикарбоната с ретурной горячей содой, как было упомянуто выше, происходит разложение карбамата натрия с выделением аммиака в газовую фазу. Поэтому питатель-смеситель должен быть герметичным.

Горловина задней разгрузочной камеры печи 1 (см. рис. 42) закрыта крышкой с центральным отверстием для ввода в печь выгрузного шнека 5.

Корпус шнека сверху имеет вырез для поступления соды. Для герметизации шнека его винт сделан с разрывом, что обеспечивает создание содовой пробки, препятствующей прорыву газа из печи.

Вокруг шнека вместе с барабаном вращается цилиндрическое сито 6, прикрепленное к крышке печи. На внешней поверхности

Таблица 11. Характеристика содовых печей

Показатель	Печи			
	безретурные*		ретурные	
Диаметр барабана, м	2,5	2,5	2,5	2,65
Длина обогреваемого участка барабана, м	22	22	24	21
Частота вращения, об/мин	5	5	4,13	5
Средняя производительность, т/сут соды	150—155	150—160	180—190	150—160
Температура отходящих газов, °С	500	500	500	460
Коэффициент использования топлива	0,6—0,65		0,8—0,84	
Топливо	Природный газ		Мазут	
			Природный газ	

\* Снабжены воздухоподогревателем.

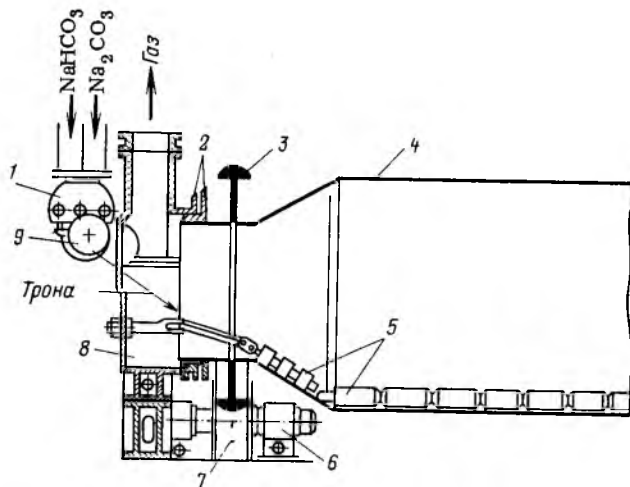


Рис. 41. Узел содовой печи со стороны загрузки:

1 — смеситель сырого  $\text{NaHCO}_3$  и ретурной соды; 2 — уплотнение содовой печи; 3 — бандаж содовой печи; 4 — содовая печь; 5 — цепь содовой печи; 6 — подшипник опорного ролика; 7 — опорный ролик; 8 — неподвижная крышка (загрузочная камера); 9 — механизм забрасывателя (питатель)

сита (по его образующим) имеются восемь корцов-лопаток. При вращении барабана корцы забирают соду в нижнем положении и ссыпают ее на сито в верхнем положении. Прошедшая через сито сода попадает в шнек и перемещается к разгрузочному штуцеру. Крупные комки соды ссыпаются с сита обратно в печь, где постепенно измельчаются. При остановке печи на ремонт к ситу прикрепляют специальную лопатку, доходящую до стенок барабана, которая вычерпывает полностью соду из печи.

Барабан печи с помощью венцовой шестерни (см. рис. 42) вращается с частотой 5 об/мин от электродвигателя через редуктор (на рис. не показаны). Своими бандажами 3 содовая печь опирается на две пары роликов (на рис. не показаны). Задние ролики снабжены ребрами, фиксирующими положение конца барабана. Передняя пара опорных роликов не имеет ребордов. Благодаря этому при удлинении барабана вследствие нагревания смещается только передний его край, что дает возможность измерить удлинение барабана, а следовательно, и степень его нагрева.

Для обогрева содовых печей можно применять топливо любых видов. При работе на угле конструкция топки усложняется необходимостью помещения в нее колосниковой решетки и приспособления для удаления золы. Твердое топливо усложняет его транспортирование к цеху и распределение по печам, ухудшает условия труда и затрудняет эксплуатацию печей, особенно при вынужденной аварийной остановке печи. Поэтому предпочтительными являются жидкое и главным образом газовое топли-

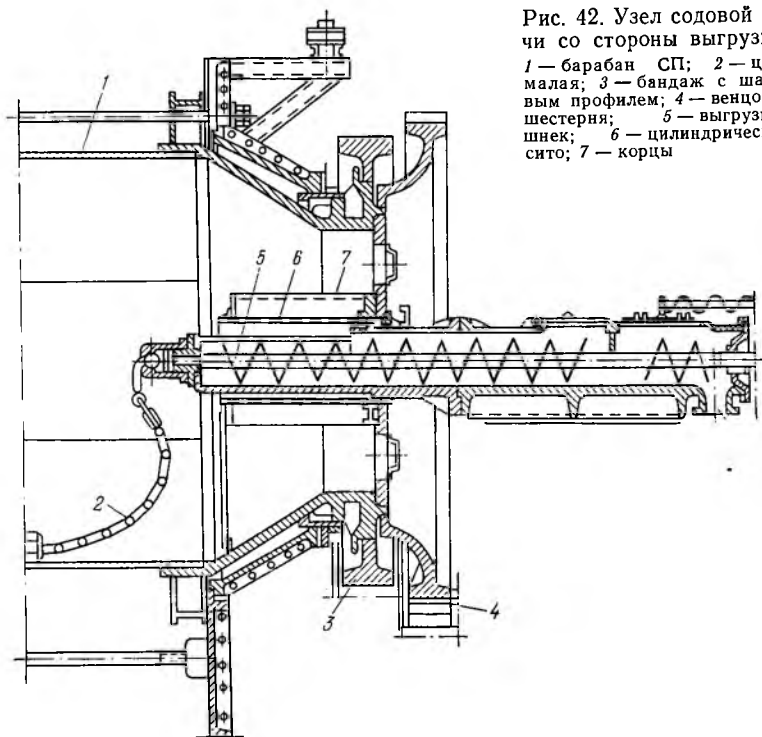


Рис. 42. Узел содовой печи со стороны выгрузки:  
 1 — барабан СП; 2 — цепь малая; 3 — бандаж с шаровым профилем; 4 — венцовая шестерня; 5 — выгрузной шнек; 6 — цилиндрическое сито; 7 — корцы

во, последнее имеет преимущество и с экономической точки зрения.

Для равномерного обогрева барабана печи горелки для сжигания природного газа необходимо располагать не только по длине топки, но и вдоль барабана на расстоянии порядка 10 м. Применяют так называемые беспламенные панельные горелки с керамической насадкой, температура ее излучающей поверхности 900—950 °С. Более низкая температура по сравнению с температурой излучающего газового потока (1300 °С) при факельном сжигании топлива улучшает условия работы огнеупорной обмуровки и увеличивает продолжительность межремонтного пробега печи.

Панельные беспламенные горелки позволяют сжигать природный газ с небольшим избытком воздуха  $\alpha = 1,05—1,10$ , что способствует снижению потерь тепла с отходящими топочными газами. Отходящие топочные газы при температуре 400—500 °С полезно использовать в рекуператоре тепла для подогрева воздуха, поступающего на сжигание топлива, или в котле-утилизаторе для получения пара. Наличие рекуператора позволяет использовать до 5% тепла.

**Паровой кальцинатор.** В последнее время для кальцинации гидрокарбоната вместо огневого обогрева барабана содовой

печи стали применять в качестве теплоносителя пар. Известно, что интенсивность теплопередачи от конденсирующего пара во много раз выше, чем от топочных газов. В паровых кальцинаторах отсутствует вредное влияние высоких температур топочных газов на барабан печи. При одинаковой мощности аппаратов объем помещения, занимаемого паровым кальцинатором, значительно меньше. Следует отметить отсутствие громоздкой, подверженной износу огнеупорной обмуровки, меньшую стоимость аппарата и низкие расходы по эксплуатации. Недостатками паровых кальцинаторов являются повышенная стоимость пара по сравнению с газовым и жидким топливом и большой унос содовой пыли в процессе кальцинации.

Устройство парового кальцинатора показано на рис. 43. Внутри вращающегося стального барабана 1 расположены концентрически три ряда теплопередающих труб 3, развальцованных на концах в стенках кольцевых камер 5. Барабан кальцинатора и обогревающие трубы имеют уклон в сторону выгрузки соды, которая выходит из кальцинатора через выгрузной карман 9. Пар подают в кольцевую паровую камеру 5 через штуцер в неподвижной части печи и далее по центральной трубе 8 и отходящим от нее к паровой камере трем патрубкам 6.

Конденсат из труб стекает в паровую камеру и из нее через ряд отверстий 11 — в кольцевую камеру конденсата 10, которая разделена перегородками на три секции. Каждая перегородка с одной стороны имеет упомянутые выше отверстия для стока конденсата, а с другой — отверстие 4 и трубопровод 7 для вывода конденсата из кальцинатора. Попавший в секцию при нижнем ее положении конденсат в процессе вращения барабана вытекает с другого конца секции по трубопроводу 7 и далее выводится из кальцинатора.

Кальцинатор работает с вводом ретурной соды. Загрузочный механизм аналогичен механизму огневых печей с ретурным питанием: гидрокарбонат смешивается в смесителе с ретурной содой и подается в барабан кальцинатора. Наружная поверхность кальцинатора имеет теплоизоляцию 2. Кальцинатор обогревается паром под давлением 2,5—3,5 МПа (25—35 кгс/см<sup>2</sup>). Температура соды достигает 190—250 °С, поэтому получаемый продукт имеет более высокую сыпную плотность.

Скорость кальцинации при столь высоких температурах выше, чем в огневых содовых печах. Паровые кальцинаторы отличаются высокоразвитой поверхностью нагрева. Обогревающие трубы для увеличения поверхности снабжены по всей длине поперечным оребрением. При одинаковых размерах производительность паровых кальцинаторов больше, чем огневых содовых печей.

Производительность парового кальцинатора с барабаном длиной 20 м и диаметром 2,6 м достигает 300 т/сут в пересчете на 95%-ную Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при влажности гидрокарбоната 16% и влажности смеси с ретуром 6%. Расход пара при давлении

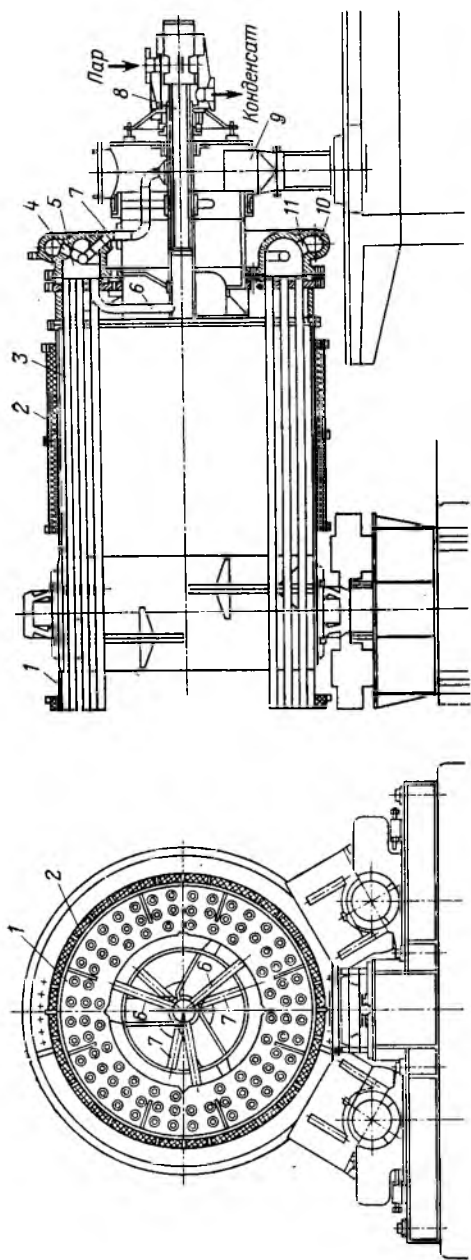


Рис. 43. Паровой кальциниатор:  
 1 — стенка барабана кальциниатора; 2 — теплоизоляция; 3 — обогревающие трубы; 4 — отверстие для вывода конденсата; 5 — паровая камера; 6 — патрубок для подвода пара в паровую камеру; 7 — труборяд для вывода конденсата; 8 — труборяд для пара; 9 — выгрузной карман; 10 — кольцевая камера для конденсата; 11 — отверстие для вывода конденсата из паровой камеры



2,5—3,5 МПа составляет 1,2—1,7 т. Частота вращения барабана 7 об/мин. Степень заполнения барабана 30%. Паровые кальцинаторы диаметром 3 м и длиной 33 м выпускают в сутки до 600 т соды.

Перспективной конструкцией является паровой кальцинатор с греющими трубками, помещенными в кипящий слой кальцинируемого материала. Такой аппарат дешевле и проще по конструкции. Существенным достоинством печи с кипящим слоем является отсутствие вращающихся частей. Проектируемая мощность такой печи достигает 600—700 т/сут. Кипение слоя достигается подачей ретурного газа, т. е. газа, вышедшего из кальцинатора после очистки от содовой пыли и подогрева. Благодаря интенсивному перемешиванию материала в кипящем слое обеспечиваются хороший теплообмен, равномерность нагрева и невысокая температура выходящей соды.

Теоретическое количество ретурной соды, подаваемой в ретурную содовую печь или в паровой кальцинатор, можно рассчитать, если предположить, что вся свободная влага в сыром гидрокарбонате должна войти в состав троны согласно реакции (2). Из реакции следует, что для связывания 1 кг влаги необходимо затратить 2,94 кг 100%-ной соды. Так как ретурная сода содержит не 100%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в среднем 98%, расход ее на 1 кг влаги будет равен  $2,94(100 : 98) = 3,04$  кг.

При средней влажности сырого гидрокарбоната, равной 17%, 1 кг его содержит 0,17 кг воды. Расход 98%-ной соды для связывания 0,17 кг влаги составит  $3,04 \cdot 0,17 = 0,517$  кг. Эта величина получена при условии идеального смешения гидрокарбоната с ретурной содой. Так как на практике достичь идеального смешения не удается, количество ретура увеличивают до 0,75—1,0 кг на 1 кг сырого гидрокарбоната.

**Вакуум-фильтры.** Для фильтрования  $\text{NaHCO}_3$  чаще всего применяются барабанные вакуум-фильтры. В настоящее время наиболее вероятно применение центрифуг для отжатия влаги из гидрокарбоната, отфильтрованного на барабанных вакуум-фильтрах. Это позволит снизить влажность  $\text{NaHCO}_3$  в два-три раза и тем самым облегчит работу и повысит мощность содовых печей.

Возможно также использование центрифуг совместно с гидроротином или с гравитационным отстойником, в котором суспензия гидрокарбоната предварительно подвергается разделению. Осветленную часть из отстойника далее направляют в отделение дистилляции, а сгущенную часть — в центрифугу. Промытый и отжатый на центрифуге гидрокарбонат направляют на кальцинацию, а маточник, содержащий мелкие кристаллы  $\text{NaHCO}_3$ , возвращается в отстойник. Подобное применение центрифуг в значительной мере зависит от качества кристаллов гидрокарбоната, что является недостатком этих аппаратов.

Конструкция барабанных вакуум-фильтров и принцип их действия широко известны и здесь не излагаются. В качестве

фильтрующей ткани применяется шерстяная байка с длинным ворсом или сукно. Эти ткани, в отличие от хлопчатобумажных, имеют равномерную пористость, не изменяющуюся в процессе эксплуатации. Под этой тканью располагают редкую сетку из кордовых ниток или шпагата. В качестве основы под фильтрующий материал применяют сетку из капронового шелка, отличающегося хорошими эксплуатационными показателями. Срок службы такой сетки значительно больше, чем сетки, изготавливаемой из вискозных ниток. Начали применять и просто мелкую металлическую сетку.

Расход промывной воды (слабой жидкости) составляет 0,3—0,5 м<sup>3</sup>/т соды.

На содовых заводах широко используется вакуум-фильтр с поверхностью фильтрации 5,6 м<sup>2</sup>, имеющий барабан диаметром 1,8 м и длиной 1,0 м и частотой вращения 0,73—3,0 об/мин. Производительность фильтра 9,5—12,3 т влажного бикарбоната в 1 ч при средней влажности осадка 16—17%.

Применяются также вакуум-фильтры с поверхностью фильтрации до 32 м<sup>2</sup> с несколькими отжимными роликами.

Барабан, распределительную головку и корыто фильтра изготавливают из щелочестойкого чугуна, содержащего 0,3—0,5% никеля и 0,4—0,6% хрома, мешалку фильтра — из углеродистой стали марки Ст.3, срезающий нож — из нержавеющей хромоникелевой стали, содержащей 18% хрома, 9% никеля и 1—2% титана.

**Циклон** — аппарат, улавливающий содовую пыль из газа содовых печей, имеет следующие специфические для содового производства особенности: в циклоне недопустима конденсация из газа водяного пара, парциальное давление которого в газе содовых печей составляет примерно 60 кПа (0,6 кгс/см<sup>2</sup>), а следовательно, температура конденсации равна примерно 80 °С. Для предотвращения конденсации циклон теплоизолирован.

В циклоне с механической выгрузкой соды установлена мешалка, которая сдвигает к выгрузному отверстию улавливаемую содовую пыль и, кроме того, очищает от соды внутреннюю поверхность циклона и наружную поверхность центральной трубы, выводящей газ из циклона.

На содовых заводах, где содовый раствор может быть использован, например, для получения каустической соды известковым способом или очищенного гидрокарбоната, можно применять мокрую очистку газа от содовой пыли в скрубберном промывателе, орошаемом водой. В этом случае, чтобы исключить поглощение аммиака, содержащегося в газе содовых печей, применяют горячую воду (температура 70—80 °С).

**Холодильник газа содовых печей** состоит из ряда соединенных друг с другом холодильных царг (бочек), аналогичных применяемым в карбонизационной колонне. Газ и слабая жидкость из коллектора газа содовых печей поступают сверху в межтрубное пространство и движутся вниз. Противотоком газу

в трубах идет охлаждающая вода. Для получения 1 т/сут соды необходимо около 2 м<sup>2</sup> охлаждающей поверхности труб.

**Промыватель газа содовых печей** — чугунный аппарат скрубберного типа диаметром 2—2,8 м и высотой 10—14 м. На высоту 7—10 м аппарат заполнен хордовой деревянной насадкой или кольцами Рашига, орошаемыми водой.

Транспортирование сырого гидрокарбоната осуществляется с помощью **скребковых или ленточных транспортеров**. Сухая горячая сода пылит, поэтому для ее транспортирования используются закрытые транспортеры — шнековые или трубчатые — в виде опирающейся на ролики вращающейся трубы, внутри которой укреплена винтовая поверхность, при вращении передвижающая гидрокарбонат вдоль трубы. Такие **трубчатые транспортеры** одновременно могут служить и для охлаждения горячей соды при передаче ее в бункер готовой продукции. В этом случае транспортер орошают охлаждающей водой.

Для охлаждения соды служат также специальные аппараты с кипящим слоем соды, в котором расположены охлаждающие трубы; кипящий слой создается путем продувки воздуха.

Имеются на содовых заводах и пневмотранспортные устройства для транспортирования соды. Однако при применении этого вида транспорта физические свойства соды ухудшаются: она измельчается, становится плохо сыпучей, приобретает способность к слеживанию, что затрудняет в дальнейшем разгрузку цистерн-содовозов, а также использование расфасовочных и упаковочных автоматов. При пневмотранспорте расход электроэнергии выше, чем на другие механические виды транспорта.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОТДЕЛЕНИЯ

Нормальная работа вакуум-фильтров и содовых печей зависит прежде всего от качества кристаллов гидрокарбоната натрия. Для промывки мелкого илистого осадка требуется большой расход промывной воды, а с этим связаны большие потери  $\text{NaHCO}_3$  от растворения и разбавления фильтровой жидкости. Одновременно снижается производительность фильтров, увеличиваются влажность сырого гидрокарбоната и расход тепла в процессе кальцинации; снижается производительность содовых печей и повышается способность сырой соли замазывать греющую поверхность барабана печи.

Таблица 12. Фильтруемость осажденного гидрокарбоната натрия

Фильтруемость	Размер частиц, мкм			
	100	100—60	60—40	40
Хорошая	27,7	20,3	25,6	26,4
Удовлетворительная	25,5	17,0	27,8	29,7
Плохая	13,1	15,2	33,6	38,1

Зависимость фильтруемости гидрокарбоната натрия (доля отфильтрованного осадка, %) от гранулометрического состава приведена в табл. 12.

Если принять максимально возможный размер кристаллов равным 200 мкм, то средний размер кристаллов хорошо фильтрующего осадка будет примерно 75 мкм.

Нормальная работа вакуум-фильтров требует соблюдения норм технологического режима, показатели которого приведены ниже:

Жидкость после сепараторов вакуум-фильтров:	
плотность (отн.)	1,115—1,125
прямой титр, н. д.	24—28
содержание, н. д.:	
Cl <sup>-</sup> , не менее	90
общий NH <sub>3</sub>	88—92
общий CO <sub>2</sub>	36—40
Промывная вода из напорного бачка:	
плотность (отн.)	1,005—1,030
прямой титр, н. д.	4—6
содержание, н. д.:	
Cl <sup>-</sup> , не более	0,2
общий CO <sub>2</sub>	5,0—2,5
температура, °C	30—40
Сырой гидрокарбонат натрия:	
содержание, % (масс.):	
NaHCO <sub>3</sub>	77—84
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2—3
NH <sub>3</sub>	0,6—0,8
NaCl, не более	0,4
влаги	15—17
выход соды, %, не менее	52
Газ из общего коллектора вакуум-фильтров:	
давление, кПа (мм рт. ст.)	47,9—66,5(360—500)
Воздух для продувки ткани в фильтре:	
давление, кПа (мм рт. ст.)	112—117(840—880)
Фильтровая жидкость:	
потери NaHCO <sub>3</sub> на фильтрах, %, не более	3,5

Одним из важных показателей нормальной работы вакуум-фильтров являются потери гидрокарбоната натрия от растворения в промывной воде, составляющие не более 3,5%. Эти потери зависят от удельного расхода промывной воды, ее температуры и состава. Расход промывной воды определяют в зависимости от изменения содержания общего хлорид-иона в жидкости после карбонизационной колонны и вакуум-фильтра.

Растворимость гидрокарбоната натрия увеличивается с повышением температуры. С другой стороны, одновременно уменьшается вязкость промывной жидкости и маточного раствора, удаляемого из осадка при промывке. При этом снижается удельный расход промывной воды, а следовательно, и потери гидрокарбоната. Таким образом, температура промывной воды

с точки зрения потерь  $\text{NaHCO}_3$  имеет оптимальное значение, не превышающее 30—40 °С.

Присутствие в промывной воде ионов натрия снижает растворимость гидрокарбоната. Поэтому использование для промывки этой соли слабой жидкости, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , снижает потери. Не допускается присутствие в промывной воде солей жесткости  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , так как образующиеся  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  быстро выводят из строя фильтрующую ткань.

Важным показателем в работе вакуум-фильтров является выход соды (в расчете на 100 масс. ч. сырого гидрокарбоната). Выход соды из химически чистого  $\text{NaHCO}_3$  равен 63,1%. В присутствии влаги и солей аммония выход снижается.

Содержание аммиака в сыром гидрокарбонате не является показателем качества промывки, так как оно характеризует в основном содержание карбамата натрия, кристаллизующегося, как указано выше, вместе с гидрокарбонатом натрия. Следовательно, этот аммиак можно удалить из осадка только при разложении  $\text{NaHCO}_3$ .

Стабильность работы вакуум-фильтров в значительной мере зависит от постоянства разрежения в общем коллекторе фильтров. Вакуум может быть нарушен вследствие засасывания воздуха из резервных фильтров, не отключенных от работающих, остановки части вакуум-насосов и малого заполнения корыта некоторых фильтров суспензией.

Ниже приведены показатели нормального режима процесса кальцинации сырого гидрокарбоната натрия:

Содовая печь				
Удлинение барабанов содовых печей, мм, не более			115	
для средних печей			80	
Избыточное давление, Па (мм вод. ст.), не более			40 (4)	
Кальцинированная сода на выходе из печей:				
содержание, % (масс.)	Со Знаком качества	1-й сорт	2-й сорт	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99,4	Не менее 99,2	99	
$\text{NaCl}$	0,4	Не более 0,5	0,8	
потери при прокаливании, %	—	Не более 0,8	1,5	
насыпная плотность, т/м <sup>3</sup>		0,5—0,56		
температура, °С				
в печах с ретуром		140—160		
в безретурных печах		160—180		
Газ на выходе из содовой печи:				
содержание $\text{CO}_2$ , % (об.)		97,5		
Топочные газы:				
концентрация $\text{CO}_2$ , % (об.)		10—12		
температура, °С				
до теплоиспользующего устройства		450—500		
после теплоиспользующего устройства, не выше		200		

Промыватель газа содовых печей

Газ содовых печей на входе в ПГСП:	
концентрация $\text{CO}_2$ , % (об.), не менее	90
давление, кПа (мм рт. ст.)	100(750)
Газ содовых печей на выходе из ПГСП:	
концентрация $\text{CO}_2$ , % (об.), не менее	85
давление, кПа (мм рт. ст.)	97(730)
температура, °С, не более	32
Жидкость, выходящая из промывателя:	
плотность (отн.)	Около 1,0—1,1
прямой титр, н. д.	4—6
содержание, н. д.:	
$\text{Cl}^-$ , не более	0,2
общий $\text{NH}_3$	2—5
общий $\text{CO}_2$	8—10
температура, °С, не выше	40
Жидкость, поступающая на орошение коллектора газа со-	
довых печей:	
прямой титр, н. д.	2—4

Ниже в табл. 13 приведены требования, предъявляемые к кальцинированной соде в соответствии с ГОСТ 5100—85.

В ГОСТ не нормируется содержание аммиака в соде, количество которого достигает 0,001—0,004%. Полагают, что этот аммиак находится в соде в виде адсорбированного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и удаляется из нее лишь при 400 °С. Кроме того, в соде обычно присутствуют сотые доли процента  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и тысячные доли процента Fe и нерастворимых примесей.

Насыпная плотность соды зависит от ее температуры на выходе из печи и от качества гидрокарбоната. В ретурных печах при увеличении температуры выходящей соды от 140 до 160 °С насыпная плотность возрастает от 0,5 до 0,56 т/м<sup>3</sup>. В безретурных печах насыпная плотность соды несколько ниже. При тех же температурах она составляет 0,46 и 0,52 т/м<sup>3</sup> соответственно. В паровых кальцинаторах, где температура соды достигает

Таблица 13. Показатели качества кальцинированной соды

Показатель	Марка А высшей ка- тегории ка- чества	Марка Б первой катего- рии качества	
		первый сорт	второй сорт
Внешний вид	Гранулы белого цвета	Мелкокристаллический порошок белого цвета	
Содержание, %:			
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не менее	99,4	99,2	99,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ в непрокаленном продук- те, не менее	98,7	98,4	97,5
хлоридов в пересчете на NaCl, не более	0,2	0,5	0,8
Потери при прокаливании (270— 300 °С), %, не более	0,7	0,8	1,5

190—250 °С, насыпная плотность увеличивается до 0,6 т/м<sup>3</sup> и более.

Чем выше насыпная плотность соды, тем ниже удельные затраты на ее упаковку и перевозку. Кроме того, такая сода меньше пылит. С этой точки зрения предпочтительнее паровые кальцинаторы.

Увеличение температуры соды в огневых печах с ретурным питанием более 160 °С, а в безретурных печах — более 180 °С связано с повышением расхода топлива, что экономически не оправдано.

О температурном режиме содовой печи судят по удлинению барабана печи, которое зависит от температуры и длины барабана. Температура барабана в свою очередь зависит от количества подаваемого в печь гидрокарбоната, его влажности, количества ретурной соды и расхода топлива. Таким образом, в зависимости от удлинения барабана можно поддерживать правильную нагрузку печи по гидрокарбонату, ретуру и топливу. Масса ретурной соды обычно составляет 0,75—1,0 кг/кг сырого гидрокарбоната (расчет см. с. 129).

Нормальный режим топки контролируется содержанием CO<sub>2</sub> в топочных газах и температурой факела, которая достигает 1400 °С. Топочные газы, полученные при сгорании топлива, выходят из топки при 800—900 °С и после обогрева барабана поступают при температуре 450—500 °С в рекуператор тепла. После использования тепла газ выбрасывают в атмосферу. При нормальном режиме расход условного топлива составляет 110—130 кг/т соды.

Диоксид углерода и водяной пар, образующиеся при разложении гидрокарбоната, удаляются из барабана и компрессором нагнетаются в карбонизационные колонны. При отсосе газа в барабане печи может создаваться вакуум и, как следствие, возможен подсос воздуха. Это снижает концентрацию CO<sub>2</sub> в газе, а также способствует корродирующему воздействию кислорода воздуха на аппаратуру. С другой стороны, нельзя допускать утечку газа из печи, поэтому в ней поддерживают давление, близкое к атмосферному, а сама печь снабжается уплотняющими устройствами.

Для поддержания необходимого давления служит регулятор давления, например струйный регулятор. В барабане поддерживается избыточное давление не более 40 Па (4 мм вод. ст.). При таком давлении уплотнения в барабане работают достаточно удовлетворительно и потери газа из печи практически исключены.

Содержание CO<sub>2</sub> в газе, выходящем из барабана, в пересчете на сухой газ должно быть не менее 97,5% (об.) и аммиака — до 5% (об.).

Ранее уже упоминалось, что возможен подсос воздуха через неплотности аппаратов и трубопроводов, в которых газ находится при разрежении. Кроме того, в ХГСП или ПГСП обычно

поступает из ПГАБ газ, содержащий 75—80% (об.)  $\text{CO}_2$ , поэтому концентрация  $\text{CO}_2$  в газе от содовой печи до выхода из ПГСП снижается, однако не более чем до 87%.

С газами из барабана печи выдувается содовая пыль. Часть ее улавливается в циклоне, часть пролетает дальше и попадает в слабую жидкость. Количество этой соды определяют анализом слабой жидкости как разность между прямым титром и содержанием общего  $\text{NH}_3$ .

При температуре очищенного и охлажденного газа после ПГСП выше  $32^\circ\text{C}$  снижается производительность компрессора и ухудшаются условия поглощения  $\text{CO}_2$  в нижней части карбонизационных колонн.

Температура газа на входе в ПГСП обычно равна  $60\text{--}70^\circ\text{C}$ , на входе в ХГСП —  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  и на выходе из содовой печи — около  $150^\circ\text{C}$ .

## 5. ПРОИЗВОДСТВО «ТЯЖЕЛОЙ» СОДЫ

Насыпная плотность обычной кальцинированной соды колеблется в среднем в пределах  $0,5\text{--}0,56\text{ т/м}^3$ . Такая сода называется «легкой». Она пылит и поэтому неудобна для потребления, упаковки и транспортирования. Гранулометрический состав «легкой» соды:

Размер частиц, мм	$>0,4$	$0,4\text{--}0,2$	$0,2\text{--}0,1$	$0,1\text{--}0,07$	$<0,07$
Содержание частиц, %	1,0	5,2	28,6	35,0	30,2

Сода с насыпной плотностью  $0,9\text{--}1,0\text{ т/м}^3$  называется «тяжелой» содой. Ее получают при удалении кристаллизационной воды из моногидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющего плотность  $1,15\text{ т/м}^3$ , при его нагревании. При этом кристаллическая структура моногидрата сохраняется.

Ниже приведен средний гранулометрический состав исходного моногидрата и полученной «тяжелой» соды:

Размер частиц, мм	Содержание, %		Размер частиц, мм	Содержание, %	
	в моногидрате	в «тяжелой» соде		в моногидрате	в «тяжелой» соде
$1,2\text{--}0,60$	$1,5\text{--}18,0$	13,5	$0,2\text{--}0,4$	$45,0\text{--}15,0$	22,5
$0,6\text{--}0,40$	$1,5\text{--}19,0$	11,5	$0,1\text{--}0,07$	$5,0\text{--}4,5$	4,5
$0,4\text{--}0,20$	$46,0\text{--}42,0$	44,0	$<0,07$	$1,0\text{--}1,5$	4,0

Из этих данных видно резкое возрастание количества частиц размером  $0,2\text{--}0,4\text{ мм}$  по сравнению с «легкой» содой.

На рис. 44 показана технологическая схема производства «тяжелой» соды из моногидрата.

Сырой гидрокарбонат натрия и ретурная сода поступают в паровой кальцинатор 1. Образующаяся сода увлажняется конденсатом и с помощью скребкового транспортера 3 направляется в барабанный кристаллизатор 4. Водяные пары из кристаллизатора 4 и из содовой печи 5 вентилятором подаются в конден-



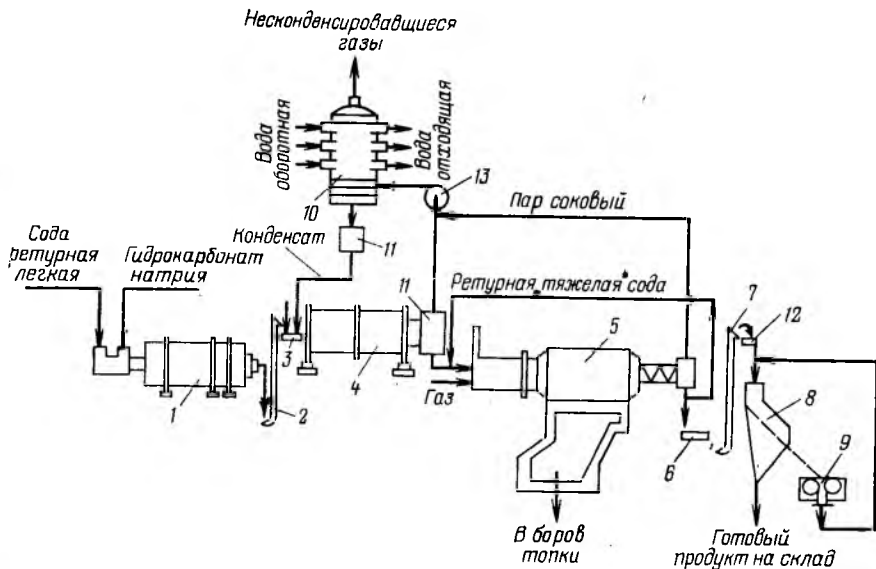


Рис. 44. Технологическая схема производства «тяжелой» соды:

1 — паровой кальцинатор; 2, 7 — ковшевой элеватор; 3, 6, 12 — транспортеры; 4 — барабанный кристаллизатор; 5 — содовая печь (без цели); 8 — виброгрохот; 9 — валковая дробилка; 10 — конденсатор; 11 — сборник конденсата; 13 — вентилятор

сатор 10. Из кристаллизатора 4 моногидрат после предварительного смешения с ретурной «тяжелой» содой поступает в содовую печь 5. Из печи 5 «тяжелая» сода проходит виброгрохот 8, откуда товарная фракция направляется на склад готовой продукции, а крупная фракция измельчается на валковой дробилке и возвращается на виброгрохот 8.

Все стадии производства «тяжелой» соды осуществляются в типовых аппаратах, применяемых в производстве кальцинированной соды. В качестве кристаллизатора используют горизонтальную многолопастную мешалку длиной 6 м.

Ниже приведены основные показатели технологического режима при получении «тяжелой» соды:

Температура «легкой» соды, °С, не ниже	100
Общая щелочность моногидрата после увлажнения (в пересчете на $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), %, не менее	78
Продолжительность перемешивания в кристаллизаторе, мин	20—30
Температура, °С:	
моногидрата в кристаллизаторе	90—105
«тяжелой» соды	160
конденсата перед кристаллизатором	40—60
Количество ретурной «тяжелой» соды, %	$13 \pm 2$

Большое значение в производстве «тяжелой» соды моногидратным способом имеет правильная дозировка конденсата. При

образовании кристаллогидрата выделяется 1180 кДж/кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , что способствует повышению температуры образующегося моногидрата и испарению части воды. Поэтому количество вводимого конденсата должно быть больше, чем теоретически необходимо для образования моногидрата. Однако избыток конденсата вреден, так как получаемая масса будет приставать к стенкам кристаллизатора и его лопастям. При недостатке конденсата получают менее «тяжелую» соду, содержащую большое количество пыли. Поэтому объем конденсата и его температуру строго регламентируют. Для увлажнения соды используют конденсат, который предварительно охлаждают. При низкой температуре в кристаллизаторе уменьшается количество испаряемой воды и улучшается гранулометрический состав «тяжелой» соды.

В последнее время за рубежом «тяжелую» соду получают путем прессования «легкой» соды на валковом прессе. Плотные пластинки образующейся «тяжелой» соды далее дробят и сортируют на ситах. По этому способу получаемый продукт имеет более однородные по размерам зерна, обладающие большой прочностью при измельчении и истирании в процессе транспортирования, упаковки и потребления. Установка прессования компактнее и экономичнее, чем установка по производству «тяжелой» соды из моногидрата. Во многих патентах получение «тяжелой» соды основано на прокаливании при высоких температурах и давлениях одного гидрокарбоната натрия или в смеси, например, с едким натром и другими веществами.

## **6. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИНАЦИИ**

При автоматизации процесса фильтрования решаются следующие задачи: 1) отделение вакуум-фильтров должно обеспечить переработку всей суспензии, поступающей из отделения карбонизации; 2) содержание хлоридов в гидрокарбонате натрия должно быть таково, чтобы при минимально возможной подаче воды на промывку соды обеспечивалось их содержание в кальцинированной соде в пределах требований ГОСТ.

В настоящее время содовые заводы еще не оснащены установками комплексной автоматизации, которые помогали бы полностью решать эти задачи. В то же время на большинстве заводов наиболее важные параметры и потоки регулируются автоматически, например уровень суспензии в корытах вакуум-фильтров и давление воздуха, поступающего на продувку фильтрующего сукна, уровень промывной воды в напорном баке и расход воды на промывку  $\text{NaHCO}_3$ . Автоматическое регулирование этих параметров позволяет поддерживать оптимальный режим процесса.

Понижение уровня суспензии в корыте вакуум-фильтров приводит к снижению вакуума в общем коллекторе и производи-

тельности остальных фильтров в результате подсоса большого количества воздуха через фильтрующую ткань. При повышении уровня часть суспензии переливается в мешалку, откуда затем она снова должна быть возвращена на фильтрование. Это обуславливает измельчение кристаллов гидрокарбоната натрия, в результате чего снижается производительность фильтров и повышается влажность соли. Для стабилизации уровня на линии подачи суспензии устанавливают дроссельную заслонку, степень открытия которой регулируется по сигналу регулятора уровня.

Необходимость стабилизации давления воздуха, поступающего на продувку, объясняется тем, что при избыточном давлении воздуха аммиак выдувается из фильтровой жидкости, а при недостаточном давлении — снижается производительность фильтра из-за плохой продувки фильтрующей ткани. При стабилизации уровня промывной воды в напорном баке и регулировании ее расхода на фильтры устраняются разбавление фильтровой жидкости, потери гидрокарбоната при увеличении подачи промывной воды и получение соды с повышенным содержанием хлоридов вследствие уменьшения расхода промывной воды.

Перспективная схема автоматизации предусматривает также дополнительное автоматическое регулирование количества промывной воды по содержанию  $\text{Cl}^-$  в гидрокарбонате натрия, а также частоты вращения вакуум-фильтров для согласования производительности отделений фильтрации и карбонизации.

Комплексная автоматизация содовых печей предусматривает согласование производительности содовых печей с производительностью отделения карбонизации (фильтрации) и включает автоматизацию технологических процессов в этом отделении. Отделение оборудовано системами автоматической блокировки транспортных механизмов и их отключения при аварийных ситуациях. Задача согласования производительности содовых печей практически сводится к автоматическому распределению поступающего гидрокарбоната натрия по содовым печам, так как поток  $\text{NaHCO}_3$  является в схеме автоматизации ведущим.

На большинстве содовых заводов гидрокарбонат натрия подается к печам скребковым или ленточным транспортером. С ленточного транспортера его сбрасывают плужки в небольшие бункеры-течки, расположенные возле каждой печи. Положение плужка на ленте устанавливается с помощью регулятора уровня гидрокарбоната в бункере-течке.

Гидрокарбонат дозируется в печи автоматическими ленточными дозаторами, которые за исключением дозатора последней печи получают задание от специального устройства. Вычислительное устройство учитывает массу поступающего гидрокарбоната, число работающих печей и разность между заданным расходом соли в печи и фактической производительностью последней печи. Дозатор последней печи устанавливает произво-

дительность, пропорциональную уровню гидрокарбоната в бункере-течке, куда поступает весь остаток соли с ленточного транспортера.

При увеличении, например, количества поступающего гидрокарбоната натрия или уменьшении числа работающих печей вычислительное устройство увеличит задание дозаторам печей, пропорциональное массе поступающего гидрокарбоната натрия или обратно пропорциональное числу работающих печей. Дозаторы увеличат поступление гидрокарбоната натрия в содовые печи, при этом уменьшится его уровень в бункерах-течках, и регуляторы уровня изменят положение на ленте сбрасывающих плужков таким образом, чтобы уровень стал прежним.

Остаток гидрокарбоната поступит в бункер-течку последней печи. Если производительность этой печи будет равна производительности остальных печей, то процесс регулирования закончится, и соль будет распределена. Если производительность последнего дозатора будет отличаться от производительности дозаторов остальных печей, то вычислительное устройство изменит задание дозаторам остальных печей таким образом, чтобы их производительность изменилась в сторону сближения с производительностью дозатора последней печи.

Система позволяет устанавливать также дифференцированное задание по производительности отдельным дозаторам.

Автоматическое регулирование технологических процессов заключается в следующем. Количество топлива (газа или мазута), подаваемого на сжигание в топку содовой печи, регулируют с помощью регулятора удлинения барабана содовой печи, регулятор соотношения топливо — воздух изменяет количество воздуха пропорционально расходу топлива, разрежение в топке стабилизируется с помощью регулятора тяги путем воздействия на шибер топочных газов. Кроме того, имеются регуляторы, поддерживающие давление газа в барабанах содовых печей на определенном уровне путем воздействия на дроссельные заслонки, установленные на газоходах между циклонами и общим коллектором.

При увеличении, например, подачи гидрокарбоната натрия в содовую печь температура смеси в печи, а следовательно, и температура стенки барабана снижаются. При этом уменьшается удлинение барабана и с помощью регулятора удлинения возрастает подача топлива до тех пор, пока удлинение не станет прежним. Одновременно регулятор соотношения топливо — воздух увеличивает подачу воздуха на сжигание. В результате возрастает объем топочных газов, это приведет к повышению давления в топке, регулятор разрежения воздействует на шибер до тех пор, пока разрежение в топке не станет прежним. Одновременно увеличится объем газов, выделяющихся при разложении гидрокарбоната натрия в барабане содовой печи. Давление газов повышается, и регулятор давления откроет дроссельную заслонку до достижения прежнего давления.

Блокировка транспорта предусматривает автоматическую остановку всех предыдущих по ходу материала транспортных устройств при остановке одного из них и обратный порядок их запуска. Предусмотрено также автоматическое отключение подачи топлива в случаях остановки барабана содовой печи, повышения давления газов в топке печи сверх нормы, изменения давления природного газа выше или ниже нормы, а также давления воздуха, подаваемого на сжигание топлива. На ретурных печах предусмотрено также автоматическое прекращение подачи гидрокарбоната натрия при остановке шнека, подающего ретурную соду.

## 7. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИНАЦИИ

Для предотвращения травматизма запрещается: включать вакуум-фильтр без наличия ограждения всех его вращающихся частей; счищать гидрокарбонат натрия с ножа руками; определять на ощупь плотность фильтровой лепешки перед срезающим ножом и прижимным роликом.

При чистке корыта для промывной воды и отжимных роликов запрещается становиться на край корыта вакуум-фильтра. Чтобы предупредить переполнение корыта вакуум-фильтров, переливные устройства необходимо систематически прочищать и прогревать паром.

Для защиты от аммиака аппаратчик должен иметь противогаз.

В отделении содовых печей сосредоточено много вращающихся и движущихся механизмов и аппаратов, поэтому необходимо тщательно следить за исправностью ограждений площадок и работающих механизмов. Для предотвращения выделения содовой пыли устанавливают мощную приточно-вытяжную вентиляцию и герметизируют аппаратуру, при наличии высоких температур необходима тщательная теплоизоляция аппаратов.

Рабочие места должны быть укомплектованы противогазами и противопожарным оборудованием. В отделении следует работать в спецодежде и спецобуви.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Для чего нужна промывка гидрокарбоната натрия?
2. Расскажите о принципах работы барабанного вакуум-фильтра.
3. Как можно регулировать производительность фильтра?
4. Как отражается качество кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  на работе фильтра?
5. От чего зависит влажность гидрокарбоната натрия?
6. Исходя из чего устанавливают норму температуры промывной воды?
7. Какие основные показатели работы вакуум-фильтра регламентированы и почему?
8. Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при обслуживании вакуум-фильтров?
9. В чем преимущества и недостатки метода центрифугирования?

10. Как устранить повышенное содержание NaCl в сыром гидрокарбонате натрия?
11. Что влияет на снижение содержания Cl<sup>-</sup> в фильтровой жидкости?
12. Как влияет влажность технического гидрокарбоната натрия на процесс кальцинации?
13. Опишите химические процессы, протекающие при смешении сырого гидрокарбоната с ретуром.
14. Объясните, как влияет добавление ретурной соды на процесс кальцинации технического гидрокарбоната?
15. Расскажите о режиме работы печей, работающих с ретуром и без него. В чем их различие?
16. Каково принципиальное устройство питателей для содовых печей, работающих с ретуром и без него?
17. Что такое замазывание печи? Его последствия и меры борьбы с ним.
18. Как выгружается сода из барабана печи?
19. Расскажите, из чего слагаются потери при прокаливании гидрокарбоната.
20. Объясните последовательность действий при следующих условиях: если титр и температура соды, выходящей из печи, а также удлинение барабана печи ниже нормы.
21. Как можно регулировать тепловую нагрузку содовой печи?
22. Как очищают и охлаждают газ содовых печей?
23. Каков состав слабой жидкости и где ее используют?
24. Рассчитайте количество ретурной соды, добавляемой при различной начальной влажности сырого гидрокарбоната.

## ГЛАВА 8

### РЕГЕНЕРАЦИЯ АММИАКА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

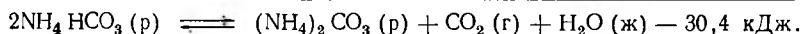
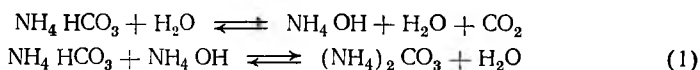
Регенерация аммиака из фильтровой и других жидкостей содового производства осуществляется в отделении дистилляции. Обычно часть растворенного аммиака связана с диоксидом углерода, поэтому при разложении карбонатов аммония вместе с аммиаком отгоняется и возвращается в производство диоксид углерода. Ниже приведено содержание основных компонентов (н. д.):

В фильтровой жидкости	/	В пересчете на соли
Общий Cl <sup>-</sup>	90	NH <sub>4</sub> Cl (эквивалентный осажденному
Прямой титр	25	NaHCO <sub>3</sub> ) = 91 - 25 = 66
Общий NH <sub>3</sub>	91	NaCl = 90 - 66 = 24
Общий CO <sub>2</sub>	37	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> = 37 - 25 = 12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 25 - 12 = 13*
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1,5

\* Сюда же включен карбамат аммония.

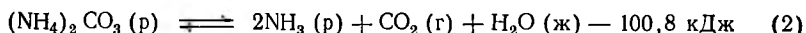
Гидрокарбонаты аммония гидролизуются в растворе. При этом мало растворимый диоксид углерода выделяется в газовую фазу, а хорошо растворимый аммиак остается в растворе, сдви-

гая равновесие в сторону образования средней соли:



Таким образом, на 1 моль образующегося диоксида углерода затрачивается 30,4 кДж тепла.

Диоксид углерода начинает выделяться в газовую фазу уже при 35—40 °С. При аналогичном разложении более стабильной средней соли по реакции



затрачивается 100,9 кДж на образование 1 моль диоксида углерода, выделение которого в газовую фазу наблюдается только при 65—70 °С.

Опыт показывает, что при нагревании фильтровой жидкости указанного выше состава в газовую фазу выделяется (н. д.):

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$
50	5,7	0,1	70	16,1	0,8
60	10,8	0,2	80	23,0	2,1

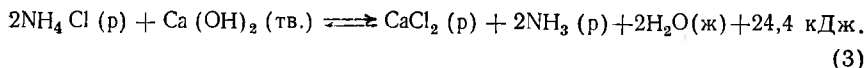
Следовательно, при 80 °С выделяется 62%  $\text{CO}_2$  и только ~9%  $\text{NH}_3$  от содержащихся в жидкости. Вследствие высокой растворимости аммиака его нельзя удалить из жидкости путем нагревания даже до 100 °С.

Для снижения растворимости аммиака и удаления его в газовую фазу необходимо снизить давление аммиака в газовой фазе. Для этого на содовом заводе используется водяной пар, который, барботируя через жидкость, нагревает ее, и, выделяясь в газовую фазу, разбавляет газ, снижает парциальное давление аммиака, и согласно закону Генри, способствует его удалению из жидкости. Переход аммиака из водного раствора в газовую фазу требует затраты 34,8 кДж/моль  $\text{NH}_3$ .

Присутствие  $\text{CO}_2$  в жидкости снижает равновесное давление аммиака над жидкостью и тем самым затрудняет его отгонку. По этой же причине ухудшается отгонка  $\text{CO}_2$  в присутствии в растворе аммиака.

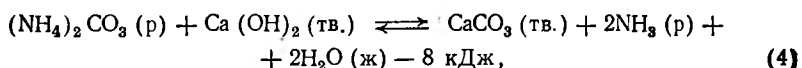
Таким образом, скорость и полнота отгонки аммиака из жидкости зависит от температуры, давления аммиака в газовой фазе и от состава жидкости.

Для регенерации аммиака из хлорида аммония необходимо действие более сильной щелочи, которая могла бы вытеснить  $\text{NH}_4^+$  из хлорида. В содовом производстве для этой цели используется известковое молоко



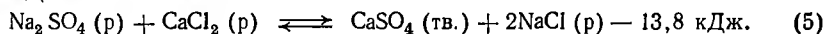
Скорость этой реакции определяется скоростью растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , т. е. зависит от степени дисперсности известкового молока. Высокая степень дисперсности имеет особое значение в конце разложения хлорида аммония, когда концентрация последнего и избыток  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  малы, а концентрация  $\text{CaCl}_2$  или ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , затрудняющих растворение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , велика. Аммиак, образующийся при разложении  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отгоняется путем дистилляции при нагревании жидкости до  $95\text{--}115^\circ\text{C}$  острым паром.

Перед подачей известкового молока необходимо тщательно разложить карбонат аммония и удалить из раствора диоксид углерода. В противном случае карбонат аммония будет взаимодействовать с известковым молоком



что приведет к потерям  $\text{CO}_2$  и перерасходу известкового молока.

В фильтровой жидкости присутствует некоторое количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образующегося при очистке сырого рассола от  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ . При наличии в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CaCl}_2$ ) протекает реакция:



Кристаллизация и выделение сульфата кальция в процессе дистилляции вызывает нежелательные осложнения: образующаяся соль отлагается на внутренних поверхностях аппаратов и трубопроводов, снижает их пропускную способность, а следовательно, и производительность, увеличивает гидравлическое сопротивление, что сопряжено с необходимостью периодического, весьма трудоемкого, удаления образовавшихся инкрустаций гипса.

Растворимость сульфата кальция в воде показана на рис. 45. При температурах ниже  $97^\circ\text{C}$  гипс кристаллизуется в виде дигидрата —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выше  $97^\circ\text{C}$  — в виде полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . В присутствии  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  температура кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  снижается от  $97$  до  $93\text{--}95^\circ\text{C}$ .

Выпадающий дигидрат при температуре выше критической переходит в полугидрат, растворимость которого при увеличении температуры снижается. Этот процесс перекристаллизации способствует отложению твердой соли на внутренних поверхностях аппаратов.

Известно, что образование кристаллических зародышей происходит легче на твердой поверхности, чем в объеме раствора. Поэтому отложение гипса на поверхностях аппаратов протекает особенно интенсивно в момент образования новых кристаллов или при переходе одной модификации кристаллов в другую. Следовательно, чтобы избежать перекристаллизации и тем самым уменьшить возможность отложения корки, процесс разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и последующую десорбцию аммиака из раствора ведут при температурах ниже или выше критической. В первом случае перекристаллизация дигидрата в полугидрат не будет происходить. Во втором случае сразу кристаллизуется  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , и процесс дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  исключается.



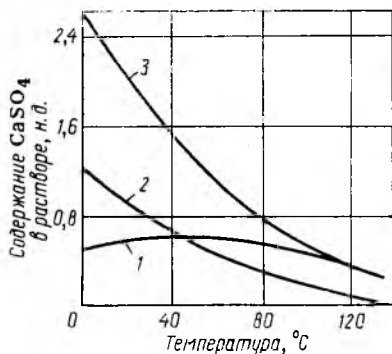


Рис. 45. Растворимость гипса в воде:

1 —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{CaSO}_4$ ; 3 —  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

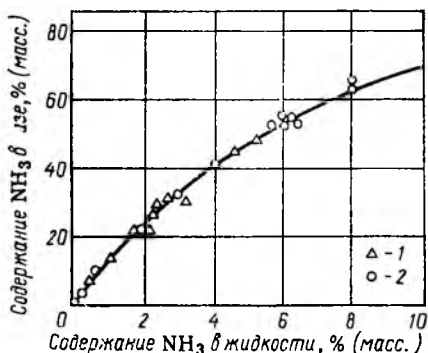


Рис. 46. Равновесное давление  $\text{NH}_3$  в системе  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  (1) и над водноаммиачными растворами (2)

Получаемые в процессе дистилляции соли —  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  — склонны к образованию пересыщенных растворов. Кристаллизация этих солей при снятии пересыщения является также существенным фактором в процессе образования твердых отложений на стенках аппаратов. Поэтому необходимы мероприятия, способствующие уменьшению и даже снятию пересыщения. Скорость снятия пересыщения зависит от условий смешения жидкости с известковым молоком, качества известкового молока, наличия твердых примесей и кристаллов затравки как центров кристаллизации  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ .

При интенсивном перемешивании известкового молока с жидкостью образуется большее число центров кристаллизации и степень пересыщения снижается. Присутствие в известковом молоке высокодиспергированных твердых примесей, которые могут служить центрами кристаллизации, также уменьшает степень пересыщения. В этом случае особенно полезно присутствие тех же кристаллов  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ .

Если  $\text{CaCO}_3$  ввести в жидкость до подачи известкового молока, то кроме снижения пересыщения может быть достигнуто разложение примерно 10—15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с помощью введенного  $\text{CaCO}_3$ . В результате выделится добавочное количество  $\text{CO}_2$  и снизится расход известкового молока. В качестве карбоната кальция можно использовать, например, шлам из цеха получения  $\text{NaOH}$  известковым способом.

В процессе дистилляции до момента разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  раствор представляет собой систему  $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ , после разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  известковым молоком и удаления  $\text{CO}_2$  система имеет вид  $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ . В первой системе в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  заметно повышается давление  $\text{CO}_2$  над раствором вследствие кислых свойств  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и смещения в присутствии ионов  $\text{H}^+$  равновесия  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  влево.

Для растворов, поступающих на смешение с известковым молоком и имеющих прямой титр 25—35 н. д. при небольшом остаточном количестве  $\text{CO}_2$  (2—4 н. д.), можно рассчитать равновесное парциальное давление  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в пределах

70—90 °С по следующим уравнениям (Г. И. Микулин):

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = 6,245 - 2000/T + 0,0059 [\text{NH}_3] - 0,001 [\text{CO}_2] + \lg [\text{NH}_3] \quad (6)$$

$$\lg p_{\text{CO}_2} = 50,42 - 0,31T + 0,00487^2 - 0,022 [\text{NH}_3] + \lg [\text{CO}_2] \quad (7)$$

$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = 8,183 - 2000/T + 0,0059 [\text{NH}_3] - 0,001 [\text{CO}_2] + \\ + \lg (1 - 0,01153 [\text{NH}_3]), \quad (8)$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;  $p$  — давление паров, мм рт. ст.;  $[\text{NH}_3]$  — прямой титр раствора, н. д.;  $[\text{CO}_2]$  — содержание диоксида углерода в растворе, н. д.

В системе  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O—NaCl—CaCl}_2$  влияние хлоридов натрия и кальция на давление паров аммиака взаимно противоположно. В результате равновесное содержание (давление)  $\text{NH}_3$  над жидкостью этой системы, как видно из рис. 46, практически не отличается от содержания аммиака над водно-аммиачными растворами.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА

Общее количество аммиака, циркулирующего в производстве, составляет около 530 кг/т соды. Из них примерно 450 кг регенерируется из фильтровой жидкости по схеме так называемой большой дистилляции, представленной на рис. 47. На некоторых заводах схемы несколько изменены, но эти изменения не носят принципиального характера.

Фильтровая жидкость из напорного бака 6 через расходомер 5 поступает в трубки кожухотрубчатого теплообменника 4 — конденсатора дистилляции (КДС) — и движется в нем сверху вниз. В межтрубном пространстве КДС противотоком жидкости движется горячая парогазовая смесь, выходящая из теплообменника дистилляции (ТДС) 2. В результате теплообмена фильтровая жидкость нагревается и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , находящийся в жидкости, разлагается. Выделяющийся диоксид углерода снижает интенсивность теплопередачи, поэтому он удаляется из трубок и присоединяется к основному потоку газа, выходящего из межтрубного пространства КДС.

Парогазовая смесь, проходя межтрубное пространство, охлаждается и из нее конденсируется водяной пар. В образующемся конденсате растворяется часть  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из газа. Конденсат удаляется из КДС по линии «b» (см. рис. 47) для отдельной регенерации аммиака по схеме малой дистилляции. В случае необходимости этот конденсат можно передавать непосредственно в ТДС.

Газ из КДС направляют для дополнительного охлаждения и осушки в холодильник газа дистилляции (ХГДС), находящийся в отделении абсорбции. В результате охлаждения газа также образуется конденсат, содержащий  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , его направляют далее на малую дистилляцию.

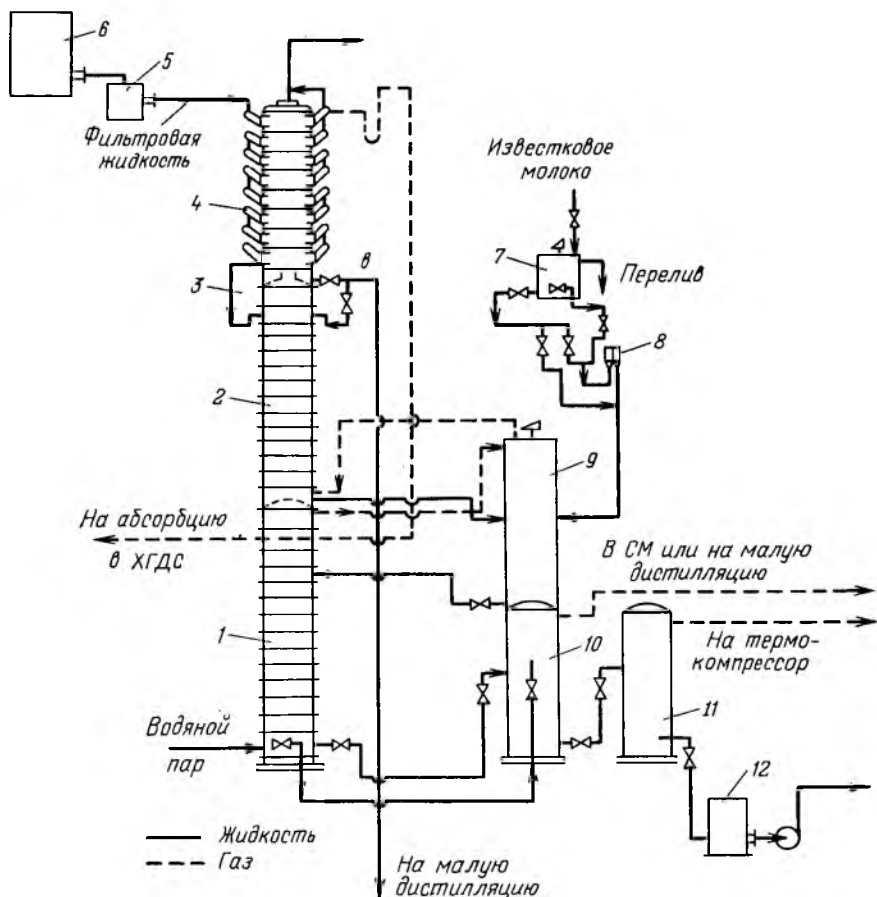


Рис. 47. Технологическая схема отделения дистилляции:

1 — дистиллер; 2 — теплообменник дистилляции; 3 — внешний перелив жидкости; 4 — конденсатор дистилляции; 5, 8 — щелевые расходомеры; 6 — напорный бак; 7 — мешалка известкового молока; 9 — смеситель; 10 — первый испаритель; 11 — второй испаритель; 12 — пескоуловитель

После КДС фильтровая жидкость поступает через внешний перелив 3 в ТДС 2 и движется сверху вниз, нагреваясь при непосредственном контакте с поднимающейся из дистиллера (ДС) 1 горячей парогазовой смесью. При этом карбонаты аммония практически полностью разлагаются с выделением диоксида углерода в газовую фазу. В теплообменнике 2 заканчивается также разложение небольших количеств  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при взаимодействии их с хлоридом аммония. Разложение карбонатов и удаление  $\text{CO}_2$  из жидкости и является основным назначением ТДС.

После удаления диоксида углерода жидкость смешивается в смесителе 9 с известковым молоком, поступающим из мешалки 7

через расходомер 8. В результате взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуются  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Оставшееся в жидкости небольшое количество карбоната аммония также реагирует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что приводит к излишнему расходу известкового молока и потере  $\text{CO}_2$ .

Жидкость из смесителя 9 поступает в дистиллер 1 для отгонки аммиака. В нижнюю часть ДС подают острый пар, который нагревает жидкость. При этом выделяется аммиак, его равновесное давление над раствором повышается, а парциальное давление в парогазовой фазе понижается. Последнее способствует десорбции аммиака из жидкости.

Парогазовая смесь из ДС поступает в ТДС, предварительно пройдя верхнюю часть смесителя, не заполненную жидкостью и выполняющую роль брызгоуловителя.

Для использования тепла горячую жидкость из ДС направляют в первый испаритель (ИС-1) 10, где в результате снижения давления до атмосферного выделяется пар, используемый в схеме малой дистилляции. При «горячем» режиме, когда температура жидкости в смесителе превышает  $93^\circ\text{C}$  (с. 160), а на выходе из ДС составляет  $115^\circ\text{C}$ , для более полного использования тепла жидкости ее направляют из ИС-1 во второй испаритель (ИС-2) 11. Здесь за счет вакуума, создаваемого термокомпрессором, выделяется дополнительное количество пара с пониженным давлением и температурой, используемого на стадии малой дистилляции.

Из ИС-2 дистиллерная жидкость идет в пескоуловитель 12 для сепарации крупных частиц гипса и карбоната кальция, отделившихся со стенок дистиллера, и затем с помощью центробежных насосов откачивается в накопитель отбросов (по цвету откачиваемой суспензии называемый «белым морем»). На ряде заводов пескоуловитель отсутствует.

В отделении дистилляции также регенерируется аммиак из указанных выше конденсатов и так называемой слабой жидкости, образующейся в процессе охлаждения и очистки от содовой пыли газа содовых печей. Аммиачные конденсаты и слабую жидкость целесообразно перерабатывать отдельно от фильтровой жидкости. При этом нагрузка ТДС снижается примерно на 15% и ДС — на 10%. Кроме того, уменьшается количество отбросной жидкости из дистиллера, а следовательно, снижаются расход пара и потери аммиака и извести с этой жидкостью.

Слабая жидкость в отличие от конденсатов содержит дополнительно  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Обычно в ней отсутствуют хлориды аммония и натрия, которые могут попадать в конденсат вследствие брызгоуноса фильтровой жидкости из ТДС. Обе эти жидкости целесообразно перерабатывать отдельно, так как при переработке слабой жидкости, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , и отгонки из нее диоксида углерода и аммиака получают раствор соды, который далее может быть использован для промывки осадка  $\text{NaHCO}_3$  на фильтрах или для получения содового

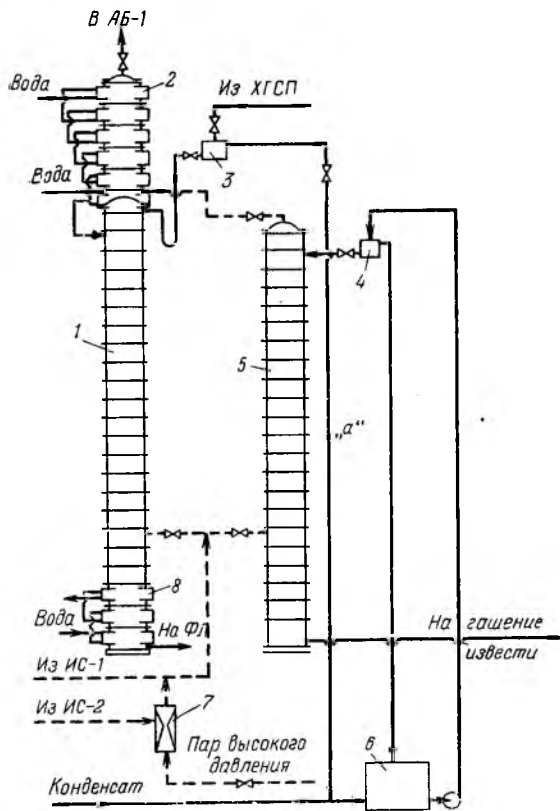


Рис. 48. Технологическая схема «малой» дистилляции:

1 — первый дистиллер слабой жидкости; 2 — холодильник газа дистилляции слабой жидкости; 3 — мерник слабой жидкости; 4 — мерник конденсата; 5 — второй дистиллер слабой жидкости; 6 — сборник аммиачных конденсатов; 7 — термокомпрессор; 8 — холодильник слабой жидкости

раствора при производстве очищенного гидрокарбоната или едкого натра известковым способом. Горячие конденсаты из ХГДС и КДС после отгонки из них  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  могут быть использованы для гашения извести.

На рис. 48 показана технологическая схема малой дистилляции с отдельной переработкой слабой жидкости и конденсатов. Слабая жидкость из ХГСП поступает через мерник в первый дистиллер слабой жидкости (ДСЖ-1) 1, в нижнюю часть которого подают острый пар из ИС-1 и ИС-2. Пар из ИС-2 более низкого давления подается термокомпрессором 7. Пар нагревает жидкость в ДСЖ-1 и отгоняет  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в газовую фазу. Парогазовая смесь поступает далее в холодильник газа дистилляции слабой жидкости (ХГДСЖ) 2 и после охлаждения идет в АБ-1 отделения абсорбции. Флегма из ХГДСЖ стекает в ДСЖ-1.

Раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , после отгонки  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  поступает из ДСЖ-1 в трубчатый холодильник слабой жидкости (ХСЖ) 8 и далее в отделение содовых печей на промывку гидрокарбоната.

Аналогично перерабатываются и аммиачные конденсаты во втором дистиллере слабой жидкости (ДСЖ) 5, куда они поступают из сборника аммиачных конденсатов 6 через мерник 4. Греющим паром для ДСЖ-2 является тот же смешанный пар из ИС-1 и ИС-2. Парогазовая смесь из ДСЖ-2 поступает в ХГДСЖ 2 и вместе с газом из ДСЖ-1 направляется в отделение абсорбции.

Так как в аммиачных конденсатах обычно содержится небольшое количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в схеме предусмотрена возможность добавления к аммиачным конденсатам по линии «а» необходимого количества слабой жидкости из ХГСП, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Эти соли разлагают  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с образованием аммиака. Горячий конденсат из ДСЖ-2 после отгонки  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  передается на гашение извести.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИИ

**Конденсатор дистилляции (КДС)** служит для охлаждения и осушки парогазовой смеси, поступающей из ТДС, путем теплообмена с фильтровой жидкостью, которая нагревается в трубках конденсатора. При непосредственном контакте жидкости и парогазовой смеси нельзя охладить газ до требуемой температуры, так как растворение аммиака и диоксида углерода в поступающей из фильтров холодной жидкости сопровождается выделением большого количества тепла.

Коэффициент теплопередачи при охлаждении парогазовой смеси и наличии чистой поверхности труб КДС равен в среднем  $1800 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$ , однако с течением времени на поверхности труб отлагается осадок и коэффициент теплопередачи снижается в 3—4 раза.

Для удобства чистки труб фильтровую жидкость, как потенциальный источник коррозии и загрязнения, подают обычно внутрь труб КДС, а парогазовую смесь — в межтрубное пространство. Кроме того, при таком движении достигается наиболее высокое значение коэффициента теплопередачи.

На рис. 49 показан КДС, обычно используемый на содовых заводах. Он представляет собой цилиндрический кожухотрубчатый теплообменник, состоящий из восьми чугунных царг (бочек), внутренний диаметр которого 3000 мм и высота 1330 мм. Каждая царга имеет прямоугольные приливы, на которых расположены трубные решетки. В них закреплены 184 теплообменные трубки диаметром  $70 \times 90$  мм и длиной 3350 мм из щелочестойкого чугуна марки СЧЩ-2. Общая поверхность теплообмена составляет  $1160 \text{ м}^2$ .

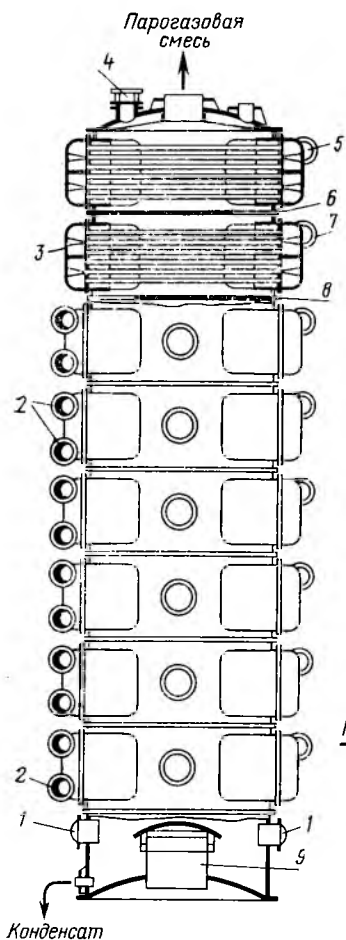


Рис. 49. Конденсатор дистилляции:

1 — дополнительный ввод газа; 2 — переточные штуцера для жидкости; 3 — нереточная камера; 4 — штуцер для установки предохранительного клапана; 5, 7 — штуцера для отвода газов, выделяющихся из фильтровой жидкости; 6, 8 — перегородки; 9 — горловина для входа газа

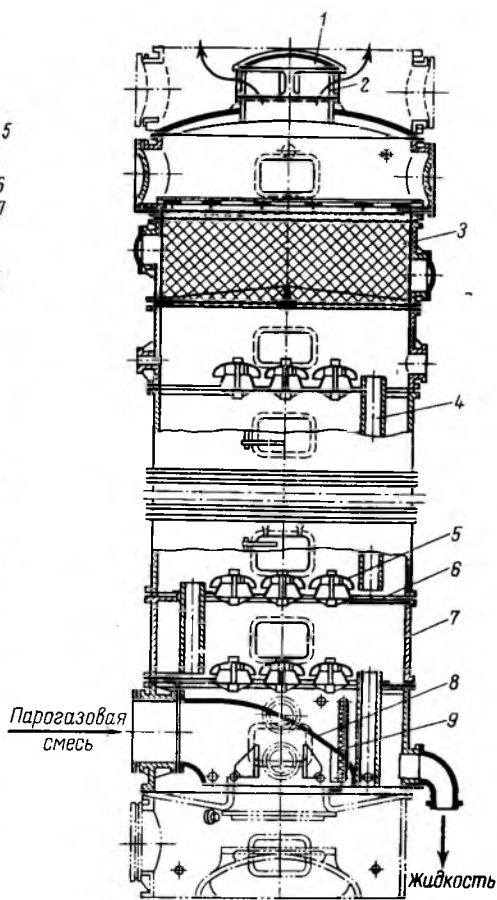


Рис. 50. Теплообменник дистилляции барботажного типа:

1 — зонт; 2 — горловина для выхода парогазовой смеси; 3 — насадка; 4 — трубчатый перелив; 5 — колпачок горловины; 6 — барботажная тарелка; 7 — царга теплообменника; 8 — распределитель; 9 — указатель уровня

Теплообменные трубки выходят в переточные камеры 3, где имеется ряд перегородок 9, разделяющих камеры, а вместе с тем и холодильные трубки на восемь секций. Фильтровая жидкость перетекает через все секции труб каждой царги, что увеличивает скорость прохождения жидкости по трубкам, а следовательно, и коэффициент теплопередачи. Между царгами установлены перегородки 6, 8 с вырезами для прохода газа. Для

отвода выделившейся из жидкости  $\text{CO}_2$  (стяжных газов) переточные камеры 3 снабжены штуцерами, и через общий коллектор газ отводится в общий поток газа из межтрубного пространства (коллектор на рисунке не показан). Фильтровая жидкость переходит из одной переточной камеры в другую сверху вниз через штуцера, соединенные калачами, и выходит из аппарата в ТДС. Газ подается в КДС через горловину 9 или дополнительные вводы 1.

На крышке КДС имеются штуцера для выхода охлажденной парогазовой смеси и отвода в общий поток газа диоксида углерода, выделившегося в трубках КДС, а также штуцер, который служит для установки предохранительного клапана. Снизу КДС заканчивается переходной царгой, соединяющей его с ТДС. Бочка-база снабжена штуцером для отвода конденсата.

**Теплообменник дистилляции (ТДС)** предназначен, как уже упоминалось, для разложения карбонатов аммония и удаления образовавшегося  $\text{CO}_2$  из фильтровой жидкости. Эта задача осуществляется путем нагревания жидкости при непосредственном контакте с горячей парогазовой смесью, поступающей из дистиллера.

На практике применяются теплообменники барботажного и скрубберного типа. Барботажные аппараты просты в обслуживании и более надежны в работе. В них не требуется равномерное распределение жидкости по сечению аппарата и обеспечивается хорошее ее перемешивание. Кроме того, продолжительность пребывания жидкости в них больше. Это имеет особое значение для отгонки  $\text{CO}_2$  из раствора, так как скорость десорбции  $\text{CO}_2$  при разложении карбонатов существенно зависит не только от диффузионных факторов, но и от скорости химической реакции дегидратации угольной кислоты.

Большое сопротивление барботажного теплообменника (до 10 кПа, или  $\approx 80$  мм рт. ст.), работающего предпочтительно в горячем режиме, также имеет положительное значение, так как при этом повышаются давление и температура греющего пара.

На рис. 50 изображен барботажный многоколпачковый ТДС. Аппарат собран из чугунных царг (бочек) 7 диаметром 3000 мм и высотой 1000 мм. Общая высота аппарата 13468 мм. Между фланцами царг зажаты барботажные тарелки 6 (всего 11), имеющие 17 горловин, перекрытых колпачками 5, и внутренние трубчатые переливы 4.

Две верхние царги являются брызгоуловителями. Перекрытая зонтом 1 горловина 2 в верхней части первой бочки служит для перехода парогазовой смеси из ТДС в КДС. Вторая сверху царга ТДС заполнена насадкой 3 из керамических колец Рашига, насыпанных на чугунную колосниковую решетку. Слой насадки улучшает удаление из газа брызг жидкости. Нижняя царга, соединяющая ТДС с дистиллером, имеет штуцер с распределителем для входа пара и штуцер для выхода жидкости. Для наблюдения за высотой уровня жидкости в нижней царге



ТДС имеется водомерное стекло 9. Аппарат снаружи покрыт теплоизоляцией.

Теплообменник дистилляции скрубберного типа представляет собой обычную пустотелую колонну, состоящую из царг, заполненных насадкой, которая расположена в несколько ярусов на колосниковых решетках. В ТДС обычно применяется хордовая деревянная насадка, имеющая малое гидравлическое сопротивление. Влияние удельной поверхности насадки ( $S$ ) на содержание  $\text{CO}_2$  в выходящей из ТДС жидкости ( $U_m$ ) при неизменных составе входящей жидкости, нагрузке по пару и жидкости и высоте насадки характеризуется следующими данными:

$S, \text{ м}^2/\text{м}^3$	20	40	60	80	100	120	140
$U_m, \text{ н. д.}$	9,6	5,2	3,0	1,8	1,1	0,7	0,4

Недостатком скрубберных ТДС обычно является неравномерность распределения жидкости по насадке, возможность расщепления потоков жидкости и горячей парогазовой смеси, поднимающейся в насадке, что снижает эффективность работы аппарата. Недостатками скрубберного ТДС являются также чувствительность к наличию твердой фазы в жидкости, загрязняющей насадку, большой брызгоунос и большая высота аппарата, требующая для обеспечения необходимой степени отгонки  $\text{CO}_2$ . На содовых заводах чаще используют теплообменник дистилляции барботажного типа, с колпачковыми или провальными тарелками.

**Дистиллер** — чугунный или стальной аппарат барботажного типа — служит для отгонки аммиака из жидкой фазы. Образование гипсовых отложений на поверхностях аппарата не позволяет использовать для этой цели скрубберные или многоколпачковые барботажные аппараты.

На рис. 51 показан дистиллер, состоящий из 14 чугунных царг (бочек) внутренним диаметром 3000 мм. Общая высота ДС 17,1 м. Дистиллер имеет 11 барботажных царг, снабженных кольцевыми днищами с горловиной 5, перекрытой зубчатым колпаком 6. Каждые две соседние барботажные царги снабжены переливами 12, составляющими одно целое с царгой. Две верхние царги служат брызгоуловителем. Парогазовая смесь, пройдя брызгоуловитель, выходит из аппарата. Поступающий в дистиллер пар проходит под зубчатый колокол 3. В процессе работы жидкость выходит через отверстие 2, а при опорожнении дистиллера для чистки — через штуцер в низу колонны.

Для удобства чистки переливы снабжены съемными крышками на откидных болтах. В крышках, расположенных напротив входа жидкости на тарелку, установлены через сальники — байонеты — стальные стержни с копьевидной лопаткой на конце. Вращая и подвигая байонет вперед и назад, перелив очищают от осадка. Входной и выходной переливы располагают рядом; они отделяются друг от друга перегородкой, что создает круговое движение жидкости на тарелке.

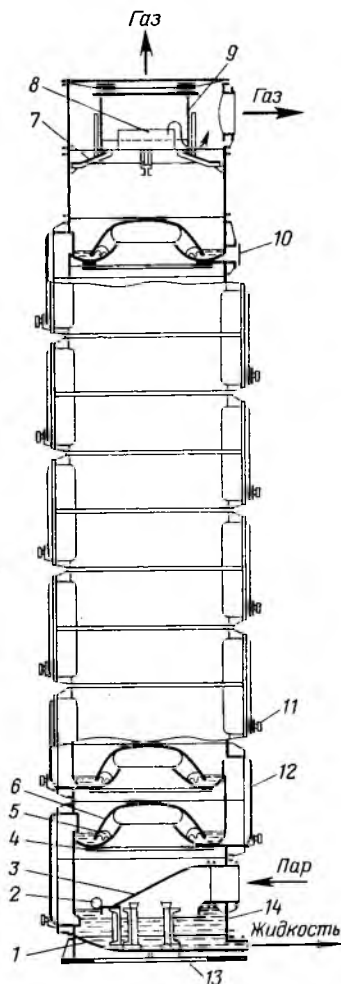


Рис. 51. Дистиллер:

1 — днище; 2 — штуцер для выхода жидкости; 3, 6 — зубчатые колокола; 4 — пассет; 5 — горловина пассета; 7 — конический брызгоотбойник; 8 — горловина брызгоотбойника; 9 — цилиндр брызгоотбойника; 10 — штуцер для входа жидкости; 11 — штуцер для ввода байонета; 12 — наружный перелив; 13 — стойка колокола; 14 — цапга-база

При расчете числа теоретических тарелок в ДС можно воспользоваться обычным графическим методом расчета процесса дистилляции двухкомпонентной системы  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ . Коэффициент полезного действия тарелки в связи с большим брызгоуносом (до 30% массы поступающей на тарелку жидкости) принимается равным 0,7.

**Смеситель** служит для смешения жидкости фильтров с известковым молоком, здесь же протекает реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В смесителе протекают также взаимодействие  $\text{CaCl}_2$  с присутствующим в жидкости ТДС сульфатом натрия и оставшегося неразложенным карбоната аммония с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом осаждаются  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ , склонные к образованию сильно пересыщенных растворов. В результате на поверхности смесителя и дистиллера из этих растворов отлагаются трудно удаляемые корки.

Реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  проходит достаточно быстро — в течение 3—5 мин — при использовании нормально обожженной извести, поэтому объем смесителя не должен быть большим. Однако с целью ликвидации пересыщения раствора по  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  и увеличения срока работы ДС между чистками пребывание жидкости в СМ увеличивают до 30—40 мин. Объем жидкости, проходящей через СМ в час, и время пребывания в нем жидкости определяют объем аппарата, равный в условиях производства 120 м<sup>3</sup>.

Смеситель представляет собой резервуар, снабженный рамной мешалкой, в который непрерывно самотеком поступает известковое молоко и жидкость из ТДС и также самотеком выходит жидкость в дистиллер. Верхняя часть смесителя остается незаполненной и служит брызгоуловителем для парогазовой

смеси, проходящей через смеситель. Снаружи смеситель теплоизолирован.

Основными аппаратами схемы малой дистилляции являются дистиллеры слабой жидкости и аммиачных конденсатов. Так как в этом процессе используется пар невысокого давления из испарителей, дистиллеры слабой жидкости и конденсаторы должны иметь минимальное гидравлическое сопротивление. Поэтому, как правило, применяются аппараты насадочного типа или ситчатые с пенным режимом работы тарелок.

В качестве холодильников слабой жидкости и газа дистилляции используются кожухотрубчатые аппараты, собранные из холодильных бочек — царг, не отличающихся по конструкции от обычных холодильников, применяемых в содовом производстве.

В ХНПО «Карбонат» для проведения процесса регенерации аммиака из фильтровой жидкости разработана дистилляционная колонна новой конструкции, обеспечивающая наряду с увеличением производительности заметное снижение гидравлического сопротивления и скорости загрязнения дистиллера гипсовыми инкрустациями. Достоинством аппарата является его устойчивая работа, которая наблюдается, начиная с 20—30% номинальной нагрузки.

В верхней части дистилляционной колонны вместо кожухотрубчатого конденсатора дистилляции (см. рис. 49) размещается конденсатор-холодильник (КХДС), выполняющий ту же задачу, что и типовой КДС. Он представляет собой вертикальный прямоугольного сечения пластинчатый аппарат, состоящий из конденсационной и холодильной частей. Холодильная часть КХДС аналогична конденсационной части, но она проще в изготовлении, так как не имеет системы отвода выделяющихся стянжных газов. Высокая эффективность работы холодильной части КХДС обуславливается высокой скоростью движения охлаждающей воды по жидкостному каналу.

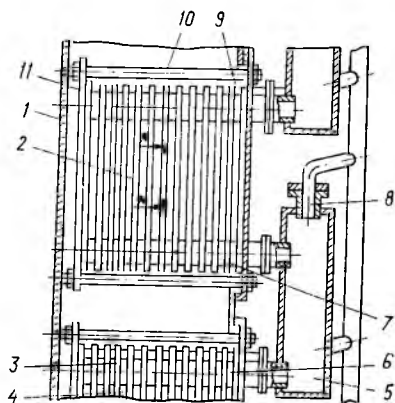
КХДС может применяться и для переработки слабых жидкостей по схеме малой дистилляции.

На рис. 52 и 53 показаны секция конденсационной части и пластина жидкостного канала КХДС соответственно.

Конденсационная часть КХДС (рис. 52) состоит из корпуса 1 с установленными друг

Рис. 52. Секция конденсационной части КХДС:

1 — корпус; 2 — секция теплопередающих пластин; 3, 4 — закрытый и открытый каналы; 5 — расширитель; 6, 7 — патрубки подвода и отвода жидкости; 8 — патрубок для отвода стянжных газов из расширителя; 9 — патрубок для ввода стянжных газов в расширитель; 10 — стянжная штанга; 11 — плита (разрез по АА показан на рис. 53)



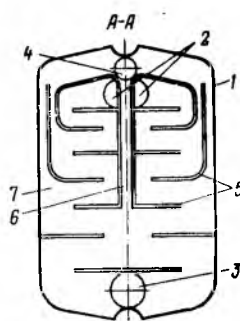


Рис. 53. Пластина жидкостного канала конденсационной части КХДС (вид АА):

1 — периферийная резиновая прокладка; 2 — отверстие для ввода фильтровой жидкости; 3 — отверстие вывода фильтровой жидкости; 4 — отверстие вывода выделяющихся стяжных газов; 5 — фигурные перегородки; 6, 7 — каналы отвода газа

над другим секциями пластин 2, на которых протекает теплообмен. Пластины 2 образуют закрытые жидкостные каналы 3 и открытые газовые каналы 4. Для лучшего разделения жидкости и выделяющихся из нее газов внутри канала 3 имеются специальные фигурные перегородки — пластины.

Вид пластины внутри канала показан на рис. 53. Жидкость перетекает из секции в секцию сверху вниз через расширители 5 с патрубками 8 для отвода тяжных газов. Закрытые каналы 3 соединены друг с другом с помощью патрубков подвода и отвода жидкости и патрубка отвода газа, приваренных к теплопередающим пластинам 2. Равномерное сжатие пластин осуществляется плитой 11 с помощью стяжной штанги 10. Пластина для лучшего, равномерного распределения жидкости и газа имеет фигурные перегородки 5 (см. рис. 53), образующие вертикальные каналы для отвода газа 6 и 7 и горизонтальные участки.

Фильтровая жидкость через отверстие 2 (см. рис. 53) поступает в полость каналов и движется сверху вниз, получая тепло от парогазовой смеси, конденсирующейся в газовых каналах. Выделяющийся из жидкости газ поступает в газоотводное отверстие пластины 4 через газовые проходы 6 и 7. Нагретая жидкость через отверстие 3 выводится в переточный расширитель 5 (см. рис. 52) и поступает в следующую секцию конденсатора. Конструкция аппарата позволяет увеличить скорость жидкости до 0,7—0,9 вместо 0,4—0,5 м/с в типовом КДС.

На рис. 54 показан теплообменник дистилляции и дистиллер с шелевыми и дырчатыми контактными элементами, установленными в дистилляционной колонне новой конструкции. Теплообменник дистилляции снабжен противоточными решетчатыми тарелками 2, устройство которых показано на рис. 24, а. Над верхней противоточной тарелкой установлено распределительное устройство (ороситель), в которое подается фильтровая жидкость из КХДС. Над распределительным устройством установлен жалюзийный сепаратор парогазовой смеси. Жидкость, прошедшая ТДС, отводится из него в СМ через штуцер.

Дистиллер имеет противоточные дырчатые контактные элементы (вид по ББ). Суспензия поступает в ДС из СМ через патрубок, который имеет по длине ряд отверстий диаметром 20 мм для обеспечения свободного прохода суспензии. Острый пар подается в дистиллер через штуцер, заканчивающийся колоколом для лучшего распределения пара по сечению аппарата. В верхней части колокола имеются отверстия со съёмными

крышками, через которые пар может подаваться непосредственно под нижнюю тарелку. С помощью этих отверстий регулируется соотношение между количествами пара, подаваемого под колокол и под тарелку. Путем подбора правильного соотношения удастся обеспечить стабильный вывод дистиллерной жидкости из ДС без накопления жидкости и твердых частиц на нижнем днище аппарата и уменьшить проскок пара из ДС в ИС-1. Парогазовая смесь выходит из ДС и через сепарационное пространство смесителя поступает в ТДС.

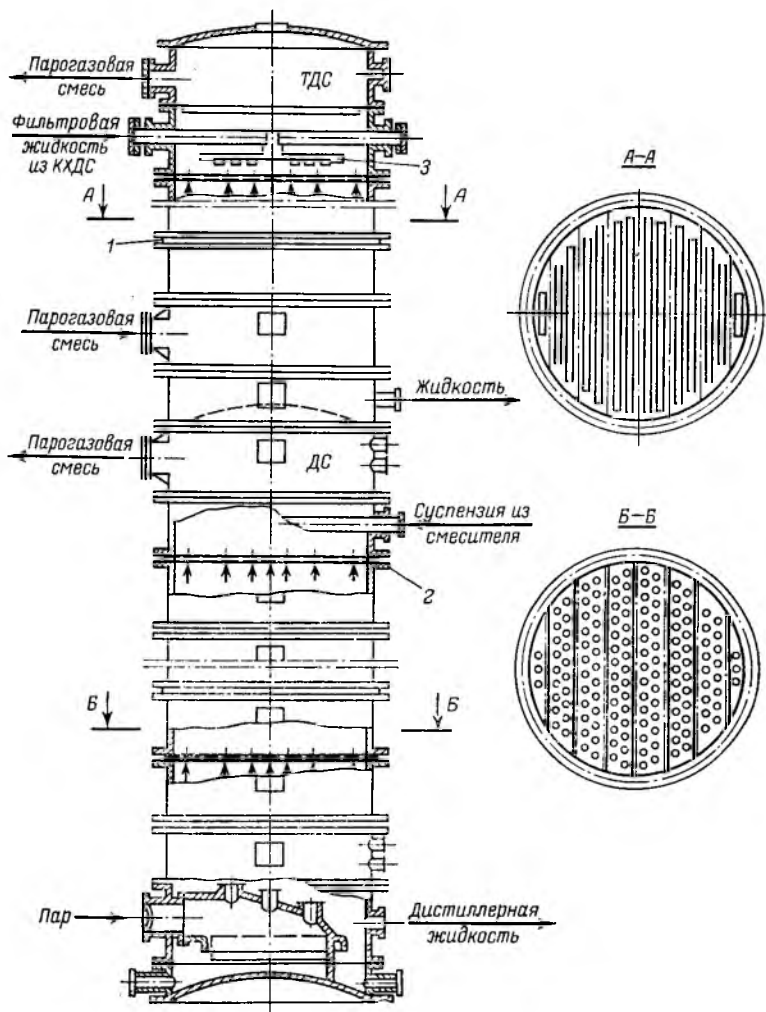


Рис. 54. Теплообменник дистилляции и дистиллер новой дистилляционной колонны:

1 — контактный элемент ТДС (вид сверху по А-А); 2 — контактный элемент ДС (вид сверху по Б-Б); 3 — распределительное (оросительное) устройство

Противоточная решетчатая тарелка, устанавливаемая в ТДС, состоит из легкозаменяемых секций со стандартными щелями  $110 \times 15$  мм. Свободное сечение противоточных тарелок, устанавливаемых в ТДС, составляет  $0,3-0,4$  м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>. Авторы разработки указывают, что интенсификация процессов теплопередачи и десорбции СО<sub>2</sub> на противоточных решетчатых тарелках по сравнению с многоколпачковыми тарелками, применяемыми на содовых заводах, достигается за счет увеличения объема контактного слоя, дополнительного развития поверхности контакта газ — жидкость и, наконец, за счет дополнительной турбулизации поверхности контакта фаз, вследствие повышения скоростей жидкости и парогазовой смеси в аппарате. Противоточные решетчатые тарелки работают в широком диапазоне нагрузок. Начиная с 30—40% номинальной нагрузки, они работают в пенном режиме (на тарелке создается слой пены высотой 200—300 мм). Скорость парогазового потока при этом составляет  $0,6-1,0$  м/с. При высоких нагрузках (скорость газа  $3,5-5$  м/с) пенный режим переходит в пульсационный, сопровождающийся накоплением пены и последующим выбросом (выбросы пены достигают 500—600 мм).

Для осуществления межфазного контакта в дистиллере, в жидкой фазе которого присутствует твердая фаза, применяют дырчатые контактные элементы, показанные на рис. 54. Дырчатая тарелка снабжена отверстиями диаметром 90—140 мм и имеет свободное сечение  $0,2-0,4$  м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>. Применение отверстий такого большого диаметра (обычные ситчатые тарелки имеют диаметр отверстий 1—20 мм) заметно снижает возможность зарастания тарелки, поэтому она может работать без чистки в 2,0—2,5 раза дольше, чем одноколпачковая тарелка, применяемая на содовых заводах. Дырчатые противоточные тарелки работают в широком диапазоне нагрузок, начиная от 30—40% номинальной, при этом тарелка начинает работать в режиме «накопления — сброса» при сравнительно малых скоростях парогазовой смеси в свободном сечении аппарата, равном 2,0—2,5 м/с. Высота пенного слоя на этой тарелке достигает 650—750 мм.

Для обеспечения производительности содового завода 900—1000 т соды в сутки (в настоящее время производительность содовых элементов обычно составляет 600 т/сут соды) ТДС и ДС должны иметь внутренний диаметр 3,2 м, высота их соответственно 16,6 и 21,7 м. Царги ТДС и ДС выполнены из серого чугуна марки СЧ-24-44. Общее число царг в аппаратах 14 и 22. Межтарельчатое расстояние у обоих аппаратов — 900 мм. Тарелки выполнены из титана марки ВТ1-0. Уплотнение тарелок, зажимаемых между фланцами царг, осуществляется с помощью резины. Наружные поверхности ТДС и ДС теплоизолированы.

КХДС содового завода той же производительности имеет прямоугольное сечение  $2,9 \times 2,2$  м и высоту 15,7 м. Конденсаци-

онная часть аппарата состоит из четырех отдельных корпусов, холодильная — из двух. В каждом корпусе установлено по три секции. Каждая секция состоит из 60 пакетов, образованных парами теплопередающих пластин и прижимных плит. Поверхность теплообмена одного пакета 1,46 м<sup>2</sup>, общая — 1576 м<sup>2</sup>. Число пакетов в конденсационной части — 720, в холодильной — 360.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА

Режим работы аппаратов в отделении дистилляции зависит от давления внизу дистиллера. Оно определяет давление и температуру поступающего греющего пара. Давление внизу ДС определяется сопротивлением последовательно соединенных аппаратов дистилляции и абсорбции, через которые проходят регенерированные NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>, и скоростью газового потока. При применении барботажных аппаратов давление в нижней части ДС может достигать 160—170 кПа (1200—1300 мм рт. ст.) при температуре греющего пара 114—116 °С. При использовании же скрубберных (кроме ДС) аппаратов давление внизу ДС может быть 77—100 кПа (580—750 мм рт. ст.), а температура 94—100 °С.

Работа при повышенных давлениях и температуре имеет ряд преимуществ. Прежде всего увеличивается производительность аппаратов дистилляции, что весьма важно, так как отделение дистилляции обычно является узким местом в производстве соды. Зависимость производительности аппаратов дистилляции от давления для ДС диаметром 2,75 м показана на рис. 55.

Предельная производительность аппаратов дистилляции определяется максимально допустимой скоростью парогазовой смеси в свободном сечении аппарата. Превышение этой скорости приводит к резкому увеличению гидравлического сопротивления и брызгоуноса (вплоть до «подвисания» жидкости в аппаратах), уменьшению относительной поверхности массообмена, а следовательно, и к ухудшению степени отгонки CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>. В дистиллере максимально допустимая скорость парогазовой смеси составляет 1,5 м/с и в скрубберном ТДС ~ 2 м/с, считая на свободное сечение. При повышении давления объем парогазовой смеси уменьшается, тогда при тех же скоростях через аппарат можно пропустить большее количество пара (а также и тепла), т. е. увеличить производительность аппарата. Кроме того, с повышением температуры интенсифицируются процессы, протекающие в аппаратах, что также способствует увеличению производительности.

С повышением температуры в ТДС создаются более благоприятные условия для отгонки CO<sub>2</sub>. По практическим данным, при давлении в верхней части ТДС, равном 93,0—106,0 кПа (700—800 мм рт. ст.), в растворе после ТДС остается 0,2—0,3 н. д. CO<sub>2</sub>, тогда как при давлении 44,0—60,0 кПа (330—

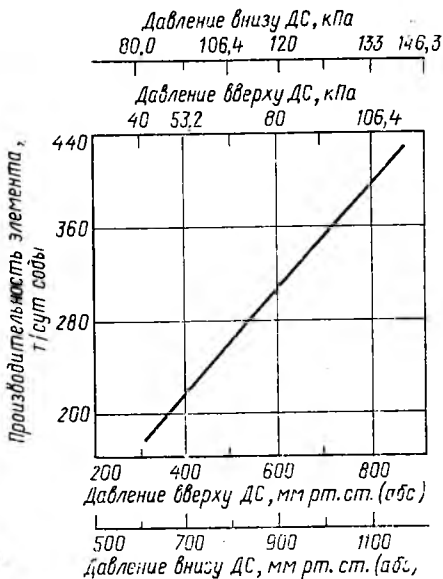


Рис. 55. Зависимость производительности элемента дистилляции от давления

450 мм рт. ст.) остается 1,5—2,5 н. д.  $\text{CO}_2$ . Уменьшение содержания  $\text{CO}_2$  в жидкости ТДС приводит к снижению расхода извести. Кроме того, при повышении температуры в ДС возрастает степень использования малоактивного  $\text{CaO}$ , связанного с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$ .

При проведении дистилляции под давлением уменьшается количество водяных паров, поступающих на абсорбцию из ХГДС, за счет снижения равновесной доли водяных паров в газе и

уменьшения разбавления рассола в процессе абсорбции. С повышением давления и температуры жидкости после ДС возрастает количество пара, получаемого в испарителях. Требуемое количество этого пара и определяет экономически целесообразный предел повышения давления в процессе дистилляции. Расчет показывает, что оптимальным давлением в нижней части ДС является 166,0 кПа (1250 мм рт. ст.).

К недостаткам повышенного давления при прочих одинаковых условиях, кроме необходимости тщательной герметизации аппаратов и трубопроводов, можно отнести большие потери аммиака с жидкостью ДС через неплотности аппаратов и трубопроводов. Для устранения этого увеличивают число тарелок в аппарате.

По мере загрязнения дистиллера оседающей на поверхностях гипсовой коркой его производительность снижается. Рабочий период ДС колеблется в пределах 1,5—6 мес. и более. Он зависит от конструкции ДС, емкости смесителя, качества известкового молока и рассола, а также от температурного режима дистиллера и смесителя.

Как отмечалось ранее, для уменьшения возможности образования инкрустаций гипса на поверхностях ДС процесс дистилляции необходимо вести после смешивания фильтровой жидкости и известкового молока при температурах выше или ниже  $93^\circ\text{C}$ , при которой дигидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в полугидрат. Поэтому различают два режима: «горячий», когда температура в СМ и ДС не ниже  $93^\circ\text{C}$ , и «холодный», когда температура в этих аппаратах не превышает  $93^\circ\text{C}$ .



Ниже приведены показатели «горячего» и «холодного» режимов дистилляции в аппаратах:

	«Холодный» режим	«Горячий» режим
<b>Конденсатор дистилляции</b>		
Температура, °С:		
поступающей жидкости	29	29
уходящей жидкости	62	74
поступающего газа	78	88
уходящего газа	64	72
Давление, кПа (мм рт. ст.):		
уходящего газа	72,2(543)	100,5(756)
поступающего газа	76,6(577)	101,6(764)
<b>Теплообменник дистилляции</b>		
Температура, °С:		
уходящей жидкости	85	95
поступающего газа	86	96
Давление поступающего газа, кПа (мм рт. ст.)	82,4(620)	122,7(923)
<b>Смеситель</b>		
Температура, °С:		
поступающего молока	91	96
уходящей в ДС жидкости	80	94
<b>Дистиллер</b>		
Температура, °С:		
поступающего пара	95	115
уходящей жидкости	94	114
Давление поступающего пара, кПа (мм рт. ст.)	113,0(850)	166,0(1250)

При «горячем» режиме работает ТДС барботажного типа и в смеситель для подогрева подается некоторое количество пара.

На основании сказанного выше «горячий» режим при повышенном давлении является предпочтительным, поэтому ниже приводятся технологические показатели, относящиеся лишь к «горячему» режиму:

Конденсатор дистилляции		Теплообменник дистилляции	
Жидкость на входе:		Жидкость на выходе:	
температура, °С	28—32	температура, °С	95—96
плотность (отн.)	1,11—1,12	плотность (отн.)	1,07—1,08
содержание Cl <sup>-</sup> , н. д.	89—90	содержание, н. д.:	
прямой титр, н. д.	24—28	Cl <sup>-</sup>	80—84
Жидкость на выходе:		общ. NH <sub>3</sub>	77—81
содержание, н. д.:		общ. CO <sub>2</sub> , не более	1
общего NH <sub>3</sub>	85—90	прямой титр, н. д., не	23
общего CO <sub>2</sub>	20—26	более	
температура, °С, не	74	Газ на выходе:	
выше		давление, кПа	101,6(764)
Газ на выходе:		(мм рт. ст.)	
температура, °С	68—75	температура, °С	87—90

Смеситель		Второй испаритель дистилляции	
Жидкость на выходе:		Жидкость на выходе:	
температура, °С	94—95	температура, °С	87—97
плотность (отн.)	1,12—1,13		
прямой титр, н. д.	45—49		
содержание, н. д.:		Холодильник газа дистилляции	
Cl <sup>-</sup>	67—69		
общего NH <sub>3</sub>	44—48	Конденсат на выходе:	
активного CaO	2,0—3,5	температура, °С	58—62
Газ на выходе:		прямой титр, н. д.	175—225
давление, кПа	122,3(920)	содержание, н. д.:	
(мм рт. ст.)		общего CO <sub>2</sub>	150—200
температура, °С	94—96	Cl <sup>-</sup>	Отсутствие
Дистиллер		Газ на выходе:	
Жидкость на выходе:		температура, °С	58—62
температура, °С	110—115	Сборник слабой жидкости	
плотность (отн.)	1,13—1,14		
прямой титр, н. д., не более	0,1	Жидкость на выходе:	
содержание, н. д.:		плотность (отн.)	0,99—1,05
Cl <sup>-</sup> , не менее	61	содержание, н. д.:	
общего NH <sub>3</sub> , не более	0,1	Cl <sup>-</sup> , не более	0,2
общего Ca <sup>2+</sup>	44—48	общего NH <sub>3</sub>	40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,2—0,4	общего CO <sub>2</sub>	60
Суспензия на выходе:		Холодильник газов малой дистилляции	
содержание, н. д.:			
активного CaO, не более	2,5	Газ на выходе:	
CaCO <sub>3</sub>	2—4	давление, кПа	76,0(570)
CaSO <sub>4</sub>	0,4—0,6	(мм рт. ст.)	
взвешенных веществ, г/л	17—45	температура, °С	56—60
Газ на выходе:		Первый дистиллер слабой жидкости	
давление, кПа	123,7(930)	Жидкость на выходе:	
(мм рт. ст.)		температура, °С	90
температура, °С	95—97	плотность (отн.)	1,0
Нижняя бочка:		прямой титр, н. д.	3—5
давление, кПа	166,0(1250)	содержание, н. д.:	
(мм рт. ст.), не более		Cl <sup>-</sup> , не более	0,2
Первый испаритель дистилляции		общего NH <sub>3</sub> , не менее	0,1
Жидкость на выходе:		общего CO <sub>2</sub> , не менее	0,1
температура, °С	105—108	Нижняя бочка:	
Пар на выходе:		давление, кПа	80,0 (600)
давление, кПа	116,0	(мм рт. ст.)	
(мм рт. ст.)	(870)		

Основным показателем работы КДС является температура газа, выходящего из аппарата. Эта температура позволяет контролировать степень использования тепла греющего пара в аппаратах дистилляции: чем ниже температура, тем меньше тепла теряется с уходящей парогазовой смесью. Поэтому она должна быть минимально возможной при условии достаточно

Рис. 56. Зависимость состава флегмы конденсатора дистилляции от температуры конденсации

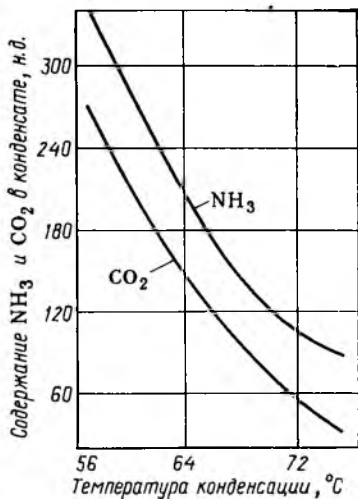
хорошей отгонки  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из фильтровой жидкости. Практика показывает, что при выполнении этих условий температура составляет  $68\text{--}75^\circ\text{C}$  при  $101,0\text{ кПа}$  ( $760\text{ мм рт. ст.}$ ). Повышение температуры свидетельствует об излишнем расходе пара или недогрузке аппаратов дистилляции по жидкости. При этом дополнительная нагрузка приходится на ХГДС. Понижение температуры свидетельствует о том, что с жидкостью ДС теряются аммиак и  $\text{CO}_2$ .

Основным источником тепла для нагревания фильтровой жидкости является конденсирующийся водяной пар. Образующийся конденсат абсорбирует из газа некоторую долю  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , содержание которых в конденсате зависит от его температуры (рис. 56).

При нагревании фильтровой жидкости содержащийся в ней  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  начинает разлагаться с выделением  $\text{CO}_2$  в газовую фазу. Содержание общего  $\text{CO}_2$  в зависимости от конечной температуры жидкости уменьшается при практически неизменном значении прямого титра в жидкой фазе. Таким образом, газ, выделяющийся из фильтровой жидкости в трубках КДС, содержит практически  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Он удаляется из трубок и присоединяется к основному потоку газа, выходящему из межтрубного пространства КДС.

Основным показателем нормальной работы ТДС служит содержание  $\text{CO}_2$  в выходящей жидкости, а показателем полноты отгонки  $\text{CO}_2$  и нормального расхода пара является прямой титр жидкости ТДС. Недостаточная отгонка аммиака из жидкости ТДС указывает на плохую отгонку  $\text{CO}_2$  вследствие недостатка пара. Если прямой титр жидкости ТДС ниже нормы, это свидетельствует не только о хорошей отгонке  $\text{CO}_2$ , но и об излишнем расходе пара, подаваемого в ДС. Показателем нормальной работы ТДС служит также температура уходящей жидкости.

Присутствие аммиака в ТДС оказывает влияние на температурный режим по высоте аппарата. Как видно из рис. 57, в нижней части ТДС по мере движения вниз по аппарату идет выдувание из нее аммиака. Это препятствует полезному повышению температуры жидкости в нижней части ТДС. Вверху ТДС, наоборот, происходит резкое поглощение аммиака из газа и вместе с тем интенсивное повышение температуры жидкости, что препятствует полезному снижению температуры парогазовой смеси на выходе из ТДС. Если бы не было конденсатора



дистилляции, т. е. жидкость предварительно не подогревалась в отсутствие контакта фаз, поглощение аммиака в верхней части ТДС было бы еще более интенсивным. Поэтому отсутствие КДС привело бы к повышению температуры уходящей из отделения дистилляции парогазовой смеси независимо от высоты ТДС, т. е. уменьшился бы тепловой КПД аппаратов дистилляции или возрос расход пара.

Поглощение аммиака при поступлении жидкости в ТДС является нежелательным, так как с увеличением концентрации  $\text{NH}_3$  уменьшается степень карбонизации раствора, снижается равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором и ухудшается отгонка диоксида углерода. Поэтому целесообразен теплообмен через стенку, осуществляемый в КДС.

С другой стороны, бесполезная и даже вредная циркуляция в ТДС почти 80% аммиака от поступающего количества свидетельствует о несовершенстве технологической схемы процесса дистилляции.

Как уже указывалось, присутствие в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обладающего кислыми свойствами, облегчает выделение  $\text{CO}_2$  из жидкости. Однако, как видно из рис. 57, последние количества  $\text{CO}_2$  выделяются из жидкой фазы с большим трудом из-за малой скорости дегидратации связанного диоксида углерода. Для удаления из жидкости последних 3 н. д.  $\text{CO}_2$  необходимо более половины высоты ТДС.

Основным показателем работы смесителя является избыток реагента — активного  $\text{CaO}$  — в выходящей из смесителя жидкости, гарантирующий полное разложение  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Этот избыток составляет не более 3,5 н. д. В смесителе из жидкости выделяется в газообразную фазу до 20% аммиака. В связи с этим, а также за счет разбавления жидкости известковым молоком

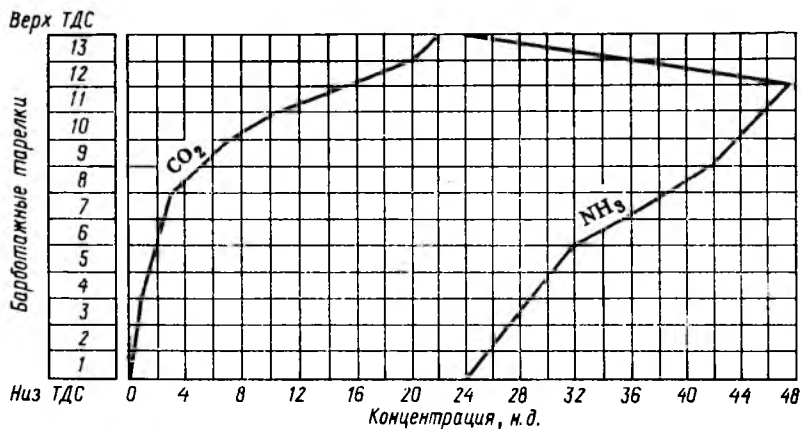
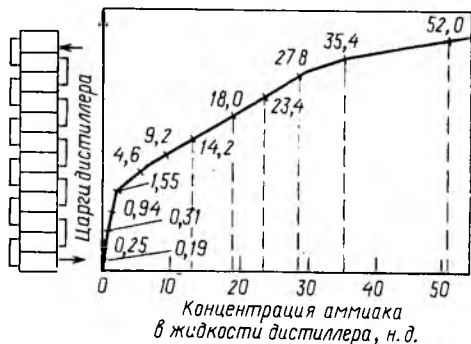


Рис. 57. Изменение концентрации аммиака и  $\text{CO}_2$  в жидкости по высоте теплообменника дистилляции

Рис. 58. Изменение концентрации  $\text{NH}_3$  в жидкости по высоте дистиллера (цифры на кривой: концентрация  $\text{NH}_3$  на входе в аппарат и выходе из каждой царги)



содержание общего аммиака в жидкости смеси снижается на 30—35% н. д., а температура жидкости — до предельно допустимой 94—95°C. Для подогрева в СМ подают пар.

В дистиллере протекает отгонка  $\text{NH}_3$ . Для обеспечения нормируемого содержания аммиака в уходящей из ДС жидкости в нижней части ДС контролируют давление и температуру, а также содержание активного  $\text{CaO}$  в выходящей суспензии. Кроме  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в суспензии, выходящей из ДС, содержатся и такие примеси, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  и песок (20 кг/т соды).

С жидкостью из дистиллера удаляются 40—45 н. д.  $\text{CaCl}_2$ , 16—23 н. д.  $\text{NaCl}$  и ~0,3 н. д.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или в среднем на 1 т соды 1 т  $\text{CaCl}_2$  и 0,5 т  $\text{NaCl}$ .

На рис. 58 показано изменение концентрации  $\text{NH}_3$  в жидкости по высоте ДС, причем отгонка последних количеств аммиака связана с использованием значительной доли высоты ДС.

Во всех аппаратах отделения дистилляции определяют содержание  $\text{Cl}^-$  в жидкости. Отклонения в содержании указывают на изменение объемов жидкости в аппаратах вследствие конденсации водяного пара, удаления аммиака или ввода известкового молока. На выходе из ДС содержание  $\text{Cl}^-$  снижается почти до 60 н. д., т. е. объем жидкости в процессе дистилляции увеличивается более чем на 30% [ $100 - (100 \cdot 60) / 90 = 30\%$ ] и составляет на входе в КДС примерно 5,7 м<sup>3</sup>/т и на выходе из ДС 8—9 м<sup>3</sup>/г соды. Из них на долю известкового молока приходится 2—2,5 м<sup>3</sup>/т.

Увеличение объема жидкости в ДС за счет конденсирующегося пара почти компенсируется уменьшением объема вследствие удаления аммиака из жидкости. От объема выходящей из ДС жидкости, а также от температур и давлений в системе зависят расход пара, а также потери  $\text{NH}_3$  и  $\text{CaO}$ . При нормальных условиях расход пара составляет 1,5 т/т соды, или  $\approx 200$  кг/м<sup>3</sup> дистиллерной жидкости. В среднем при указанных выше условиях на 1 т соды теряется примерно 0,7 кг  $\text{NH}_3$  и 30 кг  $\text{CaO}$ . К потерям известки с жидкостью ДС следует прибавить потери известки, эквивалентные содержанию  $\text{CO}_2$  в жидкости ТДС. Тогда в сумме эти потери составят 40 кг  $\text{CaO}$  на 1 т соды. Общий расход известки на 1 т соды колеблется в пределах 700—850 кг (в пересчете на стандартную известку, содержащую 85%

свободного СаО) в зависимости от качества исходного сырья, режимов его обжига и гашения и других причин.

Общие потери аммиака в производстве соды составляют 10 кг/т соды. Эти потери компенсируются вводом аммиачной воды в жидкость фильтров.

Основными показателями работы малой дистилляции являются температура газа после холодильника газов малой дистилляции (ХГДСЖ), так как при температуре ниже 56 °С возможна конденсация твердых карбонатов аммония, а также степень отгонки  $\text{NH}_3$  из слабой жидкости, зависящая от расхода пара. В свою очередь, количество пара, поступающего на малую дистилляцию из испарителей, зависит от снижения давления в испарителе над жидкостью дистиллера и ее температуры.

Содержание  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе после дистиллера слабой жидкости определяют путем анализа жидкости, выходящей из сборника и дистиллера слабой жидкости.

## **5. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА**

**Большая дистилляция.** Автоматизация основной дистилляции должна обеспечить практически полную отгонку  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из фильтровой жидкости при минимально возможных затратах тепла пара и известкового молока. Это обеспечивается установкой регуляторов расхода фильтровой жидкости, пара и известкового молока. Кроме того, имеются вспомогательные регуляторы давления пара в общем паровом коллекторе и уровня фильтровой жидкости в напорном резервуаре. Для обеспечения минимально возможных затрат пара и известкового молока принимаются следующие меры.

Так как парогазовая смесь, поступающая из дистиллера в теплообменник, не содержит  $\text{CO}_2$ , степень отгонки  $\text{CO}_2$  в теплообменнике дистилляции практически будет зависеть от температуры фильтровой жидкости на выходе из ТДС при постоянных нагрузке и барометрическом режиме (последние изменяются в очень узких пределах).

Нагревание жидкости ТДС выше определенной температуры приводит к неоправданному расходу пара, снижение температуры — к большим потерям известки в смесителе вследствие образования  $\text{CaCO}_3$  при взаимодействии с  $\text{CO}_2$ . Поэтому температура жидкости на выходе из ТДС может служить параметром для регулирования подачи пара в дистилляционную колонну.

Необходимая полнота отгонки аммиака в дистиллере обеспечивается при определенном избытке  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкости дистиллера. При избытке сверх необходимого наблюдается неоправданный перерасход известкового молока, при уменьшении избытка — большие потери аммиака. Поэтому концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в дистиллерной жидкости является параметром, по которому регулируют подачу известкового молока. Проведенные

исследования показали, что в определенных условиях между рН жидкости на выходе из смесителя и содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в этой жидкости после дистиллера существует зависимость, поэтому значение рН может быть использовано для регулирования подачи известкового молока в смеситель.

Для улучшения качества регулирования нагрузку по фильтровой жидкости изменяют только при достижении минимально и максимально допустимых значений уровня фильтровой жидкости в ее сборниках.

Системы автоматизации работают следующим образом. При увеличении, например, подачи фильтровой жидкости пропорционально изменяется подача пара и известкового молока. При этом снижается уровень фильтровой жидкости в напорном резервуаре и с помощью регулятора уровня откроется дроссельная заслонка на линии подачи фильтровой жидкости до установления ее прежнего уровня в резервуаре. Одновременно снижается давление пара в общем коллекторе и с помощью регулятора давления пара увеличивается подача свежего пара в общий коллектор до установления прежнего значения давления. Если изменится температура жидкости на выходе из ТДС или рН жидкости на выходе из смесителя, то с помощью регуляторов температуры и рН соответственно увеличится или уменьшится подача пара или известкового молока с тем, чтобы их значения стали равны заданным.

**Малая дистилляция.** Работу отделения малой дистилляции регулируют по нагрузке жидкости на дистиллер слабой жидкости. В зависимости от подачи слабой жидкости регулятор соотношения слабая жидкость — пар изменяет подачу пара, сохраняя постоянным значение температуры парогазовой смеси на выходе из аппарата. При изменении этой температуры пропорционально изменяется подача пара в дистиллер.

Давление пара поддерживается на постоянном уровне регулятором давления. Заданное значение температуры газа на выходе из холодильника газов дистилляции слабых жидкостей поддерживается регулятором температуры путем изменения количества воды, подаваемой на охлаждение газа.

Отбор жидкости из сборника конденсата малой дистилляции осуществляется с помощью регулятора уровня, установленного на напорном баке промывной воды для вакуум-фильтров, так как конденсат используется после охлаждения для промывки гидрокарбоната натрия на фильтрах.

## **6. ОХРАНА ТРУДА В ОТДЕЛЕНИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

В отделении дистилляции часть аппаратов работает под давлением и при высоких температурах. По коммуникациям проходят горячие газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и известковое молоко, при соприкосновении с которыми возможны сильные ожоги. Прорыв горячих газов и жидкостей из аппаратов и коммуникаций может при-

вести к несчастным случаям. Поэтому каждый работник отделения обязан хорошо знать и строго соблюдать правила техники безопасности.

Для снижения тепловых потерь и создания нормальных условий труда основные аппараты отделения, газопроводы и паропроводы покрыты слоем тепловой изоляции. При нарушении теплоизолирующего слоя необходимо немедленно принять меры для его восстановления.

Точное соблюдение установленных норм технологического режима работы отдельных аппаратов является условием безопасной работы в отделении. Путем систематической проверки состояния предохранительного клапана на КДС не допускается повышение давления сверх установленного. Следует соблюдать правила техники безопасности при переключении элементов, при пуске и открывании аппаратов для чистки. При сильной загазованности помещений персонал должен работать в противогазах. Во избежание термических ожогов при отборе проб, измерении давления и проворачивании байонетов необходимо пользоваться защитными очками и рукавицами.

Обслуживающий персонал отделения должен иметь на рабочих местах противогазы и противопожарный инвентарь и уметь ими пользоваться.

Отделение должно быть обеспечено приточно-вытяжной вентиляцией. Предельно допустимое содержание токсичных газов по нормам промышленной санитарии Н-101-51 составляет:  $\text{NH}_3$  — 0,02,  $\text{H}_2\text{S}$  — 0,01 и  $\text{CO}$  — 0,03 г/м<sup>3</sup>.

## Контрольные вопросы и задачи

1. Расскажите, как отделение дистилляции связано с другими отделениями.
2. Какие основные реакции протекают в отделении дистилляции?
3. Начертите и объясните типовую технологическую схему регенерации аммиака из фильтровой жидкости.
4. От каких факторов зависит десорбция  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  из фильтровой жидкости?
5. Каковы назначение и устройство КДС?
6. Каковы назначение и устройство ТДС?
7. Почему в ТДС происходит отгонка  $\text{CO}_2$ , а аммиак практически не отгоняется?
8. Каковы назначение и устройство СМ?
9. От чего зависит расход известкового молока в отделении дистилляции?
10. Почему известковое молоко подают в жидкость после ТДС, а не раньше?
11. Каковы назначение и устройство ДС?
12. Почему жидкость в ДС нагревают непосредственно острым паром, а не через греющую поверхность?
13. Что является причиной загрязнения СМ и ДС сульфатом кальция?
14. Каково предназначение испарителей?
15. Почему регенерацию  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  из слабых жидкостей и конденсатов рекомендуют производить раздельно?
16. В каких условиях должны работать смеситель и дистиллер, чтобы загрязнение их было минимальным?



17. Объясните, почему температура парогазовой смеси на выходе из КДС может служить параметром для регулирования работы всего отделения дистилляции?

18. Объем выходящей из ДС жидкости равен  $8 \text{ м}^3$ . Какое количество  $\text{CaO}$  и  $\text{NH}_3$  теряется с этой жидкостью при избытках извести 0,5; 1 и 2 н. д. и содержании  $\text{NH}_3$ , равном 0,1 и 0,2 н. д.?

## ГЛАВА 9

### ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

#### 1. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВОМ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

В последние три десятилетия развитие производств кальцинированной соды непосредственно связано с совершенствованием методов и средств управления. Это обусловлено рядом специфических особенностей содового производства как объекта управления. К их числу относятся многотоннажность и непрерывность производства, сложность физико-химических процессов, наличие значительного количества прямых и обратных связей между отделениями производства по материальным и энергетическим потокам и др. В последние годы к этим особенностям добавилось оснащение ряда производств аппаратами большой единичной мощности, интенсификация действующих производств. Совокупность всех этих факторов обуславливает достаточно жесткие требования к качеству управления, поскольку нарушение технологического режима в части либо звене производства распространяется на смежные отделения и в конечном итоге приводит к нарушению режима производства в целом. Требования точного поддержания норм технологического режима работы отдельных отделений и производства в целом обеспечиваются автоматическим управлением ими, в том числе и с применением вычислительной техники.

В отечественной содовой промышленности накоплен определенный опыт применения вычислительной техники для управления технологическими процессами. Это вычислительная машина «Днепр-1», осуществляющая на одном из содовых заводов управление отделениями абсорбции и карбонизации. В настоящее время на другом содовом заводе передана в промышленную эксплуатацию первая очередь АСУТП отделениями абсорбции, карбонизации и дистилляции.

При создании систем управления на базе вычислительной техники обычно учитывают то, что каждое отделение содового производства оснащено локальными системами управления (системами стабилизации). В этих условиях функции управления распределяются между информационно-управляющим комплек-

сом (ИУК) и локальными системами управления таким образом, что ИУК решает наиболее важные задачи оптимального многомерного цифрового управления, а локальные системы — частные задачи поддержания постоянства режима отделений. При этом машина воздействует, как правило, на уставки локальных регуляторов. Такое подключение исключает возможность аварийных ситуаций при отказах машины, так как локальные системы продолжают нормально работать со значениями уставок в момент отказа машины. Однако в связи с повышением надежности выпускаемых средств вычислительной техники, организации ее резервирования существует вполне реальная возможность реализации непосредственного цифрового управления. Подобная система непосредственного цифрового управления режимом работы дистиллера в настоящее время успешно прошла промышленные испытания и показала высокое качество управления.

Основным из ведущих технологических показателей качества работы содового производства и его главного производственного отделения — отделения карбонизации — является степень использования  $\text{NaCl}$  ( $U_{\text{Na}}$ ), с этим связаны объемы жидкостей, перерабатываемых в отделениях абсорбции и дистилляции на 1 т соды. При уменьшении значения  $U_{\text{Na}}$  увеличиваются объемы, а следовательно, и затраты энергии на транспортирование жидкостей, а также затраты пара и извести на отгонку аммиака в отделении дистилляции. Одновременно с этим снижается производительность аппаратуры. Повышение  $U_{\text{Na}}$  на 1% обеспечивает годовую экономию по подотрасли более 300 тыс. руб. Поэтому обеспечение стабильно высокого значения  $U_{\text{Na}}$  в условиях действующего производства является экономически важной задачей.

Другим показателем работы отделения карбонизации является качество кристаллов гидрокарбоната натрия, образующихся в карбонизационных колоннах. От этого зависит нормальная работа вакуум-фильтров: потери гидрокарбоната при промывке, содержание в нем хлорид-иона, влаги, производительность вакуум-фильтров. Поэтому система автоматического управления отделением карбонизации должна обеспечивать стабильно высокое качество кристаллов.

Указанные основные показатели отделения карбонизации в значительной мере определяются степенью карбонизации суспензии ( $R_c$ ).

Основным ведущим показателем работы отделения абсорбции является концентрация аммиака в аммонизированном рассоле и ее стабильность. От этого существенно зависит величина  $U_{\text{Na}}$  в отделении карбонизации.

Важным технико-экономическим показателем является производительность завода. Возможность повышения производительности зависит от пропускной способности того отделения завода, которое в данных конкретных условиях становится «узким

местом». Задача системы управления состоит в ликвидации «узкого места», доведении производительности этого отделения до заданной и тем самым в достижении оптимальной производительности всего завода.

Необходимым условием нормальной работы отделений карбонизации и абсорбции является согласованность нагрузки отделений (исключение переполнения промежуточных емкостей для растворов или разрыва жидкостных потоков).

Функции согласования должны выполняться системой автоматического управления быстро, надежно и при минимуме воздействий, которые могут нарушать основные технологические параметры. И, наконец, важной задачей автоматического управления является оптимальное распределение нагрузки на однотипные, параллельно работающие аппараты, характеристики которых в процессе эксплуатации могут быть существенно различны из-за различия времени пробега аппаратов.

### **Отделение карбонизации**

Задачей системы управления карбонизационными колоннами является обеспечение такого режима их работы, при котором достигается оптимальное сочетание степени использования натрия и производительности при удовлетворительном качестве кристаллов гидрокарбоната натрия.

В качестве ведущего потока отделений карбонизации отечественных содовых заводов принят поток диоксида углерода, поступающего из отделения кальцинации.

Существующие системы управления отделением карбонизации и его отдельными аппаратами можно классифицировать следующим образом:

- системы управления уровнями жидкости;
- системы управления тепловыми режимами;
- системы управления качественными показателями процесса карбонизации в осадительных колоннах;
- системы распределения нагрузок между аппаратами;
- системы оптимального управления отделением карбонизации.

Наиболее важной системой является система управления качественными показателями процесса карбонизации в осадительных колоннах, согласно которой отбор суспензии производится в зависимости от количества 100%-ного  $\text{CO}_2$ , подаваемого в колонну, и температуры газожидкостной среды в верхней части аппарата. Конструкция системы значительно упрощена благодаря использованию вычислительного устройства для определения 100%-ного  $\text{CO}_2$ , общего для серии карбонизационных колонн.

Совокупность упомянутых выше систем управления дает возможность стабилизировать и значительно улучшить процесс

карбонизации. Производительность отделения повышается на  $\approx 3\%$ , а концентрация связанного аммиака в суспензии — примерно на 1 н. д.

### Отделение абсорбции

Опыт эксплуатации содового производства показал, что более 50% возмущений режима отделения карбонизации является следствием изменения качества аммонизированного рассола. Следовательно, организация автоматического регулирования режима абсорбции позволит в значительной степени улучшить условия работы отделения карбонизации. Кроме того, при стабилизации режима абсорбции повысится концентрация аммиака в аммонизированном рассоле до максимального значения, а следовательно, увеличится степень использования натрия.

Система управления отделением абсорбции должна обеспечить получение аммонизированного рассола с заданным содержанием аммиака, улавливание всего аммиака из газов, поступающих на абсорбцию, и согласование нагрузки отделения абсорбции с нагрузками смежных отделений. Косвенным параметром, по которому можно судить об изменении количества аммиака, поступающего на абсорбцию, является температура жидкости, выходящей из первого абсорбера.

Наблюдения показывают, что в нижней части второго абсорбера устанавливается состояние, близкое к равновесному по аммиаку, между жидкой и газовой фазами. При этом равновесная концентрация аммиака в выходящем из АБ-2 растворе будет зависеть от парциального давления  $\text{NH}_3$  в поступающем газе, температуры раствора и его степени карбонизации.

Степень карбонизации жидкости в процессе абсорбции для каждой технологической схемы практически остается постоянной. Следовательно, содержание аммиака в жидкости АБ-2 будет зависеть от температуры внизу АБ-2 и величины  $p_{\text{NH}_3}$  в поступающем газе, которая определяется давлением газа и содержанием в нем аммиака. При стабилизации этих параметров изменение нагрузки по аммиаку в отделении абсорбции не будет отражаться на составе выходящей из АБ-2 жидкости. Это изменение нагрузки отразится лишь на содержании аммиака в жидкости, выходящей из первого абсорбера, и на температуре, соответствующей этой концентрации.

Очевидно, следует стремиться к тому, чтобы эти отклонения в концентрации аммиака и в температуре жидкости АБ-1, а также продолжительность переходного процесса были минимальными. Для ликвидации этих отклонений и поддержания стабильной концентрации аммиака в аммонизированном рассоле изменяют расход рассола, подаваемого на абсорбцию, или поток аммиачного газа, поступающего с дистилляции. Более предпочтительной является схема с воздействием на расход рассола, так как продолжительность и амплитуды переходных процессов

в такой схеме значительно меньше по сравнению со схемой с воздействием на нагрузку дистилляции.

Аналогично отделению карбонизации была разработана математическая модель нестационарных режимов абсорбции при всех возможных возмущениях.

Проведенная на практике проверка цифрового управления отделением абсорбции показала возможность значительного уменьшения амплитуды колебаний концентрации аммиака в жидкости, подаваемой на карбонизацию, и повышения этой концентрации в среднем на 2,5 г/л. Достигается такая концентрация аммиака, которая является максимально допустимой по технологическим соображениям, обусловленным возможностью осаждения  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  из рассола или  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в процессе карбонизации (т. е. достигается оптимальный режим).

Отделения аммиачного цикла в содовом производстве тесно связаны друг с другом. Поэтому важно, чтобы нагрузки отделений были согласованы, причем согласование должно проходить на оптимальном уровне.

Управляющие воздействия в цифровых системах управления отделениями карбонизации и абсорбции осуществляются путем изменения нагрузки по жидкости. Параметром, изменения которого характеризуют степень согласованности жидкостных нагрузок этих отделений, является уровень жидкости в сборнике аммонизированного рассола (САР-2). Этот сборник служит буферной емкостью, наличие подобной емкости позволяет исключить необходимость поддерживать равенство нагрузок в каждый момент времени. Однако емкость сборника ограничена, поэтому возникает задача согласования нагрузок отделений за ограниченный промежуток времени, в течение которого уровень жидкости в САР-2 выходит за пределы, определяемые переполнением резервуара или разрывом жидкостного потока. Пока уровень жидкости поддерживается в этих пределах, каждое из отделений может управляться автономно в оптимальном для него режиме.

Задача согласования нагрузок может быть решена путем реализации связи между системами управления отделения карбонизации и абсорбции в виде П- или ПД-регулятора.

В значительной мере аналогично строится система согласования нагрузок отделений фильтрации и дистилляции с емкостью фильтровой жидкости между ними. Управляющее воздействие, вызванное изменением нагрузки на фильтрах, передается в отделение дистилляции. Наряду с нормальным протеканием процесса согласования возможны отклонения, вызванные тем, что отделение дистилляции является «узким местом» производства. Перенастройка в процессе согласования задания, выдаваемого системе регулирования расхода фильтровой жидкости в отделении дистилляции, может вызвать резкое возрастание сопротивления в аппаратах и даже захлебывание. В этом случае последняя перенастройка путем увеличения за-

дания системе регулирования расхода фильтровой жидкости снимается и ИУК выдает задание на уменьшение производительности компрессоров по газу, подаваемому на карбонизацию. При этом нагрузка в отделении карбонизации и в других отделениях поддерживается на максимально высоком уровне, определяемом пропускной способностью «узкого места».

АСУ ТП одного из отечественных содовых предприятий реализована на базе двух взаимодействующих вычислительных комплексов М-6000 АСВТ-М. Первый предназначен для отделений абсорбции, дистилляции, карбонизации, второй — для отделений фильтрации, кальцинации, рассолоочистки и декарбонизации. АСУ ТП может функционировать в режимах: информационно-советующем, комбинированном и непосредственного управления. Информационно-вычислительные функции, например первого комплекса, обеспечивают сбор и первичную обработку информации, ее хранение, регистрацию параметров технологического процесса, контроль и регистрацию отклонений параметров процесса и состояния оборудования от заданных, диагностику и прогнозирование хода технологического процесса, оперативное отображение информации и рекомендаций по ведению технологического процесса, расчет технико-экономических показателей и некоторые другие задачи. Информационная база первого комплекса характеризуется следующим набором сигналов (табл. 14).

Таблица 14. Информационная база первого вычислительного комплекса

Параметр	Отделение							Всего
	абсорб- ции	дистил- ляции	карбо- низа- ции	филт- рации	кальци- нации	декар- бони- зации	рассо- лоочи- стки	
Температура	34	34	97	—	1	1	—	167
Расход	16	43	44	—	15	2	—	120
Давление (разрежение)	25	33	7	—	1	1	—	67
Уровень	1	3	18	—	—	—	2	24
pH	—	5	3	—	—	—	—	8
Концентрация газа	—	—	2	—	—	—	—	2
Всего по отде- лениям	76	118	171	—	17	4	2	388
Аналоговые сигналы о положениях испол- нительных механизмов	28	24	66	—	—	—	—	118
Итого аналоговых параметров и сигна- лов	104	142	237	—	17	4	2	506

Помимо аналоговых параметров и сигналов контролируется 48 дискретных сигналов о состоянии вспомогательного электро-механического оборудования производства (мешалок, насосов и др.).

В настоящее время продолжают работы по внедрению систем оптимального управления, созданию АСУ ТП на базе микропроцессорной техники с децентрализованной структурой.

Расчеты экономической эффективности применения АСУ ТП показывают, что экономия составляет  $\approx 0,7$  руб. на 1 т соды при сроке окупаемости около 2,5 лет.

## **2. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ**

Одним из элементов научно-технического прогресса в производстве кальцинированной соды является совершенствование технологии и техники производства и развитие на базе научных исследований новых, экономически более совершенных способов производства соды.

За 120 лет существования производства аммиачной соды технология ее изменилась сравнительно мало. В технологическую схему были включены отсутствовавшие ранее предварительная очистка сырого рассола, предварительная глубокая карбонизация аммонизированного рассола в КЛПК и ПГКЛ-1 и отдельная дистилляция слабых жидкостей.

В технике же производства произошли большие изменения. Производительность так называемого содового элемента, т. е. одного комплекта аппаратов, совместно работающих от начала до конца производственного процесса, увеличилась в шесть раз и составляет в настоящее время около 225 тыс. т соды в год; разрабатываются пути дальнейшего повышения производительности до 350 тыс. т соды в год.

Разработаны и внедрены новые методы производства: подземное растворение пластов соли по методу гидровруба, одноступенчатая аммонизация рассола, безрeturная кальцинация гидрокарбоната. Внедрены более мощные и совершенные аппараты отделений абсорбции, карбонизации и дистилляции, многоколпачковые барботажные аппараты, содовые печи с безрeturным питанием, мощные известковые печи с диаметром шахты 6,2 м, высокопроизводительные турбокомпрессоры и турбовинтовые компрессоры для подачи газа в карбонизационные колонны. Для кальцинации гидрокарбоната успешно внедряются мощные и удобные в эксплуатации паровые кальцинаторы; отделение абсорбции оснащается компактными пластинчатыми холодильниками с высоким коэффициентом теплопередачи.

Следует также отметить широкую автоматизацию и механизацию производственных процессов: введение автоматического

контроля и регулирования производства, что привело к повышению производительности труда, улучшению качества продукции и технико-экономических показателей.

В настоящее время на содовых заводах используется более эффективная аппаратура абсорбции, дистилляции и карбонизации: колонны с провальными тарелками со скоростью парогазового потока в свободном сечении аппаратов 4 м/с и выше, начинают применяться пластинчатые теплообменники со специальным профилем теплопередающей поверхности вместо трубчатых теплообменников, используются более мощные вакуум-фильтры совместно с центрифугами для дополнительной осушки осадка до влажности 8—9%, проектируются карбонизационные колонны мощностью 300—350 т/сут соды и более, известковые шахтные печи производительностью 450 т/сут извести, содовые печи мощностью 300—330 т/сут соды, паровые кальцинаторы на 600 т/сут соды. Разрабатывается паровой кальцинатор с кипящим слоем мощностью до 700 т/сут соды при давлении пара 3,53 МПа (36 кгс/м<sup>2</sup>) и исходной влажности гидрокарбоната 16%.

Для защиты оборудования предусматривается применение следующих антикоррозионных материалов: нержавеющей стали IX18N10T для трубок холодильников карбонизационных колонн, титана BT-1-1 для теплообменной поверхности в конденсаторах дистилляции и пластинчатых теплообменниках, алюминия АД-1 или антегмита в холодильнике газа дистилляции. Широкое применение для защиты аппаратов найдут полимерные материалы.

Кроме совершенствования и интенсификации аппаратуры содового производства разрабатываются мероприятия, позволяющие снизить или полностью ликвидировать отходы  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , а также отходы карбонатного сырья при его добыче. Как было отмечено, при производстве 1 т соды с дистиллерной жидкостью выбрасывается примерно 1 т  $\text{CaCl}_2$  и 0,5 т  $\text{NaCl}$ , поступающие через накопители в близлежащие реки и водоемы, что не только приносит вред рыбному хозяйству, но и делает воду непригодной для технических и бытовых целей. Кроме того, каждый содовый элемент производит до 700 тыс. т меловой мелочи в год.

Опыт ряда содовых заводов показал, что мелочь карбонатного сырья может быть с успехом использована в строительном деле для производства цемента и других материалов. Кроме того, из карбонатной мелочи может быть получен сухой молотый мел, применяющийся в производстве суперфосфата для нейтрализации свободной кислоты перед его гранулированием. Большое количество карбонатной муки можно использовать в сельском хозяйстве для известкования кислых почв. Потребность только центральных областей РСФСР в такой муке составляет 500—600 тыс. т/год. Разработаны проекты использования твердых отходов содового производства — шлама рассолоочистки и твердой составляющей дистиллерной жидкости для



изготовления мелиоранта, бетонных изделий и других материалов.

При решении проблемы использования или безопасного сброса хлоридных отходов в настоящее время наметились четыре направления:

1) возможность их подземного захоронения в отработанных нефтяных пластах (при расположении действующих и возможных новых заводов вблизи нефтяных месторождений) или в глубинных выемках земли ниже водоносных горизонтов, а также использование хлоридных отходов для законтурного заводнения на действующих нефтяных месторождениях;

2) сброс в естественные наземные накопители большой емкости или в сооружаемые на непригодных для сельского хозяйства землях с принятием мер по их гидроизоляции;

3) комбинирование производства соды и товарных продуктов, содержащих неиспользуемый ион  $\text{Cl}^-$ ;

4) использование в производстве кальцинированной соды других видов сырья, не содержащих ионов  $\text{Cl}^-$ .

### Производство кальцинированной соды и хлорида кальция

По одному из указанных выше направлений (3) кроме соды в качестве товарного продукта получают хлорид кальция или хлорид аммония, используемый как азотное удобрение. Применение дистиллерной жидкости для получения  $\text{CaCl}_2$ , конечно, не решает проблемы сброса хлоридов, так как потребность в хлориде кальция сравнительно невелика. На основе зарубежных данных известно, что наиболее крупным потребителем  $\text{CaCl}_2$  (50% от общего потребления) являются дорожное строительство и коммунальные хозяйства, где хлорид кальция применяется для борьбы с гололедом, уборки снега на улицах и дорогах в зимнее время и для обеспыливания дорог в летнее время. По сравнению с  $\text{NaCl}$  растворы  $\text{CaCl}_2$  обладают более низкой температурой замерзания, что представляет несомненное преимущество  $\text{CaCl}_2$ . Потребность страны в твердом  $\text{CaCl}_2$  для дорожного строительства составляет около 500 тыс. т в год в пересчете на 67%-ный продукт.

Для сведения к минимуму коррозионного износа металлических частей автотранспорта к раствору  $\text{CaCl}_2$  добавляют ингибиторы, например, соли фосфорной кислоты.

Потребителями  $\text{CaCl}_2$  могут быть также промышленность строительных материалов — добавка  $\text{CaCl}_2$  к бетону при бетонировании в зимних условиях, угольная промышленность — для обогащения углей, сельское хозяйство — для мелиорации солончаковых почв и др.

Исследования последних лет указывают, что в перспективе крупным потребителем хлорида кальция может стать цементная промышленность, использующая  $\text{CaCl}_2$  для производства нового сорта цемента «Алинита».

Дистиллерная жидкость в среднем содержит:

Раствор	н. д.	%	Взвеси	н. д.
CaCl <sub>2</sub>	46	11,2	Ca(OH) <sub>2</sub>	3
NaCl	16	4,1	CaCO <sub>3</sub>	1,5—5
CaSO <sub>4</sub>	0,3	0,1	CaSO <sub>4</sub>	1

Производство CaCl<sub>2</sub> из дистиллерной жидкости после ее осветления сводится к выделению из нее NaCl путем выпаривания. На рис. 59 показана совместная растворимость этих солей. Из рисунка видно, что значительная часть NaCl может быть выделена из раствора путем однократного упаривания раствора до достижения в нем содержания 38—40% CaCl<sub>2</sub>. При вакуум-выпарке дистиллерной жидкости до концентрации 38% CaCl<sub>2</sub> (точка М) при конечной температуре кипения раствора 75 °С в твердую фазу выделяется 85,5% всего NaCl, содержащегося в исходном растворе. При 100 °С в осадок выпадает 81% NaCl. Если же упаренный при 100 °С раствор охладить до 50 °С, в осадок выделяется до 91% NaCl.

Согласно ГОСТ 450—77, хлорид кальция выпускается в виде жидкого и твердого продукта. Жидкий продукт 1-го и 2-го сорта и твердый продукт содержат (в %):

	1-й сорт	2-й сорт	Твердый продукт
CaCl <sub>2</sub> , не менее	38	32	76
MgCl <sub>2</sub> , не более	0,2	0,3	0,3
Хлориды (в пересчете на NaCl), не более	2,5	3,0	2,0
Fe, не более	0,01	—	0,02
Нерастворимый осадок, не более	0,03	0,15	0,2
Сульфаты (в пересчете на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), не более	—	—	0,2

Дистиллерная жидкость с целью предохранения выпарных аппаратов от накипи предварительно освобождается от раство-

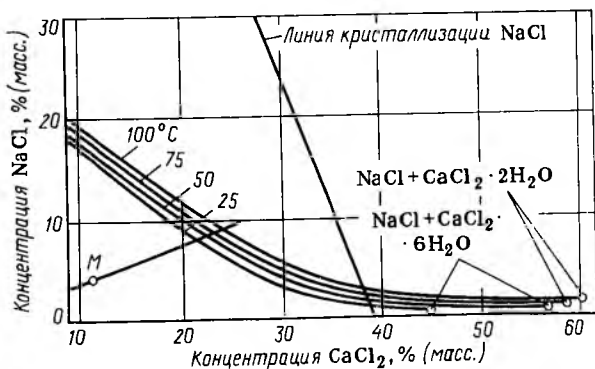


Рис. 59. Совместная растворимость CaCl<sub>2</sub> и NaCl

ренных  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , сульфат-ионов и взвешенных частиц. Для этого жидкость карбонизируется в карбонаторе с выделением в осадок  $\text{CaCO}_3$  и затем для удаления сульфат-иона обрабатывается хлоридом бария с осаждением  $\text{BaSO}_4$ . Осветленная жидкость поступает на выпаривание.

Для снижения стоимости  $\text{CaCl}_2$  разработан безнакипный режим выпаривания карбонизованной и осветленной дистиллерной жидкости с применением затравки (свежевыделенного  $\text{CaSO}_4$ ), не требующий удаления ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  с помощью хлорида бария. В этом случае хлорид натрия получают в виде более ценного товарного продукта — технической соли.

В качестве конструкционных материалов для выпарных аппаратов применяются устойчивые к коррозии титан и никель. Представляет интерес выпарка дистиллерной жидкости в аппаратах погружного горения.

На 1 т 38%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  расходуется около 6,04 м<sup>3</sup> дистиллерной жидкости.

### Производство кальцинированной соды и хлорида аммония

Получение из фильтровой жидкости хлорида аммония также позволяет утилизировать хлоридные отходы. В этом случае для снабжения аммиаком и диоксидом углерода содового производства завод кооперируется с производством синтетического аммиака. Технологическая схема такого содового завода значительно упрощается, так как отпадает необходимость в известковом хозяйстве: становится ненужной добыча карбонатного сырья, его доставка на завод, отпадает необходимость в отделениях известковых печей, гашения извести, ликвидируется смеситель, дистиллер, «белое море» и все оборудование, необходимое для перекачивания в него дистиллерной жидкости. В технологическую схему включается лишь стадия выделения хлорида аммония в твердом виде.

Для переработки большого количества фильтровой жидкости необходим крупный потребитель хлорида аммония. Таким потребителем может быть только сельское хозяйство, где  $\text{NH}_4\text{Cl}$  используется в качестве азотного удобрения. Однако масштаб потребления хлорида аммония в сельском хозяйстве сильно ограничен из-за наличия в нем хлорид-иона и низкого содержания питательного вещества — 24—25%  $\text{N}_2$ . На каждый килограмм азота, внесенного в почву с хлоридом аммония, в нее попадает также 2,5 кг хлорид-иона.

С точки зрения агрохимии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может быть эффективно использован на черноземных и серых лесных почвах, обладающих нейтральной реакцией и высокой степенью насыщенности основаниями. Нечувствительными к избытку хлора являются зерновые колосовые культуры, рис, сахарная и кормовая свекла, злаковые травы, хлопчатник, кукуруза (на зерно). Неблагоприятное влияние оказывают ионы  $\text{Cl}^-$  на такие культуры,

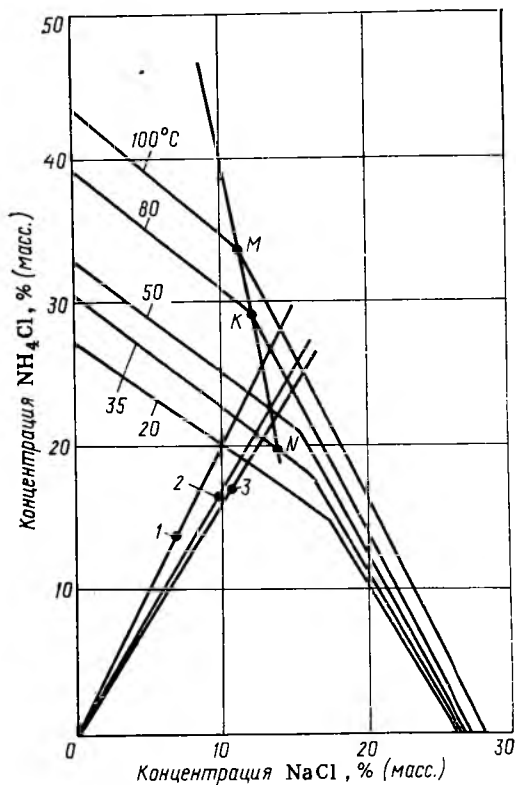


Рис. 60. Совместная растворимость  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$

как картофель, виноград, табак, лен, гречиха, и могут отрицательно воздействовать на физические и биохимические свойства кислых подзолистых почв.

Как известно, азот в форме катиона  $\text{NH}_4^+$  активно фиксируется минерально-коллоидной частью почвы и не вымывается водой. С другой стороны, ион  $\text{Cl}^-$  обладает большой подвижностью и быстро вымывается атмосферными осадками из верхних горизонтов почвы. Поэтому при внесении в почву хлорида аммония осенью в период зяблевой вспашки, а также в ус-

ловиях орошаемого земледелия отрицательное действие ионов  $\text{Cl}^-$  на урожай и на качество некоторых культур сводится к минимуму.

Таким образом рациональный подход к применению хлорида аммония с учетом агрохимических свойств почвы, правильного выбора сроков его внесения и подбор соответствующих культур делает возможным использование  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве азотного удобрения в достаточно широких масштабах. Следует также отметить, что хлорид аммония может найти применение в качестве обогатителя азотом кормов для сельскохозяйственных животных.

Выделить  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из фильтровой жидкости в твердую фазу можно путем упаривания жидкости или высаливания с помощью  $\text{NaCl}$ .

Метод упаривания более прост и не требует внесения изменений в схему производства соды. Исключаются лишь, как было указано выше, стадии производства, относящиеся к регенерации аммиака из фильтровой жидкости. Недостатком метода упаривания является необходимость применения для выпарной аппаратуры и коммуникаций такого дорогостоящего коррозионно-стойкого материала, как титан.

Условия разделения  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  путем упаривания можно определить графическим расчетом по диаграмме совместной растворимости этих солей (рис. 60).

На диаграмме исходному составу фильтровой жидкости после удаления свободного  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  соответствует точка  $I$  (14%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 7%  $\text{NaCl}$  и 79%  $\text{H}_2\text{O}$ ). При изотермическом выпаривании этого раствора, например при 80 °С, состав его будет изменяться по прямой, проходящей через точку  $I$  и начало координат до пересечения с изотермой, соответствующей температуре 80 °С. При дальнейшем упаривании состав раствора будет изменяться вдоль этой изотермы с выделением  $\text{NaCl}$  в твердую фазу. Пределом упаривания будет эвтоническая точка  $K$ , где из раствора начинает выделяться в твердую фазу  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В этой точке раствор содержит 29,6%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 11,8%  $\text{NaCl}$  и 58,6%  $\text{H}_2\text{O}$ . По содержанию неизменного компонента ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) можно рассчитать, что в результате упаривания до точки  $K$  из 100 кг исходного раствора удаляют 51,3 кг воды и в осадок выпадает 1,4 кг  $\text{NaCl}$ . Таким образом, после выпаривания до эвтонической точки остается раствор, содержащий 14 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5,5 кг  $\text{NaCl}$  и 27,7 кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для выделения в осадок хлорида аммония этот раствор охлаждают. Так, при 35 °С конечный состав раствора будет соответствовать точке пересечения  $N$  линии кристаллизации хлорида аммония  $MN$  с изотермой 35 °С. Состав раствора в этой точке: 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 13,5%  $\text{NaCl}$  и 66,5%  $\text{H}_2\text{O}$ .

По содержанию неизменного компонента ( $\text{NaCl}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ) можно рассчитать, что при охлаждении кристаллизуется 5,7 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и в растворе остается 8,3 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$  неизменные 5,6 кг  $\text{NaCl}$  и 27,7 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Этот раствор возвращается на упаривание. К нему добавляют исходный раствор до 100 кг, т. е. 58,4 кг.

Смешанный раствор, поступающий на выпарку, будет теперь содержать 16,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 9,7%  $\text{NaCl}$  и 73,8%  $\text{H}_2\text{O}$ . На диаграмме этот раствор будет характеризоваться точкой 2. Повторив расчет для раствора 2, находят, что в результате его упаривания и охлаждения в твердую фазу выделяется 3,1 кг  $\text{NaCl}$  и 6,7 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на 100 кг раствора.

После упаривания останется 49,1 кг раствора, и следовательно, до 100 кг к нему следует добавить 50,9 кг исходного свежего раствора, содержащего 7,2 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 3,6 кг  $\text{NaCl}$ . В результате получим раствор, соответствующий на диаграмме точке 3.

При упаривании раствора 3 количества кристаллизующихся  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  будут уже близки к количеству тех же солей, поступающих с исходным раствором. В данном случае равновесие наступает тогда, когда на 100 кг раствора, подаваемого на упаривание, примерно половина будет приходиться на свежий исходный раствор.

Если упаривание вести при 100 °С, то количество свежего исходного раствора на 100 кг упариваемого раствора возрастет до 60 кг.

Таким образом разделение  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в фильтровой жидкости методом упаривания основано на возврате некоторого количества упаренной и охлажденной жидкости вновь на выпарку.

Состав получаемого по методу упаривания хлорида аммония — влажного (после центрифуги) и сухого, — гранулированного после прессования, соответственно следующий (в %):

	Влажный	Сухой		Влажный	Сухой
$\text{NH}_4\text{Cl}$	91,8	96,63	$\text{NaCl}$	0,6	0,63
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,6	2,74	$\text{H}_2\text{O}$	5,0	—

При размоле и сортировании пластинок  $\text{NH}_4\text{Cl}$  после прессования в качестве готового продукта отбирают частицы размером 1—3 мм.

Из фильтровой жидкости методом упаривания можно получить более эффективные, чем твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , жидкие удобрения, подвергая аммонизации раствор после некоторого его упаривания и удаления  $\text{NaCl}$ . При этом упаривание можно вести дальше эвтонических точек (см. рис. 60), так как при аммонизации суспензии после упаривания выпавший в осадок  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вновь растворяется с образованием хорошо растворимого комплекса  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$ .

С другой стороны, аммонизация упаренного раствора способствует более полному выделению  $\text{NaCl}$  в твердую фазу.

Получаемое жидкое азотное удобрение характеризуется таким же содержанием азота, что и твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , но значительно более низким отношением  $\text{Cl}_2 : \text{N}_2$ . Последнее улучшает агрохимические свойства жидкого удобрения.

Содержание свободного аммиака в полученном жидком удобрении зависит от парциального давления аммиака над раствором, которое ограничено условиями его транспортирования. Содержание же хлорида аммония ограничено начальной температурой кристаллизации из раствора.

Равновесное давление аммиака над раствором можно определить из следующего уравнения:

$$\lg p_{\text{NH}_3} = -1776/T + 0,0495c_{\text{NH}_3} + 7,518, \quad (1)$$

где  $T$  — температура, К;  $c_{\text{NH}_3}$  — концентрация свободного  $\text{NH}_3$ , %.

Начальная температура выделения твердой фазы из раствора  $t_{\text{кр}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) определяется из уравнения:

$$t_{\text{кр}} = 5,41c_{\text{NH}_4\text{Cl}} - 3,83c_{\text{NH}_3} - 58, \quad (2)$$

где  $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  и  $c_{\text{NH}_3}$  — концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и свободного  $\text{NH}_3$ , %.

Так, над жидким удобрением, содержащим 21,4%  $\text{NH}_3$  и 23,2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (или так же, как и в твердом хлориде аммония, около 24% общ. азота), парциальное давление аммиака при  $30^{\circ}\text{C}$  составляет 69,4 кПа (522 мм рт. ст.), т. е. примерно такое же, как и над 25%-ной аммиачной водой, содержащей лишь 21,6% азота. Начальная температура кристаллизации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из этого жидкого удобрения равна  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Другой способ получения твердого хлорида аммония — **метод высаливания** — связан с применением не рассола, а твердой поваренной соли. Это ограничивает возможность применения метода высаливания. Он может представлять интерес только для содовых заводов, работающих на отходах твердого  $\text{NaCl}$ , например, при получении  $\text{KCl}$  из сильвинита. Для осуществления этого метода не требуются дорогостоящие конструкционные материалы.

Производство  $\text{NH}_4\text{Cl}$  способом высаливания может быть осуществлено в полностью замкнутом технологическом цикле получения соды и хлорида аммония, когда фильтровая жидкость целиком поступает на выделение твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , или

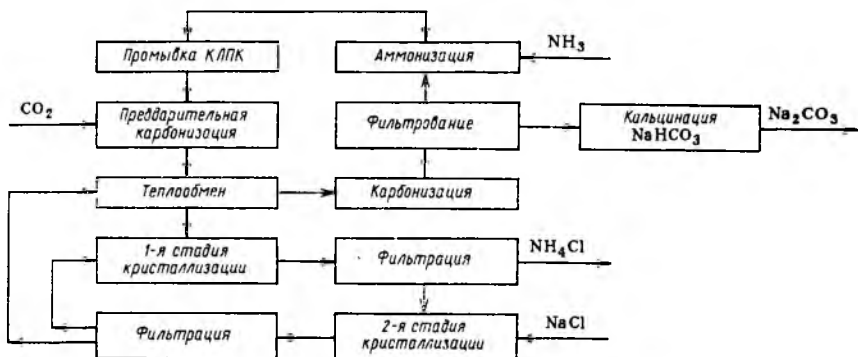


Рис. 61. Принципиальная схема получения хлорида аммония методом высаливания

при использовании только части фильтровой жидкости для извлечения хлорида аммония. Принципиальная схема замкнутого цикла представлена на рис. 61.

Для снижения растворимости  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в фильтровую жидкость вначале вводят ионы  $\text{NH}_4^+$  путем аммонизации (до 100 н. д.). Для связывания аммиака раствор карбонизируют до 80—85 н. д.  $\text{CO}_2$ . Свободный аммиак не связанный с  $\text{CO}_2$ , как выше было сказано, повышает растворимость  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поэтому степень карбонизации аммонизированного раствора имеет большое значение ( $R=80-85\%$ ).

В жидкость вводят также одноименные с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ионы  $\text{Cl}^-$  путем растворения твердого  $\text{NaCl}$  при одновременном или последовательном охлаждении раствора до  $-5$  и  $-10^\circ\text{C}$ . Аммонизированная фильтровая жидкость перед карбонизацией используется для промывки КЛПК.

При растворении  $\text{NaCl}$  и охлаждении из раствора кристаллизуется почти весь образовавшийся в колонне хлорид аммония. В результате после высаливания хлорида аммония получают аммонизированный рассол, содержащий примерно 94 н. д.  $\text{NaCl}$ , т. е. рассол, пригодный для дальнейшей карбонизации и осаждения гидрокарбоната натрия в осадительной колонне. Маточник после осаждения поступает на аммонизацию, и операции повторяются, замыкая цикл.

При таком циклическом способе производства соды и хлорида аммония небольшая потеря  $\text{NaCl}$  возможна лишь в результате неполной промывки осажденных  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Нерастворимые примеси, поступающие с поваренной солью, остаются в товарном хлориде аммония, что не мешает его применению в качестве удобрения.

Фильтровую жидкость охлаждают специальным охлаждающим раствором, приготовленным в установке (на схеме не показана). После отделения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  холодный маточник можно ис-

пользовать для предварительного охлаждения поступающего на высаливание раствора.

Процесс высаливания целесообразно осуществлять в две ступени. Сначала фильтровая жидкость после аммонизации и предварительной карбонизации поступает на первую ступень кристаллизации, где высаливание хлорида аммония происходит вследствие охлаждения и растворения избыточного NaCl, оставшегося в осадке после второй ступени кристаллизации.

На вторую ступень кристаллизации подают все требуемое количество твердого NaCl и раствор после первой ступени кристаллизации, содержащий оставшийся NH<sub>4</sub>Cl и избыток NaCl. После первой ступени фильтруют готовый продукт — NH<sub>4</sub>Cl, а после второй ступени фильтруют смесь твердых NH<sub>4</sub>Cl и NaCl, передаваемых, как указано выше, на первую ступень кристаллизации. В фильтрате остается аммонизированный рассол, направляемый далее на осадительную колонну.

По данной схеме первая ступень кристаллизации осуществляется при избытке NH<sub>4</sub>Cl и недостатке NaCl, а вторая ступень проводится при избытке NaCl. Это обеспечивает высокую ступень высаливания NH<sub>4</sub>Cl и хорошее качество раствора NaCl для карбонизации в осадительной колонне.

Опыт показывает, что при температуре —7 °C после высаливания остается раствор, содержащий примерно 2 н.д. NH<sub>4</sub>Cl и 93 н.д. NaCl.

В пределе этого раствор насыщен солями NaCl и NH<sub>4</sub>Cl, т. е. пятикомпонентная система NaCl—NH<sub>4</sub>Cl—NH<sub>3</sub>—CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O, в которой имеются две твердые фазы, характеризуется тремя степенями свободы. Следовательно, состав равновесного раствора, получающегося в процессе высаливания, можно рассчитать при наличии трех переменных — температуры и концентрации двух компонентов — CO<sub>2</sub> и свободного NH<sub>3</sub>.

Для расчета можно воспользоваться следующими уравнениями:

$$c_{\text{NaCl}} = -0,597c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + 93,62, \quad (3)$$

$$c_{\text{CO}_2} = -ac_{\text{NH}_4\text{Cl}} + c_{\text{NH}_3} + d, \quad (4)$$

где  $a = 0,01227T - 1,62,$

$b = 0,0038T - 0,76,$

$d = 1,754T - 409,1.$

В этих уравнениях концентрации компонентов выражены в н. д. и температура ( $T$ ) в К.

Если для высаливания хлорида аммония применять сильвинит вместо NaCl, то KCl, содержащийся в сильвините, будет оставаться в твердой фазе вместе с NH<sub>4</sub>Cl. Эта смесь представляет собой азотно-калийное удобрение называемое потазотом.

В системе с сильвинитом появляется еще один компонент и одна твердая фаза (KCl). Поэтому для расчета равновесного состава такого раствора после высаливания достаточно знать



температуру и концентрацию  $\text{CO}_2$  и свободного  $\text{NH}_3$ . Для расчета можно воспользоваться следующими уравнениями:

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,61c_{\text{CO}_2} + 0,18c_{\text{NH}_3} + 1,11t + 34,65, \quad (5)$$

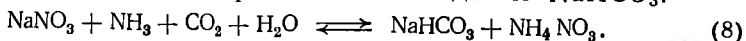
$$c_{\text{NaCl}} = 0,26c_{\text{CO}_2} - 0,14c_{\text{NH}_3} - 0,73t + 71,15, \quad (6)$$

$$c_{\text{KCl}} = 0,09c_{\text{CO}_2} - 0,09c_{\text{NH}_3} + 0,09t + 15,05. \quad (7)$$

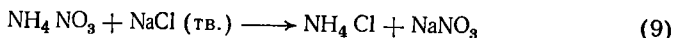
Здесь температура ( $t$ ) выражена в  $^\circ\text{C}$ , а концентрация компонентов ( $c$ ) в н. д.

Для высаливания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в циклическом способе производства соды и хлорида аммония можно использовать и другие хорошо растворимые соли натрия или аммония с посторонними для процесса анионами, например  $\text{NaNO}_3$ .

Аммонизация и карбонизация раствора этой соли, изученная П. П. Федотьевым, приводит к осаждению  $\text{NaHCO}_3$ :



Более высокая растворимость в этой системе солей  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  по сравнению с  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  обуславливает более высокую степень использования  $\text{Na}^+$ , чем в обычном аммиачном способе на основе  $\text{NaCl}$ , и в связи с этим приводит к получению более высокой концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{NH}_4^+$ -ионов в маточнике после отделения гидрокарбоната (фильтровая жидкость). Тогда процесс высаливания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  можно вести в соответствии с реакцией



и достичь достаточно полного осаждения хлорида аммония при высоких температурах (от 5 до  $0^\circ\text{C}$ ), чем в отсутствие промежуточной соли  $\text{NaNO}_3$ .

Раствор этой соли после высаливания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  возвращается вновь на аммонизацию и карбонизацию.

### 3. РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ ИЗ ДРУГИХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

#### Производство кальцинированной соды из нефелина

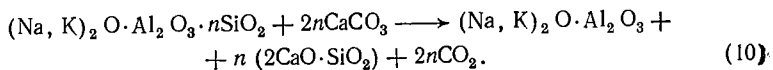
В нашей стране большое народнохозяйственное значение приобретает комплексное использование природных руд, содержащих нефелин  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ .

Нефелин часто встречается в природе. В СССР имеются богатейшие залежи этого минерала.

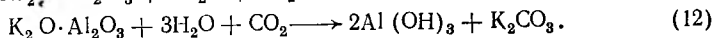
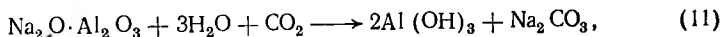
В настоящее время разработан и эксплуатируется на нескольких заводах эффективный способ комплексного использования нефелина с получением глинозема, цемента, соды и поташа. Этот способ включает ряд основных операций.

Исходную нефелиновую руду подвергают спеканию при  $1300^\circ\text{C}$  в смеси с мелом или известняком. При этом протекает

реакция:



Полученный спек выщелачивают. При этом алюминаты щелочных металлов и небольшое количество  $\text{SiO}_2$  в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  переходят в раствор, а  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и примеси остаются в осадке — шламе, который используют для приготовления цемента. Раствор алюминатов после удаления из него остаточных количеств  $\text{SiO}_2^*$  подвергают гидролизу с одновременной карбонизацией:



Осажденный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  прокаливают при  $1000^\circ\text{C}$  и переводят в глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а раствор карбонатов, небольшая часть которых в процессе карбонизации переходит в гидрокарбонаты, перерабатывают на соду и поташ.

Так как в топливе, используемом для спекания, обычно содержится сера, то в растворе после разложения алюминатов появляются сульфаты, возможны также соединения неокисленной серы. Кроме того, в растворе карбонатов при переработке нефелиновых сиенитов может присутствовать небольшое количество  $\text{KCl}$ . Раздельное выделение соды, поташа, сульфата и хлорида калия и является конечной операцией при комплексной переработке нефелинового сырья.

В результате переработки на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают примерно 1 т карбонатов натрия и калия, а из образующегося в процессе производства дикальцийсиликата — около 8 т цемента. Принимая во внимание, что при получении глинозема из бокситов мокрым способом (см. главу 13) на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расходуется не менее 250 кг соды, можно считать, что при переработке нефелина на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фактически получают 1250 кг содовых продуктов.

Сода, получаемая из нефелина, имеет высокую ( $\geq 1,0$  т/м<sup>3</sup>) насыпную плотность, что является существенным преимуществом по сравнению с легкой аммиачной содой. Производство соды из нефелинового сырья, не имеющее вредных отходов, позволяет более рационально решить вопрос о географическом размещении содовых заводов.

Состав исходных карбонатных растворов после нейтрализации гидрокарбонатов едким натром в зависимости от сырья может колебаться в широких пределах (%):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 8—15,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — 1—6,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — 0,5—3 и  $\text{KCl}$  — 0,1—1. Пренебрегая возможными другими примесями, эти растворы можно рас-

\* Подробнее см. главу 14.

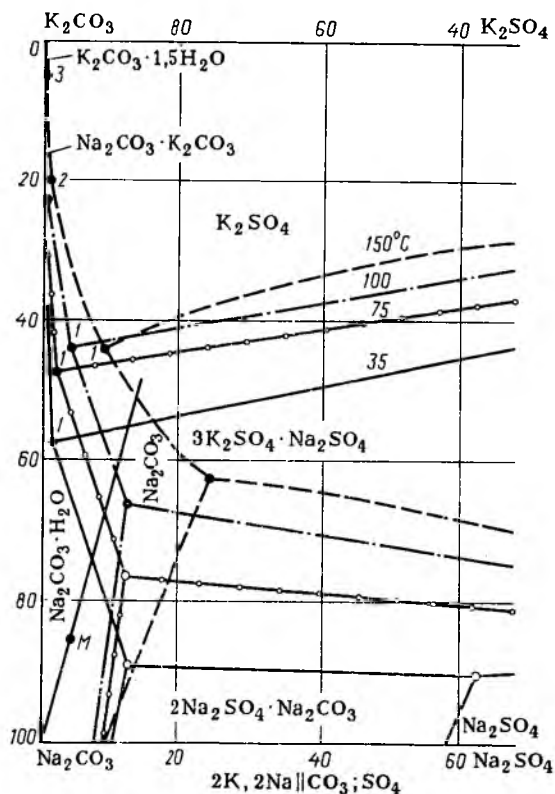


Рис. 61. Диаграмма безводной системы  $\text{Na}, \text{K}||\text{CO}_3, \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  [на осях отложено содержание соответствующей соли в % (масс.)]

считать как пятикомпонентную систему  $\text{Na}, \text{K}||\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , графическое исследование которой связано с обычными в таких случаях трудностями. Принимая во внимание малое содержание хлоридов, которые при выделении соды целиком остаются в растворе, можно для графического исследования процесса выделения основного компонента — соды — использовать диаграмму четырехкомпонентной системы  $\text{Na}, \text{K}||\text{CO}_3, \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 62 показана диаграмма безводной системы. Как видно из диаграммы, поля кристаллизации для соды и особенно для поташа сравнительно малы, что говорит о трудности их отделения от сульфатов. Стабильной парой солей является  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, в твердой фазе не могут одновременно присутствовать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Возможно образование двойных солей — глазерита  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  и беркеита  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сода при 35—100 °C кристаллизуется в виде

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а выше  $100^\circ\text{C}$  — в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При разделении смеси солей поташ кристаллизуется в виде двойной соли  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  и в виде кристаллогидрата  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Точка, соответствующая составу исходных растворов, встречающихся на практике, располагается в поле кристаллизации соды. Так, если исходный раствор содержит 11,8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,91%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 0,91%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , или в пересчете на безводные [% (экв.)]  $85,5 \text{Na}^+$ ,  $14,5 \text{K}^+$ ,  $96,2 \text{CO}_3^{2-}$  и  $3,8 \text{SO}_4^{2-}$ , то на диаграмме этому составу будет соответствовать точка М. При упаривании такого раствора вначале в осадок выпадает чистый  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до момента пересечения линии, относящейся к составам растворов, насыщенных двумя солями —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Количество кристаллизующейся при этом соды будет зависеть от конечной температуры выпариваемого раствора: чем выше эта температура, тем больше выпадает в осадок чистой соды. Так, при  $150^\circ\text{C}$  предельная полнота выделения соды достигает 81,2%, а при  $100^\circ\text{C}$  — 73,4%.

В процессе дальнейшей выпарки состав жидкой фазы, согласно диаграмме, изменяется по линии насыщения раствора двумя солями —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , т. е. в осадок кроме  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (или при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  — безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) будет выделяться и глазерит  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ . В тройной точке 1, соответствующей растворам, насыщенным солями  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , глазерит при выпаривании взаимодействует с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и переходит в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Однако пока в осадке остается глазерит, четырехкомпонентная система, представленная на рис. 62, моновариантна, т. е. состав жидкой фазы зависит только от температуры и не изменяется в процессе выпаривания при данной температуре.

После завершения перехода глазерита в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  система становится дивариантной, и при дальнейшем упаривании состав жидкой фазы будет зависеть не только от температуры, но и от концентрации одного из компонентов. Фигуративная точка раствора будет передвигаться в процессе выпаривания вдоль линии, соответствующей растворам, насыщенным солями  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , т. е. в осадок будут выпадать  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до достижения тройной точки 2, где раствор насыщен  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ . В этой точке состав жидкой фазы остается при выпаривании без изменения, пока весь осажденный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не перейдет в двойную соль, после чего фигуративная точка раствора при упаривании будет перемещаться по линии, соответствующей растворам, насыщенным солями  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти соли будут кристаллизоваться до следующей тройной точки 3, соответствующей растворам, насыщенным  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Поля насыщения двойной соли ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и для  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на диаграмме очень малы. Поэтому тройные точки, относящиеся к этим полям, показаны на диаграмме только для

Таблица 15. Состав растворов в точках 2 и 3 (см. рис. 62)

t, °C	Состав							Твердые фазы
	% (масс.)			экв (без H <sub>2</sub> O)				
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Точка 2								
35	45,70	6,70	Следы	16,0	84,0	Следы	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
75	44,20	8,10	»	19,3	80,7	»	100	То же
100	43,59	9,18	0,31	21,4	78,6	0,4	99,6	»
150	45,82	8,95	0,74	20,0	80,0	1,0	99,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · ·K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Точка 3								
35	49,95	6,20	Следы	13,9	86,1	Следы	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · ·1,5H <sub>2</sub> O
75	56,00	2,00	»	4,5	95,5	»	100	То же
100	59,38	1,03	0,07	2,2	97,8	0,1	99,9	»
150	66,81	1,15	0,25	2,2	97,8	0,3	99,7	»

температуры 150 °C. Составы растворов в тройных точках 2 и 3 при других температурах приведены в табл. 15.

Из диаграммы и таблицы видно, что путем изотермического испарения чистый поташ получить нельзя, а сода выпадает в осадок в чистом виде только на начальной стадии процесса.

На практике соду и поташ получают методом политермического упаривания с промежуточным охлаждением. Схема процесса достаточно сложна. В нее включены возвращение в начальную стадию выпарки двойной соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, кристаллизующейся в процессе выделения из раствора в твердую фазу сульфата калия, двухстадийная кристаллизация соды и поташа, а также предварительное выделение KCl из исходных щелоков для получения поташа хорошего качества.

Графический расчет процесса, в целом достаточно приближенный и сложный, здесь не приводится. Расчеты реального технологического процесса существенно осложнены присутствием в растворах хлоридов, гидроксил-ионов и неокисленных соединений серы, примесью промывных вод, маточников, содержащих отфильтрованные твердые фазы, циркуляцией маточных жидкостей с целью поддержания в суспензиях необходимого отношения т : ж, некоторым охлаждением суспензии после выхода ее из выпарных аппаратов и др.

В соответствии со сказанным выше переработка остающегося после отделения Al(OH)<sub>3</sub> карбонат-гидрокарбонатного маточника после нейтрализации его раствором NaOH с целью перевода гидрокарбонатов в основные соли для снижения коррозионного разрушения аппаратуры заключается в многократном упаривании раствора до определенной плотности, выделе-

нии кристаллизующихся солей и возвращении этих солей и маточников после некоторых стадий процесса в соответствующий цикл выпарки. Выделяющиеся на определенной стадии выпарки чистые  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  являются готовыми продуктами.

Интенсивная кристаллизация солей из перерабатываемых растворов при охлаждении или испарении воды заставляет предъявлять специфические требования к аппаратуре и условиям ведения процесса. Большинство емкостей в содовом цехе снабжаются обогревательной рубашкой для предотвращения возможности охлаждения растворов. Недопустимо продолжительное пребывание суспензий в емкостях, так как при перемешивании смесей возможно измельчение кристаллов. Аппаратура и коммуникации должны быть также теплоизолированы, чтобы исключить образование инкрустаций. Температура промывной воды должна соответствовать температуре разделяемой суспензии. В процессе переработки щелоков необходима систематическая пропарка и промывка коммуникаций и запорной арматуры горячей водой, а выпарных аппаратов — исходным нейтрализованным раствором.

Сложная схема переработки обусловлена составом исходного раствора и стремлением получить соду и поташ с минимальным содержанием других солей.

Однако для некоторых потребителей, например стекольной промышленности, присутствие в соде поташа и сульфата калия не является вредным. Если допустить присутствие этих солей в соде, то переработка карбонатных щелоков упрощается. На рис. 63 приведена принципиальная схема переработки карбонатных щелоков, образующихся при использовании нефелинового концентрата, с получением двух товарных продуктов — соды и поташа, но более низкого качества. Сода марки А

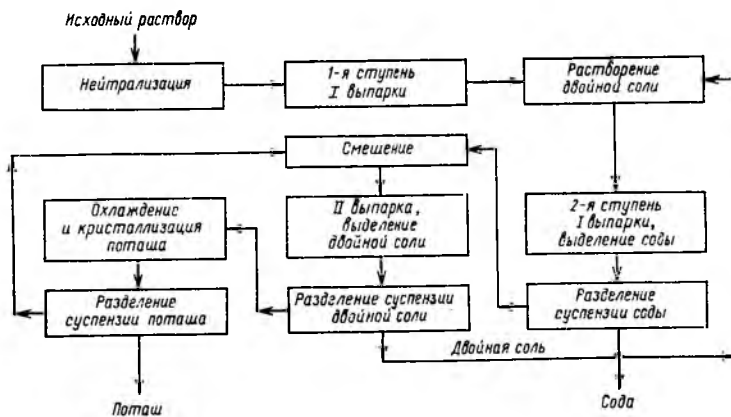


Рис. 63. Упрощенная схема переработки карбонатных щелоков в производстве содовых продуктов из нефелина

в среднем содержит 91,3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 6,2%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 2,5%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , тогда как сода той же марки, полученная по схеме с многократным разделением солей при выпарке, содержит в среднем 95,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3,3%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 1%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Один из вариантов переработки карбонатных растворов, разработанный в лабораторных условиях, предусматривает раздельное выделение в твердую фазу из отходящих растворов глиноземного цеха до 97%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 85%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  путем высаливания аммиаком и карбонизации без упаривания или с частичным упариванием раствора. Получаемую при этом жидкую фазу можно использовать как азотно-калийное жидкое удобрение, более концентрированное, чем обычная аммиачная вода. Для этого исходный раствор аммонизируют до содержания аммиака примерно 16 г/л и карбонизируют, выделяя в осадок до 70%  $\text{Na}^+$  в виде  $\text{NaHCO}_3$ . В маточнике после отделения гидрокарбоната натрия доводят концентрацию аммиака до 160—170 г/л и охлаждают раствор до 20—25 °С. При этом кристаллизуется до 50%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Маточник после отделения  $\text{K}_2\text{SO}_4$  аммонизируют вновь до содержания 25%  $\text{NH}_3$  и охлаждают до 0 °С. При этом дополнительно кристаллизуется  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Смесь этих солей растворяют в исходном растворе, а маточник, содержащий 25%  $\text{NH}_3$ , поташ и оставшееся количество соды и сульфата калия, используют как жидкое азотно-калийное удобрение, содержащее 25%  $\text{NH}_3$ , 0,3%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 3,5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3,5%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

### Получение кальцинированной соды из природных источников

Из других видов сырья для производства соды без хлоридных отходов представляют интерес природные источники соды.

В СССР природные источники соды сравнительно невелики, промышленное значение имеет Михайловская группа содовых озер в Кулундинской степи. Промышленные запасы соды представлены здесь в основном в виде песчано-илистых отложений, называемых содовой рудой, сцементированных кристаллами десятиводной соды — натрона — и пропитанных грунтовыми рассолами с примесями  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Меньшее значение имеют запасы соды в виде поверхностных рассолов содовых озер и грунтовых рассолов.

Первоначально соду получали из поверхностных рассолов путем кристаллизации натрона при охлаждении рассола в зимнее время в специальных бассейнах. Затем стали использовать также содовую руду, добываемую путем горной разработки линз — целиков. При переработке содовой руды большие затруднения создавала песчано-иловая взвесь, от которой в процессе выщелачивания руды и отстаивания освободиться полностью не удавалось. Получаемая сода была низкого качества. Большие капитальные и эксплуатационные расходы, низкий коэффициент (0,27) извлечения соды из сырья вследствие вы-

борочной отработки месторождения делали производство нерентабельным.

В настоящее время разработан и эксплуатируется метод фильтрационного выщелачивания твердых пластовых отложений — содовой руды, содержащей 8—12%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с примесями  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ .

На месте залегания содовой руды роют траншеи-датчики, куда подают для выщелачивания пресную воду, и траншеи-приемники раствора, получаемого после прохождения воды через фильтрующий слой содовой руды. Ширина траншей-датчиков 2 м по дну и 10—20 м по уровню налива, а траншей-приемников 2—3 м по дну и 6—8 м по верху. Перепад уровней между траншеями-приемниками и траншеями-датчиками составляет 1,5—2,4 м. Расстояние между соседними траншеями определяется коэффициентом фильтрации пород и находится в пределах 30—60 м. Метод фильтрационного выщелачивания повысил коэффициент извлечения соды из руды до 0,9.

Дальнейшая переработка полученных рассолов осуществляется бассейнным способом. В испарительных бассейнах предельная концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе достигает 12—14% при поддержании минимальной высоты слоя рассола 15—20 см. В садочных бассейнах рассолы концентрируются до содержания 16—16,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при максимально допустимой концентрации  $\text{NaCl}$  — 12% и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 4,5%. В случае превышения этих концентраций из садочных бассейнов откачивают часть рассола, заменяя его более слабым.

Садка соды в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  начинается осенью при понижении температуры рассола от 25 до 12—13°C. В осадок выпадает 50—70% соды. Концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в рассоле снижается в среднем до 12%. Когда содержание примесей достигает указанных выше предельных значений, маточный рассол удаляют из садочного бассейна и на дне его остается сода-сырец, содержащая 30—34%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,4—1%  $\text{NaCl}$  и 1,9—2,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

После вылеживания на складе соду-сырец дробят и растворяют при 70—80°C. Нерастворимые примеси остаются в шламе, а содовый щелок, содержащий 25—27%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,5—1,8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,8—1%  $\text{NaCl}$  и до 0,5% нерастворимого остатка, поступает на обезвоживание в печь кипящего слоя.

Более чистую соду можно получить путем карбонизации соды-сырца. При этом сода кристаллизуется в виде  $\text{NaHCO}_3$ , а примеси остаются в маточном растворе. Осажденный гидрокарбонат обычным путем переводят в кальцинированную соду.

В США в штате Вайоминг в районе Грин-Ривер сравнительно недавно были обнаружены, а сейчас усиленно разрабатываются уникальные месторождения троны —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Пласты троны залегают на глубине 250—450 м на площади 40×64 км и представляют собой остатки бывшего содового озера. Толщина пластов превышает десятки метров.



Общие запасы троны исчисляются 50 млрд. т. Это позволило закрыть к 1986 г. в США все заводы, производившие соду аммиачным способом.

Добыча троны осуществляется шахтным способом, но ведутся работы по применению подземного выщелачивания. Операции по переработке троны простые: растворение троны в оборотном маточнике (чаще трону предварительно прокаливают для удаления серосодержащих примесей), отделение образовавшегося раствора от механических примесей фильтрацией и выделение из осветленного маточного раствора соды вакуум-кристаллизацией. В некоторых случаях предварительно маточную жидкость упаривают, а затем проводят вакуум-кристаллизацию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Получаемая при этом сода отличается высоким качеством и большой насыпной плотностью.

### Получение кальцинированной соды и хлора

В последние годы в США и других странах разрабатываются способы переработки  $\text{NaOH}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с заменой кальцинированной соды в ряде производств каустической содой (например, при получении глинозема из бокситов, фосфорных и других солей натрия, в целлюлозно-бумажной промышленности и даже при изготовлении стекла). Такая замена обусловлена возрастающим потреблением хлора для производства хлорорганических продуктов, ядохимикатов, растворителей, отбеливающих и дезинфицирующих средств, диоксида титана и др.

Получаемый электрохимическим способом совместно с хлором едкий натр может оставаться в избытке, что и заставляет искать дополнительные пути его использования и, в частности, перерабатывать его в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В связи с этим может быть перспективной разработка способа разложения хлорида аммония с получением хлоргаза и регенерацией аммиака. В настоящее время имеется ряд патентов и выполнен ряд научно-исследовательских работ, посвященных получению хлоргаза таким способом. Предложен, например, способ, при котором твердый хлорид аммония при  $550^\circ\text{C}$  разлагается на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ . Смесь этих газов реагирует затем при температуре примерно  $450^\circ\text{C}$  с оксидом магния. При этом образуется  $\text{MgCl}_2$ , а выделяющийся аммиак возвращается на производство соды. Полученный  $\text{MgCl}_2$  окисляется далее кислородом при  $680^\circ\text{C}$  с получением хлоргаза и регенерацией  $\text{MgO}$ .

## ПРОИЗВОДСТВО ОЧИЩЕННОГО ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

Гидрокарбонат натрия представляет собой белый кристаллический порошок с кристаллами размером 0,05—0,20 мм и насыпной плотностью 900 кг/м<sup>3</sup>. Молекулярная масса NaHCO<sub>3</sub> равна 84,01, плотность 2200 кг/м<sup>3</sup> и теплоемкость 1,043 кДж/(кг·К). Растворимость гидрокарбоната натрия в воде невелика и сравнительно мало изменяется при повышении температуры (табл. 16).

Для сравнения в этой же таблице приведены значения растворимости Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при тех же условиях. Поскольку растворимость Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значительно выше растворимости NaHCO<sub>3</sub>, это и используется при получении очищенного гидрокарбоната натрия.

Гидрокарбонат натрия применяется в медицине для изготовления различных лекарственных препаратов, в пищевой промышленности при изготовлении хлебных и кондитерских изделий (как разрыхлитель теста), в производстве безалкогольных напитков и искусственной минеральной воды, в производстве микропористых резиновых изделий, для изготовления жидких и пенных огнетушителей и т. д.

В соответствии с ГОСТ 2156—76 гидрокарбонат натрия (бикарбонат натрия) выпускается промышленностью трех сортов:

Содержание, %	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Гидрокарбонат натрия, не менее	99,5	99,0	98,5
Карбонат натрия, не более	0,4	0,7	1,0
Хлориды в пересчете на NaCl, не более	0,02	0,04	0,05
Мышьяк (As)	*	*	Не нормируется
Нерастворимые в воде вещества, не более	*	*	0,1
Железо (Fe), не более	0,001	0,005	Не нормируется
Кальций (Ca), не более	0,04	0,05	То же
Сульфаты в пересчете на SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , не более	0,02	0,02	Не нормируется
Влага не более	0,1	0,2	1,0

\* Выдерживает испытания в соответствии с ГОСТ 2156—76.

Содержание NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, хлоридов и железа дано в пересчете на сухое вещество. В продукте, предназначенном для фармацевтической промышленности, содержание кальция должно быть не более 0,02% и солей аммония в пересчете на NH<sub>4</sub><sup>+</sup> не более 0,001%; в продукте, предназначенном для фар-

Таблица 16. Растворимость  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде

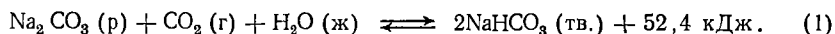
Температура, °С	$\text{NaHCO}_3$			$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
	г $\text{NaHCO}_3$ на 100 г $\text{H}_2\text{O}$	%	н. д.	г $\text{Na}_2\text{CO}_3$ на 100 г $\text{H}_2\text{O}$	%	н. д.
0	6,87	6,43	16,0	6,86	6,40	24,3
10	8,11	7,50	18,8	11,98	10,70	47,3
20	9,53	8,70	22,0	22,95	18,70	83,5
30	11,00	9,90	25,2	29,20	28,20	144,0
40	12,54	11,14	28,7	48,90	32,80	182,0
80	19,17	1,608	42,7	45,4	31,20	170,5
100	Разлагается			45,2	31,10	170,0

мацевтической и пищевой промышленности, содержание тяжелых металлов в пересчете на  $\text{Pb}^{2+}$  должно быть не более 0,0005%. Гидрокарбонат натрия, предназначенный на экспорт должен иметь остаток на сите (сетка № 0125К по ГОСТ 3584—73) не более 10%.

Технический гидрокарбонат натрия, выделяемый в качестве полупродукта при производстве кальцинированной соды, не удовлетворяет требованиям ГОСТ, так как в нем содержатся соли аммония, хлориды и другие примеси в количестве, значительно превышающем норму.

Один из промышленных способов получения чистых солей заключается в однократной или многократной перекристаллизации соли из ее водных или спиртовых растворов. Этот метод особенно эффективен в тех случаях, когда соль обладает высокой растворимостью и большим температурным коэффициентом растворимости.

Применение данного способа для очистки технического гидрокарбоната натрия сопряжено с рядом трудностей. Растворимость  $\text{NaHCO}_3$  в воде и температурный коэффициент его растворимости сравнительно невелики, поэтому для обеспечения заданной производительности по  $\text{NaHCO}_3$  в цикле должны находиться большие массы жидкости. Кроме того,  $\text{NaHCO}_3$  термически мало устойчив и в водных растворах разлагается при сравнительно невысоких температурах, переходя в соду. Появление в растворе соды еще более снижает растворимость  $\text{NaHCO}_3$  (табл. 17). Поэтому в промышленности очищенный гидрокарбонат натрия получают не перекристаллизацией технического  $\text{NaHCO}_3$ , а путем карбонизации водных растворов соды:

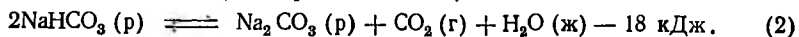


Необходимый для карбонизации содовый раствор получают растворением твердой кальцинированной соды в воде или в обратном маточнике («сухой» способ) либо разложением —

Таблица 17. Совместная растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$

Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе, % (масс.)	Растворимость $\text{NaHCO}_3$ , % (масс.)	Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе, % (масс.)	Растворимость $\text{NaHCO}_3$ , % (масс.)
При 25 °С		При 50 °С	
0,00	9,31	0,00	12,34
0,90	9,10	0,27	12,22
5,40	7,80	1,08	11,68
6,10	4,90	4,78	9,93
10,00	3,90	10,04	8,27
16,70	3,30	14,90	6,80

декарбонизацией раствора технического гидрокарбоната натрия при нагревании («мокрый» способ):



Вследствие малой растворимости  $\text{NaHCO}_3$  разложению подвергают не гомогенный раствор  $\text{NaHCO}_3$ , а его суспензию в воде или в маточной жидкости. В результате получают содовый раствор общей щелочностью 105—110 н.д. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и недоразложившийся  $\text{NaHCO}_3$ ).

Получение раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  «мокрым» способом из технического гидрокарбоната натрия экономически более выгодно, чем непосредственно из кальцинированной соды. В «мокрое» способе расход тепла на разложение  $\text{NaHCO}_3$  почти в 2,5 раза меньше, чем на разложение  $\text{NaHCO}_3$  в содовых печах. Кроме того, при производстве очищенного гидрокарбоната натрия отпадает необходимость в полном разложении  $\text{NaHCO}_3$  в содовом растворе. Это позволяет дополнительно сэкономить тепло при «мокрое» способе, а также облегчает дальнейшую карбонизацию содового раствора, в котором часть соды уже находится в виде  $\text{NaHCO}_3$ . При «мокрое» способе снижается нагрузка основных содовых печей, эксплуатация которых обходится дороже, чем аппаратуры для «мокрого» разложения  $\text{NaHCO}_3$ .

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА

**Получение содового раствора разложением технического гидрокарбоната натрия в растворе.** Одновременно с основной реакцией (2) при нагревании суспензии  $\text{NaHCO}_3$  до 95—100 °С протекают побочные реакции, связанные с наличием в техническом гидрокарбонате ряда примесей:

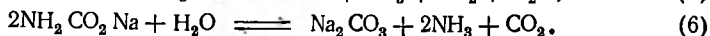
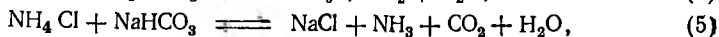
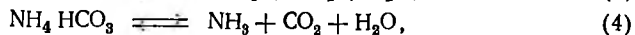
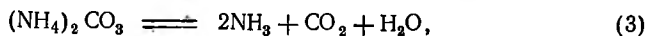
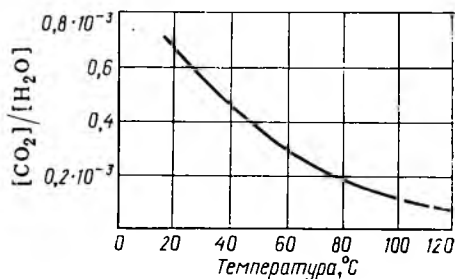


Рис. 64. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при  $p_{\text{CO}_2} = 98$  кПа (1 кгс/см<sup>2</sup>) и различной температуре



При декарбонизации в газовую фазу выделяются  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  — компоненты, необходимые для получения соды. Поэтому парогазовая смесь, выходящая из декарбонатора, направляется в коллектор газа содовых печей производства кальцинированной соды.

Разложение гидрокарбоната до конца не протекает, так как реакция (2) является обратимой.

В интервале температур 95—105 °С, характерных для процесса декарбонизации, равновесный состав раствора в процессе декарбонизации может быть рассчитан по эмпирическому уравнению:

$$\frac{x^2}{1-x} = 26\,600 \frac{c_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} (185 - t)}{c_{\text{Na общ.}}^{1,28}}, \quad (7)$$

где  $x$  — доля натрия, находящегося в виде  $\text{NaHCO}_3$ , моль  $\text{NaHCO}_3$  на моль общей щелочности;  $c_{\text{CO}_2}$  — растворимость  $\text{CO}_2$  в воде, моль  $\text{CO}_2$  на моль  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $t$  °С и парциальном давлении  $\text{CO}_2$  98 кПа (1 кгс/см<sup>2</sup>);  $p_{\text{CO}_2}$  — парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, кгс/см<sup>2</sup>;  $t$  — температура раствора, °С;  $c_{\text{Na общ.}}$  — общее содержание натрия в растворе (общая щелочность), н. д.;  $(1-x)$  — степень превращения (декарбонизации) гидрокарбоната натрия в соду\*.

Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном 98 кПа (1 кгс/см<sup>2</sup>), показана на рис. 64. Так, при 105 °С, когда растворимость  $\text{CO}_2$  составляет  $c_{\text{CO}_2} = 0,0001$  моль/моль  $\text{H}_2\text{O}$ , для парциального давления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе  $p_{\text{CO}_2} = 0,98$  кПа (0,01 кгс/см<sup>2</sup>) и общего содержания натрия в растворе  $c_{\text{Na общ.}} = 105$  н. д. по уравнению (7) получают  $x = 0,07$ . При этом степень превращения гидрокарбоната натрия в соду (или степень декарбонизации) составит  $(1-x) = 0,93$ .

В условиях производства степень превращения колеблется обычно в пределах 0,85—0,88, дальнейшее ее повышение необязательно, поскольку сопряжено с увеличением продолжительности процесса разложения и энергетических затрат.

Из уравнения (7) также следует, что повышение общей щелочности раствора при прочих равных условиях ведет к возрастанию равновесной степени превращения гидрокарбоната натрия в карбонат.

В условиях производства необходимо достигать высокой скорости разложения  $\text{NaHCO}_3$ . Исследования кинетики реак-

\* Степень декарбонизации чаще всего выражается в %.

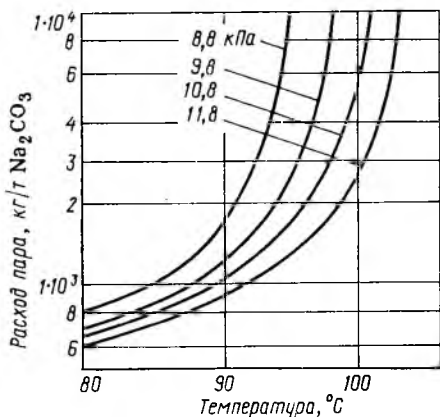


Рис. 65. Зависимость удельного расхода пара от его давления при  $X=0,86$

ции (2) показали, что скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$  при данной общей щелочности раствора не зависит от скорости диффузионных процессов, протекающих в жидкой фазе (например, от интенсивности перемешивания системы), и определяется только температурой и содержанием в растворе  $\text{NaHCO}_3$ .

В общем виде при данной общей щелочности раствора и температуре скорость реакции разложения  $\text{NaHCO}_3$  можно определить из уравнения:

$$v = kc^2, \quad (8)$$

где  $v$  — скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$ ;  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $c$  — содержание  $\text{NaHCO}_3$  в растворе в данный момент времени.

Из уравнения (8) видно, что реакция разложения  $\text{NaHCO}_3$  является реакцией второго порядка.

Влияние температуры на скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$  и значение энергии активации, равное 171,8 кДж/моль, свидетельствуют об определяющей роли в этом процессе скорости химической реакции. Поэтому при аппаратурном оформлении процесса разложения должно быть обеспечено достаточное время пребывания раствора в декарбонаторе. С этой точки зрения наиболее пригодным аппаратом будет колонна барботажного типа с колпачковыми тарелками или колонна с затопленной насадкой. В качестве теплоносителя при декарбонизации применяют острый водяной пар, который, снижая парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, способствует десорбции  $\text{CO}_2$  из жидкости и разложению  $\text{NaHCO}_3$ .

Расход греющего пара при данной температуре парогазовой смеси на выходе из декарбонатора зависит от его давления. На рис. 65 приведена такая зависимость при постоянной степени разложения, равной 0,86 т/т кальцинированной соды, содержащейся в выходящем из декарбонатора растворе и рассчитанной по общей щелочности раствора.

**Карбонизация содового раствора с выделением  $\text{NaHCO}_3$  в твердую фазу.** Система, выражаемая уравнением реакции (1), четырехкомпонентная. При наличии  $\text{NaHCO}_3$  в твердой фазе она согласно правилу фаз имеет две степени свободы. Следовательно, равновесный состав данной системы будет зависеть от переменных — температуры и концентрации одного из ком-

понентов. Состав равновесного раствора выражается содержанием в нем (в экв/л) общей щелочности  $[\text{Na общ.}]$ , общего диоксида углерода  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Зная температуру и концентрацию одного из компонентов, для расчета концентраций трех остальных компонентов необходимы три уравнения, например следующие:

$$[\text{Na общ.}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3], \quad (9)$$

$$[\text{CO}_2 \text{ общ.}] = [\text{Na}_2\text{CO}_3] + 2 [\text{NaHCO}_3], \quad (10)$$

$$[\text{NaHCO}_3] = -0,0642 [\text{Na}_2\text{CO}_3] + 0,0057t. \quad (11)$$

Здесь в скобках даны концентрации соответствующих компонентов (в экв/л), а  $t$  — температура в  $^\circ\text{C}$ .

Количество гидрокарбоната натрия, которое выделяется в твердую фазу при достижении равновесия, может быть подсчитано (в экв/л) по уравнению:

$$\text{NaHCO}_{3\text{осажд}} = 0,0088 [\text{Na общ.}] (R - 87) - 0,015t, \quad (12)$$

где  $R$  — степень карбонизации, определяемая отношением  $[\text{CO}_2 \text{ общ.}]$  к  $[\text{Na общ.}]$ :

$$R = \frac{[\text{CO}_2 \text{ общ.}]}{[\text{Na общ.}]} 100\%. \quad (13)$$

На рис. 66 приведена политерма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaHCO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ , позволяющая определить предельные концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе, при которых в донной фазе будет находиться только гидрокарбонат натрия. На этой диаграмме кривая  $ABCD$  ограничивает поле кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ . Выше кривой  $AB$  лежит поле кристаллизации соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, кривая  $AB$  является геометрическим местом точек, соответствующих раствором, насыщенным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , и характеризует для каждой температуры предельную концентрацию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при которой в твердую фазу начинает выпадать кроме  $\text{NaHCO}_3$  также и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эта максимальная концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , как видно из рис. 66, мало зависит от температуры и лежит в пределах 16—18% (75—85 н. д.). На практике поддерживается более низкая концентрация, чтобы исключить возможность выпадения в осадок троны —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кинетика процессов абсорбции, осложненных химической реакцией, протекающей в жидкой фазе, была предметом ряда исследований. Для этих процессов скорость абсорбции в общем виде выражается уравнением:

$$\text{Na}_a = \beta K \Delta P, \quad (14)$$

где  $\text{Na}_a$  — скорость абсорбции;  $\beta$  — химический параметр, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость абсорбции при наличии в растворе химически активного компонента;  $K$  — коэффициент скорости физической абсорбции;  $\Delta P$  — движущая сила абсорбции, равная разности между парциальным давлением поглощаемого газа в газовой фазе ( $p_r$ ) и его равновесным давлением над раствором ( $p^*_r$ ).

Для абсорбции  $\text{CO}_2$  химический параметр  $\beta$  можно заменить произведением  $c^{-0,4} x^{-0,25}$  (здесь  $c$  — концентрация  $[\text{Na общ.}]$  в растворе, равная общей щелочности раствора, экв/л;  $x$  — доля общей щелочности раствора, приходящаяся на  $\text{NaHCO}_3$ ).

Таким образом, уравнение скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами карбонат-гидрокарбоната натрия может быть записано следующим образом:

$$\text{Na}_a = c^{-0,4} x^{-0,25} (p_{\text{CO}_2} - p^*_{\text{CO}_2}). \quad (15)$$

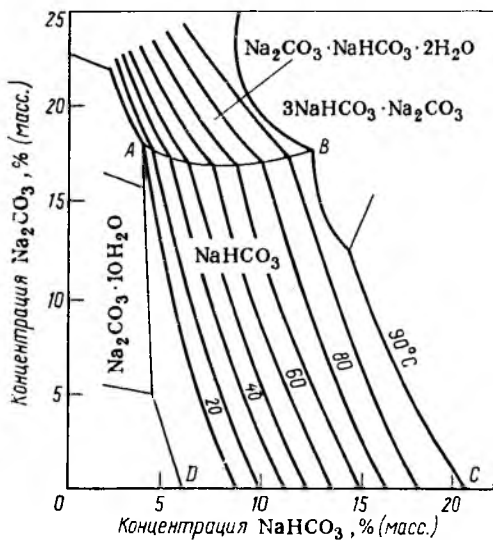


Рис. 66. Политерма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Увеличение скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  при уменьшении  $[\text{Na общ.}]$  наблюдается до достижения концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе порядка 0,3 экв/л (6 н.д.). При дальнейшем разбавлении раствора скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  начинает снижаться, приближаясь к ее значению для воды. Опыты указывают и на аналогичное изменение pH при изменении со-

держания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе. Снижение скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  по мере увеличения степени превращения карбоната в гидрокарбонат объясняется накоплением в растворе ионов  $\text{HCO}_3^-$ . Коэффициент скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  в уравнении (14) зависит только от гидродинамических условий протекания процесса.

Равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором, необходимое для расчета движущей силы, может быть найдено по графикам равновесного давления паров  $\text{CO}_2$  над растворами карбонат-гидрокарбоната натрия.

Ответственной операцией в процессе получения очищенного гидрокарбоната натрия является кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$ . При кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  в процессе карбонизации растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  установлена непосредственная зависимость между скоростями кристаллизации  $W_{\text{кр}}$  и абсорбции  $\text{CO}_2$  (последняя определяет пересыщение раствора по  $\text{NaHCO}_3$ ).

С другой стороны, скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  оказывает влияние на скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ , так как в процессе кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  уменьшается концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$ , отрицательно влияющих на поглощение  $\text{CO}_2$  раствором.

Кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  может протекать в диффузионной и кинетической областях, что определяется гидродинамическими условиями — интенсивностью перемешивания системы. Для обеих областей протекания процесса скорость кристаллизации  $W_{\text{кр}}$  в общем виде выражается уравнением:

$$W_{\text{кр}} = k\Delta c^n,$$

где  $k$  — константа скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ ;  $c$  — пересыщение раствора по  $\text{NaHCO}_3$  (разность между текущей и равновесной концентрациями



$\text{NaHCO}_3$  в растворе);  $n$  — показатель степени, равный 1 для диффузионной области кристаллизации и 2 — для кинетической.

Влияние температуры на скорость кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  зависит от интенсивности перемешивания раствора. При повышении температуры, с одной стороны, уменьшается степень пересыщения раствора в результате увеличения растворимости  $\text{NaHCO}_3$ , что приводит к снижению скорости кристаллизации. С другой стороны, повышение температуры облегчает диффузионные процессы, т. е. ведет к увеличению скорости кристаллизации.

Опыт показывает, что при малой турбулентности системы, когда кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  протекает в диффузионной области, при повышении температуры скорость кристаллизации снижается. Следовательно, в этой области преобладающее значение имеет изменение степени пересыщения. При высокой интенсивности перемешивания, когда кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  протекает в кинетической области, повышение температуры способствует увеличению скорости кристаллизации, так как температурный коэффициент кинетических процессов значительно выше диффузионных.

Для получения крупных кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  необходимо, чтобы скорость кристаллизации была сравнительно невысока. Для этого снижают пересыщение путем повышения температуры карбонизации ( $82$ — $86^\circ\text{C}$ ) и увеличения содержания  $\text{NaHCO}_3$  в жидкости, подаваемой на карбонизацию. В условиях производства общая щелочность такой жидкости поддерживается в пределах 80 н. д. при содержании в ней  $\text{NaHCO}_3$  около 30—34 н. д.

Крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы получают при поддержании достаточно высокой температуры суспензии вплоть до ее выхода из карбонизационной колонны ( $60$ — $70^\circ\text{C}$ ). В этих условиях в маточнике остается большое количество растворенного  $\text{NaHCO}_3$ . Этот маточник возвращается в голову процесса для получения исходного содового раствора при добавлении необходимого количества технического гидрокарбоната натрия.

Получению крупных кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  способствует также сама конструкция карбонизационной колонны, которая в отличие от колонны в производстве кальцинированной соды имеет малое число тарелок. Это способствует продольному перемешиванию жидкости внутри колонны, выносу мелких кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  (затравки) из нижней части колонны в верхнюю и выравниванию концентрации солей по высоте колонны, что также снижает пересыщение.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ОЧИЩЕННОГО ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

Технологическая схема производства «мокрым» способом. На рис. 67 показана схема отделения приготовления содового раствора декарбонизацией суспензии гидрокарбоната натрия. Последний подается с вакуум-фильтров производства кальцинированной соды в бункер 1 и через дозатор 2 поступает в мешалку 3 для приготовления суспензии  $\text{NaHCO}_3$ . В эту же мешалку поступает маточник, образующийся в результате разделения суспензии очищенного гидрокарбоната натрия, и, если необходимо, конденсат (на рисунке не показано). Соотношение между маточником (и конденсатом) и твердым  $\text{NaHCO}_3$  должно быть таким, чтобы в результате декарбонизации этой суспензии общая щелочность содового раствора достигала 105—110 н. д. (при этом общая щелочность исходной суспензии должна быть равна 110—115 н. д.).

Из мешалки 3 суспензию насосом 4 подают на третью сверху тарелку декарбонатора 5. Две верхние царги декарбонатора служат для сепарации парогазовой смеси. Снизу в декарбонатор 5 подается острый пар под давлением 4—5 кПа (0,4—0,5 кгс/см<sup>2</sup>). Образующийся содовый раствор выводится из нижней части декарбонатора-сборника и центробежным насосом 6 откачивается в сборник содового раствора (на рисунке не показан), расположенный в отделении карбонизации.

В парогазовой смеси, поступающей в коллектор газа содовых печей, содержится до 98% (об.)  $\text{CO}_2$  (в пересчете на сухой газ) и некоторое количество  $\text{NH}_3$ . Поэтому смесь ( $t=84\text{—}98^\circ\text{C}$ ) смешивают с газами, идущими из содовых печей. На 1 т полу-

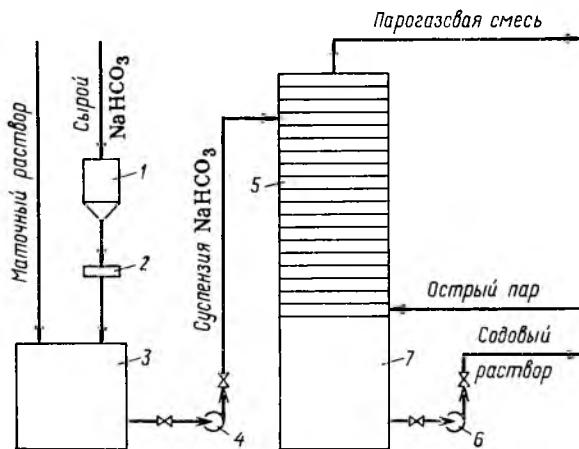


Рис. 67. Схема приготовления содового раствора:

1 — бункер; 2 — дозатор; 3 — мешалка; 4, 6 — центробежные насосы; 5 — декарбонатор; 7 — сборник содового раствора

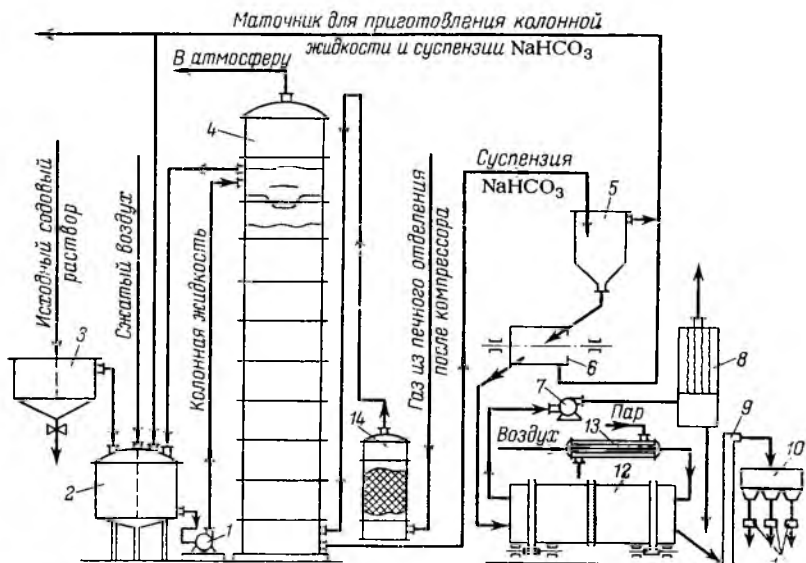


Рис. 68. Технологическая схема получения очищенного бикарбоната натрия «мокрым» способом:

1 — насос; 2 — сборник для приготовления колонной жидкости; 3 — сборник для исходного раствора (после декарбонатора); 4 — карбонизационная колонна; 5 — сгуститель-отстойник; 6 — центрифуга; 7 — вентилятор; 8 — рукавный фильтр; 9 — элеватор; 10 — сито-классификатор; 11 — магнитный сепаратор; 12 — барабанная сушилка; 13 — калорифер; 14 — промыватель газа

чаемого содового раствора в газах содержится около 415 кг  $\text{CO}_2$  и 20 кг  $\text{NH}_3$ .

На рис. 68 показана схема дальнейшей переработки содового раствора в гидрокарбонат натрия «мокрым» способом (некоторые коммуникации хранилища для маточника и второстепенные аппараты на схеме не указаны). Полученный в отделении декарбонизации содовый раствор собирают в сборнике исходного содового раствора 3, где он осветляется (отстой периодически удаляют из конической части сборника 3).

Из сборника содового раствора он самотеком переливается в два попеременно работающие сборника 2 для приготовления содового раствора, подаваемого на карбонизацию. В этот же сборник в определенном соотношении, устанавливаемом в соответствии с материальным балансом, подают маточную жидкость после сгустителя и центрифуг и в случае необходимости конденсат. Полученная так называемая колонная жидкость насосом 1 направляется на вторую сверху тарелку карбонизационной колонны 4. Верхняя тарелка является брызгоуловителем. Избыток колонной жидкости через перелив возвращается в сборник 2.

В нижнюю часть карбонизационной колонны 4 под давлением около 147 кПа (1,5 кгс/см<sup>2</sup>) подается диоксид углерода из

известковых печей. Перед поступлением в колонну газ очищается от механических примесей в промывателе газа 14. Для обеспечения достаточно высокой скорости абсорбции содержание  $\text{CO}_2$  в газе известковых печей должно быть не ниже 32% (на некоторых заводах не ниже 39,5%). На выходе из карбонизационной колонны содержание  $\text{CO}_2$  в газе снижается до 18—22% при концентрации  $\text{CO}_2$  в исходном газе 32% об. и до 27% — при высокой концентрации — 39,5%. Газ, прошедший колонну, выбрасывается в атмосферу.

Образующаяся в карбонизационной колонне суспензия  $\text{NaHCO}_3$  под давлением массы жидкости в колонне поступает в сгуститель-отстойник 5, где сгущается до отношения т : ж  $\approx 1$ . Сгущенная часть суспензии направляется на центрифугу 6; осадок передают шнеками в барабанную сушилку 12. Перелив из сгустителя-отстойника 5 и маточник после центрифуги 6 поступают в сборники (на рисунке не показаны) и откачиваются из них на приготовление суспензии  $\text{NaHCO}_3$  в отделение декарбонизации, на приготовление колонной жидкости и частично на рассолоочистку.

Влажность осадка после центрифуги составляет обычно 3—3,5%. Сушка гидрокарбоната в сушильном барабане 12 осуществляется горячим воздухом, поступающим в барабан противотоком движущемуся  $\text{NaHCO}_3$ , что несколько снижает унос пыли из сушилки. Воздух нагревается в кожухотрубчатом калорифере 13 водяным паром до 105—110°C и поступает в барабанную сушилку 12. На выходе из сушилки температура воздуха понижается до 55—60°C.

Для очистки от пыли воздух проходит рукавный фильтр 8 и затем выбрасывается в атмосферу. Воздух перемещается с помощью вентилятора 7, устанавливаемого обычно после барабанной сушилки. Сухой гидрокарбонат натрия при температуре около 45—50°C подается элеватором 9 на сито-классификатор 10, где он разделяется на несколько фракций. Эти фракции могут быть отдельно расфасованы при прохождении магнитного сепаратора 11. Крупные фракции измельчаются и вновь подаются на сито-классификатор. Пыль  $\text{NaHCO}_3$  из рукавных фильтров 8 присоединяется к очищенному бикарбонату, выходящему из сушилки 12.

**Технологическая схема производства «сухим» способом.** На рис. 69 приведена технологическая схема получения очищенного гидрокарбоната натрия «сухим» способом. Твердую кальцинированную соду пневмотранспортом подают из отделения кальцинации в циклон 7. Очищенный от содовой пыли воздух проходит промыватель 6 и выбрасывается вакуум-насосом в атмосферу (на схеме не показан). Промывная вода из промывателя 6 собирается в баке 1 и направляется в отделение очистки рассола. Кальцинированная сода из нижней части циклона 7 подается в бункер для соды 5, а оттуда — в шнековый растворитель 4 и далее в сборник нормального содового раствора 3.

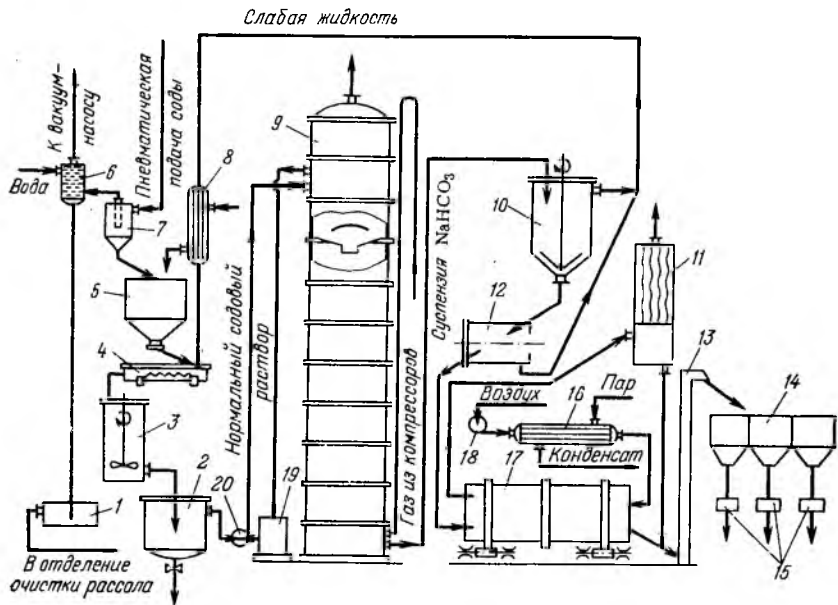


Рис. 69. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «сухим» способом:

1 — бачок; 2 — отстойник; 3 — сборник нормального содового раствора; 4 — шнековый растворитель; 5 — бункер для соды; 6 — промыватель воздуха с барометрической трубой; 7 — циклон; 8 — подогреватель; 9 — карбонизационная колонна; 10 — отстойник-сгуститель; 11 — рукавный фильтр; 12 — центрифуга; 13 — элеватор; 14 — сито-классификатор; 15 — магнитный сепаратор; 16 — калорифер; 17 — барабанная сушилка; 18 — вентилятор; 19 — бачок перелива; 20 — насос

В качестве растворителя применяют слабую жидкость, нагретую в подогревателе 8 до 90—95°C. Приготовленный содовый раствор поступает в отстойник 2. Осветленный раствор перекачивают насосом 20 на верх карбонизационной колонны 9. Избыток раствора из колонны 9 через перелив собирается в бачке 19.

Снизу в колонну газовым компрессором подают диоксид углерода. Выходящий из колонны газ проходит брызгоуловитель и выбрасывается в атмосферу. Суспензия гидрокарбоната натрия из колонны 9 поступает в отстойник-сгуститель 10. Уплотненный осадок  $\text{NaHCO}_3$  далее подается на центрифугу 12 и затем в сушилку 17. Гидрокарбонат натрия сушат горячим воздухом, нагнетаемым в сушилку вентилятором 18. Воздух подогревается в калорифере 16 водяным паром и очищается от частиц  $\text{NaHCO}_3$  в рукавном фильтре 11, после чего выбрасывается в атмосферу. Для классификации частиц сухого гидрокарбоната натрия служит сито-трясучка 14. Разделенный на фракции продукт проходит через магнитные сепараторы 15 и направляется на расфасовку.

В процессе работы в карбонизационной колонне постепенно оседает гидрокарбонат натрия, снижая ее производительность и увеличивая сопротивление. Для обеспечения непрерывного производства в цехах устанавливаются две карбонизационные колонны; в то время как одна из них работает, вторая подвергается очистке. На очистку колонну останавливают обычно после 12—18 сут непрерывной работы. Промывку колонны осуществляют паром и горячей водой. Слабую жидкость после промывки направляют на рассолоочистку. Продолжительность промывки колонны составляет в среднем 30 ч.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ПРОИЗВОДСТВА

Основным аппаратом в отделении приготовления содового раствора «мокрым» способом является декарбонатор. Наиболее часто применяются декарбонаторы двух типов: барботажный с колпачковыми тарелками и барботажно-скрубберный.

Барботажный декарбонатор состоит из 26 чугунных царг диаметром 2500 мм; толщина стенки аппарата 25 мм, общая высота 21 250 мм. В 20 царгах установлены барботажные тарелки с одним колпачком и наружным переливом.

Нижние шесть царг декарбонатора пустые; они образуют постамент-резервуар для готового содового раствора. Пар подается в декарбонатор снизу и снизу же отводится готовый содовый раствор. Парогазовая смесь выводится из декарбонатора сверху. В верхнюю часть декарбонатора поступает также суспензия  $\text{NaHCO}_3$ . В верхней крышке аппарата имеются дополнительные штуцера для подсоединения предохранительного клапана и контрольно-измерительной аппаратуры.

Пассетная царга имеет центральную горловину, закрытую круглым зубчатым колпаком для обеспечения лучшего контакта фаз. Переход жидкости с верхней тарелки на нижнюю осуществляется через наружные переливы прямоугольного сечения.

Второй тип декарбонатора — барботажно-скрубберный. Аппарат представляет собой колонну, собранную из 36 чугунных царг диаметром 2730 мм и высотой в барботажной части 990 мм и скрубберной 900 мм; толщина стенки аппарата 35 мм, общая высота 30 000 мм. В верхней части аппарата размещены семь одноколпачковых барботажных тарелок с внутренними переливами. Две верхние царги пустые и предназначены для сепарации пара. Общая высота верхней части аппарата 9900 мм.

Под барботажной частью аппарата находится скрубберная часть. Она начинается с царги, в которой имеется ороситель, равномерно распределяющий жидкость по сечению аппарата.

Насадочная часть аппарата имеет 23 царги, загруженные керамическими кольцами Рашига размером  $100 \times 100 \times 10$  мм. Первые три царги снизу образуют постамент-резервуар для готового содового раствора. Для определения уровня раствора

Рис. 70. Общий вид карбонизационной колонны:

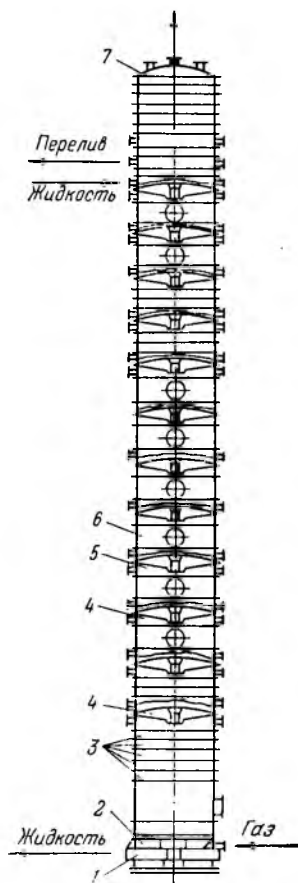
1 — царга-база; 2 — распределитель газа; 3 — царга без барботажных тарелок; 4 — царги с барботажными тарелками; 5 — штуцеры; 6 — царги с люком; 7 — верхняя крышка

резервуар снабжен водомерным стеклом. Царга-база имеет штуцер для вывода содового раствора.

Пар подается под нижнюю колосниковую решетку, на которой размещен первый ярус насадки. Вторая колосниковая решетка находится в 15-й царге, считая от низа, на нее загружают второй ярус насадки. Для выгрузки и загрузки насадки через каждые четыре царги в колонне имеется люк диаметром 400 мм. Барботажная тарелка снабжена центральным восьмилучевым колпаком, обеспечивающим высокую степень турбулизации раствора, и двумя диаметрально противоположными трубчатыми переливами.

Преимуществами барботажно-скрубберного аппарата перед барботажным являются уменьшенное гидравлическое сопротивление и сравнительно высокая производительность. К недостаткам можно отнести трудность достижения высоких степеней разложения  $\text{NaHCO}_3$  вследствие уменьшения продолжительности пребывания раствора в аппарате и чувствительности к загрязнению оросителя и насадки. Кроме того, как все насадочные аппараты, барботажно-скрубберный аппарат более чувствителен к изменениям нагрузки по жидкости и пару, чем барботажный, что также отрицательно сказывается на эффективности работы аппарата.

На рис. 70 показана карбонизационная колонна, установленная в отделении переработки содового раствора. Колонна собрана из 54 чугунных бочек-царг диаметром 2300 мм и толщиной 25 мм. Общая высота колонны 25 575 мм. По высоте колонны имеется 12 барботажных тарелок, расположенных на расстоянии 1570 мм друг от друга. Тарелки не имеют переливов, поэтому колонна полностью заполнена жидкостью. Большое расстояние между тарелками способствует вертикальному перемешиванию жидкости внутри колонны, что положительно сказывается на однородности получаемых кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , уменьшает инкрустацию колонны гидрокарбонатом натрия и увеличивает продолжительность ее беспромычного пробега.



В днище тарелки имеются центральное отверстие диаметром 410 мм и восемь периферийных отверстий диаметром каждое 280 мм. Тарелка перекрыта колпаком с центральным отверстием и зубчатыми краями.

Имеются колонны, высота которых увеличена до 28 600 мм. Это позволяет в верхней части колонны разместить шесть перекрестно-точных тарелок с различной перфорацией и диаметром отверстий 120, 90 и 60 мм, что положительно сказывается на работе колонны.

Из карбонизационной колонны суспензия идет в отстойник-густитель и далее на центрифугу.

Для фильтрования гидрокарбоната натрия в настоящее время применяются центрифуги периодического и непрерывного действия. Центрифуги периодического действия типа ПМ-1200×600 мало производительны, и для их разгрузки требуется ручной труд. Сейчас они заменяются на центрифуги непрерывного действия типа АГ-1800-3Н производительностью до 80 т/сут  $\text{NaHCO}_3$ .

Центрифуга АГ-1800-3Н (автоматическая горизонтальная) имеет корзину с внутренним диаметром 1800 мм и вместимостью 850 л; максимальная частота вращения 720 об/мин. Детали центрифуги, соприкасающиеся с обрабатываемым продуктом, изготавливаются из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т.

Для сушки гидрокарбоната натрия применяются барабанные и пневматические сушилки.

На рис. 71 показано устройство барабанной сушилки. Сушильный барабан 2 изготавливают из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т; он имеет диаметр 1520 мм и длину 8700 мм при толщине стенки 10 мм. Общий объем сушильного барабана 17,2 м<sup>3</sup>, поверхность 43 м<sup>2</sup>. Напряженность барабанной сушилки по влаге при сушке очищенного гидрокарбоната составляет 10—12 кг/(м<sup>3</sup>·ч). Производительность сушилки указанных размеров при частоте вращения барабана 6 об/мин составляет около 5000 кг/ч сухого продукта.

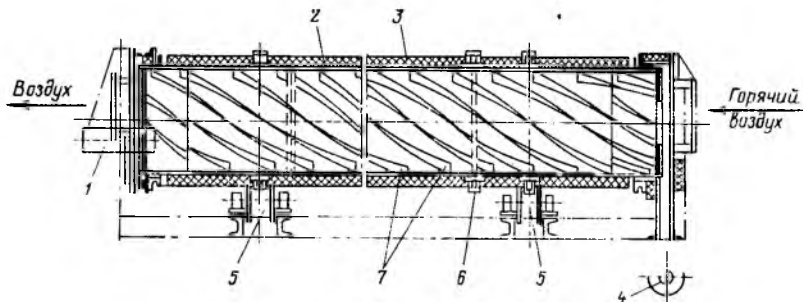


Рис. 71. Общий вид барабанной сушилки гидрокарбоната натрия:

1 — шнек для ввода влажной соли в сушилку; 2 — барабан; 3 — термоизоляция; 4 — выгрузный шнек; 5 — опорно-упорные ролики; 6 — приводная (венцовая) шестерня; 7 — насадка барабана



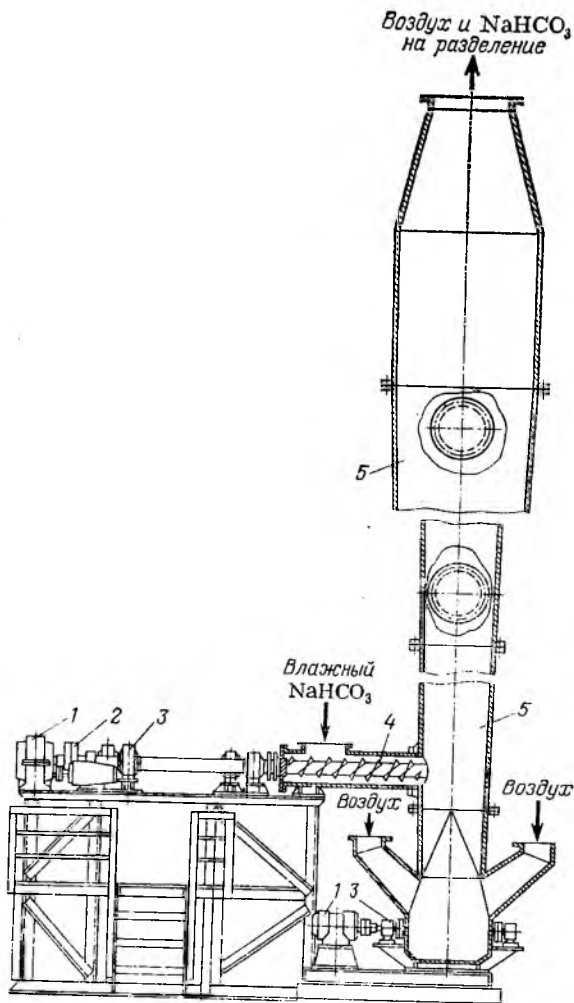


Рис. 72. Пневматическая сушилка гидрокарбоната натрия:

1 — электродвигатели; 2 — редуктор; 3 — подшипники; 4 — загрузочный шнек; 5 — сушильная камера (труба)

Для лучшего перемешивания материала и перемещения его вдоль сушилки барабан 2 устанавливают с уклоном около  $2-3^\circ$  к горизонту в сторону разгрузочного отверстия; к его внутренней поверхности по винтовой линии приварены лопатки 9.

Для уменьшения потерь тепла барабан снабжен тепловой изоляцией 3. Сырой гидрокарбонат натрия подается в сушилку загрузочным шнеком 1 и отводится из нее выгрузным шнеком 4. Барабан расположен на двух парах опорных роликов 5 и приводится во вращение венцовой шестерней 6, связанной через редуктор с электродвигателем (на рисунке не показано).

Обычно барабанная сушилка работает при разрежении око-

ло 0,2—0,3 кПа (20—30 мм вод. ст.), что исключает выделение пыли в производственные помещения цеха.

Более производительны и экономичны пневматические сушилки (рис. 72). Основным элементом такой сушилки является вертикальная коническая труба 5; диаметр ее нижней части 650 мм, верхней 1350 мм, высота 22 000 мм. Объем сушильной камеры 20 м<sup>3</sup>, напряженность по влаге 25 кг/(м<sup>3</sup>·ч), производительность по сухому продукту составляет примерно 8000 кг/ч.

Влажный гидрокарбонат натрия поступает в двухвальный шнек 4 и передается в нижнюю часть сушилки 5. Горячий воздух при 120 °С движется вместе с влажной солью вверх по сушилке и выносит высушенный продукт в систему очистки. Скорость воздуха на входе в сушилку 8—10 м/с, а в верхней, расширенной части—2,0—2,5 м/с. Воздух нагнетается в сушилку вентилятором через два диаметрально расположенных штуцера.

Тепловой режим работы пневматической сушилки заметно отличается от теплового режима работы барабанной сушилки (см. ниже).

Батарейные циклоны для очистки воздуха от гидрокарбоната, скруббер, калориферы для подогрева воздуха, вибросита, магнитные сепараторы и вентиляторы являются типовыми аппаратами и подбираются по каталогам в соответствии с заданными характеристиками.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ЦЕХА ОЧИЩЕННОГО ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

**Отделение приготовления содового раствора «мокрым» способом.** Для обеспечения нормальной работы отделения технологический режим должен строго соответствовать установленным нормам:

Содержание NaCl:	
в сыром гидрокарбонате натрия, %, не более	0,4
в содовом растворе, н. д.	1,5
Общая щелочность, н. д.:	
сuspензии гидрокарбоната натрия, подаваемой на разложение	110—115
полученного содового раствора	100—110
Температура газа на выходе из декарбонатора, °С	90—98
Содержание CO <sub>2</sub> в газе на выходе из декарбонатора в пересчете на сухой газ, % (об.)	95—98
Степень разложения гидрокарбоната натрия, % не менее	67
Давление водяного пара на входе в декарбонатор, кПа (кгс/см <sup>2</sup> )	137—147(1,4—1,5)

Необходимость строгого регламентирования содержания NaCl в сыром гидрокарбонате натрия и содовом растворе свя-

зана с требованиями, предъявляемыми ГОСТ к содержанию NaCl в очищенном гидрокарбонате. Для получения содового раствора указанной общей щелочности суспензия гидрокарбоната натрия должна иметь более высокую щелочность (см. выше нормы технологического режима).

Температура газа на выходе определяет в конечном счете степень разложения  $\text{NaHCO}_3$ . Для обеспечения регламентированной степени разложения гидрокарбоната натрия необходимо поддерживать определенное давление греющего пара, а следовательно, и температуру парогазовой смеси на выходе из декарбонатора. Превышение этой температуры сверх установленной регламентом практически не приводит к увеличению степени разложения  $\text{NaHCO}_3$ , но способствует повышению расхода греющего пара.

Газ из декарбонатора смешивается с газами содовых печей, поэтому содержание  $\text{CO}_2$  в нем, как и в газе содовых печей, должно быть не ниже 90% (об.), считая на сухой газ.

**Отделения карбонизации содового раствора с выделением  $\text{NaHCO}_3$  в твердую фазу, фильтрации и сушки  $\text{NaHCO}_3$ .** В отделении карбонизации поддерживаются следующие нормы технологического режима:

Прямой титр исходного содового раствора, н. д., не более	105—110
Содержание, н. д.:	
хлоридов в исходном содовом растворе в пересчете на NaCl, не более	1,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ в колонной жидкости	$50 \pm 4$
$\text{NaHCO}_3$ в колонной жидкости	$33 \pm 1$
Температура на входе в колонну, °C:	
жидкости	$86 \pm 2$
газа, не более	45
Давление газа на входе в колонну кПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не более	304 (3,1)
Содержание $\text{CO}_2$ на входе в колонну, % (об.) не менее:	
при обжиге мела	32
при обжиге известняка	39,5
Содержание $\text{CO}_2$ на выходе из колонны, % (об.), не более:	
при обжиге мела	22
при обжиге известняка	37
Прямой титр жидкости на выходе из колонны, н. д.	53—64
Содержание в жидкости, н. д.:	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ на выходе из колонны	$21 \pm 3$
хлорид-ионов в пересчете на NaCl, не более	1,5
Температура суспензии на выходе из колонны, °C	60—70

На некоторых заводах давление газа на входе в колонну и содержание в газе  $\text{CO}_2$  принимают выше тех значений, которые приведены выше.

Прямой титр исходного содового раствора определяется растворимостью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая при комнатной температуре близка к 110 н. д.

Максимально возможная концентрация исходного содового раствора обусловлена соображениями экономии тепла при нагревании раствора в процессе декарбонизации почти до кипения. Поэтому на приготовление такого содового раствора возвращается минимально необходимое количество маточника, щелочность которого составляет примерно 50 н. д.; остальное количество маточника (кроме сброса) смешивается с горячим исходным содовым раствором после декарбонатора. При этом получают колонную жидкость, содержащую в сумме 80—85 н. д. карбоната и гидрокарбоната натрия при температуре 82—86°С.

Такая колонная жидкость поступает в карбонизационную колонну. Определение раздельного содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в колонной жидкости и в жидкости на выходе из карбонизационной колонны, а также их температуры обусловлено требованием получить на выходе из карбонизационной колонны кристаллы  $\text{NaHCO}_3$  хорошего качества. Количество маточника, отводимого из цикла на рассолоочистку, определяется по содержанию  $\text{NaCl}$  в жидкости из карбонизационной колонны.

О нормальном ходе поглощения  $\text{CO}_2$  при карбонизации можно судить по содержанию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в жидкости на выходе из карбонизационной колонны. Повышение содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  указывает либо на снижение содержания  $\text{CO}_2$  в газе на входе в колонну по сравнению с регламентированным, либо на засорение карбонизационной колонны гидрокарбонатом натрия и необходимость ее промывки. О зарастании колонны свидетельствует также увеличение ее гидравлического сопротивления.

Содержание  $\text{CO}_2$  в газе на входе в колонну обеспечивает необходимую скорость поглощения  $\text{CO}_2$ , а следовательно, и производительность карбонизационной колонны. Содержание  $\text{CO}_2$  в газе, выходящем из колонны, зависит от количества поступающего в нее газа, а также ее производительности. Если увеличивается количество поступающего газа при постоянном содержании в нем  $\text{CO}_2$ , возрастает и концентрация  $\text{CO}_2$  в выходящем газе и вместе с тем повышается среднее парциальное давление  $\text{CO}_2$  по высоте колонны. Последнее способствует увеличению скорости абсорбции  $\text{CO}_2$  и производительности колонны.

С другой стороны, при увеличении количества поступающего газа уменьшается объем, занимаемый в колонне жидкостью, а это сокращает время пребывания жидкости в колонне, снижает степень карбонизации раствора и тем самым производительность колонны. Следовательно, для поддержания максимальной производительности колонны в нее должно поступать оптимальное количество газа при соответствующем ему содержании  $\text{CO}_2$  в выходящем газе.

В отделении фильтрации регламентируется только влажность отфугованного продукта, которая должна быть не более 3%. Повышение влажности гидрокарбоната натрия после центрифугирования указывает на плохое качество кристаллов и отклонения в работе центрифуги.

В отделении сушки регламентируется температура воздуха:

На входе в сушилку, °С, не выше:	110
барабанную	125±15
пневматическую	60±5
На выходе из сушилки	

Увеличение температуры воздуха на входе в сушилку может вызвать частичное разложение  $\text{NaHCO}_3$ , понижение его температуры уменьшает скорость сушки и может привести к появлению влаги в готовом продукте.

Температура воздуха на выходе из сушилки характеризует теплотери и интенсивность сушки. Повышение температуры означает возрастание тепловых потерь; однако при этом несколько повышается скорость сушки. Понижение температуры способствует уменьшению скорости сушки и повышению влажности продукта.

При соблюдении приведенных выше норм технологического режима на 1 т  $\text{NaHCO}_3$  расходуется 676—680 кг кальцинированной соды в пересчете на 95%-ный продукт (640 кг — на 100%-ный продукт).

##### **5. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОЧИЩЕННОГО ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ**

**Отделение приготовления содового раствора «мокрым» способом.** В отделении декарбонизации установлены системы автоматического регулирования процессов приготовления суспензии гидрокарбоната натрия и декарбонизации. Для этого в бункере  $\text{NaHCO}_3$  автоматически поддерживается его уровень, регулируется подача гидрокарбоната натрия в мешалку и уровень суспензии в ней. Задача автоматического регулирования процесса декарбонизации заключается в стабилизации подачи гидрокарбонатной суспензии на декарбонатор с помощью регулятора расхода. Регулятор соотношения суспензия — пар поддерживает расход пара пропорциональным расходу суспензии. Степень декарбонизации может дополнительно регулироваться путем изменения подачи пара при отклонении температуры парогазовой смеси на выходе из декарбонатора. Контролируются уровень суспензии в декарбонаторе, температура содового раствора и разрежение в газопроводе после декарбонатора.

**Отделение карбонизации, фильтрации и сушки гидрокарбоната натрия.** В отделении применяются системы автоматического регулирования температуры воздуха на входе в сушилку и уровня жидкости в напорном баке промывной воды, системы дистанционного управления расходом газа на карбонизационные колонны и расходом воздуха на сушилку, системы сигнализации при остановке мешалки декантера и блокировка скребковых транспортеров.

Кроме указанных автоматических систем в цехе осуществляются дистанционные замеры уровней во всех основных сборниках и напорных баках.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ПРОИЗВОДСТВЕ

Для предупреждения травматизма и создания благоприятных условий труда необходимо строго соблюдать правила безопасного ведения процесса. Аппаратчики допускаются к работе только в спецодежде и в соответствующих защитных приспособлениях согласно действующим нормам, утвержденным Государственным комитетом Совета Министров СССР по вопросам труда и заработной платы.

С целью предупреждения выделения в рабочие помещения газов и пыли вся аппаратура цеха и коммуникации должны быть герметизированы, а канавы и колодцы закрыты плотными и прочными крышками. Все производственные и вспомогательные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, канализацией и противопожарными средствами защиты, а движущиеся части, площадки, люки, ямы — ограждены.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите области применения очищенного гидрокарбоната.
2. Перечислите основные требования, предъявляемые к очищенному гидрокарбонату.
3. Как можно очистить сырой гидрокарбонат от примесей?
4. Какие способы получения очищенного гидрокарбоната вы знаете? Их отличия, преимущества и недостатки?
5. Какова принципиальная схема получения очищенного гидрокарбоната?
6. Почему при получении очищенного гидрокарбоната путем декарбонизации используют суспензию  $\text{NaHCO}_3$ ?
7. Укажите основные нормы технологического режима отделения декарбонизации.
8. Каково устройство декарбонатора?
9. Рассчитайте степень декарбонизации раствора, общая щелочность которого 100 н. д., а содержание  $\text{NaHCO}_3$  15 н. д.
10. Опишите устройство карбонизационной колонны для получения очищенного гидрокарбоната.
11. Почему нужно стремиться получать при карбонизации содового раствора крупнокристаллический осадок  $\text{NaHCO}_3$ ?
12. Какие факторы влияют на величину образующихся кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ ?
13. Каково устройство сушильного барабана?
14. Каково устройство калорифера для подогрева воздуха?
15. Каково устройство рукавного фильтра?
16. Расскажите о преимуществах пневматической сушилки.

## ПРОИЗВОДСТВО КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

### ВВЕДЕНИЕ

В начале XIX века развитие производства каустической соды (NaOH) было тесно связано с развитием производства кальцинированной соды. Эта взаимосвязь была обусловлена тем, что сырьем для химического способа получения NaOH служила кальцинированная сода, которая в виде содового раствора каустифицировалась известковым молоком. В 1882 г. был разработан и осуществлен в промышленности ферритный способ получения NaOH, также основанный на применении кальцинированной соды. В настоящее время ферритный способ практически не применяется из-за технологической сложности и больших затрат ручного труда.

Одновременно в конце XIX в. стали быстро развиваться электрохимические методы получения NaOH электролизом водных растворов NaCl. При электрохимическом способе одновременно с NaOH получают хлор, который находит широкое применение в промышленности тяжелого органического синтеза и в других областях промышленности, что и объясняет быстрое развитие электрохимического производства NaOH. Доля едкого натра, выпускаемого методом электролиза, в мировом производстве NaOH в 1980 г. составила 96,8%, а едкого натра, получаемого химическими методами, — 3,2%.

В 1970 г. в Советском Союзе на долю электрохимической каустической соды приходится уже 88,8% всей выработки (11,2% NaOH было произведено химическим способом).

Первый патент на электрохимический метод производства едкого натра и хлора был получен русскими изобретателями Н. Глуховым и Ф. Вашуком в 1879 г., а уже в 1880 г. стало возможным промышленное внедрение этого способа.

В 1982 г. общий выпуск едкого натра достиг в нашей стране 2,757 млн. т.

Чистый гидроксид натрия NaOH представляет собой белую непрозрачную массу, жадно поглощающую из воздуха водяные пары и CO<sub>2</sub>, является едким веществом: при попадании на кожу он вызывает долго незаживающие химические ожоги, а при систематическом воздействии на кожу вызывает язвы и экзему. Предельно допустимая концентрация аэрозоля едкого натра в воздухе производственных помещений 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Существуют две модификации безводного едкого натра — α-NaOH с ромбической формой кристаллов и β-NaOH с кристаллами кубической формы. Относительная молекулярная масса NaOH 39,97, плотность 2130 кг/м<sup>3</sup>, теплота образования из простых веществ 427 кДж, температура плавления 328 °С.

С водой едкий натр образует ряд кристаллогидратов. При  $-28^{\circ}\text{C}$  из водных растворов, содержащих 19,1% (масс.)  $\text{NaOH}$ , кристаллизуется гептагидрат  $\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , при  $-20^{\circ}\text{C}$  и содержании в растворе 2,5%  $\text{NaOH}$  из раствора выпадает  $\text{NaOH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Безводный  $\text{NaOH}$  выпадает из водного 75%-ного раствора при  $80^{\circ}\text{C}$ . Теплоемкость безводного едкого натра в пределах  $25-227^{\circ}\text{C}$  составляет 1,61, в пределах температур  $25-427^{\circ}\text{C}$  она повышается до 2,63 и затем в пределах  $25-827^{\circ}\text{C}$  становится равной 2,32 Дж/(г $\cdot^{\circ}\text{C}$ ). Вязкость расплавленного едкого натра при  $350^{\circ}\text{C}$  составляет 4,0, а при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  —  $1,8\cdot 10^{-3}$  Па $\cdot$ с\*. Температура плавления чистого едкого натра  $328^{\circ}\text{C}$ . Примеси заметно понижают эту температуру; так, при содержании в твердом гидроксиде натрия 6,48% (масс.)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  температура плавления снижается до  $284^{\circ}\text{C}$ . Температура кипения расплава  $\text{NaOH}$   $1388^{\circ}\text{C}$ .

Более подробные сведения о свойствах водных растворов едкого натра приведены в Приложении.

Едкий натр широко применяется во многих отраслях народного хозяйства. Из общего количества вырабатываемой каустической соды его потребление в различных областях народного хозяйства в среднем составляет (в %):

Химическая промышленность	76
Нефтехимическая промышленность	12
Целлюлозно-бумажная промышленность	3
Металлургия и прочие	9

Едкий натр выпускают в твердом и жидком виде. Твердый едкий натр выпускается следующих марок: ТХ-1 — твердый, плавленный, и ТХ-2 — твердый, чешуированный. Качество этих марок регламентируется ГОСТ 2263—79, основные требования которого приведены ниже:

Содержание, %	ТХ-1	ТХ-2
$\text{NaOH}$ , не менее	97,0	96,0
Примеси (в пересчете на 100%-ный продукт), не более:		
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,5	1,9
$\text{NaCl}$	0,7	0,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,01	0,02
$\text{SiO}_2$	0,5	0,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,6	0,9

В технической каустической соде марки ТХ-1, используемой для получения металлического натрия, содержание  $\text{SiO}_2$  не должно превышать 0,1%, содержание К не более 0,1%, а  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (в пересчете на Са) — не более 0,03%.

Твердый едкий натр плавленный транспортируют в стальных барабанах емкостью 50—170 л, чешуированный — в полиэтиле-

\* 1 П = 0,1 Па $\cdot$ с, или 1 Па $\cdot$ с = 10 П.



Таблица 18. Требования к качеству жидкой каустической соды

Показатель	РР	РХ-1	РХ-2	РДУ	РД-1	РД-2
Внешний вид и цвет	Бесцветная прозрачная жидкость	Бесцветная	Бесцветная	прозрачная	жидкость от	пепельного до голубого цвета. Допускается осадок
Содержание, % (масс.): основного вещества NaOH, не менее	42	45	43	50	44	42
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не более	0,6	1,2	2,0	1,0	1,2	2,0
NaCl, не более	0,05	1,0	1,5	2,2	3,8	4,0
Fe в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,0015	0,015	0,2	0,03	0,03	0,04
Оксиды железа, алюминия и марганца, не более	Не нормируется	0,05	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется
Кремневая кислота (SiO <sub>2</sub> ), не более	0,008	0,5	То же	То же	То же	То же
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , не более	0,03	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> в пересчете на Ca, не более	0,003	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется
NaClO <sub>3</sub> , не более	0,01	Не нормируется	0,2	0,3	Не нормируется	Не нормируется
Тяжелые металлы группы H <sub>2</sub> S в пересчете на Pb, не более	0,003	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется
Al в пересчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	0,01	То же	То же	То же	То же	То же
Hg, не более	0,0005	«	«	«	«	«
Cu, не более	Не нормируется	0,006	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется

новых мешках, вложенных в стальные барабаны емкостью 25—100 л со съемным верхним днищем.

Жидкий едкий натр транспортируют в железнодорожных цистернах. Жидкий едкий натр выпускается шести различных марок: РР — раствор ртутный; РХ-1 и РХ-2 — растворы химические; РДУ, РД-1 и РД-2 — растворы диафрагменные.

Содержание основного вещества и примесей в жидкой каустической соде согласно ГОСТ 2263—79 приведено в табл. 18.

В табл. 19 приведена динамика производства едкого натра.

Таблица 19. Производство едкого натра (в тыс. т), 1970—1982 гг.

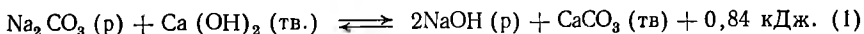
Страны	1970	1975	1980	1982	Страны	1970	1975	1980	1982
НРБ	46	85	162	151	США	9200	8410	10546	9661
ГДР	413	442	626	631	Франция	1094	1120	1333	1315
Канада	999	1022	953	844	ФРГ	1682	2489	3176	3209
Италия	860	845	1459	1458	ЧССР	189	257	324	330
ПНР	313	392	416	401	СФРЮ	90	94	137	178
СССР	1783	2395	2755	2757	Япония	2606	2861	3063	2786

## ИЗВЕСТКОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ (ЕДКОГО НАТРА)

### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

#### Каустификация

Известковый способ получения едкого натра основан на каустификации карбоната натрия известью или известковым молоком:



Подача на каустификацию вместо известкового молока извести позволяет использовать теплоту гашения  $\text{CaO}$ . Кроме того, образуется более концентрированный раствор едкого натра за счет вывода из процесса воды, поступающей с известковым молоком.

В начале процесса направление реакции (1) сдвинуто вправо, так как растворимость  $\text{CaCO}_3$  меньше растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Например, при  $100^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде составляет 0,7, а растворимость  $\text{CaCO}_3$  лишь 0,002 г на 100 г раствора.

В начале процесса каустификации в растворе присутствует большое количество ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , снижающих и без того малую растворимость  $\text{CaCO}_3$ . По мере каустификации в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$  и уменьшается количество ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , поэтому растворимость  $\text{CaCO}_3$  увеличивается, а растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  уменьшается. При достижении одинаковой растворимости солей наступает равновесие. Константа равновесия реакции (1) выражается соотношением:

$$K = \frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (2)$$

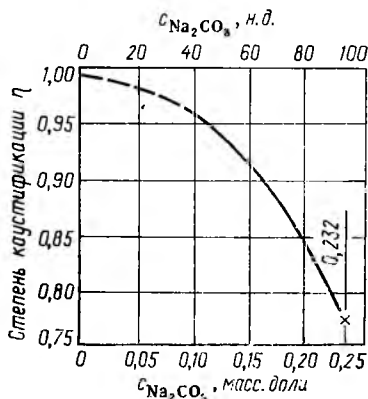
Растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в разной степени зависят от температуры, поэтому, строго говоря, константа равновесия зависит от температуры. Однако практически эта зависимость не учитывается. Важной характеристикой процесса каустификации является равновесная степень каустификации  $\eta$ , выраженная отношением:

$$\eta = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \cdot 100. \quad (3)$$

Выражая концентрацию ионов  $[\text{OH}^-]$  через константу равновесия  $K$  и концентрацию ионов  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , получают:

$$\eta = \frac{\sqrt{K} [\text{CO}_3^{2-}]}{\sqrt{K} [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}]} \cdot 100. \quad (4)$$

Рис. 73. Зависимость равновесной степени каустификации содового раствора от концентрации соды в исходном растворе при 100 °С



Из выражения (4) следует, что равновесная степень каустификации (степень перехода соды в едкий натр) при прочих равных условиях снижается при увеличении содержания соды в исходном растворе (рис. 73). При содержании соды в растворе более 23,2% (масс.) в донной фазе появляется пирсонит  $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ , способствующий возрастанию потерь соды. Наоборот, при понижении концентрации соды в исходном растворе степень каустификации повышается. Однако вместе с этим возрастает также удельное содержание воды (на 1 кг твердого NaOH) в каустифицированном содовом растворе (рис. 74).

Повышение удельного содержания воды приводит к увеличению расхода греющего пара на выпарку слабых щелоков, т. е. к росту стоимости продукционной каустической соды.

Весьма малый тепловой эффект реакции (1) показывает, что температура мало влияет на равновесную степень каустификации. Ниже приведены экспериментальные равновесные степени каустификации, полученные при постоянной концентрации исходного содового раствора и различной температуре:

Температура, °С	80	90	100
Степень каустификации, %	97,1	96,8	96,9

Скорость достижения равновесия зависит от температуры. Так, при одинаковых прочих условиях равновесная степень каустификации при 80 °С достигается за 12 ч, а при 100 °С — за 3 ч. Поэтому хотя температура и не влияет на равновесный выход NaOH, процесс каустификации ведут при температуре 98—100 °С, что обеспечивает достаточно высокую скорость протекания процесса. Кроме того, увеличение температуры способствует образованию крупнокристаллического осадка

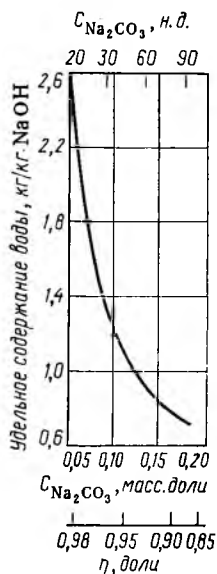


Рис. 74. Зависимость удельного содержания воды в слабом щелочном растворе от концентрации соды в исходном растворе при 95 °С

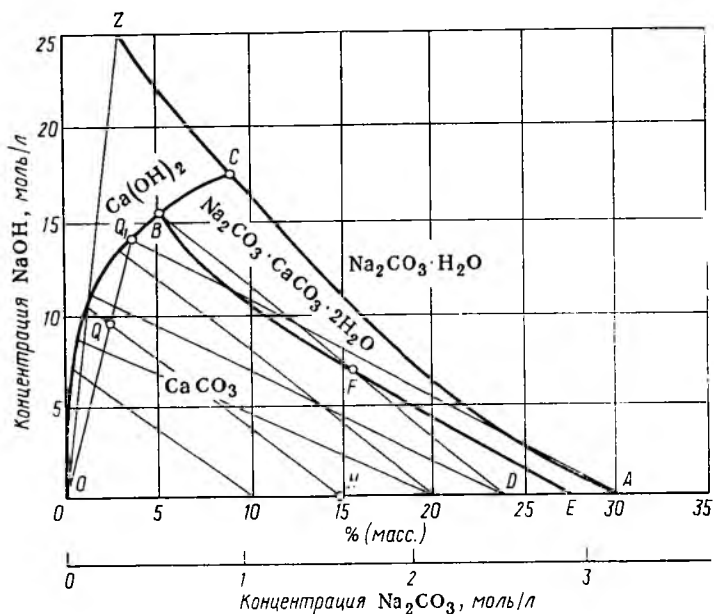


Рис. 75. Диаграмма равновесного состояния системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaOH—CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$

$\text{CaCO}_3$ , что улучшает отделение шлама от щелочных растворов при дальнейшей его декантации и повышает скорость осаждения  $\text{CaCO}_3$  за счет снижения вязкости раствора.

Диаграмма равновесного состояния системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaOH—CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$  приведена на рис. 75. По оси абсцисс отложена концентрация соды, по оси ординат — концентрация  $\text{NaOH}$  [в моль/л и % (масс.)] в пределах, принятых в производственных условиях.

На рис. 75 точка *E* соответствует насыщенному раствору пирсонита; кривая *AC* соответствует растворам, насыщенным содой и пирсонитом при различной концентрации  $\text{NaOH}$ . Кривая *CZ* характеризует содержание в твердой фазе  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Кривая *OB* представляет собой геометрическое место точек двухвариантной системы с переменным содержанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  и двумя компонентами в твердой фазе  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Эта кривая соответствует равновесным растворам, образующимся при взаимодействии  $\text{Ca(OH)}_2$  с растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  различной концентрации. Кривая *BC* характеризует двухвариантную систему с донной фазой, состоящей из  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

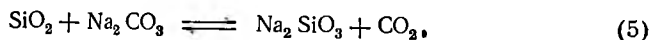
Таким образом, три кривые, сходящиеся в точке *B*, делят поле кристаллизации на три области: *OBE* — область кристаллизации  $\text{CaCO}_3$ , выше линии *OBC* — область кристаллизации  $\text{Ca(OH)}_2$  и *ACBE* — область кристаллизации пирсонита. С промышленной точки зрения представляет интерес область *OBE*, поскольку наличие в твердой фазе пирсонита приводит к потерям соды, а  $\text{Ca(OH)}_2$  — к потерям извести.

При каустификации известно содового раствора с высоким содержанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (например, 24%, точка *D*) вначале до достижения точки *F* в твердой фазе образуется только  $\text{CaCO}_3$ . В точке *F* начинается образование пирсонита,

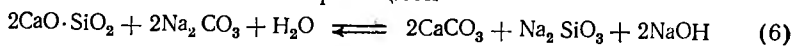
и общая щелочность раствора соответственно снижается. Процесс дальнейшей каустификации этого раствора характеризуется кривой *FB*, при этом в твердую фазу выделяются  $\text{CaCO}_3$  и пирсонит. В точке *B* донная фаза содержит пирсонит,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Таким образом, исходная концентрация 24,2% соды является неприемлемой для каустификации. Предельно высокая концентрация соды в исходном растворе, при которой пирсонит не выпадает в осадок в процессе каустификации, равна 23,2%. Эта концентрация и будет оптимальной с точки зрения концентрации  $\text{NaOH}$  в получаемом щелоке после каустификации.

Все сказанное выше относится к процессу каустификации, проводимому с чистыми реагентами. В действительности, в «нормальном»\* содовом растворе и извести присутствуют примеси, влияющие на процесс каустификации. Например, содержание от 3 до 10 н. д. сульфата натрия в «нормальном» содовом растворе понижает равновесную степень каустификации на 0,004—0,014.

Присутствие  $\text{SiO}_2$  в извести обычно приводит к дополнительному расходу соды



Если  $\text{SiO}_2$  присутствует в виде дикальцийсиликата, то и в этом случае в соответствии с реакцией



дополнительно расходуется сода. Наличие в извести  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не влияет на равновесную степень каустификации.

С учетом примесей действительная равновесная степень каустификации обычно на 0,015—0,03 ниже теоретической.

### Отделение и промывка шлама

Слабый щелок необходимо тщательно отделить от шлама и осветлить. Это объясняется следующим. При упаривании раствора соотношение концентрации  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  остается неизменным, поэтому процесс упаривания можно изобразить на рис. 75 линией, направленной из точки *O* через фигуративную точку раствора. Так, при упаривании прозрачного раствора, соответствующего по составу точке *Q* его концентрация будет изменяться по линии *QQ*<sub>1</sub> до пересечения ее в точке *Q*<sub>1</sub> с кривой *OBC*. При дальнейшем упаривании мутного раствора, содержащего твердые частицы  $\text{CaCO}_3$ , состав раствора будет изменяться по кривой *OBC*, так как в нем одновременно с упариванием будет протекать обратная реакция — взаимодействие твердого  $\text{CaCO}_3$  с  $\text{NaOH}$  с образованием эквивалентных количеств  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Таким образом содержание соды в растворе будет возрастать, а степень каустификации снижать-

\* «Нормальный» содовый раствор — это раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , подаваемый на каустификацию после смешения концентрированного исходного содового раствора с промывными водами, образующимися в процессе фильтрации  $\text{CaCO}_3$  и при растворении солей выпарки слабых щелоков.

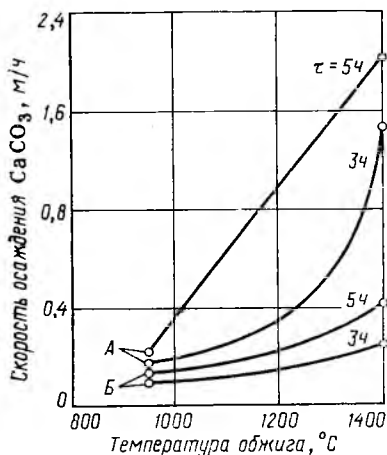


Рис. 76. Зависимость скорости осаждения твердых частиц в разбавленном растворе щелока (осветление) от температуры обжига и времени пребывания обжигаемого карбонатного сырья (известняка) различного состава (А и В)

ся. Из этого следует, что перед подачей каустифицированного раствора на выпарку он должен быть тщательно осветлен.

Скорость и полнота отделения шлама от слабого щелока зависят от качества обжигаемого известняка, условий его обжига, избытка извести и других факторов.

На рис. 76 показана зависимость скорости осветления слабого щелока от температуры обжига при различном времени пребывания обжигаемого материала в зоне обжига ( $\tau$ ) для двух различных образцов исходного известняка А и В состав которых приведен ниже (кг на 1000 кг):

	А	В
Потери при прокаливании	441,1	418,7
CaO	550,0	511,1
MgO	5,8	4,5
SO <sub>3</sub>	—	0,7
SiO <sub>2</sub>	1,1	46,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы	7,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	2,9
Не определяемые	2,0	8,0
<b>Всего</b>	<b>1000,0</b>	<b>1000,0</b>

Из рис. 76 видно, что при данных постоянных условиях (температура обжига и время пребывания в зоне обжига) с повышением содержания SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в известняке заметно снижается скорость осветления слабого щелока. При повышении температуры обжига и увеличении времени пребывания материала в зоне обжига скорость осветления щелока для обоих образцов известняка возрастает.

Условия гашения извести также заметно сказываются на скорости осветления щелока. Так, если для каустификации применяют известковое молоко, полученное из пушонки, скорость осветления составляет 1,06—1,48 м/ч, а если используют известковое молоко, полученное обычным способом, скорость осветления снижается до 0,16—0,28 м/ч.

На скорость осветления заметно влияет избыток извести в каустифицируемом растворе. Так, при проведении каустификации с 7%-ным недостатком извести скорость отстаивания шлама составляет 1,6 м/ч, при 1%-ном избытке извести скорость от-

ствания образующегося шлама снижается до 0,9 м/ч за счет медленного осаждения частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и образования более мелких частиц  $\text{CaCO}_3$ .

Среднюю скорость осаждения ( $W_0$ ) твердых частиц можно определить по критерию Рейнольдса, а значение критерия находят по критерию Архимеда. Расчет критерия Архимеда производится по уравнению

$$\text{Ar} = \frac{d^3 (\rho_2 - \rho_1) \rho_1 g}{\mu^2}, \quad (7)$$

где  $d$  — средний размер частиц шлама, м;  $\rho_2$  и  $\rho_1$  — плотность твердой и жидкой фаз соответственно  $\text{кг/м}^3$ ;  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости,  $\text{Па}\cdot\text{с}$  ( $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ );  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\text{м/с}^2$ .

При значении  $\text{Ar} \leq 36$  критерий Рейнольдса может быть найден из соотношения  $\text{Re} = \text{Ar}/18$ ; если  $36 < \text{Ar} < 84000$ , то  $\text{Re} = 0,152 \text{ Ar}^{0,715}$ , и, наконец, при  $\text{Ar} > 84000$  значение  $\text{Re} = 1,74\sqrt{\text{Ar}}$ .

Критерий Рейнольдса связан со скоростью осаждения соотношением  $W_0 = \text{Re}\mu/d\rho_1$ . Из приведенных соотношений следует, что чем меньше вязкость раствора, тем больше значения критериев  $\text{Ar}$  и  $\text{Re}$ , а следовательно и величина  $W_0$ . Это является одной из причин проведения процесса каустификации при высокой температуре. Высокая температура способствует также получению более крупных, быстро осаждающихся кристаллов  $\text{CaCO}_3$  в результате снижения пересыщения раствора по  $\text{CaCO}_3$ .

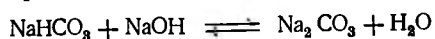
Крупные кристаллы  $\text{CaCO}_3$  не только быстрее осаждаются, но и лучше отмываются от  $\text{NaOH}$  и остатков соды меньшим количеством промывной воды. Последнее чрезвычайно важно, поскольку промывная вода, содержащая  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не выводится из цикла, а смешивается с исходным концентрированным содовым раствором. Поэтому, чем меньше расход промывной воды, тем концентрированнее содовый раствор, подаваемый на каустификацию, и концентрированнее каустифицированный раствор, и тем, следовательно, меньше расход тепла на дальнейшее концентрирование этого раствора для получения товарного  $\text{NaOH}$ .

Снижение пересыщения каустифицируемого раствора по  $\text{CaCO}_3$  приводит к образованию более крупных кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и тем самым улучшает процесс осветления слабого щелока. Снижению пересыщения кроме повышения температуры каустификации способствует также добавление к исходному содовому раствору так называемых «крепких» промывок, содержащих кроме соды едкий натр, повышающий растворимость  $\text{CaCO}_3$ . «Крепкие» промывки получают при растворении соды, выпадающей из слабого щелока при его концентрировании в вакуум-выпарных аппаратах.

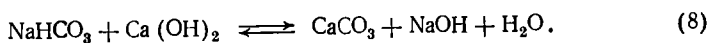
В результате добавления к исходному содовому раствору «слабых» и «крепких» промывок получают «нормальный» содо-

вый раствор, содержащий до 20 н. д. NaOH при общей щелочности 80 н. д., т. е. со степенью каустификации 25%. При каустификации «нормального» содового раствора образуется щелок, называемый «слабым»; он содержит до 130 г/л NaOH при степени каустификации  $\eta=84\%$ .

Исходный содовый раствор, поступающий в цех каустической соды из отделения декарбонизации содового завода, имеет общую щелочность порядка 110 н. д. и степень декарбонизации не ниже 85%. В производстве каустической соды необходимо достичь по возможности высокой степени декарбонизации содового раствора, так как присутствующий в содовом растворе гидрокарбонат натрия взаимодействует в промывных водах с едким натром по реакции:



или



В результате этой реакции расходный коэффициент извести на 1 т NaOH возрастает (пропорционально содержанию в содовом растворе  $\text{NaHCO}_3$ ).

Концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в подаваемом на каустификацию «нормальном» растворе в значительной степени зависит от количества промывных вод. Стремятся получать по возможности более концентрированные растворы, поэтому большое значение приобретает операция промывки шлама. Хорошая промывка шлама минимальным количеством промывной воды обеспечивается при сочетании противоточной многоступенчатой декантации шлама с последующей его фильтрацией.

Принципиальная схема многоступенчатой противоточной промывки шлама приведена на рис. 77.

Из рисунка видно, что каждая ступень промывки имеет зону смещения и зону разделения. При этом в зоне разделения (сечения I—I, II—II, ..., n—n) поток жидкости, движущийся со шламом вниз, находится в равновесии по содержанию растворимых примесей (NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с потоком промывной жидкости, движущимся вверх. Практически в промытом шламе всегда остается некоторое количество NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ранее полагали, что это явление связано с образованием в шламе двойных солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ . Однако более поздние исследования показали, что при плохой отмывке шлама от NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  между молекулами щелочного натрия и частичками шлама возникают сорбционные силы.

Количество связанного  $\text{Na}^+$  зависит от свойств шлама и должно определяться для каждого отдельного производства самостоятельно. Этот связанный неотмываемый  $\text{Na}^+$  при расчетах операции промывки шлама должен причисляться к твердой части шлама. Степень извлечения примесей при прочих равных условиях зависит от числа ступеней промывок. Число ступеней



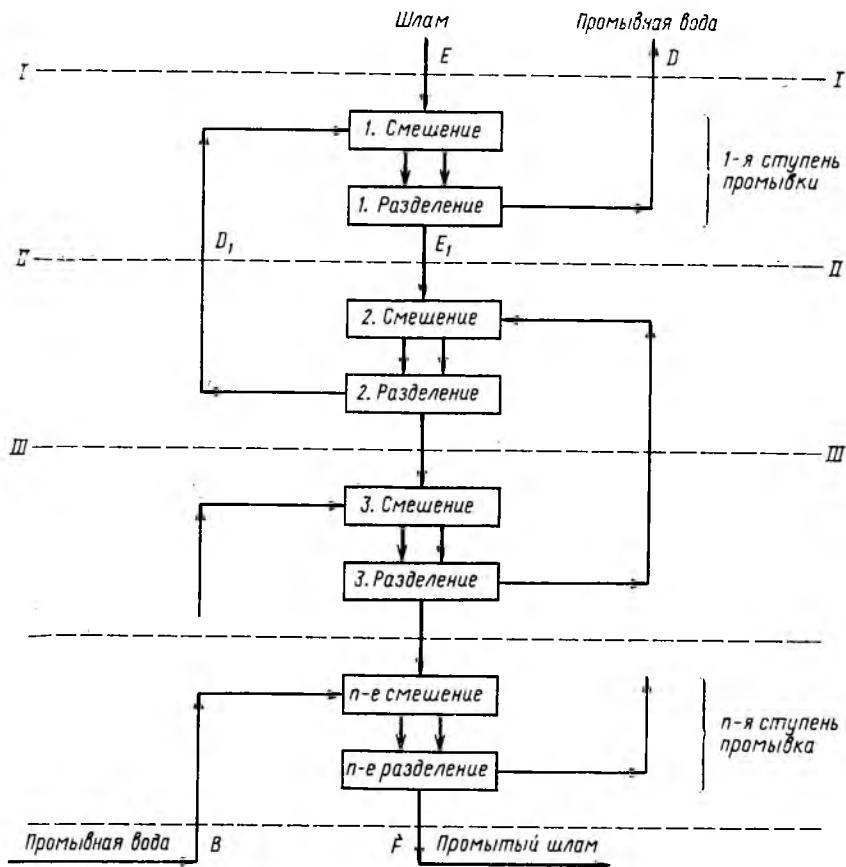


Рис. 77. Схема ступенчатой противоточной промывки шлама (жирная линия — линия шлама; тонкая — линия промывной воды)

промывок, необходимое для достижения данной степени извлечения, может быть установлено расчетным путем или с помощью графических построений.

Для графического расчета используют прямоугольную треугольную диаграмму (рис. 78).

Вершины треугольника характеризуют чистую промывную воду (точка  $B$ ), чистое растворенное вещество (сумма растворенных веществ — точка  $C$ ) и чистое твердое вещество (сумма твердых веществ — точка  $A$ ). Состав смеси в массовых долях  $c_{H_2O}$ ,  $c_{прим}$  и  $c_{ТВ}$  находят по соотношению:

$$c_{H_2O} = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C}; \quad c_{прим} = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C}$$

$$c_{ТВ} = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C},$$

где  $m_A$ ,  $m_B$ ,  $m_C$  — массы соответствующих компонентов.

Для определения состава смеси, характеризуемой какой-либо точкой внутри треугольника, берут абсциссу и ординату искомой точки  $c_{\text{прим}}$  и  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ . Значения  $c_{\text{ТВ}}$  определяют из соотношения:

$$c_{\text{ТВ}} = 1 - (c_{\text{прим}} + c_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Для нахождения числа ступеней промывки, необходимых для получения заданной степени извлечения полезных веществ, исходят из следующего. Известны состав вводимого на промывку шлама (точка  $E$ ), состав промывной жидкости на выходе из аппарата (точка  $D$ ), состав промывной жидкости на входе в аппарат ( $B$  — чистая вода) и состав промытого шлама (точка  $E$ ).

Из рис. 78 видно, что точки, характеризующие состав потока  $E$  и  $D$  по растворенным примесям, и точки  $F$  и  $B$  в сечениях  $I-I$  и  $n-n$  (см. рис. 77) совпадают. Проводя через эти точки секущие 1-й, 2-й, ...,  $n$ -й ступеней промывки  $R_nK_n$ ,  $R_1K_1$ , и т. д., можно заметить, что эти секущие пересекаются в одной точке  $P$  (см. рис. 78).

Точки равновесия лежат на прямых, исходящих из угла  $A$  и соединяющих точки  $E$  и  $D$ ,  $E_2$  и  $D$ , и т. д. Состав шлама с достаточной степенью точности характеризуется точками, лежащими на прямой  $EE_3$ .

Поток жидкости  $D$ , выходящий из 1-й ступени, находится в равновесии с потоком шлама  $E_1$ , выходящим из этой же ступени. Секущая  $R_1K_1$  пересекается с линией состава шлама  $EE_3$  в точке  $E_1$ . Шлам, выходящий из 1-й ступени промывки, имеет состав  $E_1$ . Состав промывной жидкости  $D_1$  находят по точке пересечения секущей  $R_1K_1$  со стороной треугольника  $BC$ .

Аналогичные построения ведут до тех пор, пока секущая  $R_nK_n$  не достигнет или не превзойдет точку  $F$  (как это показано на рисунке). Таким образом, каждая секущая  $R_1K_1$ ,  $R_2K_2$ , и т. д. соответствует одной ступени разделения (одна ступень промывки).

Из рис. 78 видно, что для получения промытого шлама состава  $F$  достаточно трех ступеней промывки: после третьей ступени состав шлама  $E_3$  по содержанию в нем растворимых примесей лучше, чем это требуется. Если ограничиться двумя ступенями промывки, в промытом шламе будет содержаться больше растворенных примесей ( $E_2$ ), чем задано.

По этой же диаграмме можно установить количественное соотношение (потока) шлама  $G_{\text{шл}}$  и промывной жидкости  $G_{\text{пр}}$ . Так, для первой зоны разделения (сечение  $I-I$ , см. рис. 77) отношение  $G_{\text{шл}} : G_{\text{пр}}$  будет численно равно отношению длины отрезков  $PD : PE$ , для второй зоны разделения (сечение  $II-II$ ) —  $PD_1 : PE_1$ , и т. д. (см. рис. 78).

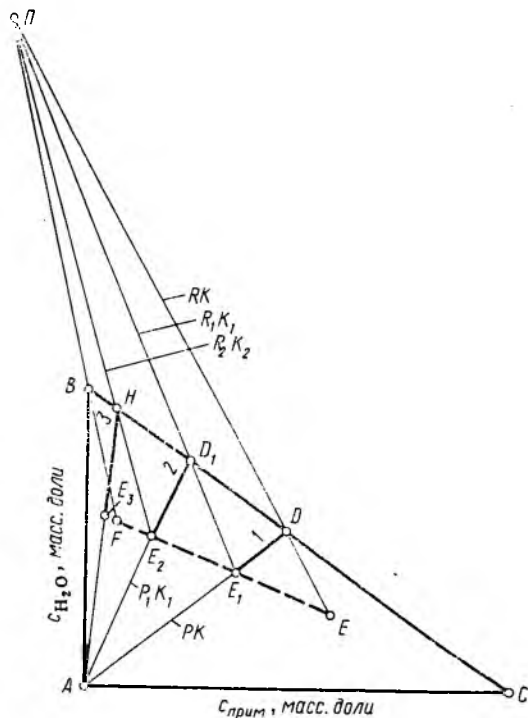
В технологических схемах производства  $\text{NaOH}$  часто предусматривается повторная каустификация шлама свежим содовым раствором, что приводит к увеличению концентрации слабого щелока и повышению коэффициента использования  $\text{CaO}$ . При этом следует иметь в виду, что содержание соды в растворе должно быть ниже ее величины, приводящей к образованию двойной соли — пирсонита. Это легко достигается комбинированием повторной каустификации с операцией промывки шлама. В этом случае шлам и содовый раствор разбавляются промывной водой, что препятствует достижению критических концентраций соды при сохранении того же объема промывной воды, что и при однократной каустификации.

На рис. 79 показана принципиальная схема, включающая повторную каустификацию и промывку шлама.

На повторную каустификацию подают шлам первой каустификации, свежий содовый раствор и промывную воду из зоны разделения 2-й ступени промывки. Шлам после повторной каустификации и промывная вода проходят зону разделения 1-й ступени

Рис. 78. Графическое определение числа ступеней противоточной промывки шлама:

$A$  — чистое твердое вещество (сумма твердых веществ);  $B$  — чистая промывная вода;  $C$  — чистое растворенное вещество (сумма растворенных веществ);  $D$  — выходящая обогатренная растворенными солями промывная вода;  $E$  — приливаемый шлам;  $F$  — промытый шлам;  $H$  — приливаемая вода;  $RK$  — линия равновесия;  $RK$  — линия сечения отдельных ступеней промывки;  $P$  — точка пересечения всех линий сечения



пени промывки и далее, по обычной схеме, зоны разделения 2-й, 3-й и если необходимо,  $n$ -й ступени промывки шлама.

При проведении двух процессов каустификации с последующей промывкой шлама скорость осаждения твердых частиц при прочих равных условиях выше скорости осаждения частиц, полученных при однократной каустификации. Это можно объяснить увеличением степени использования  $CaO$  в шламе и возрастанием времени формирования шлама при двукратной каустификации.

В производстве едкого натра расход промывной воды (конденсата) на 1 т  $NaOH$  при  $70-80^\circ C$  составляет  $4,5-5,0$  м<sup>3</sup>. Высокая температура промывной воды способствует растворению в ней примесей и повышает при прочих равных условиях скорость осаждения твердых частиц.

### Концентрирование слабых щелоков. Отделение выпарки

В отделение выпарки из отделения каустификации поступают слабые щелока, содержащие около 130 г/л  $NaOH$ , 30 г/л  $Na_2CO_3$  и 11,3 г/л  $Na_2SO_4$ . При концентрировании слабых щелоков в твердую фазу выделяется  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$ .

На рис. 80 показана растворимость соды и сульфата натрия в растворах едкого натра различной концентрации. Из рисунка видно, что растворимость  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  в растворах едкого натра весьма близки.

Точка  $A$  на рисунке характеризует состав раствора, поступающего на выпаривание; после первой ступени выпаривания со-

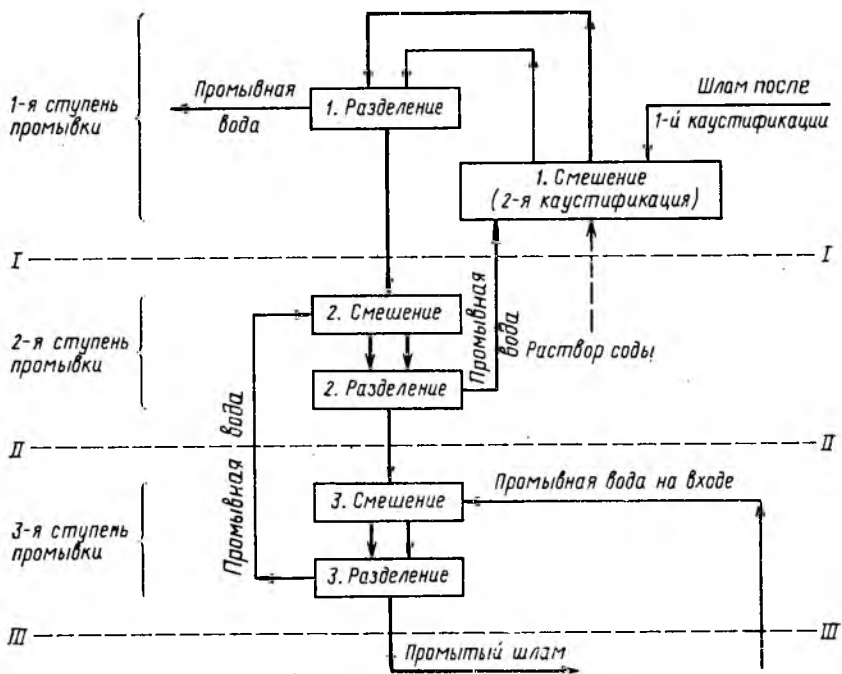


Рис. 79. Схема трехступенчатой противоточной промывки шлама в сочетании с повторной каустификацией шлама первой каустификации (жирная линия — линия шлама; тонкая — промывной воды; пунктирная — содового раствора)

став раствора приблизительно может быть выражен точкой *B*. Тогда прямая *ABC* (*a*) характеризует изменение состава системы в процессе выпаривания. При этом отрезок *BC* характеризует состав суспензии  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  в водном растворе  $\text{NaOH}$  (соль Буркейта). При высоких концентрациях  $\text{NaOH}$  рас-

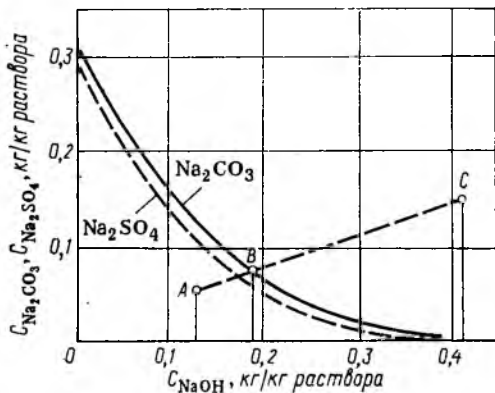


Рис. 80. Зависимость растворимости  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в водных растворах  $\text{NaOH}$  от концентрации  $\text{NaOH}$  при  $70^\circ\text{C}$ :

*A* — состав начального раствора ( $C_{\text{NaOH}} = 0,13$  кг/кг;  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,053$  кг/кг); *B* — состав раствора после I ступени выпаривания; *C* — примерное состояние суспензии перед выделением соли Буркейта; *ABC* — линия изменения состава раствора в процессе его выпаривания

Рис. 81. Совместная растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе  $\text{NaOH}$  при  $65^\circ\text{C}$

творимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  резко снижается и не может быть найдена на рис. 80.

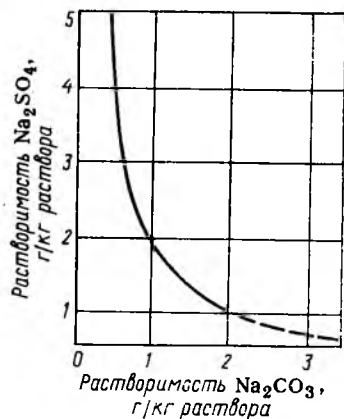
На рис. 81 показана совместная растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 48%-ном водном растворе едкого натра при  $65^\circ\text{C}$ . Действительное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе значительно выше равновесного. Если его определять сразу же после выхода раствора с выпарной станции, оно составит 6,2 и 4,8, а спустя 48 ч — уже 4,2 и 1,2 г/кг.

Таким образом, из приведенных данных следует, что при больших концентрациях  $\text{NaOH}$  в растворе наблюдается высокое пересыщение по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , которое очень медленно снижается в результате старения раствора. Однако даже через 48 ч раствор не достигает равновесного состояния.

В процессе выпаривания важно не только максимально выделить примеси в твердую фазу, но и получить крупные быстро осаждающиеся кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Полнота выделения солей обеспечивается высокой концентрацией  $\text{NaOH}$  и длительностью выдерживания раствора  $\text{NaOH}$ , обеспечивающей снятие пересыщения по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Размер осаждающихся кристаллов в значительной степени определяется содержанием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе. Из концентрированных растворов едкого натра при наличии в нем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  выделяются кристаллы двойной соли Буркейта  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , на которых затем кристаллизуется оставшаяся в растворе сода. Механизм этих процессов выяснен недостаточно, однако есть основания предполагать, что  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  откладывается на гранях двойной соли. Для получения крупных кристаллов необходимо, чтобы мольное отношение  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$  было больше или равно 0,5.

Так как часть сульфата натрия остается в готовом продукте и не возвращается обратно в цикл, необходимо восполнять его потери. При обжиге карбонатного сырья с использованием кокса, содержащего серу, дефицит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  восполняется за счет этой серы. Если в процессе обжига сульфат натрия не образуется, необходимо добавлять его в осветленный слабый щелок перед подачей раствора на выпарку.

Если в растворе содержится воздух, он заметно ухудшает процесс осаждения твердой фазы, образуя с раствором устойчивую пену, захватывающую значительное количество кристаллизующейся соли в виде мелких кристаллов, окруженных пузырьками воздуха. Поэтому для быстрого осаждения солей, а следовательно и для получения чистого продукта важно максимально исключить контакт выпариваемого раствора с воздухом. Вы-



деленные из концентрированного щелока соли растворяются в конденсате или в «слабой» жидкости и в виде «крепких» промывок возвращаются на приготовление «нормального» содового раствора.

### Плавка едкого натра

Максимальная концентрация едкого натра, достигаемая в выпарных установках, составляет примерно 70%. Более концентрированные растворы едкого натра обладают большой вязкостью и имеют высокую температурную депрессию, что делает неэкономичным дальнейшее обезвоживание NaOH в выпарных установках. Для этого в промышленности применяются плавильные котлы (горшки), изготовленные из щелочестойкого серого чугуна марки СЧШ-1 (0,8—1,0% Ni, 0,6—0,8% Cr).

Температура кипения едкого натра при атмосферном давлении составляет 1388 °С, поэтому полное обезвоживание NaOH возможно лишь при этой температуре. Достижение такой высокой температуры связано с техническими трудностями. Вместе с тем присутствие в едком натре даже малого количества воды резко снижает температуру кипения плава. Так, при содержании воды около 1% (масс.) температура кипения плава составляет 400 °С, а при 0,5% — 530 °С. Для нагревания плава до таких температур используют дымовые газы, образующиеся при сжигании угля, мазута или природного газа.

Обезвоживание NaOH может протекать в одном плавильном горшке (периодический процесс) или в батарее из 6—9 плавильных горшков, соединенных последовательно. В этом случае плавка едкого натра ведется непрерывно, так как обезвоживание продукта осуществляется по мере движения его через плавильные горшки. Плавильные горшки устанавливают каскадно, что обеспечивает самотек плава из одного горшка в другой.

Наиболее важной операцией в отделении плавки является очистка расплава. Расплав едкого натра с малым содержанием воды не разрушает чугун. Водные растворы NaOH при высоких температурах очень агрессивны, поэтому первые по ходу едкого натра подогреватели и три котла будут интенсивно разрушаться. Для защиты стенок аппарата от коррозии к раствору едкого натра перед подачей его на плавку добавляют 1,3—1,5 кг/т нитрата натрия. Образующийся в результате коррозии оксид железа  $Fe^{2+}$  окисляется нитратом до трехвалентного  $Fe^{3+}$  и в виде оксида  $Fe_2O_3$  легко осаждается на дно плавильных горшков (красный шлам). На стенках же горшка образуется покрытие из  $Fe_2O_3$ , препятствующее дальнейшему коррозионному разрушению аппарата.

Кроме нитрата натрия к частично обезвоженному расплаву (в третий котел) добавляют серу. Сера взаимодействует с тяжелыми металлами, присутствующими в расплаве; образующиеся плохо растворимые сульфиды —  $MnS$ ,  $CuS$  и др. — оседают

на дно аппарата. Кроме того, сера способствует получению едкого натра белого цвета, разрушая соединения, окрашивающие расплав в зеленый цвет. Количество добавляемой серы ( $\text{NaNO}_3:\text{S}$ ) может быть найдено опытным путем и составляет обычно (3,0:1)—(1,5:1).

При охлаждении плава в последнем плавильном котле образуются три слоя: верхний слой — белая каустическая сода в количестве 95% массы всего плава — представляет собой готовый продукт; средний слой — серая каустическая сода (3%) возвращается обычно в соседний плавильный котел и нижний слой — красного цвета продукт (2%) является отходом производства и сливается в отдельные барабаны.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ЕДКОГО НАТРА ИЗВЕСТКОВЫМ СПОСОБОМ

Цех известковой каустической соды, выпускающий твердый едкий натр, имеет три отделения: каустификации, выпарки слабых щелоков и плавки.

**Отделение каустификации.** На рис. 82 приведена технологическая схема отделения двухступенчатой каустификации, принятая на одном из отечественных заводов. Основной особенностью этой схемы является одновременное проведение реакций гашения извести и каустификации содового раствора в одном аппарате — гасителе-каустификаторе, в котором степень каустификации достигает 75—80%. На гашение извести в гаситель подают не воду, как обычно, а содовый раствор. Для уменьшения потерь извести в технологической схеме предусматривается дополнительная каустификация образовавшегося в гасителе-каустификаторе шлама, содержащего непрореагировавший  $\text{CaO}$ .

Жженую известь из силоса — хранилища 1 дозируют лотковым питателем 3 в гаситель-каустификатор 6. Одновременно с известью из напорной мешалки 4 в гаситель поступает «нормальный» содовый раствор (93—95% от стехиометрического). Напорная мешалка 4 имеет перелив, через который избыток «нормального» содового раствора сливается в мешалку перелива 29. Суспензия, содержащая  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и избыточную известь, по сифонной трубе перетекает в сифонное корыто 9 с ситчатой корзиной, которая имеет отверстия размером 4×4 мм. Не прошедшие через отверстия кусочки извести и негоревшего топлива периодически, вручную, погружают из корзины в отвал. Негашенные крупные куски извести и необожженный известняк промывают у порога гасителя водой (на рисунке не показано), направляют в бункер недопала 8 и возвращают из него на повторный обжиг или направляют в отвал.

Из сифонного корыта 9 щелочная суспензия перетекает в приемную мешалку суспензии 28, затем проходит пескоуловитель 27 и насосом 26 подается в каустификатор первой каустификации 10 для более полного использования извести. Степень

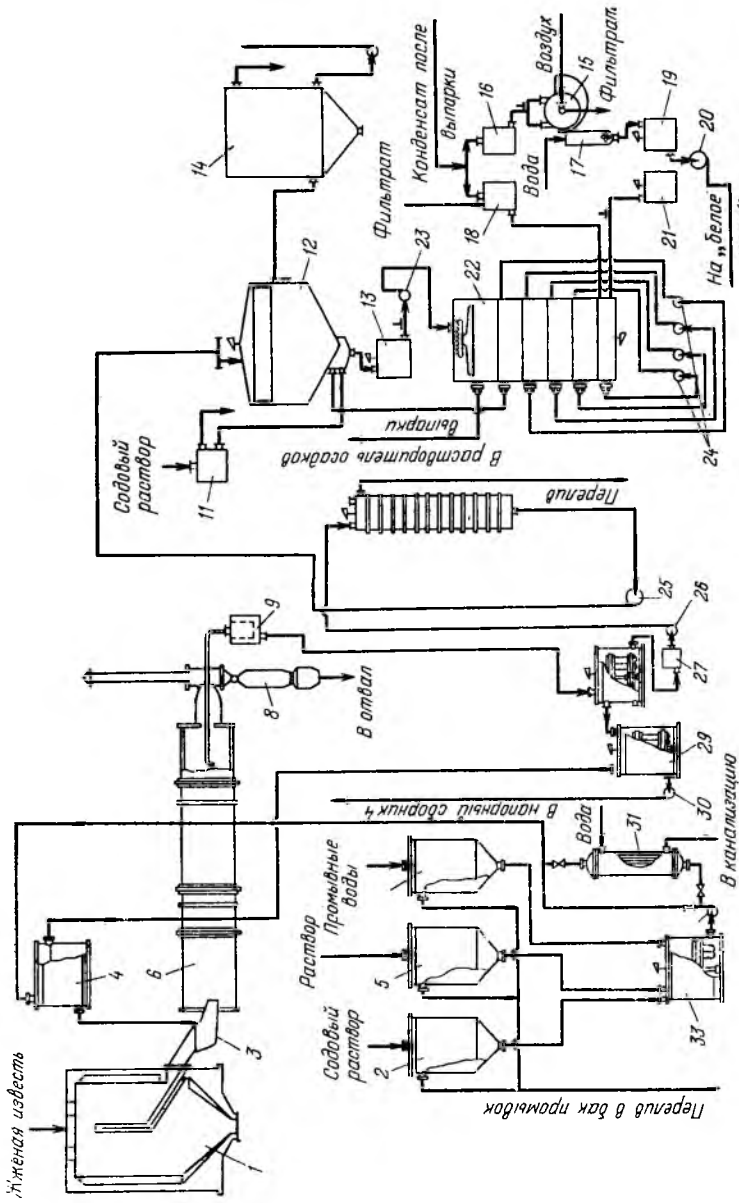


Рис. 82. Технологическая схема производства едкого натра известковым способом (отделение каустификации):

1 — слос для известия; 2, 11 — сборники содового раствора; 3 — лотковый питатель; 4 — напорный сборник нормального содового раствора; 5 — сборник раствора, полученного при растворении солей выварки; 6 — гаситель-каустификатор; 7 — сборник нормальных вод; 8 — бункер недопада; 9 — сифонное корыто; 10, 13 — каустификаторы первой и второй каустификации; 12 — отстойник; 14 — сборник слабых щелоков; 15 — барабанный вакуум-фильтр; 16 — напорный бак конденсата; 17 — шнековая мешалка; 18 — сборник конденсата и фильтрата; 19 — мешалка шлама; 20, 23—26, 30, 32 — насосы; 21, 28 — приемные мешалки шлама и суспензии; 22 — шестиярусный промыватель шлама; 27 — пескоуловитель; 29 — мешалка перелива; 31 — трубчатый подогреватель; 33 — смеситель для получения нормального содового раствора



каустификации раствора на выходе из каустификатора 10 составляет около 84%. Избыток суспензии из мешалки 28 через перелив попадает в мешалку перелива 29, смешивается с «нормальным» содовым раствором и насосом 30 перекачивается в напорный сборник 4 гасителя-каустификатора. Здесь суспензия после полуторачасового пребывания проходит пескоуловитель (на рисунке не показано) и центробежным насосом 25 подается в ряд параллельно работающих отстойников 12 (на схеме показан один отстойник).

Осветленный слабый щелок при температуре около 80 °С, содержащий в среднем 130 г/л NaOH, 30 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 11,3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отбирают из переливного желоба отстойника и собирают в сборнике слабых щелоков 14 и далее передают на выпарку. Шлам из отстойника 12 поступает в каустификатор 13 второй каустификации.

Для более полного использования оставшейся в шламе извести вторую каустификацию проводят при большом избытке соды (более 50%). Необходимый для создания требуемого избытка содового раствора подают в каустификатор 13. Здесь степень каустификации раствора обычно не превышает 55%.

Для разжижения шлама в каустификатор 13 поступает осветленная жидкость со второго яруса шестиярусного промывателя шлама 22. На верхний ярус промывателя шлама 22 насосом 23 направляют суспензию из каустификатора 13. Промывка шлама в промывателе 22 осуществляется конденсатом отделения выпарки и фильтратом шламовых фильтров 15, смешивающимися в сборнике 18.

Промывную воду при температуре примерно 75 °С направляют через промыватель 22 противоточно шламу снизу вверх с помощью насосов 24. С верхнего яруса промывателя промывная вода направляется в отделение выпарки для растворения солей выпарки (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), выделяющихся при концентрировании слабого щелока. Промытый шлак, имеющий температуру 75—80 °С, поступает в сборник шлама 21 и подается в корыто барабанного вакуум-фильтра 15. Отфильтрованный и промытый конденсатом шлак срезают с поверхности фильтра в шнековую мешалку 17; сюда же одновременно подают воду для разбавления шлама и через сборник-мешалку шлама 19 насосом 20 откачивают на «белое море».

Сборники 2, 5 и 7 служат для хранения содового раствора, получаемого при растворении солей выпарки и промывных вод соответственно. Дозируя указанные растворы в смеситель 33, получают «нормальный» содовый раствор, который насосом 32 перекачивают через подогреватель 31 в напорный сборник «нормального» содового раствора 4.

Отделение выпарки. Концентрирование полученных слабых щелоков проводят обычно в две стадии. Первая стадия выпарки осуществляется в типовой прямоточной трехкорпусной вакуум-выпарной установке, схема которой достаточно хорошо извест-

на. Выпаривание щелоков проводят с помощью водяного пара с различными параметрами. Так, в приводимой ниже схеме подогреватель и первый по ходу раствора выпарной аппарат обогревают насыщенным водяным паром давлением 980 кПа (10 кгс/см<sup>2</sup>). Концентрация едкого натра в аппарате возрастает от 130 до 200 г/л. Такой раствор переходит во второй корпус, а из второго в третий, работающий под вакуумом около 80 кПа (600 мм рт. ст.). Обогрев второго и третьего корпусов осуществляется вторичным паром предыдущего корпуса. Концентрация NaOH на выходе из третьего корпуса составляет 610—660 г/л.

Выделяющиеся при концентрировании раствора NaOH карбонат и сульфат натрия отделяют от раствора в отстойнике средних щелоков. Осветленный раствор направляют в сборник средних щелоков, а шлам — на вакуум-фильтры. Фильтрат возвращается в отстойник средних щелоков, а осадок с фильтра поступает в растворитель солей выпарки и далее на каустификацию.

По другой технологической схеме осадок после вакуум-фильтра репульпируют, вновь отфильтровывают, но на центрифуге, а затем подают в растворитель солей выпарки.

Осветленный раствор в сборнике средних щелоков представляет собой товарный продукт. При выпуске твердого NaOH жидкая каустическая сода поступает на вторую стадию выпарки, где ее концентрация возрастает до 1000—1200 г/л NaOH. На второй стадии выпарки имеется один вакуум-выпарной аппарат, обогреваемый обычно вторичным паром первого корпуса первой стадии выпарки.

В этом корпусе поддерживается вакуум около 80 кПа (600 мм рт. ст.). По мере повышения концентрации NaOH из раствора выделяются дополнительные количества соды. Поэтому раствор после четвертого выпарного аппарата поступает в отстойник «крепких» щелоков. Дальнейшее движение «крепких» щелоков и шлама аналогично приведенному выше для средних щелоков.

На некоторых заводах выпаривание щелока ведут паром под давлением 200—300 кПа (2—3 кгс/см<sup>2</sup>) при соответствующем изменении движения пара и щелока.

Для выпуска твердого плавленого и чешуирированного едкого натра «крепкий щелок», содержащий 1000—1200 г/л NaOH, подвергается дальнейшему обезвоживанию (плавке).

**Отделение плавки каустической соды.** Плавка едкого натра может осуществляться в одиночных котлах (периодический процесс); в настоящее время этот процесс практически не применяется. Значительно более эффективным способом обезвоживания является непрерывная плавка NaOH в батарее плавильных котлов.

На рис. 83 приведена технологическая схема непрерывной плавки едкого натра в батарее плавильных котлов: на рис. 83, а — показан период пуска (топочные газы обогревают все

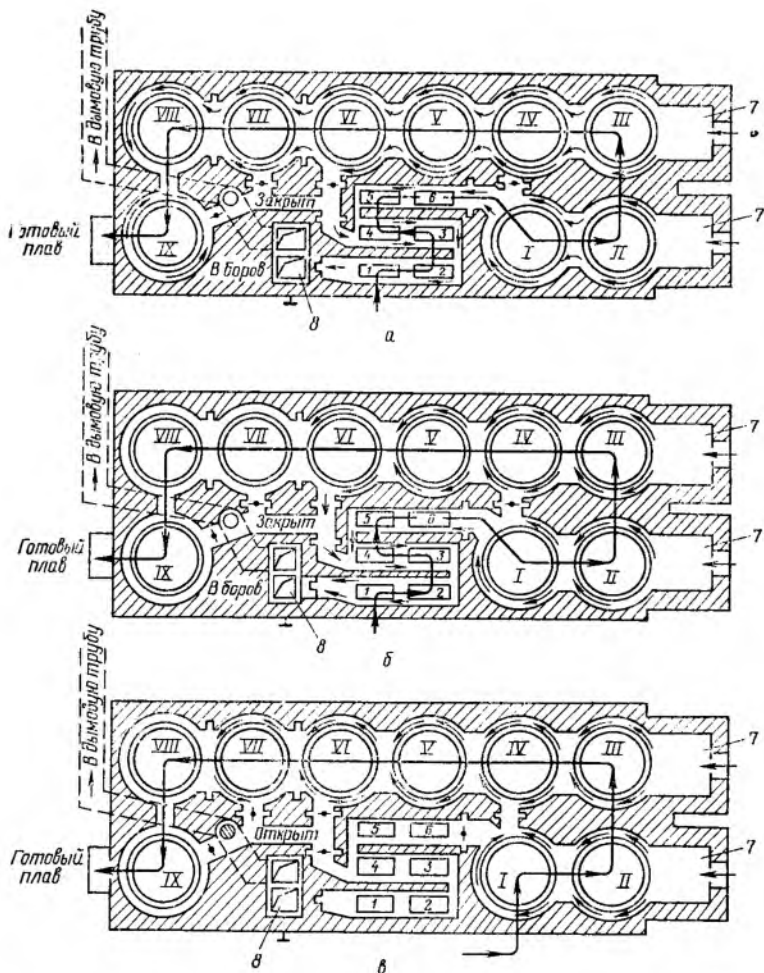


Рис. 83. Схема непрерывного обезвоживания и плавки каустической соды в батарее плавильных котлов:

1—6 — подогреватели щелока; 7 — топки; 8 — подогреватели воздуха; 1—IX — плавильные котлы

элементы установки); б — период стационарной эксплуатации установки (топочные газы обогревают все элементы установки, кроме котлов VII, VIII и IX); в — период ремонта подогревателей щелока и воздуха (топочные газы для обеспечения необходимой температуры плавки обогревают семь котлов; котлы VIII и IX и подогреватели каустической соды и воздуха не обогреваются).

При нормальной работе установки (вариант б) едкий натр из отделения выпарки проходит последовательно шесть подо-

гревателей, где его температура повышается от 130—140 до 200—210 °С. Затем едкий натр последовательно проходит девять плавильных котлов и из IX котла плав разливается в барабаны или подается на чешуировочную машину (в случае выпуска чешуированного NaOH). Обогрев плавильных котлов и подогревателей происходит за счет тепла топочных газов, образующихся при сжигании любого топлива.

Движение топочных газов показано на рис. 83 тонкими стрелками. Изменение направления движения топочных газов осуществляется с помощью системы шиберов. Для более полного использования тепла топочные газы, имеющие температуру 400—450 °С, после плавильных котлов и подогревателей едкого натра проходят воздухоподогреватель и после охлаждения до 200 °С через боров попадают в дымовую трубу. Температурный режим в отдельных плавильных котлах поддерживается в следующих пределах:

Котел	$t$ , °С	Котел	$t$ , °С
<i>I</i>	230—250	<i>VI</i>	460—440
<i>II</i>	320—350	<i>VII</i>	410—400
<i>III</i>	390—430	<i>VIII</i>	390—370
<i>IV</i>	490—520	<i>IX</i>	365—325
<i>V</i>	400—470		

При указанных температурных пределах в отдельных плавильных котлах едкий натр проходит следующие стадии плавки: котел *I* — начало дегидратации NaOH, котлы *II* и *III* — дегидратация NaOH, котлы *IV—VI* — прокаливание NaOH и отстой, котлы *VII* и *VIII* — остывание плава, котел *IX* — слив готового продукта.

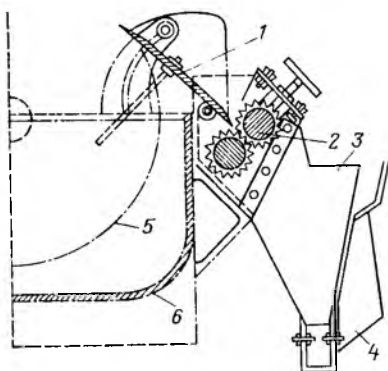
Для откачивания расплавленного едкого натра из котла готового продукта, имеющего температуру около 400 °С, служат центробежные погружные насосы типа ЦЩП, изготовленные из щелочестойкого чугуна марки СЧЩ-1.

В последние годы для плавки каустической соды начали применять вакуум-выпарные установки, оборудованные аппаратами с всплывающей пленкой. Обогрев этих аппаратов осуществляется высокотемпературными теплоносителями типа даутерма. Подобные установки отличаются высокой производительностью.

Для получения чешуированной каустической соды применяется установка, схема которой показана на рис. 84. Расплав едкого натра поступает по трубопроводу, обогреваемому паром, в промежуточную емкость (на рисунке не показана). Отсюда плав NaOH поступает в корыто *б*. И емкость, и корыто обогреваются топочными газами. В расплав, находящийся в корыте, погружен на 100 мм стальной барабан *5*, вращающийся с частотой 15 об/мин. Изнутри барабан охлаждается проточной водой. Расплав NaOH при температуре около 360 °С захватывается в виде тонкой пленки поверхностью вращающегося барабана и бы-

Рис. 84. Схема установки для чешуирования каустической соды:

1 — нож; 2 — вальцы; 3 — бункер; 4 — шлюзовой затвор; 5 — барабан; 6 — корыто



стро охлаждается. Застывший слой NaOH отделяется от барабана ножом 1 и направляется в вальцы 2, где дробится на чешуйки размером  $1 \times 1$  см и толщиной 0,8 мм. Из вальцов 2 чешуйки ссыпаются в бункер 3 со шлюзовым затвором 4, под которым установлен

стальной барабан (тара) емкостью 50 кг чешуированного NaOH (на рисунке не показан). Для уплотнения каустической соды в процессе ее загрузки барабан устанавливают на вибрирующем поддоне.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ЦЕХА ИЗВЕСТКОВОЙ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

На рис. 85 показан гаситель-каустификатор, применяемый на первой стадии каустификации. Он представляет собой цилиндрический барабан 4 диаметром 2500 мм и длиной 15 000 мм. Изнутри барабан футерован сталью для предохранения от истирания. В торцевых крышках 3 барабана имеются центральные отверстия, через которые, с одной стороны, с помощью лоткового питателя 2 поступают жженая известь и «нормальный» содовый раствор, с другой — выгружают образующуюся суспензию едкого натра.

Барабан вращается от электропривода 13 с частотой 1,6 об/мин. Для лучшего перемешивания материала и контакта фаз внутри барабана по его поверхности укреплена спираль 7, а сам барабан наклонен в сторону выгрузки под углом  $2-3^\circ$ .

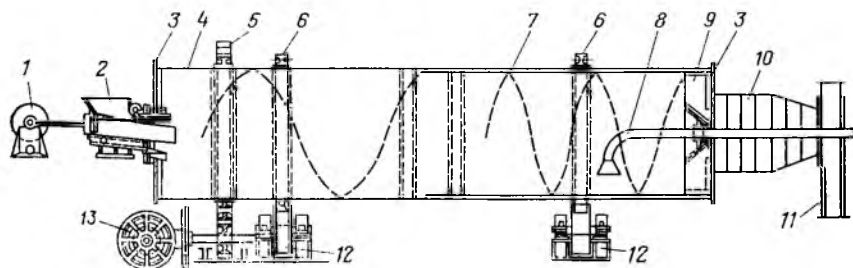


Рис. 85. Гаситель-каустификатор:

1 — привод лоткового питателя; 2 — лотковый питатель; 3 — торцевые крышки барабана; 4 — барабан; 5 — венцовая шестерня; 6 — бандаж; 7 — спираль; 8 — сифонная труба; 9 — выгрузные ковши; 10 — выгрузная головка барабана; 11 — горловина; 12 — опорно-упорные ролики; 13 — привод барабана

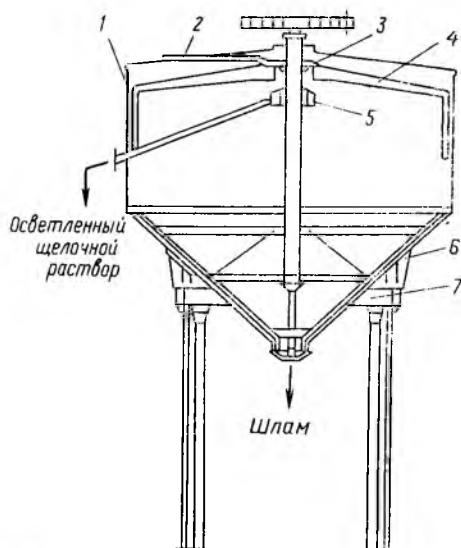


Рис. 86. Отстойник-декантер:

1 — цилиндрическая часть отстойника; 2 — труба для подачи суспензии; 3 — распределительная тарелка; 4 — колокол; 5 — приемник осветленного щелока; 6 — мешалка осветленного щелока; 7 — коническое днище

Образовавшаяся суспензия выводится из аппарата с помощью сифонной трубы 8, один конец которой на расстоянии 2000 мм от выгрузного порога барабана погружен в жидкость. Другой конец сифонной трубы опущен в сифонное корыто (на рисунке не показано) с сеткой размером  $4 \times 4$  мм.

Задерживаемые сеткой мелкие куски непогашенной извести и несгоревшего топлива периодически выгружают из сифонного корыта. Для выгрузки из аппарата более крупных кусков к барабану приклепаны ковши 9, которые передают твердые куски, промытые струей воды из трубки, введенной внутрь барабана, в выгрузную головку 10 и далее через горловину 11 в бункер недопала (на рисунке не показан). Производительность приведенного гасителя-каустификатора составляет свыше 150 т/сут, считая на 95,5%-ный NaOH.

На рис. 86 показан отстойник-декантер, служащий для отстаивания суспензии, образовавшейся в гасителе-каустификаторе. Отстойник имеет цилиндрический корпус 1 диаметром 9000 мм и высотой 3750 мм. В верхней части отстойника находится распределительная тарелка 3 и колокол 4. Суспензия подается по трубе 2 в распределительную тарелку 3 и с нее на колокол 4. Медленно стекая по поверхности колокола, суспензия освобождается от захваченного воздуха и, не взмучивая осветленного щелока, поступает в зону отстоя.

Осветленная каустическая сода поступает в приемник осветленного щелока 5 и далее выводится из аппарата в качестве готового продукта, направляемого в отделение выпарки. Шлам выводят из отстойника. В его конической части находится мешалка, обеспечивающая необходимое уплотнение шлама; частота вращения мешалки 0,05 об/мин. На этом же валу смонтирована мешалка для сгребания шлама с колокола (на рисунке не показана).

На рис. 87 приведен многоярусный промыватель шлама, представляющий собой цилиндрический аппарат диаметром 8000 мм и общей высотой 11 700 мм. По высоте аппарат разде-

лен полками на шесть ярусов. Каждый ярус имеет мешалку — гребки для перемещения шлама к шламовым коробкам I—VI. Частота вращения мешалки 0,2 об/мин. Промывная жидкость из сборников промывной воды I последовательно перекачивается центробежным насосом с яруса на ярус вверх и выводится из аппарата. Шлам удаляется из аппарата через шламовую коробку VI. Подача и распределение шлама в аппарате аналогичны этим же операциям в отстойнике.

**Каустификаторы первой и второй каустификации** — это вертикальные цилиндрические аппараты из стали, снабженные рамной мешалкой (4—6 об/мин) и паровым змеевиком. Объем каустификаторов  $V_{\text{п}}$  зависит от производительности цеха и может быть рассчитан по данным материального баланса с учетом того, что время пребывания суспензии в аппарате должно составлять 3—4 ч (степень каустификации  $\eta \approx 90\%$ ), а необходимый рабочий объем аппарата  $V_{\text{р}} = 1,0—1,5 \text{ м}^3/\text{т}$  92%-ной каустической соды в сутки. Каустификаторы теплоизолированы.

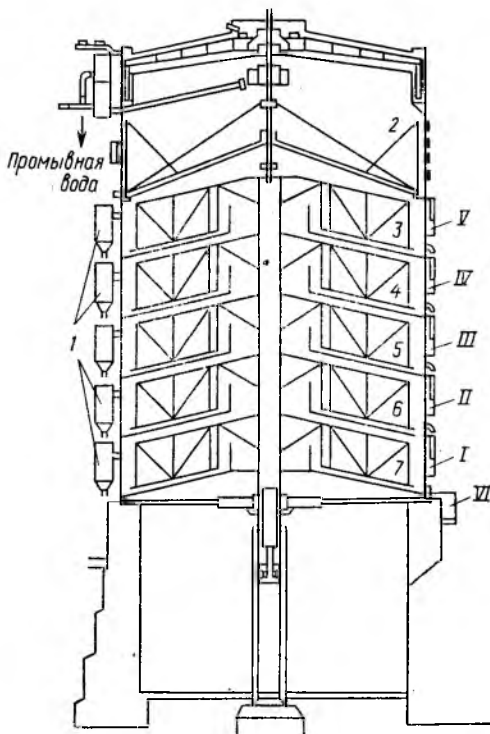
В отделении выпарки вся аппаратура является типовой и ее характеристика зависит только от производительности цеха. Аппаратура изготовлена из нержавеющей стали главным образом марки 1X18H9T.

Основными аппаратами в отделении плавки NaOH являются **подогреватели** — емкости прямоугольной формы длиной 2000 мм, шириной 700 мм и высотой 2500 мм — и сфероидальные **плавильные котлы** диаметром 3000 мм и максимальной глубиной 2900 мм. Толщина стенки верхней части котла составляет 40 мм, донной части — 70 мм. При периодической работе каждый котел выпускает 16,5 т 92%-ного NaOH за одну плавку. При непрерывной работе батареи котлов производительность составляет 60 т 92%-ного NaOH в 1 сут (20 000 т/год).

Подогреватели и

Рис. 87. Многоярусный промыватель шлама:

1 — сборник промывной воды; 2—7 — ярусы; I—VI — шламовые коробки



плавильные котлы изготовлены из щелочестойкого чугуна марки СЧЩ-1, достаточно хорошо противостоящего щелочной коррозии. Барабан для получения чешуированного едкого натра изготовлен из хромоникелевой стали, наружная поверхность его отшлифована. Барабан имеет диаметр 1500 мм и длину по образующей 2000 мм; толщина стенки барабана 15 мм.

#### 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПРОИЗВОДСТВА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ИЗВЕСТКОВЫМ СПОСОБОМ

Для обеспечения нормальной работы технологический режим отделений каустификации, выпарки и непрерывной плавки строго регламентирован. Контроль осуществляется аппаратчиками, работниками цеховой лаборатории, ЦЗЛ, а также с помощью автоматических средств.

Ниже приведены нормы технологического режима, поддерживаемые в отделениях:

##### Отделение каустификации

Приготовление «нормального» содового раствора:	
Температура, °С	75—80
Общая щелочность, н. д.	75—84
Содержание, н. д.:	
NaOH	15—25
NaCl, не более	0,7
Первая каустификация:	
Температура, °С, не менее	95
Содержание, г/л:	
NaOH, не менее	130
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не более	35
CaO, не более	16
Степень каустификации, %, не менее	84
Отстаивание:	
Прозрачность по шкале мутномера ЭПИД-12, не менее	5
Содержание, г/л:	
NaOH, не менее	130
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не более	35
Относительная плотность шлама	1,40—1,45
Вторая каустификация:	
Температура, °С, не менее	85
Содержание, г/л:	
NaOH	50—80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70—90
CaO, не более	6
Степень каустификации, %, не более	55
Промывка шлама:	
Содержание в промывных водах I яруса, г/л:	
NaOH, не более	90
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не менее	70
Содержание в промывных водах VI яруса, г/л:	
общая щелочность, не более	80
Фильтрация шлама:	
Общая щелочность, %, не более	0,5
Содержание своб. CaO, %, не более	0,8
Относительная плотность, не более	1,4



## Отделение выпарки

	I ступень	II ступень	III ступень
Содержание, г/л:			
NaOH	200—220	Не менее 340	Не менее 610
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , не более	60	90	70
Давление греющего пара, кПа (кгс/см <sup>2</sup> )	Не менее 980 (10)	Около 627 (6,4)	Около 294 (3)
Остаточное давление в соковом пространстве, кПа (мм рт. ст.)	—	—	Не более 1,3 (100)

## Отделение плавки

	Температура, °C
После подогревателя	230—250
Отходящие топочные газы	250—300
Воздух после обогревателя	150—220

При подаче жидкой каустической соды на плавку ее состав должен быть следующим (в г/л): NaOH — 1000—1200; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 20—25; NaCl — 10—15. При нормальной работе всех отделений цеха каустической соды расход кальцинированной соды, содержащей 99% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, на 1 т 92%-ного NaOH составляет 1295 кг против теоретического расхода, равного 1231,3 кг. Расход CaO в пересчете на 85%-ную стандартную известь составляет 1000 кг против теоретического расхода, равного 757,7 кг. Ниже приведены источники потерь соды:

Основные источники потерь соды:	кг
с промытым шламом	11
с готовым продуктом	42
Неучтенные: на образование Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и др.	10,7
В сумме Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	63,7
В пересчете на NaOH	48,1

Известь теряется с промытым шламом (около 11 кг в пересчете на 85%-ный CaO) и расходуется на образование дополнительного количества едкого натра, участвующего в разложении NaHCO<sub>3</sub> — 120 кг, неучтенные потери составляют 111,3 кг.

## 5. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Производство едкого натра известковым способом имеет развернутую систему автоматического контроля производственных операций. При приготовлении «нормального» содового раствора автоматически контролируют пьезометрическим датчиком уровни жидкости в сборниках содового раствора, растворенных солей выпарки и промывных вод, а также в смесителе. Температура «нормального» содового раствора контролируется термометром сопротивления, а общая щелочность измеряется с помощью пьезометрического плотномера.

Содержание NaOH в «нормальном» содовом растворе автоматически контролируется путем измерения концентрации ионов OH<sup>-</sup> с помощью электронной пары. Расход «нормального» содового раствора регулируется диафрагмой.

Подача в цех исходного содового раствора автоматически регулируется по уровню раствора в сборниках.

В отделении каустификации автоматически контролируют уровни в каустификаторах, температуру каустификации и расход пара на этот процесс.

В отделении выпарки автоматически контролируют уровни щелоков в выпарных аппаратах, концентрацию NaOH по температурной депрессии, расходы греющего пара, воды, значения вакуума и другие параметры.

## 6. ОХРАНА ТРУДА В ЦЕХЕ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

Едкий натр — весьма токсичное вещество, разрушающее кожные покровы и слизистую оболочку. Ожоги от NaOH заживают очень медленно и оставляют рубцы. Особенно опасно попадание едкого натра в глаза. Чаще всего это приводит к полной потере зрения, поэтому при работе в цехе каустической соды нужно строго соблюдать установленные правила по охране труда. Все работы с каустической содой, независимо от концентрации ее растворов, должны проводиться в спецодежде и в защитных очках.

Эксплуатация аппаратов и трубопроводов, работающих под давлением, должна осуществляться в строгом соответствии с правилами и инструкцией Госгортехнадзора.

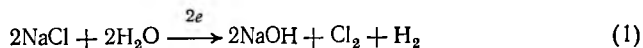
### Контрольные вопросы и задачи

1. Объясните, почему реакция (1) является равновесной?
2. Что такое степень каустификации содового раствора?
3. Почему каустификация содового раствора проводится при повышенных температурах?
4. Чем определяется концентрация «нормального» содового раствора?
5. Рассчитайте выход NaOH (в пересчете на 100%) при равновесной степени каустификации  $\eta$ , равной 86%.

## Г Л А В А 12

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЕДКОГО НАТРА И ХЛОРА

В хлорной промышленности для производства едкого натра (едкого кали) и хлора электролизом водных растворов NaCl (KCl) по суммарной реакции



применяют три способа: диафрагменный электролиз (с твердым

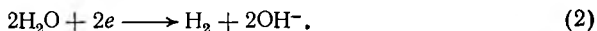
катодом), ртутный (катодом является ртуть) и мембранный способ, в котором вместо диафрагмы применяется катионо- или анионообменная мембрана.

Сырьем для электролитического производства щелочи и хлора являются водные растворы NaCl (KCl). О методе добычи рассола, о его очистке от солей Ca и Mg и о физико-химических основах консолидированного осветления рассола подробно рассказано в главе 4 I части. Однако следует отметить, что известковое молоко, используемое на содовых заводах, на хлорных заводах заменяют раствором каустической соды (католит), поэтому метод очистки носит название содово-каустического. Кроме того, для ртутного метода рассол должен быть дополнительно очищен от солей тяжелых металлов, являющихся ядом для ртути. Для мембранного метода требуется более глубокая очистка рассола, чем для диафрагменного, осуществляемая с помощью ионообменных смол.

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Каждый из указанных способов электролитического получения щелочи и хлора отличается реакциями, протекающими на катодах. В диафрагменном способе на твердом катоде происходит разряд ионов водорода с образованием в электролите щелочи, содержащей остаточные количества NaCl. В анодное пространство подается горячий очищенный рассол и отводится образующийся хлоргаз. Движение рассола из анодного пространства в катодное происходит за счет разности уровней анолита и католита.

**Катодный процесс.** При электролизе водного раствора хлорида натрия на твердом, например, железном катоде, выделяется водород и в католите образуется щелочь



Различные ионы разряжаются при различных значениях потенциала. Это свойство ионов и позволяет использовать электролиз для разделения смесей веществ. Минимальный потенциал электрода, необходимый для разряда данного иона при концентрации его в растворе, равной 1 экв/л, называют нормальным электродным потенциалом и обозначают через  $E_0$ . Для многих ионов значения  $E_0$  известны и приводятся в справочной литературе.

В практических условиях разряд ионов на электродах происходит при более высоком значении потенциала, чем теоретическое. Разность между значениями действительного и обратимого\* электродного потенциала называется поляризацией, которая возрастает с увеличением плотности тока.

---

\* Обратимый (или нормальный) потенциал — это теоретически необходимый потенциал для разряда данного иона при изменившейся концентрации его в растворе.

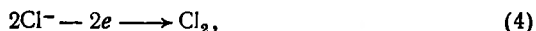
Лимитирующей стадией процесса электролиза может быть стадия разряда ионов — торможение процесса за счет электрохимической стадии (возникающее при протекании тока), что приводит к появлению перенапряжения — поляризации. На поляризацию в этом случае влияют изменения условий ведения электролиза. Так, например, для уменьшения поляризации выделения водорода, т. е. для снижения в конечном итоге расхода энергии на электролиз, железный катод покрывают никелем или кобальтом (катализатором), снижающим потенциал выделения водорода (стандартный потенциал выделения водорода равен  $-0,828$  В).

Разряд ионов натрия на стальном катоде не происходит вследствие высокого отрицательного значения стандартного потенциала реакции

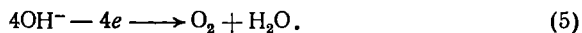


равного  $-2,714$  В.

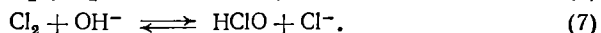
**Анодный процесс.** Кроме основного процесса, протекающего на аноде



в анодном пространстве электролизера протекает ряд побочных реакций, уменьшающих выход по току, например разряд гидроксил-ионов с выделением кислорода

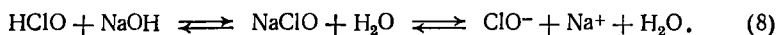


Хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите, взаимодействуя с водой в соответствии с реакциями

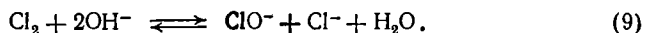


Образование свободной хлорноватистой кислоты в концентрированных водных растворах NaCl практически не изменяет ионного состава раствора вблизи анода вследствие слабой диссоциации этой кислоты, а следовательно, не влияет и на процесс электролиза.

При увеличении количества OH-ионов вследствие, например, механического перемешивания раствора, приводящего к попаданию ионов OH<sup>-</sup> из катодного пространства в анодное, хлорноватистая кислота нейтрализуется с образованием хорошо диссоциированной соли — гипохлорита натрия:

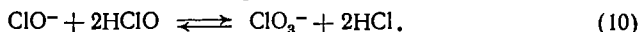


В результате равновесие реакции (7) сдвигается вправо, способствуя растворению новых количеств хлора. В этих условиях электролиз может протекать не с выделением хлора, а с образованием гипохлорита



Вследствие этого на аноде начинает протекать совместный разряд ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}^-$  с переходом ионов  $\text{ClO}^-$  в ионы  $\text{ClO}_3^-$ .

Хлорат натрия может также образоваться при взаимодействии гипохлорита со свободной хлорноватистой кислотой:



На окисление ионов  $\text{ClO}^-$  на аноде до  $\text{ClO}_3^-$  расходуется значительная доля тока, следовательно, указанные процессы являются нежелательными. Таким образом, выход по току\* продукта, обозначаемый обычно через  $A$ , будет зависеть от тщательности разделения катодных и анодных продуктов. Кроме того, выход по току зависит от концентрации едкого натра в католите

$$A_{\text{NaOH}} = 1 - (0,82/1 + 0,512c_{\text{NaCl}}/c_{\text{NaOH}}). \quad (11)$$

Выход по току продукта зависит от растворимости хлора в анолите, а последняя связана с концентрацией  $\text{NaCl}$ : чем выше концентрация  $\text{NaCl}$  в анолите, тем ниже растворимость хлора. Так, при температуре электролиза  $80^\circ\text{C}$  растворимость хлора в воде составляет 1,2 г/л, а в насыщенном водном растворе  $\text{NaCl}$ , содержащем 297 г/л  $\text{NaCl}$ , только 0,3 г/л.

Растворимость хлора в водных растворах  $\text{NaCl}$  снижается также с повышением температуры. При содержании  $\text{NaCl}$  в растворе 297 г/л и при температуре  $20^\circ\text{C}$  растворимость хлора составляет 1,9, а при  $80^\circ\text{C}$ —0,3 г/л. Этим и объясняется стремление направлять на электролиз практически насыщенный водный раствор  $\text{NaCl}$  и вести процесс при температуре порядка  $80$ — $95^\circ\text{C}$ . Выход хлора и щелочи по току в этих условиях составляет 92—96%.

На рис. 88, *a* показано принципиальное устройство ванны с твердым катодом и вертикальной фильтрующей диафрагмой.

Диафрагма *I* делит ванну на катодное и анодное пространство. Уровень рассола в катодном пространстве ниже, чем в анодном, что обеспечивает фильтрацию рассола через диафрагму. Газообразный хлор отводится из анодного пространства, водород — из катодного.

При электролизе хлорид натрия разлагается неполностью. Неразложившийся  $\text{NaCl}$  отделяют от каустической соды в процессе выпарки слабых щелоков.

К применяемым для электролиза диафрагмам предъявляется ряд требований, в числе которых способность фильтрации электролита с заданной скоростью, химическая стойкость в раство-

---

\* Под выходом по току, или иначе под коэффициентом использования тока, понимают количество вещества, выделяющегося на электроде при затрате на разложение теоретического количества электричества. Известно, что для выделения 1 экв вещества нужно затратить 96 500 Кл, или 26,8 А·ч. Теоретически при расходе 1 А·ч может выделить хлора:  $A_{\text{Cl}_2} = 35,46/26,8 = 1,323$  г и едкого натра  $A_{\text{NaOH}} = 40/26,8 = 1,493$  г.

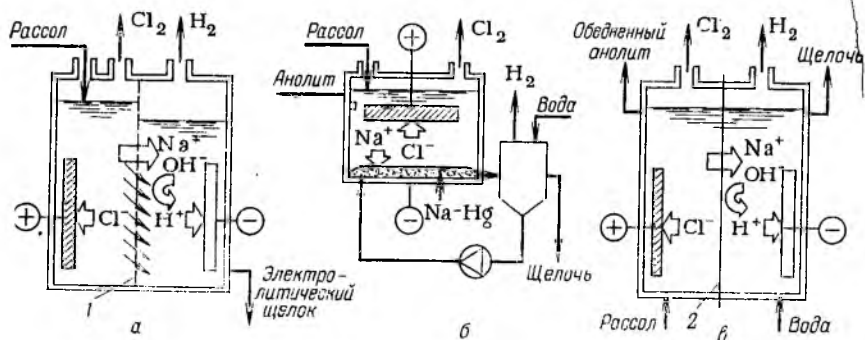


Рис. 88. Схемы электролизеров с твердым катодом и вертикальной фильтрующей диафрагмой (а), с ртутным катодом (б) и с ионообменной мембраной (в); 1 — диафрагма; 2 — ионообменная мембрана

рах каустической соды и анолита, малое электрическое сопротивление. Используемые в современных промышленных электролизерах плотности тока составляют порядка  $1000 \text{ А/м}^2$  с тенденцией к увеличению при неизменных затратах на единицу продукции.

К интенсификации процесса электролиза приводит также укрупнение электролизеров, что резко снижает капитальные затраты. Принятая мощность промышленных электролизеров составляет 25 кА.

В качестве анодов в современных мощных электролизерах в хлорной промышленности используются металлические аноды, изготовленные из титана с нанесением на их поверхность оксида рутения  $\text{Ti—RuO}_2$ .

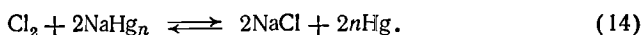
При получении  $\text{NaOH}$  и  $\text{Cl}_2$  в электролизере с ртутным катодом на катоде электролизера протекает разряд ионов натрия с образованием амальгамы натрия



Ртутный катод обладает высоким перенапряжением выделения водорода, а равновесный потенциал разряда ионов натрия на ртути значительно ниже нормального потенциала натрия в результате образования амальгамы. На амальгаме натрия перенапряжение водорода еще выше, чем на чистой ртути, поэтому выделение водорода на ртутном катоде в ваннах промышленного типа практически не наблюдается. Так, например, потенциал катода из амальгамы натрия, содержащей 0,25% (масс.)  $\text{Na}$ , в насыщенном растворе  $\text{NaCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  равен 1,81 В. Перенапряжение водорода в этих же условиях составляет 2,15 В. Поэтому содержание водорода в хлоргазе нормально работающей ванны находится в пределах 0,2—0,4% (масс.)

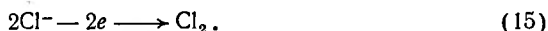
Кроме разряда ионов натрия, на амальгамном катоде происходит восстановление растворенного хлора, хлорноватистой кис-

лоты и гипохлорита натрия, например



Эти реакции уменьшают выход по току, повышая расход электроэнергии.

Основной процесс, протекающий на аноде электролизера с ртутным катодом, аналогичен процессу, протекающему в электролизерах с диафрагмой

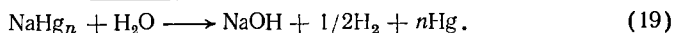
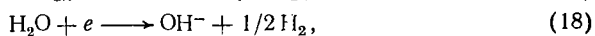
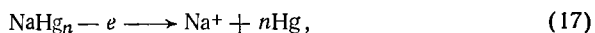


В электролизерах с ртутным катодом на аноде в небольшой степени протекает процесс разрядки гидроксил-ионов с выделением газообразного кислорода, что понижает выход по току основного продукта



Уменьшить степень протекания реакции (16) можно путем увеличения плотности тока и концентрации NaCl в питающем рассоле.

Разложение образовавшейся амальгамы протекает в отдельном аппарате — разлагателе



Освобождающаяся ртуть возвращается в электролизер.

В электролизерах с ртутным катодом можно получать чистую каустическую соду концентрацией 42—50% (масс.).

Принципиальная схема горизонтального электролизера с ртутным катодом представлена на рис. 88, б.

Мембранный метод получения NaOH и хлора появился сравнительно недавно, но за рубежом он применяется достаточно широко, особенно в Японии. Развитию мембранного метода способствовало освоение производства устойчивых к агрессивным средам ионообменных мембран. Для мембранного метода электролиза характерны меньший удельный расход электроэнергии, получение чистого едкого натра и отсутствие загрязнений окружающей среды.

Принципиальная схема работы электролизера с катионообменной мембраной представлена на рис. 88, в. В этих электролизерах устанавливают стальные катоды, графитовые или металлические аноды, а вместо диафрагмы — катионообменную мембрану. В лабораторных условиях этим методом получают чистый едкий натр с содержанием NaCl менее 0,1% (масс.) при плотности тока 1 кА/м<sup>2</sup> и напряжении 5,8—6,5 В. Концентрация получаемого едкого натра составляет 35% (масс.).

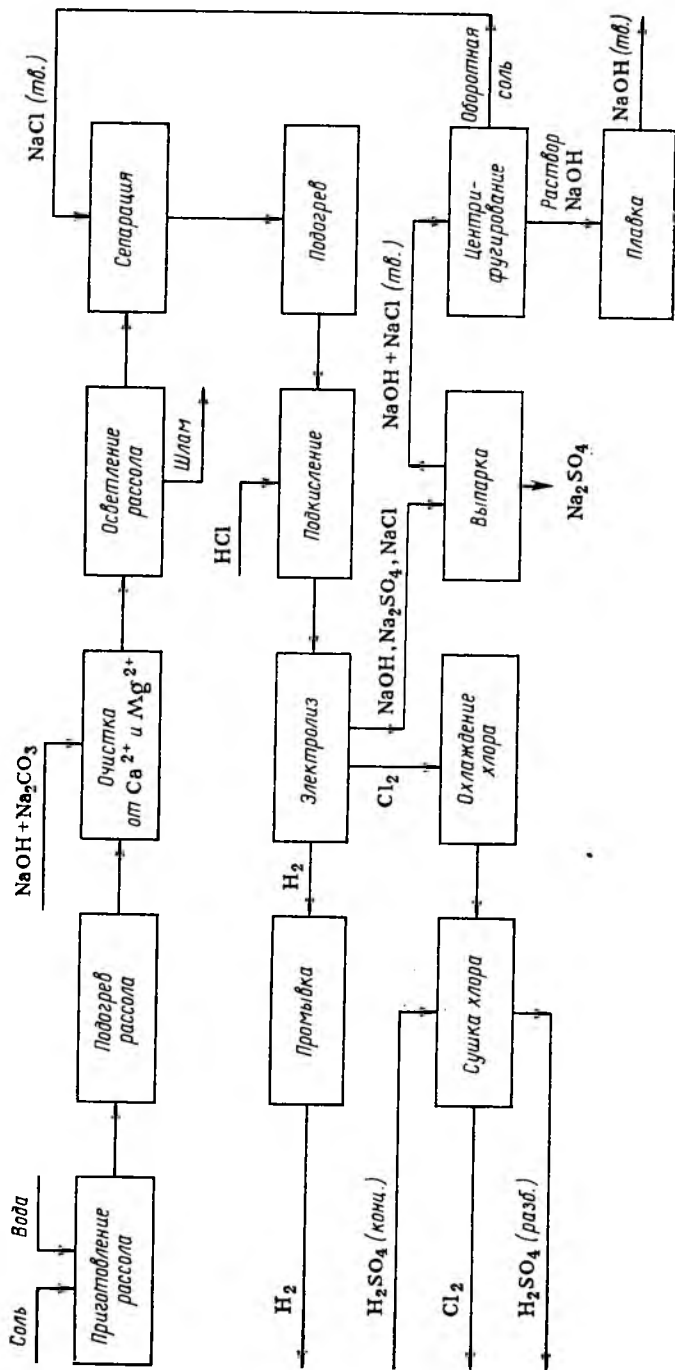


Рис. 89. Принципиальная схема получения едкого натра и хлора в электролизерах с твердым катодом





## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЕДКОГО НАТРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

На рис. 89—91 приведены принципиальные схемы получения едкого натра и хлора в электролизерах с твердым и ртутным катодами и с ионообменной мембраной.

### 3. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ПРОИЗВОДСТВА

В нашей стране для промышленного получения едкого натра и хлора применяются диафрагменные электролизеры с металлическими анодами, например БГК-50/25 и БГК-100 (рис. 92) и биполярные диафрагменные электролизеры, например ХБ1-50 и ХБ1-75 на линейную нагрузку соответственно 50 и 75 кА (рис. 93). На рис. 94 показан электролизер Р-101, а на рис. 95 — горизонтальные электролизеры типа БГК-Р-101-Н. На рис. 96 приведены общий вид и техническая характеристика мембранного монополярного электролизера.

В электролизерах БГК-50/25 с металлическими анодами (см. рис. 92) установлены малоизнашивающиеся аноды, изготовленные из титана со специальным покрытием. По своим габаритам эти электролизеры одинаковы с широко распространенными на отечественных хлорных заводах электролизерами БГК-17/25 с графитовыми анодами. Замена последних на БГК-50/25 позволила вдвое увеличить мощность хлорного производства при прочих равных условиях.

Электролизеры БГК-100 предназначены для установки на крупных заводах мощностью 200—300 тыс. т хлора в год. Основными технико-экономическими показателями работы электролизеров БГК-50/25 и БГК-100 являются соответственно: нагрузка 50 и 100 кА, производительность по хлору 1,522 и 3,044, по щелочи 1,72 и 3,44 и по водороду 0,075 и 0,09 т/сут; среднее напряжение 3,4 и 3,45 В, расход электроэнергии постоянного тока

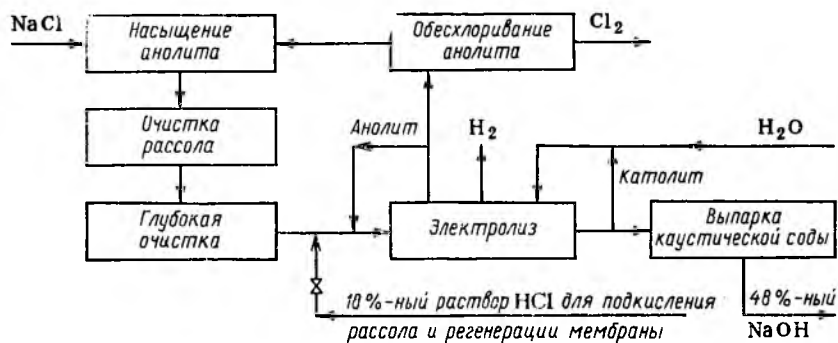


Рис. 91. Принципиальная схема установки мембранного электролизера для получения едкого натра, хлора и водорода

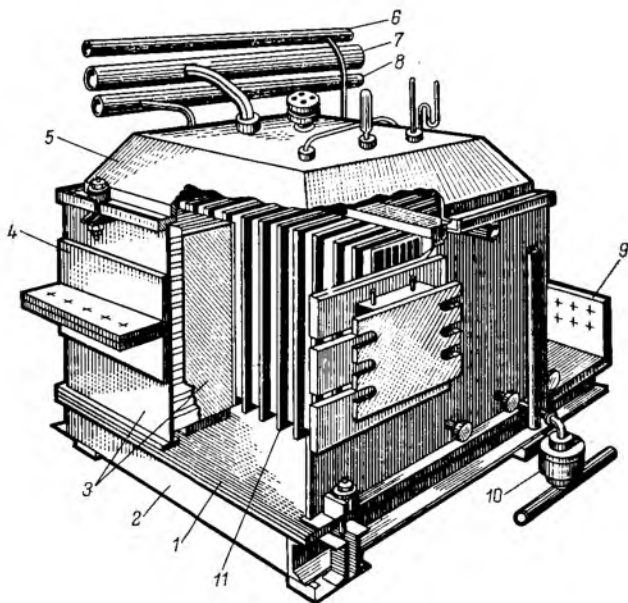


Рис. 92. Общий вид электролизера БГК-50:

1 — днище; 2 — рама; 3 — корпус с катодной гребенкой; 4 — шина катодного комплекта; 5 — крышка; 6 — трубопровод для рассола; 7 — хлорный коллектор; 8 — трубопровод для водорода; 9 — анодная шина; 10 — капельница для слива

на 1 т хлора 2680—2720 кВт·ч, на 1 т электрощелочи 2380 и 2380 кВт·ч; рабочие температуры в электролизерах одинаковы и составляют 90—95 °С, выход по току 96%. Перед подачей на электролиз рассол должен быть очищен от солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  обычным содово-каустическим способом.

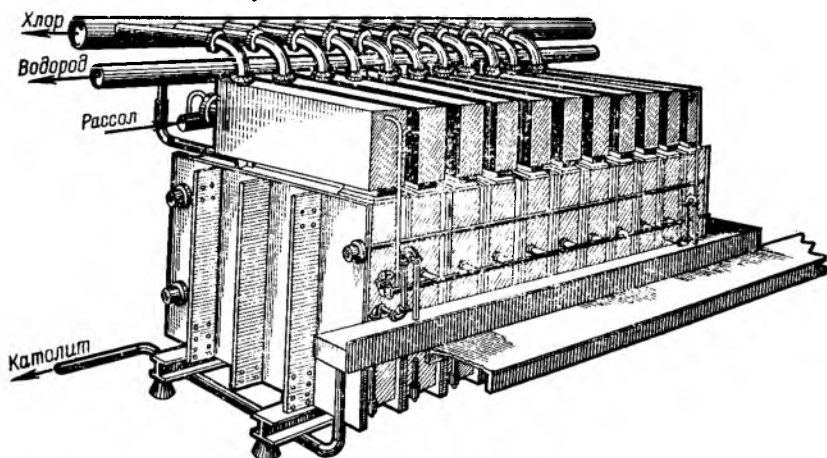


Рис. 93. Общий вид биполярного электролизера Гленор

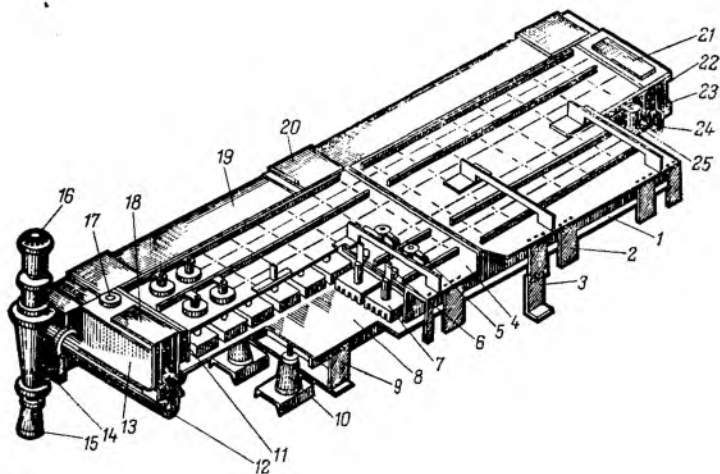


Рис. 94. Электролизер Р-101:

1 — гуммированная рама; 2 — контактный угол; 3 — анодная шина; 4 — крышка; 5 — токоподвод к аноду; 6 — уплотнение анода; 7 — анод; 8 — днище; 9 — катодная шина; 10 — изоляторы; 11 — гидрозатвор входного кармана; 12 — труба для подачи ртути; 13 — коробка входного кармана; 14 — конусный ртутный насос; 15 — опора насоса; 16 — электродвигатель; 17 — штуцер для ввода рассола; 18 — крышка входного кармана; 19 — разлагатель; 20 — крышка люка разлагателя; 21 — крышка выходного кармана; 22 — коробка выходного кармана; 23 — гидрозатвор выходного кармана; 24 — трубы для подачи амальгамы в разлагатель; 25 — штуцер для отвода хлора и анолита

Биполярные электролизеры ХБ1-50 и ХБ1-75 (рис. 93) имеют асбестовые диафрагмы и малоизнашивающиеся титановые аноды. Они предназначены для оснащения мощных хлорных производств. Достоинства биполярных электролизеров — более высокие мощности по сравнению с монополярными, равномерное распределение тока по ячейкам и др.

Основные технико-экономические показатели работы биполярных электролизеров ХБ1-50 и ХБ1-75 соответственно составляют: ток на ячейку 50 и 75 кА, число ячеек 8 и 12, напряжение на одной ячейке 3,55 и 3,55 В, плотность тока (анодная) 1580 и 1580 А/м<sup>2</sup>, выход по току 96 и 96%, производительность (в т/сут) по хлору 12,7 и 27,39, по щелочи 13,76 и 30,96, по водороду 0,36 и 0,81, удельный расход электроэнергии (в кВт·ч) на 1 т хлора 2800 и 2800 и на 1 т NaOH 2480 и 2480. Биполярный электролизер позволяет получить относительно чистые продукты: хлоргаз 97—99% (по объему), щелочь концентрацией 120—140 г/л. На работу биполярного электролизера активное влияние оказывает качество рассола, поэтому отклонений от регламента при его очистке допускать нельзя.

Электролизер БГК-Р-101-Н с ртутным катодом (рис. 95) позволяет получать чистую каустическую соду концентрацией до 760 г/л. «Ртутная» каустическая сода содержит основного вещества до 99,7% (по массе) (~0,3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), поэтому она пригодна по степени чистоты для производства искусственного волокна.

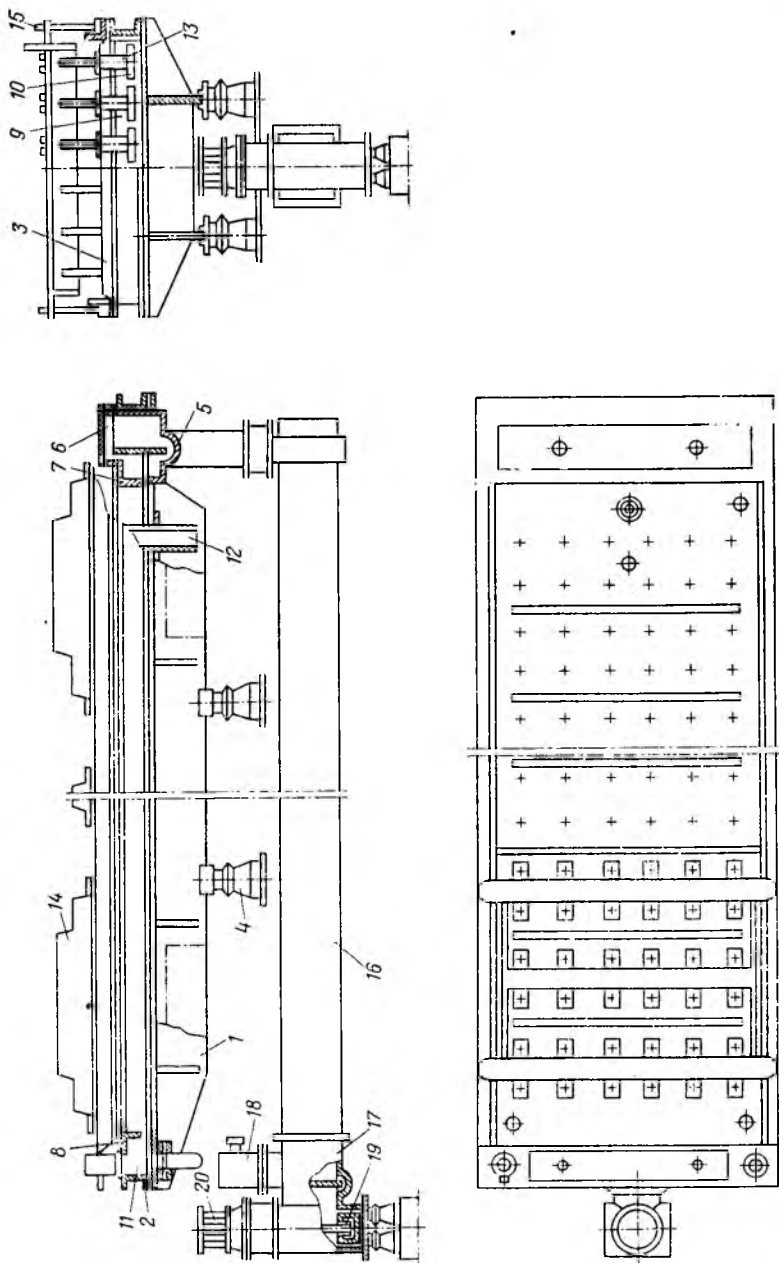


Рис. 95. Электролизер БГК-Р-101-Н с ртутным катодом:

1 — дно электролизера; 2 — рама; 3 — крышка с анодами; 4 — опора электролизера; 5 — дно выходного кармана; 6 — выходной карман; 7, 8 — перегородки; 9 — электролитическая ячейка; 10 — аноды; 11 — входной карман; 12 — вставной штуцер для отвода электролита и хлора; 13 — ниппель; 14 — токоведущая рама; 15 — опорный винт; 16 — коробка размагателя; 17 — размагатель; 18 — насос; 19 — комодильщик; 20 — электродви- гатель

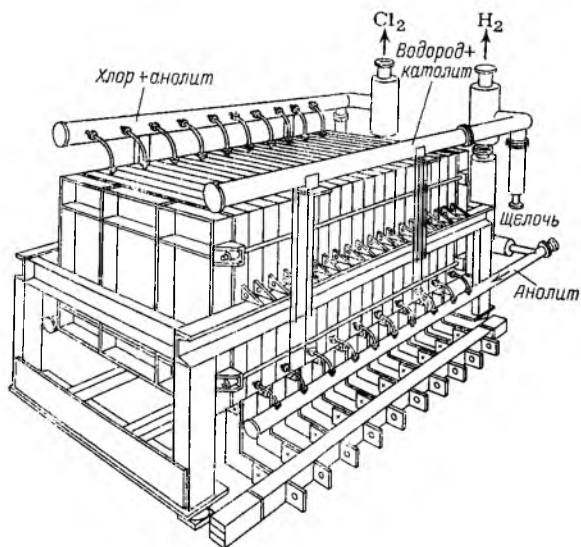


Рис. 96. Мембранный монополярный электролизер для получения хлора и каустической соды

Основные технико-экономические показатели работы электролизера БГК-Р-101-И: нагрузка 100—125 кА, максимальная 150 кА, плотность тока на катоде номинальная 6700, максимальная 8000 А/м<sup>2</sup>, среднее напряжение 4,3—4,5 В, закладка ртути 2200 кг, выход по току, считая на NaOH, 96%, содержание водорода в хлоргазе не более 0,7% (об.).

Мембранный монополярный электролизер (рис. 96) позволяет получать чистую каустическую соду концентрацией 20—40% (масс.), хлоргаз с содержанием кислорода менее 2% (об.) при отсутствии водорода и водород чистотой 100%. К достоинствам электролизера относится также отсутствие в системе ртути, малая чувствительность к колебаниям нагрузки и относительно низкий расход электроэнергии. Собирается электролизер по принципу фильтр-пресса из чередующихся анодных и катодных элементов, разделенных мембранами. В зависимости от числа ячеек электролизер может иметь нагрузки 25, 50, 75 и 100 кА. Основные технико-экономические показатели работы мембранного электролизера: ток на электролизер 50 000 А, плотность тока 2,5 кА/м<sup>2</sup>, напряжение 3,92 В, расход электроэнергии на 1 т 100%-ной каустической соды—3120 кВт·ч, выход по току по щелочи 85, по хлору 96, по водороду 100%. В мембранных электролизерах используются металлоксидные аноды на основе титана и катионообменные мембраны на основе перфторуглеродных полимеров, к которым присоединены ионообменные группы SO<sub>3</sub>H и (или) COOH.

Для нормальной работы мембранного электролизера требуется глубокая очистка сырого рассола — обычная и с применением ионообменных смол. Содержание  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  в очищенном рассоле должно быть не более 0,005 г/л. Перед подачей в электролизер рассол подкисляют  $\text{HCl}$ .

#### 4. ОХРАНА ТРУДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЕДКОГО НАТРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Продукты, получаемые в цехах электролиза водных растворов хлорида натрия — газообразный хлор и горячая электролитическая щелочь — чрезвычайно вредны для здоровья человека. Предельно допустимая концентрация хлора в производственных помещениях не должна превышать 1 мг/м<sup>3</sup>, что вызывает необходимость тщательной герметизации электролизеров, хлорных компрессоров, коммуникаций и запорной арматуры. Для этой же цели в электролизерах и хлорных трубопроводах поддерживается разрежение порядка 50—100 Па (5—10 мм вод. ст.). Обслуживающий персонал должен быть снабжен спецодеждой и иметь при себе противогаз. Цех электролиза оборудуется мощной приточно-вытяжной вентиляцией с 8—12-кратным воздухообменом в час. Для предупреждения ожогов необходимо проявлять особую осторожность при работе с горячими щелоками, при ремонтных работах следует надевать резиновый фартук и перчатки и защищать глаза очками. Чтобы исключить возможность поражения электрическим током, обслуживающий персонал должен пользоваться галошами и перчатками из резины с улучшенными электроизоляционными свойствами.

Опасны смеси водорода с хлором или воздухом, взрывающиеся от электрической искры и при местном повышении температуры до 400—500 °С.

При получении едкого натра и хлора в электролизерах с ртутным катодом появляется дополнительная опасность для обслуживающего персонала, связанная с ртутным отравлением. Допустимое содержание ртути в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Все работники цеха, имеющие дело с металлической ртутью, по окончании смены должны принять душ и почистить зубы.

#### Контрольные вопросы и задачи

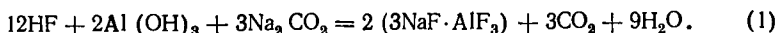
1. Чем отличаются реакции, протекающие на катодах при диафрагменном, ртутном и мембранном методах электролиза водных растворов  $\text{NaCl}$ ?
2. Что такое нормальный электродный потенциал?
3. Что такое выход по току?
4. Как объяснить различие в чистоте получаемого едкого натра диафрагменным, ртутным и мембранным методами?

## ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

## ВВЕДЕНИЕ

Глинозем, или оксид алюминия,  $Al_2O_3$  является сырьем для производства металлического алюминия. Малая плотность алюминия, высокие химическая стойкость и электропроводимость, способность легко образовывать сплавы с другими металлами с самыми разнообразными технологическими характеристиками, например, дюралюминий или силумины (11—13% Si), — все эти достоинства алюминия способствовали расширению областей его применения. Современное промышленное производство алюминия основано на электролизе расплава, содержащего глинозем и криолит —  $3NaF \cdot AlF_3$ . Добавление до 80% криолита к глинозему приводит к резкому понижению температуры плавления образующейся системы. Так, если чистый глинозем плавится при температуре 2050 °С, температура плавления смеси глинозема и криолита снижается до 950 °С.

Необходимый для электролиза глинозема криолит получают из плавикового шпата  $CaF_2$ , из которого при воздействии серной кислоты выделяется фтористоводородная кислота HF, реагирующая с содой и гидроксидом алюминия по реакции:



Широкому применению в народном хозяйстве способствует также и то, что по распространению в земной коре алюминия, в пересчете на  $Al_2O_3$  он стоит на третьем месте после кислорода и кремния и на первом месте среди металлов.

К важнейшим рудам, содержащим алюминий, можно отнести первичные горные породы: кианиты  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и нефелины  $(Na, K)_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$  и вторичные метаморфические породы: бокситы и каолиниты.

В состав бокситов алюминий входит в форме тригидрата оксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  — гидраргиллита — или в виде моногидрата  $Al_2O_3 \cdot H_2O[(AlOON)_2]$  — диаспора и бемита. Гидраргиллит в бокситах может находиться в аморфной скрытокристаллической и кристаллической формах. Размер кристаллов его весьма разнообразен: от мельчайших до 100 мкм. Для диаспора обычны мелкочешуйчатые кристаллы размером 2—3 мкм.

Бемит находится в боксите в тонкодисперсном скрытокристаллическом состоянии. В состав каолинита алюминий входит в форме гидроалюмосиликатов —  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

Гидраргиллит извлекается из руды в виде алюмината при температуре 160 °С, бемит — при температуре 200—240 °С.

К основным промышленным алюминиевым рудам могут быть отнесены бокситы, нефелины и алуниты.



Бокситы впервые были обнаружены в Африке в 1821 г. вблизи города Бо, откуда они и получили свое название. Около 85% общих запасов бокситов приходится на месторождения в странах тропического пояса (50% сосредоточено в Австралии, 26% в Африке — Гане и Марокко). Крупные месторождения бокситов имеются в Греции, Югославии и Италии. В Советском Союзе разрабатывается ряд промышленных месторождений бокситов на Урале, в районе Тихвина, в Северном Казахстане.

Нефелины, о комплексной переработке которых говорилось выше (см. с. 185) позволяют одновременно с глиноземом получать цемент, соду и поташ.

Кроме перечисленных руд промышленный интерес представляют алуниты — основные алюминиевые квасцы  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ , образовавшиеся при воздействии на алюмосиликаты горячих вод, содержащих серную кислоту.

Месторождения алунитов сосредоточены в Азербайджане (Заглигское) и Казахстане.

Средний состав перечисленных руд и других видов сырья, применяемого для производства глинозема, приведен в табл. 20.

Из данных табл. 20 следует, что во всех видах сырья количество примесей превышает 50%, поэтому главной задачей является извлечение из этого сырья глинозема в  $\alpha$  и  $\gamma$ -формах с содержанием примесей не выше 0,7%.

Согласно ГОСТ 6912—75 (продл.) глинозем высшего сорта Г00 должен содержать (%)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  — не менее 30,  $\text{SiO}_2$  — не более 0,02,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — не более 0,03, потери массы при прокаливании — 0,8.

Другие сорта глинозема (Г2, Г3, Г4) характеризуются повышенным содержанием тех же примесей и несколько меньшим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Способы переработки алюминийсодержащих руд весьма различны и в значительной степени определяются составом руды.

Таблица 20. Средний состав промышленного алюминийсодержащего сырья

Сырье	Содержание оксидов, % (масс.)				
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O}$ $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$
Боксит*	55,2—44,5	4,0—13,0	23,0—16,7	—	3,0—4,0
Нефелин	27,3	40,3	5,2	11,9	7,6
Нефелиновый концентрат	29,3	43,6	4,0	17,6	1,3
Алунит	21,2	40,5	5,1	3,8	20,1 ( $\text{SO}_3$ )
Каолиновый концентрат	32,5	47,5	1,7	1,0—2,0	1,0—2,0
Зола промышленных углей	19,0—26,0	41,0—61,0	6,0—12,0	—	—
Шлаки	30,0—40,0	10,0—16,0	—	—	50,0—55,0

\* Кроме указанных примесей, в бокситах содержится обычно 2,0—4,0% (масс.)  $\text{TiO}_2$ .

Подразделяются они на металлургические и химические (кислотные, кислотно-щелочные и щелочные).

Металлургические способы заключаются в отделении глинозема в виде шлака при восстановительной плавке алюминийсодержащей руды с углем. При этом все сопутствующие глинозему оксиды железа, кремния и титана восстанавливаются до металлов. Недостаток этого метода — высокая энергоемкость.

Кислотные способы заключаются в обработке руды кислотами с получением соответствующей соли алюминия. При этом кремнезем не взаимодействует с кислотами и поэтому в раствор не переходит; оксид железа и оксиды других металлов растворяются в кислоте, затрудняя последующую очистку от них глинозема и увеличивая расход кислоты. Этими способами экономически выгодно перерабатывать маложелезистые, бесщелочные алюмосиликаты — глины и каолины.

Комбинированные кислотно-щелочные способы заключаются в переработке «сырого» глинозема, полученного кислотным способом, щелочью с получением кондиционного продукта.

Щелочные способы, получившие наибольшее распространение, подразделяются на гидрохимические и термические.

Применение гидрохимического способа позволяет извлечь глинозем из руды в виде алюмината натрия при обработке руды щелочью. В этом способе обескремнивание алюминатного раствора идет с образованием плохо растворимого гидроалюмосиликата натрия —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выпадающего в осадок. Следовательно, с осаждаемым  $\text{SiO}_2$  теряются  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому гидрохимический способ, называемый способом Байера, экономически выгоден при переработке низкокремнистой руды. Более подробно об этом будет сказано ниже.

При термическом способе переработки алюминийсодержащую руду спекают с содой и известняком при температуре 1100—1200 °С. При этом оксид алюминия переходит в алюминат натрия, а  $\text{SiO}_2$  связывается известняком в малорастворимый дикальциевый силикат —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Следовательно, основная масса  $\text{SiO}_2$  удаляется из алюминатного раствора без потерь  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это значит, что исходная руда в термических способах может содержать практически любое количество  $\text{SiO}_2$ . Для переработки низкокачественных бокситов и нефелинов в некоторых случаях применяются комбинированные щелочные способы.

**Оксид алюминия и его модификации.** Безводный оксид алюминия имеет ряд модификаций, отличающихся строением кристаллической решетки и вследствие этого своими химическими свойствами. Для технологов наибольший интерес представляет  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -глинозем) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -глинозем).  $\alpha$ -Глинозем носит название корунда, он встречается в природе и может быть получен искусственным путем. Корунд обладает высокой механической прочностью и химической стойкостью; он не гигроскопичен, плотность корунда 3900—4000 кг/м<sup>3</sup>.

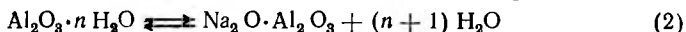
$\gamma$ -Глинозем в природе не встречается и является продуктом обезвоживания гидраргиллита и бемита при температуре 400—950 °С. При нагревании  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше 950 °С он полностью переходит в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Модификация отличается гигроскопичностью и легко растворяется в кислотах и щелочах. Плотность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по различным данным, колеблется в пределах 3500—3770 кг/м<sup>3</sup>.

## ГЛАВА 13

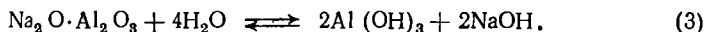
### ЩЕЛОЧНОЙ (МОКРЫЙ) МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ПО БАЙЕРУ

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Метод Байера был открыт в 1889—1892 гг. В основу разработанного способа Карл Иосиф Байер положил два явления: способность глинозема, содержащегося в боксите, переходить в раствор при обработке руды растворами едкого натра



и способность алюминатных растворов к самопроизвольному гидролизу с выделением в осадок гидроксида алюминия при перемешивании системы с затравкой из свежесажженного  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



С учетом этих положений способ Байера приблизительно может быть изображен в виде схемы, показанной на рис. 97.

Устойчивость алюминатных растворов удобно характеризовать каустическим модулем —  $\alpha_k$ , т. е. отношением мольных концентраций  $[\text{Na}_2\text{O}] : [\text{Al}_2\text{O}_3]$ . Каустическая щелочность алюминат-

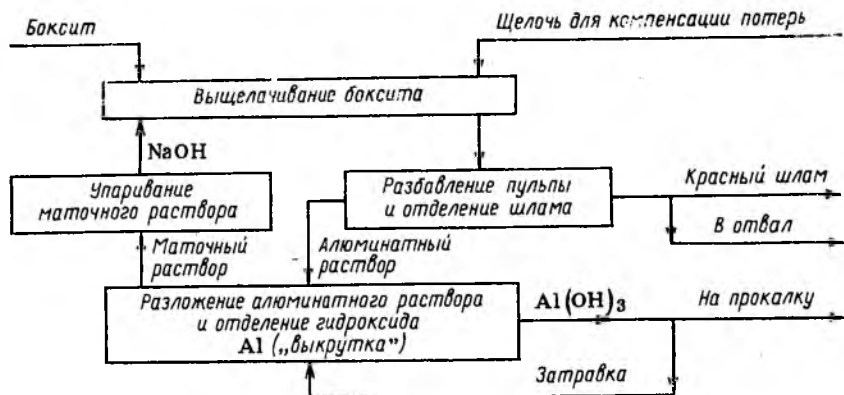


Рис. 97. Схема основных переделов способа Байера

ного раствора представляет собой сумму свободной щелочи и  $\text{Na}_2\text{O}$ , входящего в состав алюмината. Эту щелочность обозначают через  $[\text{Na}_2\text{O}]_к$ . Сумму каустической щелочности  $[\text{Na}_2\text{O}]_к$  и карбонатной называют общей щелочностью алюминатного раствора  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{общ}}$ . В соответствии с этим каустический модуль можно рассчитать из соотношения:

$$\alpha_к = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]_к / M_{\text{Na}_2\text{O}}}{[\text{Al}_2\text{O}_3] / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 1,65 [\text{Na}_2\text{O}]_к / [\text{Al}_2\text{O}_3], \quad (4)$$

в квадратных скобках даны концентрации соответствующих компонентов в г/л.

Кремниевый модуль  $M_{\text{Si}}$  представляет собой массовое соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $A$ ) и  $\text{SiO}_2$  ( $S$ ), т. е.  $M_{\text{Si}} = A/S$ . Он характеризует содержание  $\text{SiO}_2$  в той или иной системе, или степень обескремнивания (может изменяться от 100 до 800—1000 ед.).

На рис. 98 приведены изотермы растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах, которые могут иметь место при осуществлении процесса Байера (чаще 160—200 °С).

Каждая изотерма имеет две ветви, пересекающиеся в остроугольном максимуме. Левые ветви — это кривые насыщения раствора гидроксидом алюминия. При температурах 30, 60

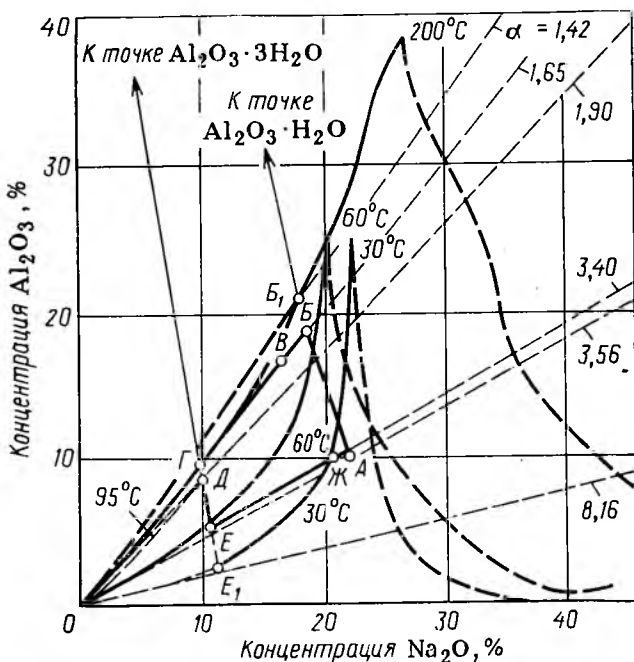


Рис. 98. Диаграмма растворимости системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$  при 30, 60, 95 и 200 °С; цикл Байера в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$

и  $95^{\circ}\text{C}$  равновесной твердой фазой является гидраргиллит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), а при  $200^{\circ}\text{C}$  — моногидрат оксида алюминия —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — бемит. Правые ветви изотерм являются кривыми насыщения растворов алюминатом натрия. В точках пересечения ветвей изотерм раствор насыщен гидроксидом алюминия и алюминатом натрия. Области между ветвями растворимости характеризуют составы ненасыщенных растворов. Точки выше линий насыщения соответствуют составам гетерогенных систем, причем составы насыщенных растворов определяются точкой пересечения изотермы с прямой, соединяющей состав твердой фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и точку состава системы.

Растворимость гидраргиллита (и бемита) возрастает с повышением концентрации раствора  $\text{NaOH}$  вплоть до некоторой ее величины, соответствующей максимуму изотермы, причем точка максимума перемещается с повышением температуры в область более высокой концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Область существования ненасыщенных, т. е. стойких растворов, не способных к самопроизвольному гидролитическому разложению, расширяется за счет выпрямления левых ветвей изотерм и за счет перемещения точек максимума в область более высоких концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кроме температуры, стойкость алюминатных растворов зависит от значения каустического модуля. Опытным путем показано, что при  $\alpha_{\text{к}} \geq 4,0$  алюминатный раствор полностью устойчив, при  $\alpha_{\text{к}} \leq 1,8$  алюминатный раствор мало устойчив и при  $\alpha_{\text{к}} < 1,6$  раствор неустойчивый.

Эти данные находят подтверждение на диаграмме. Пунктирными линиями на диаграмму нанесены линии равных каустических модулей, т. е. линии, исходящие из начала координат, которые характеризуют системы с постоянным отношением  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{к}}/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ . Легко заметить, что с понижением  $\alpha_{\text{к}}$  участки этих прямых, соответствующие ненасыщенным растворам, сокращаются, и например, при  $\alpha_{\text{к}} = 1,42$  относительно изотермы при  $30^{\circ}\text{C}$  целиком находятся в области пересыщенных растворов. В то же время при  $\alpha_{\text{к}} = 8,16$  все системы вплоть до концентрации  $\text{Na}_2\text{O} = 25\%$  (масс.) являются при  $30^{\circ}\text{C}$  устойчивыми растворами.

Чтобы выделить в твердую фазу гидроксид алюминия состав системы должен попасть в область пересыщенных растворов за счет снижения температуры либо величины  $\alpha_{\text{к}}$ , или, наконец, в результате разбавления раствора при постоянном значении  $\alpha_{\text{к}}$ . Практически не всегда перемещение состава системы в область пересыщенных растворов приводит к появлению твердой фазы, так как в алюминатных растворах в течение длительного времени может сохраняться метастабильное равновесие. Нарушить его можно введением затравки гидроксида алюминия. С помощью диаграммы равновесных состояний системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  можно сформулировать условия, необходимые для растворения гидроксида алюминия в растворе щелочи, или проследить изменения, происходящие в системе при разло-

жении алюминатных растворов на различных стадиях процесса Байера.

Цикл Байера начинается с выщелачивания боксита алюминатно-щелочным раствором с большим избытком свободной щелочи ( $\alpha_k=3,56-3,41$ ). Состав такого раствора изобразится на диаграмме точкой *A*. Температура выщелачивания 200—240 °С. Процесс выщелачивания изобразится на диаграмме прямой, соединяющей точку *A* и точку состава  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  на оси ординат (85%  $Al_2O_3$ ), или состава  $Al(OH)_3$  (68%  $Al_2O_3$ ) в случае выщелачивания гидраргиллитовых бокситов. Состав системы после выщелачивания характеризуется точками на этой прямой и соответствует точке *B*, в которой раствор близок к насыщению ( $B_1$ ) при температуре 200 °С. Его каустический модуль снижается по сравнению с модулем в точке *A* до  $\alpha_k=1,65$ .

При разбавлении раствора промывной водой каустический модуль практически не меняется, а состав системы изменяется по прямой  $\alpha_k=1,65=const$  до точки *Г*. Разбавление удаляет раствор от равновесного состояния, т. е. он становится более пересыщенным, что облегчает разложение. Температура раствора после разбавления 95 °С, поэтому раствор в точке *Г* сохраняет стойкость во время отделения шлама.

На следующей стадии раствор *Г* смешивают с затравкой тригидрата оксида алюминия. Процесс разложения алюминатного раствора изображается линией, соединяющей точку *Г* и точку  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , а состав раствора переместится в сторону уменьшения концентрации  $Al_2O_3$  и после смешения с затравкой будет соответствовать точке *D*, а после «выкручивания» — точке *E* (т. е. в процессе «выкручивания»  $Al(OH)_3$  выделяется в твердую фазу). Точка *E* лежит ниже изотермы 60 °С и соответствует  $\alpha_k=3,4$ . Предельная температура охлаждения пульпы — 30 °С: точка  $E_1$  характеризует состав раствора при 100%-ном разложении алюминатного раствора в этих условиях. Однако практически такая степень разложения не достигается.

В процессе выпарки состав раствора перемещается по линии постоянного каустического модуля в сторону повышения концентрации раствора от точки *E* до точки *Ж*, после чего за счет восполнения потерь щелочи в производстве состав раствора перемещается в исходную точку *A*, и цикл Байера замыкается.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА

Первой производственной операцией в методе Байера является тонкое измельчение руды (мокрый помол). Известно, что скорость выщелачивания боксита возрастает с увеличением поверхности контакта частиц гидроксида алюминия, соприкасающихся с алюминатным раствором. В бокситах зерна  $Al_2O_3$  очень малы, поэтому для их обнажения нужен очень тонкий помол. Средняя тонина помола боксита, поступающего на выщелачивание, составляет 0,01—0,2 мкм.

Вторая операция — выщелачивание боксита. Осуществляется она в автоклавах при температуре 200—230 °С обратным раствором щелочи (концентрация около 300 г/л в пересчете на  $[Na_2O]_k$ ). Выбор концентрации щелочи, времени выщелачивания и температуры зависит от так называемой вскрываемости боксита — легкости его разложения. Легче всего вскрываются гидраргиллитовые бокситы, затем следуют бемитовые и, наконец, диаспоровые. Это связано, по-видимому, с различной прочностью их кристаллической решетки.

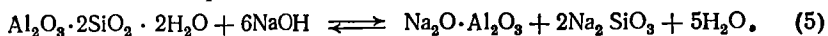
При прочих равных условиях с повышением температуры возрастает скорость выщелачивания, увеличивается степень из-

влечения  $Al_2O_3$ , уменьшаются потери щелочи с красным шламом за счет улучшения качества кристаллов, уменьшается каустический модуль до  $\alpha_K \approx 1,8$ , что важно для последующей обработки алюминатных растворов.

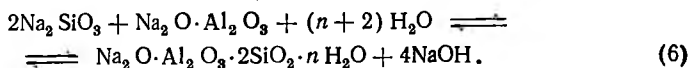
Положительно влияет на процесс выщелачивания перемешивание пульпы, что способствует уменьшению толщины диффузионного слоя и выравниванию в нем концентрации  $Al_2O_3$ .

При выщелачивании бокситов содержащиеся в нем минералы кремнезема взаимодействуют со щелочью. По характеру взаимодействия содержащийся в боксите кремнезем может быть разделен на три вида: неактивный кремнезем (например, кварц), переходящий в раствор только при высоких температурах выщелачивания; активный нерастворимый кремнезем (например, каолинит), не переходящий в раствор, но связывающий щелочь в нерастворимый гидроалюмосиликат натрия, и активный растворимый кремнезем (например, опал), растворяющийся в алюминатном растворе также с образованием плохорастворимого гидроалюмосиликата натрия, что приводит к потере щелочи и глинозема.

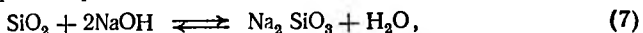
Взаимодействие каолинита с гидроксидом натрия протекает в две стадии. Сначала идет образование растворимых алюмината и силиката натрия:



Затем взаимодействие силиката натрия с алюминатом натрия с образованием осадка гидроалюмосиликата натрия:



Активный кремнезем взаимодействует вначале со щелочью с образованием растворимого силиката натрия



который далее реагирует с алюминатом натрия [см. реакцию (6)].

Третья операция — разбавление автоклавной пульпы, отделение и промывка красного шлама\* протекает в сгустителях (отстойниках). В них осаждается основная масса красного шлама и проводятся его противоточная промывка и промежуточная репульпация для извлечения раствора алюмината натрия, увлекаемого шламом. Температура пульпы 90—100 °С. Промытый шлам является отходом производства, но может быть использован в металлургии и в строительном деле.

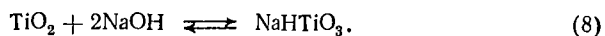
Разбавление автоклавной пульпы промывными водами с точки зрения последующего упаривания раствора перед его возвращением в цикл является нежелательной операцией. Вместе с тем разбавление пульпы позволяет понизить стойкость алюминатно-

\* Красный цвет шламу придают оксиды железа.

го раствора (снижается  $\alpha_k$ ), что важно для последующего выделения из него гидроксида алюминия. Кроме того, разбавление пульпы ведет к улучшению условий обескремнивания раствора за счет снижения растворимости гидроалюмосиликата натрия при разбавлении и отстаивании красного шлама за счет снижения вязкости системы. Кремниевый модуль  $M_{Si}$ , представляющий собой отношение  $[Al_2O]/[SiO_2]$ , повышается при разбавлении от 100—150 до 250—300. Осветленный алюминатный раствор проходит контрольную фильтрацию. По регламенту отфильтрованный алюминатный раствор может содержать  $Fe_2O_3$  — не более 10 мг/л,  $SiO_2$  — 5—6 мг/л,  $Na_2O$  — 150 г/л,  $Al_2O_3$  — 120 г/л и иметь  $\alpha_k$  — 1,6—1,8.

Таким образом, метод Байера теоретически позволяет получить глинозем высоких марок (с низким содержанием  $SiO_2$ ) независимо от содержания  $SiO_2$  в исходном сырье, однако, поскольку процесс обескремнивания по этому методу сопровождается значительными потерями щелочи и глинозема, входящими в состав гидроалюмосиликата натрия, экономически целесообразно перерабатывать методом Байера бокситы с содержанием  $SiO_2$  не более 6% (масс.).

Примеси, содержащиеся в боксите, при выщелачивании руды ведут себя по-разному. Например, основной железосодержащий минерал бокситов — гематит — не взаимодействует со щелочью, карбонаты щелочноземельных металлов и железа являются вредными примесями, взаимодействуя со щелочью. Титановые минералы, такие как рутил, также взаимодействуют со щелочью, увеличивая ее потери за счет образования трудно растворимого метатитаната натрия



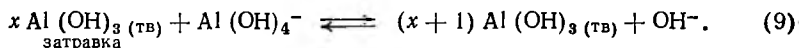
Четвертая операция — разложение алюминатного раствора (процесс «выкручивания»). Алюминатный раствор после осветления и фильтрации разлагается с выделением в твердую фазу гидроксида алюминия. Известно, что кристаллизация любой соли может протекать при наличии пересыщения. Степень пересыщения алюминатного раствора  $\Delta C$  представляет собой отношение содержания  $Al_2O_3$  в пересыщенном растворе к его содержанию в соответствующем равновесном растворе и выражается отношением  $\Delta C = \alpha_{k(пер)}/\alpha_{k(равн)}$ . Чем выше пересыщение, тем выше скорость кристаллизации соли.

Выделение гидроксида алюминия протекает по реакции (3). Известно, что осветленные алюминатные растворы являются чрезвычайно стойкими даже при малых значениях каустического модуля. Некоторые исследователи объясняют эту стойкость невозможностью самопроизвольного образования зародышей гидроксида алюминия в гомогенной фазе. Следовательно, для начала кристаллизации в системе должны появиться центры кристаллизации, что и осуществляется на практике введением



в пересыщенный алюминатный раствор затравки из свежесаж-денного (активного) гидроксида алюминия.

Участие затравки в разложении алюминатного раствора мож-но представить в виде следующего уравнения:



Проведенные исследования показали, что осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  состоят в основном из гидраргиллита и затравочного вещества, превращающегося постепенно в тот же гидраргиллит. Количество вводимой затравки определяют с помощью так называемого затравочного отношения  $R$ , которое в условиях производства составляет 1,5—3,0 ( $R$  = масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в затравке : масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе).

Кроме затравки на процесс разложения алюминатного рас-твора влияют значения каустического модуля, полученные в пе-ресыщенном растворе и в маточной жидкости, остающейся после отделения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При этом выход глинозема (степень разло-жения раствора, %) связан со значением каустического модуля следующим соотношением

$$G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left( 1 - \frac{\alpha_{\text{к.исх}}}{\alpha_{\text{к.мат}}} \right) 100. \quad (10)$$

В условиях производства средний выход глинозема не пре-вышает обычно 50—55%. При этом в твердую фазу выделяется наиболее чистый глинозем. При увеличении выхода осаждаю-щийся глинозем загрязняется алюмосиликатом натрия, присут-ствующим в очень небольших количествах в алюминатном рас-творе.

Температура разложения алюминатного раствора влияет на качество выпадающих кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . На практике эту температуру поддерживают в пределах 45—55°C.

Для выделения гидроксида алюминия в твердую фазу полез-но осторожно перемешивать систему, что способствует увеличе-нию поверхности контакта фаз. Интенсивное перемешивание не рекомендуется, поскольку оно ведет к деструктурированию кри-сталлов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Таким образом, процесс разложения алюминатного раствора ведут при следующих средних нормах технологического режима:

Концентрация $\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном растворе, г/л	120—135
Каустический модуль	
исходного раствора $\alpha_{\text{к.исх}}$	1,55—1,70
конечного раствора $\alpha_{\text{к.мат}}$	3,4—3,8
Затравочное отношение $R$	1,5—3,0
Длительность «выкручивания», ч	60—70
Начальная температура алюминатного раствора, °C	50—56
Конечная температура алюминатной суспензии, °C	44—46

Для разложения алюминатного раствора применяются декомпозиеры — цилиндрические аппараты диаметром и высотой 8 м, снабженные цепной мешалкой. Они устанавливаются каскадно в батарею, что обеспечивает непрерывность процесса разложения. Перемешивание суспензии осуществляется сжатым воздухом. Выделяющийся в декомпозиерах гидроксид алюминия отфильтровывают на фильтр-прессах стандартного типа и направляют на кальцинацию. Маточную жидкость выпаривают, добавляют к ней щелочь («укрепление») и возвращают в голову процесса.

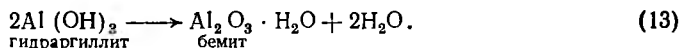
Выход глинозема  $a$  (т. е. отношение количества глинозема, выделившегося в осадок, к количеству его, содержащемуся в растворе, подаваемом на разложение, %) можно подсчитать по уравнениям:

$$a = (1 - C_2/C_1) 100, \quad (11)$$

$$a = (1 - \alpha_{к,1}/\alpha_{к,2}) 100, \quad (12)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация глинозема в исходном и конечном растворах;  $\alpha_{к,1}$  и  $\alpha_{к,2}$  — каустический модуль в растворе до и после разложения.

Пятая стадия — кальцинация гидроксида алюминия. Снятый с фильтр-прессов гидроксид алюминия подвергается обезвоживанию и прокаливанию для получения товарного продукта. При температуре 225°C протекает частичное обезвоживание гидроксида алюминия с образованием бемита:



При температуре порядка 500°C бемит переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а при дальнейшем прокаливании до температуры 1200°C  $\gamma$ -глинозем переходит в  $\alpha$ -форму. Следует отметить, что даже при температуре 1200°C  $\gamma$ -глинозем переходит в  $\alpha$ -глинозем на 30—40%, однако этого достаточно, чтобы продукт стал негигроскопичным.

Кальцинация осуществляется во вращающихся цилиндрических барабанных печах диаметром 3,0—4,5 м и длиной 50—150 м, в которых сжигают мазут. Продолжительность пребывания кальцинируемого продукта в печи составляет около 1,5 ч.

Шестая стадия — подготовка маточной жидкости к возврату ее в цикл. Вода вводится в систему при промывке красного шлама и при противоточной промывке глинозема на фильтрах. Маточная жидкость разбавляется и перед ее возвращением на выщелачивание ее направляют на выпаривание. Выпаривание осуществляется обычно в трехкорпусной выпарной установке, работающей по противоточной схеме. При выпаривании каустическая щелочность раствора  $[\text{Na}_2\text{O}]_к$  повышается от 130—140 до 290—300 г/л ( $\alpha_{к,1} = 3,8$ ), поэтому  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в осадок не выпадает. При выпарке из маточного раствора кристаллизуется моногидрат карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и выделяются остаточные количества алюмосиликата натрия. Осадок отделяют, маточная

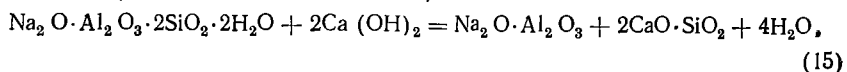


жидкость *I* идет на выщелачивание, а карбонат натрия подвергают каустификации известковым молоком:



Образующийся при каустификации белый шлам, содержащий в основном  $\text{CaCO}_3$  и алюмосиликат натрия после отделения от маточной жидкости *II* направляется в обжиговую печь карбонатного сырья и вместе с маточной жидкостью *II* поступает затем на выщелачивание боксита (на мокрый размол).

Наличие извести, подаваемой на мокрый размол, при получении шихты уменьшает потери  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и щелочи с алюмосиликатом натрия за счет образования малорастворимого силиката кальция (дикальциевый силикат)



В соответствии со сказанным выше, производство глинозема по способу Байера можно изобразить в виде принципиальной схемы (рис. 99).

### Контрольные вопросы и задачи

1. Какие алюминийсодержащие руды эффективнее перерабатывать по способу Байера?

2. Объясните физико-химические основы понятий каустический и кремниевый модули.

3. При каких условиях достигается наиболее полное выделение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в твердую фазу?

4. Рассчитать выход глинозема при «выкручивании», если каустический модуль исходного раствора равен  $\alpha_{к,1}=1,6$ , конечного раствора  $\alpha_{к,2}=3,7$ .

## ГЛАВА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

#### 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

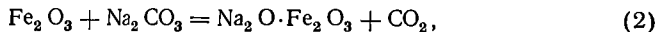
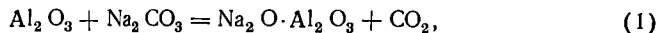
Спекание боксита или нефелина можно проводить сухим или мокрым способом. В настоящее время для спекания используется только мокрый способ. Шихта в этом способе приготавливается путем размола руды и других составляющих (см. ниже) в шаровых мельницах с оборотным содовым раствором. Главные достоинства мокрого метода — однородность шихты и отсутствие пыления. Однако расход топлива в мокром способе несколько выше, чем в сухом.

Как уже отмечалось, способом спекания можно эффективно перерабатывать высококремнистые бокситы и нефелины с минимальными потерями  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Содержащееся в нефелине

большое количество  $\text{SiO}_2$  используется для получения портланд-цемента.

Кроме того, большим достоинством метода спекания по сравнению с методом Байера является положительный баланс щелочей. Так, по методу Байера на 1 т произведенного глинозема расходуется 0,2 т  $\text{NaOH}$  в пересчете на 98%-ный продукт. При переработке нефелинов по методу спекания на 1 т глинозема получают в качестве побочных продуктов 0,6 т  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,4 т  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Для этого к шихте добавляют  $\text{CaCO}_3$ . Если спекание высококремнистой алюминийсодержащей руды проводить только с содой, то аналогично методу Байера при выщелачивании полученного спека будут иметь место потери  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образовавшимся гидроалюмосиликатом натрия —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \times 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Если же к приготовляемой шихте добавить карбонат кальция, потери  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  резко снижаются.

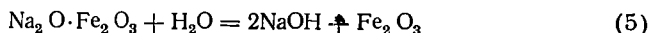
При спекании шихты, содержащей соду,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , при температуре 1000—1200°C протекают реакции:



Реакции (1) и (3) можно представить в виде следующего обобщающего уравнения:



Из реакции (4) видно, что обескремнивание системы протекает за счет образования труднорастворимого дикальциевого силиката, т. е. без потерь  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с гидроалюминатом натрия. Наличие в руде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не приводит к дополнительному расходу соды, поскольку образующийся по реакции (2) феррит натрия при выщелачивании спека реагирует с водой



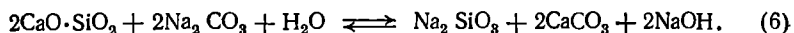
с выделением щелочи в количестве, эквивалентном количеству затраченной соды. Выгружаемый из печи спек измельчается и выщелачивается при определенной температуре.

Анализ процесса выщелачивания по диаграмме растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 98) показывает, что температура выщелачивания должна быть около 95°C. В этих условиях получают алюминатный раствор, не насыщенный по  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При температуре 60°C выщелачиваемый раствор становится пересыщенным по  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , в результате чего может протекать его разложение, что на этой стадии процесса получения глинозема недопустимо.

Систему фильтруют: осадок — красный шлам — направляется в отвал, а концентрированный (крепкий) алюминатный раствор подвергают дополнительному обескремниванию. В этих условиях

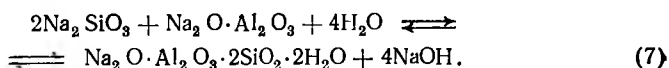
алюминатный раствор является устойчивым. Температура его и каустический модуль достаточно велики ( $\alpha_K=3,8$ ), в том числе и за счет увеличения содержания  $[Na_2O]_K$  при протекании реакции (5).

Необходимость дополнительного обескремнивания обусловлена тем, что плохо растворимый дикальциевый силикат частично разлагается в концентрированном алюминатном растворе, содержащем карбонат натрия, с образованием силиката натрия



Силикат натрия — хорошо растворимое в воде соединение, поэтому в результате реакции (6) в алюминатном растворе появляются соли кремния, которые должны быть удалены из раствора перед выделением гидроксида алюминия в твердую фазу.

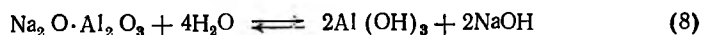
Дополнительное обескремнивание можно условно представить реакцией:



Это значит, что этот процесс сопровождается потерями  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ .

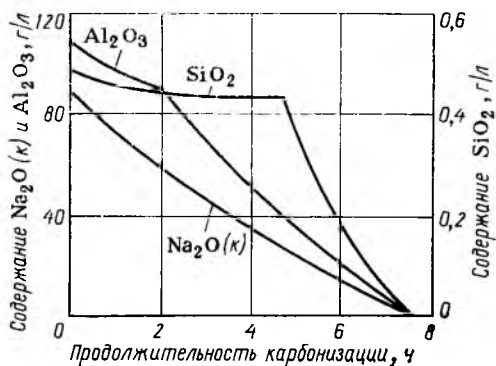
Реакция (7) протекает очень медленно. Медленно протекает и процесс кристаллизации — снятие пересыщения раствора по гидроалюмосиликату натрия. В связи с этим дополнительное обескремнивание проводят в автоклавах при температуре 150—160°C в течение 2 ч. Для более глубокого обескремнивания к алюминатному раствору добавляют некоторое количество  $CaO$ . В таких условиях медленно осаждающийся гидроалюмосиликат натрия переходит в соответствии с реакцией (4) в трудно растворимый быстроосаждающийся дикальциевый силикат, освобождая при этом эквивалентное количество  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ .

Об эффективности протекания дополнительного обескремнивания судят по кремниевому модулю  $M_{Si} = Al_2O_3/SiO_2$  (концентрации  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  измеряют в г/л), который повышается от 150 до 800—1200. Кремниевый модуль  $M_{Si} = 1200$  соответствует глинозему высшей марки. Образовавшийся «белый» шлам отделяют, промывают и, поскольку он содержит  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ , возвращают на приготовление шихты, а маточный раствор поступает на разложение — выделение из него  $Al(OH)_3$ . Гидролиз алюминатного раствора



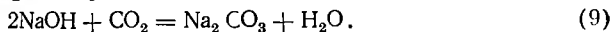
протекает при карбонизации алюминатного раствора. Чтобы обеспечить выделение крупных кристаллов  $Al(OH)_3$  размером 60—80 мкм, карбонизацию ведут при повышенной температуре (80°C), т. е. при минимальной степени пересыщения раствора по  $Al(OH)_3$ . Диоксид углерода подается в систему из печей спекания после тщательной очистки.

Рис. 100. Изменение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  в алюминатном растворе в процессе его карбонизации



Механизм выделения гидроксида алюминия в твердую фазу при карбонизации системы нельзя считать окончательно выясненным. Одним из наиболее вероятных объяснений является

понижение при карбонизации каустического модуля  $\alpha_{\kappa}$  от 3,6—3,8 до 1,65 в результате уменьшения  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\kappa}$ . Действительно, при карбонизации  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\kappa}$  переходит в  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{карб}}$ :



Следовательно, снижается числитель в уравнении  $\alpha_{\kappa} = 1,65 (C_{[\text{Na}_2\text{O}]_{\kappa}}/C_{\text{Al}_2\text{O}_3})$  и величина  $\alpha_{\kappa}$  уменьшается.

Изменение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{Na}_2\text{O}]_{\kappa}$  и  $\text{SiO}_2$  в процессе карбонизации алюминатного раствора показано на рис. 100. Из рисунка следует, что в начальный период карбонизации выделяющийся в твердую фазу гидроксид алюминия практически не загрязнен  $\text{SiO}_2$ , поскольку содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе практически не изменяется. Выделяющийся чистый гидроксид алюминия отделяют, а маточную жидкость подвергают дальнейшей карбонизации до перехода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaHCO}_3$ . Этот период карбонизации характерен резким снижением содержания  $\text{SiO}_2$  в растворе, т. е. выделением его в твердую фазу. Одновременно оставшийся  $\text{Al}_2\text{O}_3$  продолжает выделяться в твердую фазу в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Этот осадок отделяется и направляется в голову процесса на стадию приготовления шихты. Полученный на первой стадии карбонизации гидроксид алюминия отфильтровывают и направляют на кальцинацию. К маточной жидкости после второй стадии карбонизации добавляют щелочь для усреднения состава маточника и он поступает на выделение карбонатов натрия и калия путем многократного выпаривания (см. гл. 9). На 1 т глинозема расходуется  $\approx 4,1$  т нефелина и 7,5 т известняка. В качестве дополнительных продуктов получают 0,6 т  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,4 т  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 7,5 т портланд-цемента.

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

Первой операцией в способе получения глинозема методом спекания является приготовление шихты мокрым помолом руды с содой, карбонатом кальция, «белым» шламом и загрязненным

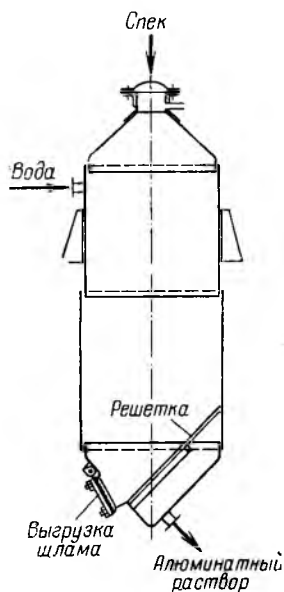


Рис. 101. Диффузор (выщелачиватель)

гидроксидом алюминия в шаровых мельницах с добавлением в мельницу оборотной жидкости. Полученная шихта форсунками подается в печь для спекания.

Печь для спекания представляет собой вращающийся стальной барабан, футерованный шамотным огнеупорным кирпичом. Диаметр барабана 2,0—3,8 м, длина 60—150 м. Обогрев печи осуществляется путем сжигания мазута, подаваемого в печь форсунками. Уносимая из печи пыль улавливается циклонами и электрофильтрами. Выгружаемый из печи спек при температуре 1150—1200 °С проходит вращающийся барабанный холодильник, где охлаждается примерно до 100 °С, измельчается до кусков размером 6—8 мм и поступает в выщелачиватели непрерывного или периодического действия.

На рис. 101 показано устройство выщелачивателя, называемого иногда диффузором. Спек загружается на наклонное ложное днище. Сверху в диффузор противотоком спеку подается смесь содового раствора, промывных вод и воды. Диффузоры соединены последовательно в батареи по 10—15 аппаратов в ряду. В хвостовой диффузор поступает вода при температуре 85—90 °С. Образующийся алюминатный раствор проходит последовательно через все диффузоры, постепенно концентрация алюмината натрия в растворе возрастает. Из «головного» диффузора, загруженного свежим спеком, выводится алюминатный раствор, содержащий 140—160 г/л  $Al_2O_3$ . Промытый водой в «хвостовом» диффузоре красный шлам выгружается из него и направляется в отвал или на производство цемента, а освобожденный диффузор загружается свежим спеком, становясь по ходу выщелачиваемого раствора «головным».

Диффузор имеет диаметр 1,5 м и высоту 5,5 м. Рабочий объем диффузора по спеку равен 6,2 м<sup>3</sup>, что соответствует примерно 6—7 т спека.

Отделенный от красного шлама алюминатный раствор поступает в автоклав для дополнительного обескремнивания. После выделения «белого» шлама, направляемого на приготовление шихты, алюминатный раствор подвергается гидролизу, сопровождающемуся карбонизацией.

На рис. 102 показано устройство карбонатора. Для поддержания требуемой температуры карбонаторы хорошо теплоизолированы. На рис. 102 приведен карбонатор, в котором перемешивание пульпы осуществляется потоком диоксида углерода.



На некоторых глиноземных заводах карбонаторы снабжены цепной мешалкой, совершающей 6—8 оборотов в 1 мин. Диаметр карбонатора колеблется в пределах 4,7—6,2 м, высота 7—8 м. Концентрация диоксида углерода, подаваемого в карбонатор, составляет 12—14% (об.) Выпадающий на первой стадии гидроксид алюминия прокаливают в печах, устройство которых аналогично печам в способе Байера (см. с. 266).

Для получения глинозема могут применяться и комбинированные способы, включающие способ Байера и спекание. Проведение их может осуществляться параллельно и последовательно. В параллельном варианте часть боксита, обычно низкокремнистого, перерабатывают по способу Байера, а часть высококремнистого — по методу спекания. Аллюминатный раствор после обескремнивания, полученный в методе спекания, присоединяется к аллюминатному раствору, образовавшемуся по способу Байера перед стадией «выкручивания».

Преимущество параллельного способа — уменьшение расхода щелочи со стороны, поскольку метод спекания компенсирует определенную часть щелочи, отпадает необходимость в достаточно сложном процессе каустификации содового раствора известковым молоком. Соотношение между количествами аллюминатного раствора, получаемыми по способу Байера и методу спекания, зависит от качества аллюминийсодержащей руды (по  $\text{SiO}_2$ ). Чем ниже качество боксита, тем больше потери щелочи за счет способа Байера, следовательно, тем больше должна быть доля аллюминатного раствора, получаемого методом спекания.

В последовательном варианте способом Байера перерабатывают высококремнистые бокситы, что связано с большими потерями  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с красным шламом за счет образования гидроалюмосиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для исключения этих потерь красный шлам, содержащий гидроалюмосиликат натрия, перерабатывают по схеме со спеканием. Аллюминатные растворы обоих процессов смешивают перед стадией «выкручивания». В этой схеме потери щелочи и глинозема значительно ниже, чем при применении других схем.

Недостатком последовательного варианта, называемого иногда вариантом с двукратным извлечением глинозема, что сдерживает его применение, является сложность осуществления спекания красного шлама, в котором содержатся значительные количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Поэтому этот вариант рекомендуют для переработки высококремнистых гидраргиллитов.

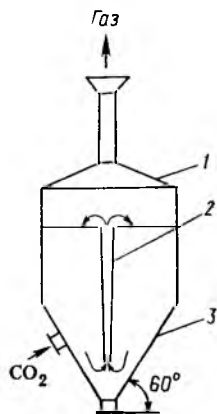


Рис. 102. Карбонатор:

1 — крышка; 2 — циркуляционная труба (эрлифт); 3 — коническое днище

вых и бемитовых бокситов, содержащих небольшие количества оксидов железа.

Переработка алунитов в нашей стране промышленного распространения не получила, поэтому здесь этот процесс не рассматривается. Подробно с кислотными и кислотно-щелочными способами получения глинозема можно ознакомиться в специальной литературе.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Каковы основные преимущества метода спекания перед методом Байера?
2. Поясните, чем вызвана необходимость дополнительного обескремнивания алюминатного раствора.
3. Объясните связь чистоты получаемого глинозема с кремневым модулем.
4. Как протекает разложение алюминатного раствора в методе спекания?
5. В чем заключаются комбинированные способы получения глинозема?

### Приложения

## I. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ниже приводятся расчеты отдельных аппаратов содового завода при условии строгого соблюдения в производстве норм технологического режима. При расчете абсорбционной аппаратуры должны учитываться требования охраны природной среды в отношении содержания вредных примесей в отходящих газах. В качестве модели для расчетов принят одноэлементный содовый завод производительностью 230 тыс. т соды в год, или 640 т соды в сутки, при 26,7 т/ч. Материальные и тепловые расчеты, как правило, проводятся на 1 т готовой продукции; для упрощения расчета процесса очистки рассола его ведут на 1 м<sup>3</sup> очищенного рассола. Расход очищенного рассола концентрацией 106 н. д.

Сырой рассол, поступающий на очистку от ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, имеет средний состав (в г/л): NaCl — 310; CaCl<sub>2</sub> — 2,8; CaSO<sub>4</sub> — 1,7; MgSO<sub>4</sub> — 1,49. Расход его является практически одинаковым для большинства отечественных содовых заводов и составляет 5 м<sup>3</sup> на 1 т соды.

### A. СТАНЦИЯ ОДНОСТУПЕНЧАТОЙ ОЧИСТКИ СЫРОГО РАССОЛА

Средний состав сырого рассола:

	н. д.	г/л	н. д.	г/л	
NaCl	106	310	MgSO <sub>4</sub>	0,5	1,49
CaCl <sub>2</sub>	1,0	2,8	CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	
CaSO <sub>4</sub>	0,5	1,7			

В соответствии с действующим регламентом солевой состав очищенного рассола, направляемого на абсорбцию, выражается следующими средними цифрами:

	н. д.	г/л	} Σ 4,3 г/л
NaCl	106	310	
CaSO <sub>4</sub> + MgSO <sub>4</sub>	0,027	0,06	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	3,56	
Избыток:			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,23	0,61	
NaOH	0,033	0,07	

При проведении расчетов можно принять:

	н. д.	г/л
NaCl	106	310
Примеси		4,3
<hr/>		
Σ солей		314,3 или 314,3 кг/м <sup>3</sup>

Плотность очищенного рассола  $\rho = 1200$  кг/м<sup>3</sup>.

Содержание воды в 1 м<sup>3</sup> очищенного рассола  
 $1200 - 314,3 = 885,7$  кг.

Потери очищенного рассола со шламом составляют 5—7% (масс.); в расчетах принято 6,4%. При этих условиях потери со шламом на 1 м<sup>3</sup> очищенного рассола равны:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} & - 310 \cdot 6,4/100 = 19,8 \text{ кг/м}^3 \\ \text{Примеси} & - 4,3 \cdot 6,4/100 = 0,27 \text{ кг/м}^3 \\ \text{H}_2\text{O} & - 885,7 \cdot 6,4/100 = 56,7 \text{ кг/м}^3 \end{aligned}$$

$$\Sigma \approx 76,8 \text{ кг/м}^3$$

В цех очистки рассола поступают концентрированные известковое молоко и содовый раствор.

Содержание CaO акт. в известковом молоке плотностью 1242 кг/м<sup>3</sup> составляет 225 н. д., содержание примесей в соответствии с материальным балансом отделения приготовления известкового молока (здесь не приводится) 0,06 кг/м<sup>3</sup>. При пересчете CaO акт. на Ca(OH)<sub>2</sub> расходуется 416 кг/м<sup>3</sup> воды, тогда содержание свободной воды в известковом молоке составит 1242—(416+0,06) = 825,94 кг/м<sup>3</sup>.

Общая щелочность содового раствора 108 н. д., степень декарбонизации  $\phi = 85\%$ . При такой высокой степени декарбонизации содержание NaHCO<sub>3</sub> в содовом растворе не учитывается. В этих условиях содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в содовом растворе составит:  $108 \cdot 53/20 = 286$  кг/м<sup>3</sup>, где 108—общая щелочность содового раствора, н. д.; 53—эквивалент Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 20—коэффициент перевода экв./л в н. д. (1 н. д. вещества = 1/20 экв./л). Так как плотность содового раствора равна 1200 кг/м<sup>3</sup>, то содержание воды —  $1200 - 286 = 914$  кг/м<sup>3</sup>. Чтобы получить 1 м<sup>3</sup> очищенного рассола, должно поступить  $310 \cdot 1,064 = 329,8$  кг сырого рассола.

В процессе очистки за счет взаимодействия хлоридов сырого рассола с содой образуется 3,07 кг/м<sup>3</sup> NaCl, значит, с сырым рассолом должно поступить NaCl:

$$G_{\text{NaCl}} = 329,8 - 3,07 = 326,73 \text{ кг/м}^3.$$

С учетом потерь очищенного рассола со шламом (6,4%) для получения 1 м<sup>3</sup> такого рассола все количества солей, реагентов и воды должны быть увеличены в  $(329,8 - 3,07)/310 = 1,054$  раза. Следовательно, в сыром рассоле содержится:

$$\text{CaCl}_2 = 2,8 \cdot 1,054 \approx 3,0 \text{ кг/м}^3,$$

$$\text{CaSO}_4 = 1,7 \cdot 1,054 \approx 1,8 \text{ кг/м}^3,$$

$$\text{MgSO}_4 = 1,49 \cdot 1,054 \approx 1,6 \text{ кг/м}^3.$$

После проведения соответствующих материальных расчетов и определения количества веществ, поступивших с сырым рассолом, по равенству между приходом и расходом и с учетом 6,4% потерь рассола со шламом составляют материальный баланс станции очистки сырого рассола (табл. 1).

Таблица 1. Материальный баланс отделения очистки сырого рассола (кг/м<sup>3</sup> очищенного рассола)

Компонент	Приход			Всего	Израсходовано на реакцию	Со шламом		С очищенным рассолом в отделение абсорбции	Всего
	с сырым рассолом	с реагентами	образовалось по реакции			Жидкая фаза	Твердая фаза		
NaCl	326,73	—	3,0700	329,8000	—	19,800	—	310,00	329,800
CaCl <sub>2</sub>	3,00	—	—	3,000	3,000	—	—	—	3,000
CaSO <sub>4</sub>	1,80	—	—	1,8000	1,800	—	—	—	1,800
MgSO <sub>4</sub>	1,60	—	—	1,6000	1,600	—	—	—	1,600
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	—	6,37	—	6,3700	5,720	0,0400	—	0,61	6,370
Ca(OH) <sub>2</sub>	—	1,06	—	1,0600	1,060	—	—	—	1,060
CaCO <sub>3</sub>	—	—	5,4730	5,4730	—	0,0030	5,420	0,05	5,4730
Mg(OH) <sub>2</sub>	—	—	0,7906	0,7906	—	0,0006	0,780	0,01	0,7906
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	3,7822	3,7822	—	0,2222	—	3,56	3,7822
NaOH	—	—	0,0742	0,0742	—	0,0042	—	0,07	0,0742
H <sub>2</sub> O	918,23	23,97	—	942,2000	—	56,50	—	885,70	942,2000
Итого	1251,36	31,40	13,1900	—	13,18	76,570	6,20	1200,00	—

## Б. СТАНЦИЯ АБСОРБЦИИ (АММОНИЗАЦИИ)

Очищенный рассол вначале подается в ПВФЛ в количестве 25% всего объема, т. е.  $5 \cdot 0,25 = 1,25 \text{ м}^3/\text{т}$  соды и в ПГКЛ-2 — 75% ( $5 \cdot 0,75 = 3,75 \text{ м}^3/\text{т}$  соды). После прохождения этих аппаратов рассол, содержащий некоторое количество поглощенного аммиака, поступает в ПГАБ и далее в АБ-1. В соответствии с этой схемой основная абсорбция  $\text{NH}_3$  протекает в двух аппаратах АБ-1 и АБ-2. Охлаждение системы осуществляется за счет охлаждения лишь жидкой фазы, для чего жидкость после АБ-1 перед поступлением ее в АБ-2 направляется в выносной оросительный или в стандартный (типовой) восьмибочечный холодильник. После АБ-2 аммонизированный рассол также подвергается охлаждению в выносном холодильнике.

При переходе рассола из одного аппарата в другой его объем изменяется в результате поглощения аммиака (при поглощении 1 н. д. аммиака объем рассола увеличивается на 0,13% своего первоначального объема), что учитывается при проведении расчетов.

С учетом сказанного, а также принимая во внимание практические данные содовых заводов, считают, что содержание хлорид-иона на выходе из отдельных аппаратов составляет:

	н. д.		н. д.
В очищенном рассоле	106	На выходе из ПГАБ	102,1
На выходе из ПВФЛ	105,6	На выходе из АБ-1	96,0
На выходе из ПГКЛ-2	102,3	На выходе из АБ-2	90,0

1. Расчет ПВФЛ. При проведении расчета учитывают, что ПВФЛ совмещен с санитарным промывателем, поэтому содержание  $\text{NH}_3$  в газе должно быть равно ПДК, т. е.  $20 \text{ мг}/\text{м}^3$ .

Для составления материального баланса принимают, что  $U_{\text{Na}} = 74\%$  и потери соды в производстве равны 3,5%. Тогда из  $1 \text{ м}^3$  рассола, содержащего  $310 \text{ кг}/\text{м}^3 \text{ NaCl}$ , может быть получено 200 кг соды ( $310 \cdot 106 \cdot 0,74 \cdot 0,965 / 117 \approx 200 \text{ кг}$ ). Зная количество рассола, проходящего через ПВФЛ ( $1,25 \text{ м}^3/\text{т}$  соды), и его плотность рассчитывают количества  $\text{NaCl}$ , примесей и воды, поступающих с этим рассолом:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} & - 310 \cdot 1,25 = 387,5 \text{ кг/т} \\ \text{Примеси} & - 4,3 \cdot 1,25 = 5,38 \text{ кг/т} \\ \text{H}_2\text{O} & - 885,7 \cdot 1,25 = 1107,12 \text{ кг/т} \end{aligned}$$

---

Σ 1500,00 кг/т соды

Общая щелочность примесей [ $\text{CO}_2$  общ.] равна 0,2 н. д.

Известно, что с вакуум-фильтров в ПВФЛ на каждую тонну соды поступает  $230 \text{ м}^3$  воздуха при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.). В соответствии с нормами технологического режима вакуум в нижней части ПВФЛ составляет 46,5 кПа (350 мм рт. ст.), в верхней — 54,5 кПа, или 410 мм рт. ст. (абсолютное давление равно соответственно 54,5 и 46,5 кПа, или 410 и 350 мм рт. ст.).

По заводским данным в отсасываемых с фильтров газах, т. е. на входе в ПВФЛ, содержится:  $\text{NH}_3$  — 1,9,  $\text{CO}_2$  — 1,9% (об.). Давление насыщенного водяного пара при  $20^\circ\text{C}$  равно 2,33 кПа (17,54 мм рт. ст.). Очищенный рассол практически насыщен солями, поэтому поправка на закон Рауля может составлять 0,8. Тогда давление насыщенного водяного пара над рассолом будет равно  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,33 \cdot 0,8 \approx 1,87 \text{ кПа}$  (14 мм рт. ст.).

Содержание водяных паров в газовой фазе на входе (и на выходе) в ПВФЛ составит:

$$\text{H}_2\text{O} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{общ}} = 1,87/54,5 \cdot 100 = 3,4\% \text{ (об.)}$$

Это позволяет определить состав газовой фазы в % и в кг/т соды:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= (1,9/100) \cdot 230 \cdot (17/22,4) = 3,3 \text{ кг/т, или } 4,37 \text{ м}^3/\text{т} \\ \text{CO}_2 &= (1,9/100) \cdot 230 \cdot (44/22,4) = 8,55 \text{ кг/т, или } 437 \text{ м}^3/\text{т} \\ \text{H}_2\text{O} &= (3,4/100) \cdot 230 \cdot (18/22,4) = 6,30 \text{ кг/т, или } 780 \text{ м}^3/\text{т} \\ \text{Инертный газ} &= 100 - (1,9 + 1,9 + 3,4) = 92,8\% \text{ (об.)}, \text{ или } (92,8/100) \cdot 230 \cdot 1,29 = \\ &= 275,88 \text{ кг/т, или } 213,46 \text{ м}^3/\text{т} \end{aligned}$$

Здесь  $1,29 \text{ кг/м}^3$  — плотность воздуха.

В соответствии с ПДК аммиака в воздухе, покидающем ПВФЛ, должно содержаться  $\text{NH}_3 = 20 \cdot 10^{-6} \cdot 230 = 0,0046 \text{ кг/т соды}$  ( $0,0061 \text{ м}^3/\text{т соды}$ ). Следовательно, поглощается  $\text{NH}_3 = 3,3 - 0,0046 = 3,296 \text{ кг/т соды}$ . Зная количество поглощенного аммиака, который в растворе будет присутствовать в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , рассчитывают количество поглощенного  $\text{CO}_2$ , образовавшегося  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и количество воды, израсходованной на образование  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :

$$G_{\text{CO}_2} = 3,296 (44/34) = 4,26 \text{ кг/т,}$$

где 44 и 34 — соответственно молекулярные массы  $\text{CO}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Так же определяют расход воды —  $1,74 \text{ кг/т}$  и количество образовавшегося  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  —  $9,30 \text{ кг/т соды}$ , или  $3,09 \text{ н. д.}$  Исходя из этого, можно определить состав газовой смеси на выходе из ПВФЛ:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= &= 0,004 \text{ кг/т (санитарная норма)} \\ \text{CO}_2 &= 8,55 - 4,26 = 4,290 \\ \text{H}_2\text{O} &= &= 6,300 \\ \text{Инертный газ} &= &= 275,880 \end{aligned}$$

В пересчете на % (об.) это составит:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= \frac{0,004/17}{0,004/17 + 4,29/44 + 6,3/18 + 273,88/29} \cdot 100 = 0,00236 \\ \text{CO}_2 &= &= 1,000 \\ \text{H}_2\text{O} &= &= 3,517 \\ \text{Инертный газ} &= &= 95,480 \end{aligned}$$


---


$$100\%$$

В конце расчета определяют с учетом увеличения объема рассола [ $V_{\text{вых}} = V_{\text{вх}} (C1_{\text{нач}}/C1_{\text{кон}}) = V_{\text{вх}} 106/105,6 = 1,25 (106/105,6) = 1,255 \text{ м}^3/\text{т соды}$ ] количества  $\text{NaCl}$ , примесей,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащихся в жидкости на выходе из ПВФЛ (табл. 2). Плотность рассола  $\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$ , температура  $22^\circ\text{C}$ .

Определение режима работы барботажной тарелки. Скорость газа в свободном сечении аппарата  $W_{\text{фikt}}$  определяют по расходу воздуха. Часовой расход воздуха составит  $V = 230 \cdot 640/24 = 6133 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Среднее давление в аппарате  $50,5 \text{ кПа}$   $(410 + 350)/2 = 380 \text{ мм рт. ст.}$ , температура  $20^\circ\text{C}$ , диаметр стандартного аппарата  $D_{\text{вн}} = 2,8 \text{ м}$  (при расчетах диаметр аппарата можно принять и меньшим, например  $1,6 - 2,0 \text{ м}$ ). При диаметре  $D_{\text{вн}} = 2,8 \text{ м}$  величина  $W_{\text{фikt}}$  определяется по уравнению:

$$W_{\text{фikt}} = 6133 \cdot 760 \cdot 293 / (3600 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2 \cdot 380 \cdot 273) = 0,594 \text{ м/с.}$$

Полученная скорость позволяет считать, что барботажные тарелки работают в условиях равномерного режима, т. е.  $W_{\text{фikt}} > 0,5 \text{ м/с}$ .

Определение числа барботажных тарелок. Для определения числа тарелок (с барботажными колпачками), необходимых для осуществления указанного процесса, используется метод построения кинетической кривой, предложенный А. Н. Плановским, В. М. Раммом и С. З. Каганом (Процессы и аппараты химической технологии. М., Химия, 1967 г., 625 с.) с использованием относительного коэффициента извлечения  $E$ . Относительный коэффи-

Таблица 2. Материальный баланс ПВФЛ, кг/т соды

Компонент	Приход				Расход			
	с очищенным раствором	с воздухом из вакуум-фильтров	образовалось по реакции	Всего	с расходом в ПГАБ	с газом в атмосферу	расходуется на реакцию	Всего
NaCl	387,50	—	—	387,50	387,5	—	—	387,5
Примеси (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,38	—	—	5,38	5,38	—	—	5,38
H <sub>2</sub> O	1107,12	6,30	9,30	1113,42	1105,38	6,30	1,74	1113,42
CO <sub>2</sub>	—	8,55	—	8,55	—	4,29	4,26	8,55
NH <sub>3</sub>	—	3,30	—	3,30	—	0,004	3,296	3,30
Инертный газ (на сухой)	—	275,88	—	275,88	—	275,88	—	275,88
<b>Всего</b>	<b>1500,00</b>	<b>294,03</b>	<b>9,30</b>	<b>—</b>	<b>1507,26</b>	<b>286,47</b>	<b>9,295</b>	<b>—</b>

коэффициент извлечения  $E$  связан с числом единиц переноса  $N_r$ , соответствующим одной тарелке, соотношением:

$$N_r = -2,3 \lg(1 - E). \quad (a)$$

Для колпачковых тарелок, по данным, опубликованным в книге: Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия. 1966. 655 с., число единиц переноса связано с другими физико-химическими характеристиками системы соотношением:

$$N_r (Pr')^{0,5} = 0,776 + 4,63h_{пер} - 0,238W_{фискт} \sqrt{\rho} + 0,0292q, \quad (б)$$

где  $h_{пер}$  — высота переливной перегородки, равная 0,144 м для колпачковых тарелок;  $\rho$  — плотность газа (аммиака), принимаемая равной плотности воздуха, 0,605 кг/м<sup>3</sup>;  $q$  — средняя линейная плотность орошения, м<sup>3</sup>/ч (см. ниже), определяемая из соотношения

$$q = \frac{l_r n V_{ж}}{S_{раб}}.$$

Здесь  $l_r$  — средняя длина пути жидкости на тарелке, т. е. расстояние между сегментами поступления и перелива жидкости,  $l_r = 1,89$  м;  $n$  — число потоков жидкости на тарелке при данной ее конструкции,  $n = 1$ ;  $V_{ж}$  — объемный расход жидкости, равный 1,25 · 26,7 — 33,4 м<sup>3</sup>/ч (1,25 — объем жидкости, поступающей в ПВФЛ, м<sup>3</sup>/т; 26,7 — часовая производительность, т/ч);  $S_{раб}$  — рабочая площадь тарелки, т. е. площадь, занятая колпачками;  $S_{раб} = 0,45 S_{полн} = (0,45 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2)$ .

Для этих условий  $q = 22,8$  м<sup>2</sup>/ч.

Диффузионный критерий Прандтля  $Pr'$  выражается соотношением:

$$Pr' = \mu_r / \rho_r D_r.$$

Вязкость и плотность воздуха фильтров могут быть приняты равными вязкости и плотности воздуха:  $\mu_r = \mu_{возд}^{30} = 0,018 \cdot 10^{-3}$  Па·с;  $\rho_r = \rho_{возд} = (M/22,4) (273 P/TP_0) = 29 \cdot 273 \cdot 50,5 (22,4 \cdot 293 \cdot 101,0) = 0,605$  кг/м<sup>3</sup>. Коэффициент диффузии аммиака в воздухе  $D_{го}$ , по справочным данным, при 0 °С и

0,1 МПа равен 0,198 см<sup>2</sup>/с. Тогда в барометрических условиях работы аппарата

$$D_r = D_{r0} (P_0/P) (T/T_0)^{1,75} = [0,198 \cdot 10^{-4} \cdot 100\,000 / (380 \cdot 133,3)] (293/273)^{1,75} = 0,44 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Критерий Прандтля равен:

$$Pr' = 0,018 \cdot 10 / (0,605 \cdot 0,44) = 0,715; \quad Pr'^{0,5} = 0,845.$$

Следовательно, число единиц переноса по уравнению (6) будет составлять:  $N_r = 0,845 = 0,776 + 4,63 \cdot 0,144 - 0,238 \cdot 0,594 \cdot 0,78 + 0,0292 \cdot 22,8 = 1,993$ ;  $N_r = 2,36$ .

Из уравнения (а) находят  $N_r = -2,3 \lg(1-E)$ ;  $E = 0,906$ . Для построения равновесной линии (для  $\rho$  — в мм рт. ст.) используется уравнение Турхана:

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = - (1750/T) + n \lg C_{\text{NH}_3} + C,$$

где  $n$  и  $C$  — коэффициенты, зависящие от содержания в растворе  $\text{CO}_2$ .

При  $C_{\text{NH}_3} = 3,09$  н. д. и  $C_{\text{CO}_2} = 3,09$  н. д. значения  $n = 1,17$  и  $C = 5,57$ .

Концентрация аммиака в рассоле на входе  $x_{\text{вх}} = 0$ . Тогда содержание аммиака в воздухе  $Y^* = 0$  ( $X$  и  $Y$  — в относительных массовых долях). В нижней части промывателя  $C_{\text{NH}_3} = 3,09$  н. д. При этом

$$\lg p^*_{\text{NH}_3} = -5,97 + 1,17 \lg 3,09 + 5,57; \quad p^*_{\text{NH}_3} = 1,493 \text{ мм рт. ст.}$$

$$Y^*_{\text{низ}} = (M_{\text{NH}_3} / M_{\text{возд}}) [p^*_{\text{NH}_3} / (P - p^*_{\text{NH}_3})];$$

$$Y^*_{\text{низ}} = (17/29) [1,493 / (410 - 1,493)] = 0,0021 \text{ кг NH}_3 \text{ на 1 кг воздуха.}$$

Содержание  $\text{NH}_3$  в жидкости в нижней части аппарата:

$$C_{\text{NH}_3} = (3,09/20) 17 = 2,55 \text{ кг/м}^3; \quad \rho = 1200 \text{ кг/м}^3.$$

Содержание аммиака в жидкости

$$d = (2,55/1200) \cdot 100 = 0,21\%$$

или в относительных массовых долях:

$$X_{\text{низ}} = 0,21 / (100 - 0,21) \approx 0,0021 \text{ кг/кг.}$$

Рабочую линию процесса строят с учетом относительного массового состава газа:  $[\text{NH}_3] = 1,9\%$  (об.);  $Y_{\text{низ}} = (M_{\text{NH}_3} / M_{\text{возд}}) \times p_{\text{NH}_3} / (P - p_{\text{NH}_3}) = 0,0114$  кг  $\text{NH}_3$  на 1 кг воздуха; содержание  $\text{NH}_3$  в выходящем газе 0,00236% (об.) или  $Y_{\text{вых}} = 0,000014$  кг/кг.

Полученные данные позволяют построить рабочую, кинетическую и равновесную линии и графически определить число тарелок, необходимых для достижения заданной степени абсорбции  $\text{NH}_3$ . В данном случае число тарелок равно 5 (рис. 103).

Аналогично проводятся расчеты остальных аппаратов станции абсорбции.

2. Расчет ПГКЛ-2. При расчете материального баланса принято, что в аппарат поступает 75% очищенного рассола (3,75 м<sup>3</sup>/т), не содержащего  $\text{NH}_3$ . В этом объеме содержится:

NaCl	—	310,3,75	=	1162,5	кг/т соды
Примеси	—	4,3,3,75	=	16,12	кг/т
H <sub>2</sub> O	—	885,7,3,75	=	3321,37	кг/т

---

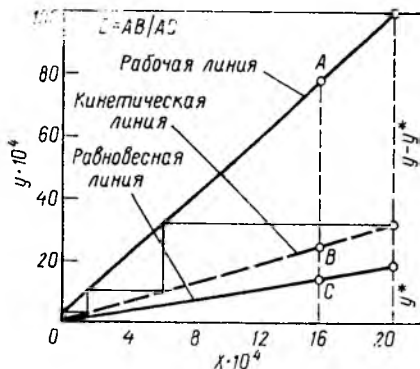

$$\Sigma 4500 \text{ кг/т соды.}$$

Температура рассола 20 °С, плотность  $\rho = 1200$  кг/м<sup>3</sup>.

Из регламента берут состав газа на входе в аппарат  $[\text{NH}_3] = 14,3$  и  $[\text{CO}_2] = 6,0\%$  (об.) и расход газа 18 520 м<sup>3</sup>/ч (объем газа приведен к нормальным условиям). Температура газа 40 °С (313 К).



Рис. 103. График для определения числа барботажных тарелок



В соответствии с санитарными нормами на выходе из ПГКЛ-2 газ должен содержать  $\text{NH}_3 = 20 \text{ мг/м}^3$ ;  $\text{CO}_2$  принимается равным 4% (об.). Из регламента известно, что абсолютное давление газа на входе в аппарат 119,7 кПа (900 мм рт. ст.), на выходе — 106,4 кПа (800 мм рт. ст.), температура газа 25 °С.

Суммарный расход газа на 1 т соды:

$$V_{\text{общ}} = 18520 : 26,7 = 693,6 \text{ м}^3/\text{т},$$

где 26,7 т/ч — производительность содового элемента.

Давление насыщенного водяного пара при  $t_r = 40^\circ\text{C}$  равно 8,18 кПа (61,5 мм рт. ст.). С учетом поправки на закон Рауля равновесное давление водяного пара над раствором:

$$p^*_{\text{H}_2\text{O}} = 8,18 \cdot 0,8 = 6,54 \text{ кПа (49 мм рт. ст.)}.$$

Парциальное давление аммиака:

$$p_{\text{NH}_3} = 119,7 \cdot 14,3/100 = 17,1 \text{ кПа (129 мм рт. ст.)}.$$

Парциальное давление диоксида углерода:

$$p_{\text{CO}_2} = 119,7 \cdot 6/100 = 7,18 \text{ кПа (54 мм рт. ст.)},$$

Тогда  $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{ин}}$ . Отсюда

$$p_{\text{ин}} = 119,7 - 6,54 - 17,1 - 7,18 = 88,88 \text{ кПа (668 мм рт. ст.)}.$$

Зная парциальные давления компонентов и общий объем газа, находим его состав.

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3} V_{\text{общ}}}{p_{\text{общ}}} = 99,18 \text{ м}^3/\text{т} \quad 14,3\% \text{ (об.)} \quad 75,3 \text{ кг/т}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 41,6 \text{ м}^3/\text{т} \quad 6,0\% \text{ (об.)} \quad 31,7 \text{ кг/т}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 37,8 \text{ м}^3/\text{т} \quad 5,4\% \text{ (об.)} \quad 30,4 \text{ кг/т}$$

$$V_{\text{ин}} = 515 \text{ м}^3/\text{т} \quad 74,2\% \text{ (об.)} \quad 644 \text{ кг/т}$$

---


$$\Sigma 694 \text{ м}^3/\text{т} \quad 100\% \text{ (об.)} \quad 831 \text{ кг/т}$$

Избыточное давление газа на выходе из промывателя 5,32 кПа (40 мм рт. ст.), абсолютное давление газа 106,4 кПа (800 мм рт. ст.). Парциальное давление паров воды над рассолом при 25 °С с учетом поправки на закон Рауля составит 2,53 кПа (~19 мм рт. ст.) (определяют аналогично приведенным ранее расчетам).

Парциальное давление  $\text{CO}_2$ , рассчитанное аналогично приведенному выше, составит 4,256 кПа. Поскольку содержание  $\text{NH}_3$  в газе на выходе из ПГКЛ-2 мало (20 мг/м<sup>3</sup> — санитарная норма), его парциальным давлением пренебрегают. Тогда

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{ин}} + p_{\text{CO}_2} + p^*_{\text{H}_2\text{O}}, \quad p_{\text{ин}} \approx 99,60 \text{ кПа}.$$

Общий объем газа на выходе из ПГКЛ-2

$$V_{\text{общ}} = \frac{pV_{\text{ин}}}{p_{\text{ин}}} = 550 \text{ м}^3/\text{т соды}.$$

В газе на выходе из ПГКЛ-2 содержатся:

$G_{\text{NH}_3}$	$= 20 \cdot 10^{-6} \cdot 550 = 0,011$ кг/т соды	0,01% (об.)
$V_{\text{CO}_2}$	$= 22,0$ м <sup>3</sup> /т	4,0% (об.) 43,2 кг/т
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$= 13,06$ м <sup>3</sup> /т	2,37% (об.) 10,49 кг/т
$V_{\text{ин}}$	$= 515$ м <sup>3</sup> /т	93,63% (об.) 643,6 кг/т
<hr/>		
	$\Sigma$ 554 м <sup>3</sup> /т	100% (об.) 697,31 кг/т

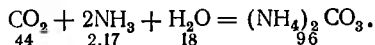
По полученным данным, количество поглощенных компонентов составит:

$$G_{\text{NH}_3} = 75,3 - 0,01 = 75,29 \text{ кг/т}$$

$$G_{\text{CO}_2} = 81,7 - 43,21 = 38,49 \text{ кг/т}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 30,4 - 10,49 = 19,9 \text{ кг/т}$$

Аммиак и диоксид углерода взаимодействуют в растворе с образованием карбоната аммония



Израсходовано аммиака на взаимодействие с  $\text{CO}_2$ :

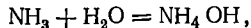
$$\frac{38,49 \cdot 2 \cdot 17}{44} = 29,74 \text{ кг/т.}$$

Аналогично израсходовано воды: 15,27 кг/т.

Образовалось  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ : 84 кг/т.

Осталось аммиака на реакцию с водой до  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $75,29 - 29,74 = 45,55$  кг/т.

Количество гидроксида аммония, образовавшегося по реакции



$$G_{\text{NH}_4\text{OH}} = 45,55 \cdot 35/17 = 93,78 \text{ кг/т.}$$

Израсходовано воды

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 45,55 \cdot 18/17 = 48,23 \text{ кг/т.}$$

В результате поглощения аммиака и конденсации водяных паров в ПГКЛ-2 происходит увеличение объема рассола, которое определяют по изменению содержания хлорид-ионов в рассоле до и после аппарата:  $\text{Cl}^-_{\text{нач}} = 106$  н. д.,  $\text{Cl}^-_{\text{кон}} = 102,3$  н. д., объем рассола на выходе  $V_{\text{рас}} = 3,75 \cdot 106 / 102,3 = 3,88$  м<sup>3</sup>/т соды.

С рассолом в ПГАБ из ПГКЛ-2 уходят

NaCl	$-1162,5$ кг/т, или $1162,5 \cdot 20 / (58,5 \cdot 3,88) = 102,3$ н. д.
Примеси	$-16,12$ кг/т
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$-84,0$ кг/ч, или $9,02$ н. д. } Потери 22,8 н. д.
$\text{NH}_4\text{OH}$	$-93,78$ кг/т, или $13,81$ н. д. }
$\text{H}_2\text{O}$	$-3321,37 + 19 - (15,27 + 48,23) = 3277$ кг/т

---


$$\Sigma 4633,5 \text{ кг/т}$$

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Материальный баланс ПГКЛ-2 (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход			
	с очищенным рассолом	с газом из ПГКЛ-1	образовалось при реакции	всего	с рассолом в ПАБ	с газом в атмосферу	на реакцию	всего
NaCl	1162,50	—	—	1162,50	1162,50	—	—	1162,50
Примеси	16,20	—	—	16,20	16,20	—	—	16,20
H <sub>2</sub> O	3321,37	30,4	—	3351,77	3277,00	10,49	63,50	3351,00
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	84,00	84,00	84,00	—	—	84,00
NH <sub>4</sub> OH	—	—	93,78	93,78	93,78	—	—	93,78
NH <sub>3</sub> газ	—	75,30	—	75,3	—	0,01	75,29	75,30
CO <sub>2</sub> газ	—	81,7	—	81,7	—	43,21	38,49	81,70
Инертный газ	—	643,6	—	643,6	—	643,60	—	643,60
Всего	4500,00	831,0	177,78	—	4633,48	697,31	177,28	—

Тепловой баланс ПГКЛ-2. Для проведения тепловых расчетов необходимы следующие данные:

Температура рассола, °C		Энтальпия водяного пара, кДж/кг	
на входе в аппарат	20	$H_{40}^{\circ C}$	2,57
на выходе из аппарата	40	$H_{25}^{\circ C}$	2,54
Температура газа, °C		Теплота образования, кДж/кг	
на входе в аппарат	40	1 кг (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,72
на выходе из аппарата	25	1 кг NH <sub>4</sub> OH	1,05
Средняя теплоемкость, Дж/кг			
рассола (см. справочные таблицы в Приложении)			3,21
газов:			
NH <sub>3</sub>			2,18
CO <sub>2</sub>			0,84
инертного газа			1,0

Тепло поступает с очищенным рассолом, с газами при протекании экзотермических реакций с образованием (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>OH.

Расходуется тепло с уходящим рассолом, с газами в атмосферу и теряется в окружающую среду. Теплотери принимаются равными 10% от количества расходуемого тепла, поскольку аппарат не теплоизолирован.

Решая уравнение теплового баланса относительно  $t$  — температуры рассола на выходе из ПГКЛ-2, получаем 36 °C. Температура жидкости соответствует нормам технологического режима, поэтому можно считать, что тепловой баланс составлен правильно.

Приближенный аппаратный расчет ПГКЛ-2 производится аналогично расчету ПВФЛ. Для получения более точных результатов необходимо учитывать изменение температуры рассола по высоте аппарата, что влияет на равновесное давление NH<sub>3</sub> (оно повышается — движущая сила абсорбции снижается — условия абсорбции ухудшаются). В соответствии с расчетом число барботажных тарелок равно 5.

3. Расчет ПАБ. Материальный баланс ПАБ рассчитывается аналогично расчету баланса для ПВФЛ. Для упрощения принимают, что потоки рассола из ПВФЛ и ПГКЛ-2 смешиваются в верхней части ПАБ на одной тарелке.

Объем рассола составляет на входе  $V_{вх} = 1,255 + 3,88 = 5,135 \approx 5,14$  м<sup>3</sup>/т соды, плотность  $\rho = 1195$  кг/м<sup>3</sup>, температура 32 °C,  $C_{NH_3} = 18$  н. д. На выходе

Таблица 4. Материальный баланс ПГАБ (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход			
	с рассолом из ПВФЛ и ПГКЛ-2	с газом из АБ-1	образовалось по реакции	всего	с рассолом в АБ-1	с газом в ХГСП	на реакцию	всего
NaCl	1550,00	—	—	1550,00	1550,00	—	—	1550,00
Примеси	21,50	—	—	21,50	21,50	—	—	21,50
H <sub>2</sub> O	4382,00	1,81	—	4383,81	4372,83	1,81	9,72	4383,81
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93,30	—	51,84	145,14	145,14	—	—	145,14
NH <sub>4</sub> OH	93,78	—	—	93,78	93,78	—	—	93,78
CO <sub>2</sub> (газ)	—	73,06	—	73,06	—	49,30	23,76	73,06
NH <sub>3</sub> (газ)	—	19,05	—	19,05	—	0,69	18,36	19,05
Инертный газ	—	6,52	—	6,52	—	6,52	—	6,52
Всего	6140,28	100,44	51,84	—	6182,70	58,32	51,84	—

в соответствии с регламентом содержание аммиака увеличивается с 18 до 22 н. д. Согласно этому объем рассола будет равен

$$V_{\text{вых}} = 5,14 \cdot 103,1 / 102,1 = 5,19 \text{ м}^3/\text{т соды}.$$

Плотность рассола  $\rho = 1191 \text{ кг/м}^3$ .

Количество поглощенного аммиака равно

$$5 \cdot 19 \frac{22}{20} - 5,14 \frac{18}{20} = 1,08 \text{ экв/т, или } 18,36 \text{ кг/т соды}.$$

Этот аммиак связан в виде (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, на что израсходованы CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. С газом уходит: 0,69 кг/т соды аммиака, 49,3 кг/т CO<sub>2</sub>, 1,82 — H<sub>2</sub>O и 6,52 — инертных газов.

На выходе из ПГАБ газ имеет температуру 34 °С, абсолютное давление 63,8 кПа (480 мм рт. ст.), на входе — 74,0 кПа (560 мм рт. ст.), температура 33 °С (определяется из теплового баланса).

Содержание CO<sub>2</sub> в газе, покидающем ПГАБ, строго нормировано и не должно быть менее 75% (об.). Этот газ смешивается с газом содовых печей и подается на карбонизацию в нижнюю часть карбонизационных колонн. Колебания в содержании аммиака в газе не влияют на технологический процесс. Можно принять  $C_{\text{NH}_3, \text{вых}} = 2,75\%$  (об.). На входе в ПГАБ газ содержит 53,3% CO<sub>2</sub>, 36% NH<sub>3</sub> (согласно материальному балансу, проводимому по аналогии с предыдущими).

После проведения соответствующих расчетов материального баланса ПГАБ его результаты сведены в табл. 4.

Тепловой баланс ПГАБ составляют и решают с использованием известных физико-химических величин. Энтальпия водяного пара при 34 °С  $H = 2557 \text{ кДж/кг}$ , потери тепла принимаются равными 10% от расхода тепла. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Уравнение баланса

$$730456,7 = (19947,3X + 6,300)1,1; X \approx 33 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

При расчете режима работы барботажной тарелки средний объем проходящего через ПГАБ газа при температуре газа 34 °С (307 К) и среднем давлении 69,16 кПа (520 мм рт. ст.) составляет:

$$V_r = (69,77 + 33,47) / 2 = 51,7 \text{ м}^3/\text{т соды}.$$

Средняя фиктивная скорость газа:

$$W_{\text{фикт}} = 51,7 (640/24) \cdot 760 \cdot 307 / [3600 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2 \cdot 520 \cdot 273] = 0,1 \text{ м/с}.$$

Таблица 5. Тепловой баланс ПГАБ (кДж/кг)

Приход	Количество тепла, кДж/кг	Расход	Количество тепла, кДж/кг
С рассолом из ПВФЛ и ПГКЛ-2	633932	С рассолом в АБ-2*	19947,3 X
С аммиаком	1411,2	С аммиаком	51,1
С диоксидом углерода	2081,6	С диоксидом углерода	1404,5
С инертным газом	222,9	С инертным газом	222,8
С водяным паром	4622	С водяным паром	4622
От реакции образования $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	88187	Потери тепла в окружающую среду (10%)	66332
<b>Всего</b>	<b>730456,7</b>	<b>Всего</b>	<b>(19947,3X+6300)1,1</b>

\* X — температура рассола на выходе из ПГАБ (вход в АБ-1); 1 кал=4,19 Дж; 1 Дж=0,24 кал.

Полученное значение скорости показывает, что барботажная тарелка ПГАБ работает в условиях неравномерного режима. Следовательно, ее расчет нецелесообразен. Для создания равномерного режима нужно уменьшать диаметр аппарата.

4. Расчет АБ-1. Для составления материального баланса АБ-1 используют известный из материального баланса ПГАБ состав рассола (вход в АБ-1):

Количество рассола, м <sup>3</sup> /т	5,19	
Состав:	кг/т	н. д.
NaCl	1550,0	102,1
примеси	21,5	0,2 — прямой титр;
		0,2 — [CO <sub>2</sub> ]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	145,14	} ПТ=22 } 11,1 [CO <sub>2</sub> общ.]
NH <sub>4</sub> OH	93,78	
H <sub>2</sub> O	4372,35	

Σ 6182,7

Температура рассола 33 °С (306 К).

Согласно опытным данным состав рассола на выходе из АБ-1 следующий NaCl — 96 н. д., прямой титр 62 н. д., общий CO<sub>2</sub> — 20 н. д.

Состав газа на входе из АБ-1 получен при расчете ПГАБ (см. табл. 4). Абсолютное давление вверху аппарата 74,3 кПа (560 мм рт. ст.), давление внизу 83,4 кПа (630 мм рт. ст.). Температура газа вверху аппарата 34 °С, внизу — 51 °С. С учетом материального баланса ПГАБ получают, что АБ-1 поглощается 62—22=40 н. д. аммиака.

Объем рассола на выходе из АБ-1 находим по изменению содержания иона Cl:

$$V_{\text{вых}} = 5,19 (102,1/96) \approx 5,51 \text{ м}^3.$$

Содержание в нем аммиака:

$$G_{\text{NH}_3} = (62/20) \cdot 17 \cdot 5,51 = 290 \text{ кг/т соды.}$$

Следовательно, поглотилось в АБ-1

$$290 - [(22/20) \cdot 17 \cdot 5,13] = 193 \text{ кг/т.}$$

Количество поглощенного диоксида углерода:

$$\frac{20}{20} \cdot 22 \cdot 5,51 - \frac{145,14}{96} \cdot 44 = 54,7 \text{ кг/т.}$$

Таким образом, в АБ-1 входят с газом из АБ-2:

$$\text{NH}_3 = 19,05 + 193 = 212 \text{ кг/т соды, или } \frac{219}{17} \cdot 22,4 = 279 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 = 73,06 + 54,7 = 127,8 \text{ кг/т, или} \\ \text{Инертный газ (сухой)} = 6,52 \text{ кг/т, или} \end{array} \quad \begin{array}{l} = 65 \text{ м}^3/\text{т} \\ = 5,22 \text{ м}^3/\text{т} \end{array}$$

---


$$\Sigma = 349,22 \text{ м}^3/\text{т}$$

Принимая, что газ насыщен водяными парами при 51 °С (324 К) и учитывая парциальное давление водяных паров, находят, что  $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  при 324 К равно 12,9 кПа (97,2 мм рт. ст.). С учетом поправки на закон Рауля  $p^{\text{H}_2\text{O}} = 12,9 \cdot 0,8 \approx 10,4$  кПа. Давление сухого газа (в нижней части АБ-1):

$$P = 83,4 - 10,4 \approx 73 \text{ кПа (552 мм рт. ст.)},$$

$$V_{\text{сух.г}} = 349 \text{ м}^3/\text{т}, \quad P/V_{\text{сух.г}} = p^{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\text{отсюда } V_{\text{H}_2\text{O}} = (10,4 \cdot 349) / 73 = 49,7 \text{ м}^3/\text{т или } 39,6 \text{ кг/т.}$$

Таким образом, в АБ-1 входят с газом (см. также данные табл. 4):

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 = 19,05 + 193 = 212 \text{ кг/т} & 279 \text{ м}^3/\text{т} \\ \text{CO}_2 = 73,06 + 54,7 = 127,8 \text{ кг/т} & 65,0 \text{ м}^3/\text{т} \\ \text{H}_2\text{O} = & = 34,6 \text{ кг/т } 43,3 \text{ м}^3/\text{т} \\ G_{\text{ин}} = & = 6,52 \text{ кг/т } 5,22 \text{ м}^3/\text{ч.} \end{array}$$

В соответствии с технологической схемой в АБ-1 поступают помимо газов из АБ-2 также газы из отделения дистилляции слабых жидкостей. В этих газах содержится (см. нормы технологического режима)!  $\text{NH}_3$  — 40 кг/т соды (52,7 м<sup>3</sup>/т),  $\text{CO}_2$  — 39 кг/т (19,9 м<sup>3</sup>/т), инертный газ — 1 кг/т (0,8 м<sup>3</sup>/т). Количество водяных паров, поступающих с газом, определяют после нахождения равновесного давления водяного пара при 51 °С и  $P = 83,8$  кПа (630 мм рт. ст.):

$$(P_{\text{сух.г}}/V_{\text{сух.г}}) = (p_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{H}_2\text{O}}); \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{сух.г}} p_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{сух.г}};$$

$$P_{\text{сух.г}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Поскольку из холодильника газов малой дистилляции газ выходит при температуре 60 °С, он более насыщен водяными парами (18,3 кг/м), чем газ в нижней части АБ-1 (8,3 кг/т), поэтому часть водяного пара конденсируется (18,3 — 8,3 = 10 кг/т), переходя в рассол. Кроме того, в результате охлаждения всего потока газа также конденсируется водяной пар (39,6 — 1,81 = 37,8 кг/т). Соответственно состав газа на входе в АБ-1 изменится:

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 & = (127,8 - 8,39) = 88,8 \text{ кг/т соды} \\ \text{NH}_3 & = (212 - 40) = 172,0 \text{ кг/т} \\ \text{H}_2\text{O} & = (34,6 - 8,33) = 26,3 \text{ кг/т} \\ \text{Инертный газ} & = (6,52 - 1) = 5,52 \text{ кг/т} \end{array}$$

Определив по количеству поглощенного  $\text{CO}_2$  (54,7 кг/т) количество образующихся веществ:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — из  $\text{NaOH}$ , присутствующего в очищенном рассоле  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , расход аммиака и воды, рассчитывают состав частично аммонизированного рассола, покидающего АБ-1 (рассол направляется на охлаждение). Появление примеси 0,1 кг/т связано с переходом  $\text{NaOH}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т. е. образуется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 0,45 кг/т соды из 0,35 кг/т соды  $\text{NaOH}$  (0,45 — 0,35 = 0,1 кг/т).

Результаты расчета приведены в табл. 6.

Таблица 6. Материальный баланс АБ-1 (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход				
	с жидкостью из ПГАБ	с газом из АБ-2	с газом из ХГДСЖ	образовалось по реакции	с жидкостью в холодильнике и затем в АБ-2	с газом в ПГАБ	на реакции	всего	
NaCl	1550,00	—	—	—	1550,00	1550,00	—	—	1550,00
Примеси	21,50	—	—	0,10	21,60	21,60	—	—	21,60
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	145,14	—	—	118,90	263,90	263,90	—	—	263,90
NH <sub>4</sub> OH	93,78	—	—	313,80	406,80	406,80	—	—	406,80
H <sub>2</sub> O	4372,30	31,3	18,33	0,80	4422,40	4239,00	1,81	181,30	4422,40
CO <sub>2</sub> газ	—	88,8	39,00	—	127,80	—	73,06	54,70	127,80
NH <sub>3</sub> газ	—	172,0	40,00	—	212,00	—	19,05	193,00	212,05
Инертный газ	—	5,52	1,00	—	6,52	—	6,52	—	6,52
Всего	6182,7	297,6	88,30	432,08	—	6481,40	100,44	429,00	—

Для составления теплового баланса АБ-1 можно воспользоваться физико-химическими константами, приведенными выше и в справочной литературе (теплоты образования карбоната и гидроксида аммония, теплоемкость рассола и газов — см. Приложение, стр. 301). Температуру рассола на выходе из АБ-1 (58 °С) можно определить из теплового баланса, если задаться потерями тепла, или наоборот. Энтальпия водяного пара при 51 °С  $H_{51} = 2587$  кДж/кг, а при 34 °С —  $H = 2557,3$  кДж/кг.

Результаты проведенных расчетов теплового баланса АБ-1 приведены в табл. 7.

Поскольку  $Q_{пр} = Q_{расх}$ ,

$$X = 1321184,4 - 1221263,5 = 99920,9 \text{ кДж/кг соды,}$$

$$Q_{пр} = 99920,9 \cdot 100 / 1221263,5 \approx 8,2 \%$$

Из теплового баланса следует, что основным поставщиком тепла, отводимого затем водой, является жидкая фаза (87%), поэтому на многих заводах получение соды осуществляется по методу Сольве с охлаждением только жидкой фазы.

Таблица 7. Тепловой баланс АБ-1 (кДж/кг соды)

Приход		Расход	
Статья	Количество тепла, кДж/кг	Статья	Количество тепла, кДж/кг
С рассолом из ПГАБ	638311,7	С рассолом в холодильнике	1212912,8
С газом из АБ-2 и ХГДСЖ	157967,2	С газом в ПГАБ	8350,67
От реакции образования (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	202283,9	Потери тепла в охлаждающую среду	X
От реакции образования NH <sub>4</sub> OH	322621,6		
Всего	1321184,4	Всего	1221263,5 + X

Преимуществом технологической схемы абсорбции с одновременным охлаждением жидкости и газа является более постоянная температура абсорбции (50—55 °С), что способствует ускорению химической реакции.

При технологическом расчете АБ-1 следует учитывать перепад температур по высоте аппарата, влияющий на физико-химические характеристики процесса. Для построения равновесной линии в условиях переменной по высоте аппарата температуры определяют величину  $Y^*$  для двух дополнительных точек. После соответствующего построения рабочей, равновесной и кинетической линий определяют число барботажных колпачковых тарелок в АБ-1, которое равно пяти.

5. Расчет АБ-2. Материальный баланс АБ-2 составляют аналогично балансу АБ-1. В дополнение к имеющимся данным температуру жидкости, выходящей из холодильника, принимают равной 28 °С.

Объем рассола на выходе из АБ-2 находят из соотношения

$$V_{\text{вых}} = V_{\text{вх}} ([\text{Cl}^-]_{\text{нач}} / [\text{Cl}^-]_{\text{кон}}) = 5,51 (96/89,6) = 5,9 \text{ м}^3/\text{т соды},$$

где 96 — содержание NaCl в рассоле, н. д.; 89,6 — содержание NaCl на выходе из АБ-2 [ $\text{NaCl} = 1550 \cdot 20 / (5,9 \cdot 58,5) = 89,6$  н. д.].

Общее содержание  $\text{NH}_3$  в рассоле 104 н. д.,  $\text{CO}_2 = 41$  н. д.,  $\text{NH}_3/\text{Cl}^- = 104/89,6 = 1,16$ .

Аналогично находят содержание остальных компонентов:

	кг/т соды	н. д.
NaCl	1550,0	89,6
Примеси	21,6	прямой титр 0,25
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	580,6	$[\text{CO}_2] = 0,25$
	$(41 \cdot 5,9 \cdot 48/20)$	41
$\text{NH}_4\text{OH}$	650,5	$104 - 41 = 63$
	$(63 \cdot 5,9 \cdot 35/20)$	

Затем рассчитывают количество образующегося  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $650,5 - 406,8 = 243,7$  кг/т соды,

количество поглощенного для этой реакции аммиака:  $243,7 \cdot 17/35 = 118,4$  кг/т соды,

количество образующегося  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :  $580,6 - 263,9 = 316,7$  кг/т соды и поглощенного при протекании этой реакции аммиака  $316,7 \cdot 17 \cdot 2/96 = 112$  кг/т соды,

количество поглощенного  $\text{CO}_2$ :  $316,7 \cdot 44/96 = 145$  кг/т соды;

суммарный расход воды на обе реакции:  $243,7 \cdot 18/35 = 125,33$  кг/т соды и  $316,7 \cdot 18/96 = 59,4$  кг/т соды.

Итого  $\Sigma \text{H}_2\text{O} = 184,7$  кг/т соды.

Газ на входе в АБ-2 имеет температуру 59 °С, разрежение составляет — 10,6 кПа (80 мм рт. ст.), абсолютное давление 90,4 кПа (680 мм рт. ст.). Состав газовой смеси на входе в АБ-2 или на выходе из холодильника газа дистилляции определяют следующим образом.

Содержание аммиака:  $172 + (112 + 118,4) = 402,4$  кг/т соды, или  $402,4 \cdot 22,4/17 = 530$  м<sup>3</sup>/т соды;

содержание  $\text{CO}_2$ :  $88,8 + 145 = 233,8$  кг/т, или 119 м<sup>3</sup>/т соды;

содержание инертного газа: 5,52 кг/т соды, или 4,42 м<sup>3</sup>/т соды ( $\rho_{\text{ин}} = 1,29$  кг/м<sup>3</sup>).

Количество водяных паров находят исходя из следующих данных:  $p^*_{\text{H}_2\text{O}} = 19$  кПа (142,6 мм рт. ст.), или с учетом мольной доли воды в растворе  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 142,6 \cdot 0,8 = 15,2$  кПа (114 мм рт. ст.).

Давление сухого газа:  $P_{\text{сух.г}} = 90,4 - 15,2 \approx 75,2$  кПа (566 мм рт. ст.).

Следовательно,

$$V_{\text{сух.г}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{сух.г}}/p_{\text{H}_2\text{O}}; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{сух.г}} p_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{сух.г}} = 131,6 \text{ м}^3/\text{т соды}, \text{ или } 106 \text{ кг/т соды}.$$



Таблица 8. Материальный баланс АБ-2 (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход			
	с жидкостью из САР-1	с газами после ХГДС	от химической реакции	всего	с жидкостью в холодильнике и далее в САР-2	с газами в АБ-1	на химическую реакцию	всего
NaCl	1550,0	—	—	1550,0	1550,0	—	—	1550,0
Примеси	21,6	—	—	21,6	21,6	—	—	21,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	263,9	—	316,7	580,6	580,6	—	—	580,6
NH <sub>4</sub> OH	406,8	—	243,7	650,5	650,5	—	—	650,5
H <sub>2</sub> O	4239,0	106,0	—	4345,0	4129,0	31,3	184,7	4345,0
—	—	233,8	—	233,8	—	88,8	145,0	233,8
NH <sub>3</sub>	—	402,4	—	402,4	—	172,0	230,4	402,4
Инертный газ (на сухой)	—	5,52	—	5,52	—	5,52	—	5,52
<b>Всего:</b>	<b>6480,5</b>	<b>747,7</b>	<b>560,4</b>	<b>—</b>	<b>6931,7</b>	<b>297,62</b>	<b>560,1</b>	<b>—</b>

Таким образом, газ на входе в АБ-2 (на выходе из ХГДС) имеет следующий состав:

	м <sup>3</sup> /т	% (об.)	кг/т
NH <sub>3</sub>	530	67,5	402,4
CO <sub>2</sub>	119	15,2	233,8
H <sub>2</sub> O	131,6	16,8	106
Инертный газ	4,42	0,5	5,52

Полученные данные приведены в табл. 8.

Для составления теплового баланса АБ-2 принимают в соответствии с регламентом температуру газа на входе в аппарат 59 °С и на выходе из него 51 °С, температуру рассола на входе в аппарат 28 °С, на выходе из аппарата  $X=64,5$  °С (из теплового баланса); остальные величины такие же, как и для АБ-1.

Таблица 9. Тепловой баланс АБ-2

Приход		Расход	
Статьи	МДж/т	Статьи	МДж/т
С аммонизированным охлажденным рассолом	570	С аммонизированным рассолом в холодильнике и далее в САР-2	22,37
С газами после ХГДС	340	С газами в АБ-1	103,9
От реакции образования (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	540	Потери тепла в окружающую среду (10% от расхода тепла)	2,24X+1,04
От реакции образования NH <sub>4</sub> OH	251		-
<b>Всего</b>	<b>1701</b>		<b>24,6X+114,3</b>

Результаты расчета приведены в табл. 9.

Так как на основании баланса  $1701 = 24,6X + 114,3$ , то  $X = 64,5^\circ\text{C}$ .

Температура соответствует нормам технологического режима.

Составив тепловой баланс и решив его, определяют температуру рассола на выходе из аппарата, которая равна  $64,5^\circ\text{C}$ , что соответствует нормам технологического режима.

Аналогично рассчитывают всю колонную аппаратуру станций карбонизации и дистилляции. Порядок расчета каждого из них остается без изменения; берут данные, полученные в предыдущих расчетах, задаются некоторыми недостающими параметрами, строго соответствующими нормам технологического режима и осуществляют необходимые расчеты.

## В. СТАНЦИЯ КАРБОНИЗАЦИИ

1. М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с К Л П К. В колонну предварительной карбонизации поступает аммонизированный рассол из сборника аммонизированного рассола САР-2 и газ известковых печей. После КЛПК газ направляется в ПГКЛ-1, а жидкость — в промежуточный холодильник или непосредственно на орошение ПГКЛ-1. Состав рассола на входе в колонну (в н. д.):  $\text{NaCl} — 89,6$ , примеси:  $\text{NH}_3 — 0,25$ ;  $\text{CO}_2 — 0,25$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 — 41,0$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} — 63$ ;  $\text{NH}_3$  общ. —  $104$ ;  $\text{CO}_2$  общ. —  $41$  (данные в н. д. получают путем пересчета расхода с жидкостью в САР-2 в табл. 8);  $V = 5,9 \text{ м}^3/\text{т}$  соды,  $\rho = 1175 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $t = 30^\circ\text{C}$ .

Содержание  $\text{CO}_2$  в газе известковых печей, подаваемом в КЛПК, равно  $35\%$  (об.) в расчете на сухой газ. Концентрация сухого газа известковых печей на входе —  $35\%$  (об.), степень поглощения  $\text{CO}_2 — 97\%$ . Аммонизированный рассол на выходе из КЛПК содержит (в н. д.):  $\text{NaCl} — 89,6$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 — 60$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} — 41,5$ ;  $\text{CO}_2 — 60$ ; общ.  $\text{NH}_3 — 101,5$ , объем жидкости  $5,9 \text{ м}^3/\text{т}$  соды;  $\rho = 1193 \text{ кг}/\text{м}^3$  (примеси не учитываются).

Анализ данных материального баланса показывает, что кроме процессов растворения  $\text{NaHCO}_3$  и поглощения  $\text{CO}_2$  (поглощается  $60 - 41 = 19$  н. д.) в КЛПК протекает нежелательный процесс выдувания аммиака из жидкости в газовую фазу. Количество удалившегося аммиака составляет  $12,53 \text{ кг}/\text{т}$  соды, или  $2,4\%$  от общего содержания  $\text{NH}_3$  в рассоле:

$$(104 - 101,5) (17/20) 5,9 = 12,53 \text{ кг}/\text{т} \text{ соды или } \frac{12,53}{\frac{104}{20} \cdot 17 \cdot 5,9} 100 \approx 2,4 \%$$

Содержание  $\text{CO}_2$  в газе  $1,33\%$  (об.),  $\text{NH}_3 — 11,64\%$  (об.).

Результаты расчета приведены в табл. 10.

2. М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с П Г К Л - 1. В ПГКЛ-1 поступает аммонизированный рассол из КЛПК и газ после рабочих колонн и КЛПК.

Состав жидкости известен (см. табл. 10). Состав аммонизированного рассола на выходе из ПГКЛ-1 в соответствии с технологическими нормами:  $\text{NaCl} — 89,6$ , общ.  $\text{NH}_3 — 98$  и общ.  $\text{CO}_2 — 70$  н. д., объем жидкости  $5,9 \text{ м}^3/\text{т}$  соды.

Из расчета ПГКЛ-2 известен состав газа на выходе из ПГКЛ-1 (см. табл. 3). Избыточное давление в аппарате  $19,3 \text{ кПа}$  ( $145 \text{ мм рт. ст.}$ ); абсолютное давление  $120,4 \text{ кПа}$  ( $905 \text{ мм рт. ст.}$ ).

После расчета состава газов, входящих в ПГКЛ-1, количество поглощенного  $\text{CO}_2$ , выдуваемого аммиака и содержания в газе водяных паров можно составить материальный баланс ПГКЛ-1, который приведен в табл. 11.

Состав аммонизированного рассола на выходе из ПГКЛ-1 или на входе в КЛ (в н. д.):  $\text{NaCl} — 89,6$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 — 70$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} — 28$  (этот же состав в  $\text{кг}/\text{т}$  соды приведен в табл. 11), температура  $42^\circ\text{C}$ .

Анализ данных, полученных на основе материального баланса ПГКЛ-1, показывает, что в аппарат поступает с газами  $\text{NH}_3 — 57,7 \text{ кг}/\text{т}$  соды или  $10,66\%$  (об.) и  $\text{CO}_2 — 146,7 \text{ кг}/\text{т}$  соды, или  $10,8\%$  (об.).

Таблица 10. Материальный баланс КЛПК (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход			
	с рас- солом из САР-2	с газом известко- вых печей	от хи- миче- ской реакции	всего	с расолом в ПГКЛ-1	с газом в ПГКЛ-1	на хими- ческую реакцию	всего
NaCl	1550	—	—	1550	1550	—	—	1550
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	580,6	—	269,0	849,6	849,6	—	—	849,6
NH <sub>4</sub> OH	650,5	—	—	650,5	428,5	—	222,0	650,5
H <sub>2</sub> O	4129,3	2,25	63,77	4195,32	4190,32	5,00	—	4195,32
CO <sub>2</sub>	—	127,0	—	127,0	—	3,7	123,3	127,0
NH <sub>3</sub>	—	—	12,53	12,53	—	12,53	—	12,53
Инертный газ (на сухое)	—	149,0	—	149,0	—	149,0	—	149,0
Всего	6932,0	278,25	344,9	—	7040,02	170,23	345,3	—

Поступающий с газами аммиак не абсорбируется. Более того, в КЛ происходит дальнейшее выдувание части аммиака, что является недостатком работы рабочих колонн. Так, с газами уходит в ПГКЛ-2 — 75,3 кг аммиака на 1 т соды, или иначе газ будет содержать ≈ 11% (масс.) аммиака, который уже не может быть поглощен в рабочих колоннах.

3. М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с к о л о н н ы КЛ. Аммонизированный рас-сол может поступать в рабочие колонны непосредственно после ПГКЛ-1 при температуре 42 °С или после прохождения холодильника. В приведенном ниже расчете аммонизированный рассол не охлаждается.

Из материального баланса ПГКЛ-1 известен состав аммонизированного рассола, поступающего в КЛ (в н. д.): NaCl — 89,6; общий NH<sub>3</sub>[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>OH] — 98; общий CO<sub>2</sub> — 70; отношение [NH<sub>3</sub> общ.]/Cl общ. = 1,1.

Таблица 11. Материальный баланс ПГКЛ-1 (кг/т соды)

Компонент	Приход					Расход			
	с аммонизи- рованным рас- солом из КЛПК	с газом из КЛПК	с газом из рабо- чих колонн	от химической реакции	всего	с аммонизиран- ным расолом в холодильнике или в КЛ	с газом в ПГКЛ-2	на химическую реакцию	всего
NaCl	1550	—	—	—	1550	1550	—	—	1550
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	849,6	—	—	142,0	991,6	991,6	—	—	991,6
NH <sub>4</sub> OH	428,5	—	—	—	428,5	289,4	—	139,1	428,5
H <sub>2</sub> O	4190,3	5,0	33,4	45,2	4273,9	4243,5	30,4	—	4273,9
CO <sub>2</sub>	—	3,7	143,0	—	146,7	—	81,7	65,0	146,7
NH <sub>3</sub>	—	12,53	45,2	17,53	75,3	—	75,3	—	75,3
Инертный газ	—	149,0	495,0	—	644,0	—	644,0	—	644,0
Всего	7018,4	170,23	715,6	204,7	—	7074,5	831,4	204,1	—

В соответствии с технологическими нормами состав газа 1-го ввода:  $\text{CO}_2$  — 75% (об.); температура 35 °С, давление  $3,7 \cdot 10^5$  Па; состав газа 2-го ввода:  $\text{CO}_2$  — 32% (об.); температура 35 °С, давление  $2,5 \cdot 10^5$  Па; состав газа на выходе из КЛ:  $\text{NH}_3$  — 10,6% (об.),  $\text{CO}_2$  — 12,8% (об.).

Содержание  $\text{CO}_2$  в газе содовых печей после его смешения с газом из ПГАБ — 87% (об.). Степень использования  $\text{CO}_2$  в КЛ — 81%. Количество газа известковых печей, необходимое для подачи в КЛ, рассчитывают в соответствии с протекающими в колонне реакциями. Содержание в газах водяных паров при условии полного насыщения рассчитывают известным способом (см. выше).

В соответствии с технологическими нормами суспензия, покидающая КЛ, имеет следующую характеристику:

Состав, кг/т соды:	
$\text{NaHCO}_3$ (тв)	1619
осветленная часть	
$\text{NaCl}$	423,6
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	198,0
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	231
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1028
$\text{H}_2\text{O}$	4121,5
Объем, $\text{м}^3/\text{т}$	5,51
Плотность $\rho$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	1093

После проведения соответствующих расчетов материального баланса карбонизационной колонны при  $U_{\text{Na}}$  и  $U_{\text{CO}_2}$  соответственно 74 и 84% полученные данные сведены в табл. 12.

Осветленная часть суспензии после КЛ имеет следующий состав (в н. д.): общ.  $\text{Cl}(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl})$  — 96, прямой титр 23 н. д., общий  $\text{NH}_3$  — 95 н. д. и общий  $\text{CO}_2$  — 35 н. д. Температура жидкости 30 °С, объем 5,51  $\text{м}^3/\text{т}$  соды ( $5,9 \cdot 89,6/96 = 5,51$ ).

Таблица 12. Материальный баланс КЛ (кг/т соды)

Компонент	Приход				всего	Расход			Всего
	с рас- солом из ПГКЛ-1	с газом 2-го ввода	с газом 1-го ввода	обра- зуется по реакции		с суспен- зией на фильтры	с газом в ПГКЛ-1	на реак- цию	
$\text{NaCl}$	1550	—	—	—	1550	423	—	1127	1550
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	991,6	—	—	269	1260,6	198	—	1062,6	1260,6
$\text{NH}_4\text{OH}$	289,4	—	—	—	289,4	—	—	289,4	289,4
$\text{NaHCO}_3$	—	—	—	1619	1619	1619	—	—	1619,0
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	—	—	—	1749	1749	231	—	1518	1749
$\text{NH}_4\text{Cl}$	—	—	—	1031	1031	1031	—	—	1031
$\text{H}_2\text{O}$	4243,5	8,15	3,89	98,2	4354	4121,5	33,4	199,0	4354
$\text{NH}_3$	—	—	—	45,2	45,2	—	45,2	—	45,2
$\text{CO}_2$	—	279,6	469,4	—	749	—	143,0	606	749
Инертный газ	—	380,4	98,12	—	478,5	—	495,0	—	495*
<b>Всего</b>	<b>5524,5</b>	<b>668,2</b>	<b>571</b>	<b>4811,4</b>	<b>—</b>	<b>7623,5</b>	<b>715,6</b>	<b>4802</b>	<b>—</b>

\* Ошибка в расчете материального баланса по инертному газу составляет 16,5 кг/т соды, т. е. 3,5%. Это считается допустимым, так как содержанием инертных газов на выходе из ПГКЛ-1, равно 495 кг/т, мы задавались при расчете ПГКЛ-1.

Унос аммиака из КЛ составляет 10%. Коэффициент использования натрия:

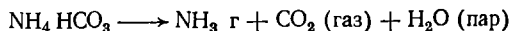
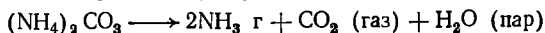
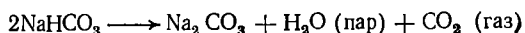
$$U_{\text{Na}} (\text{КЛ}) = \frac{[\text{NH}_3 \text{ общ}] - \text{Прямой титр}}{[\text{Cl}_{\text{общ}}]} \cdot 100 = 75 \%$$

4. При составлении материального баланса станции фильтрации необходимо учитывать, что в результате промывки  $\text{NaHCO}_3$  на фильтрах от хлорид-ионов идет растворение  $\text{NaHCO}_3$ , поэтому коэффициент использования  $U_{\text{Na}}$ , полученный для КЛ, снижается до 69,6%.

5. При составлении материального баланса содовой печи из материального баланса отделения фильтрации берут данные о составе осадка:

	кг/т соды	%	
$\text{NaHCO}_3$	1564	79,0	} 13,5 кг/т на $\text{NH}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	29,7	1,5	
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	13,9	0,7	
$\text{NaCl}$ (условно)	5,94	0,3	
$\text{H}_2\text{O}$	366,0	18,5	
		Σ100,0	

При кальцинации технического  $\text{NaHCO}_3$  протекают следующие основные реакции:



На основании этих реакций рассчитывают количество образующихся и расходуемых продуктов.

Ниже приведен состав готовой прокаленной соды в соответствии с ГОСТ 5100—85:

Содержание, %	Марка А — высшая категория качества		Марка Б	
	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ в прокаленном продукте, не менее	99,4	99,2	99,2	99,0
Хлориды, не более	0,2	0,5	0,5	0,8

## Г. СТАНЦИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА

Для составления материального баланса аппаратов станции регенерации аммиака из данных материального баланса отделения фильтрации берут состав фильтровой жидкости (в сборник фильтровой жидкости поступают маточник фильтрации  $\text{NaHCO}_3$ , промывная вода и аммиачная вода для покрытия потерь  $\text{NH}_3$  в производстве).

Состав фильтровой жидкости с учетом добавленного аммиака на покрытие потерь (25%-ная аммиачная вода в количестве 15 кг/т соды;  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 77 и  $\text{H}_2\text{O}$  — 7,3 кг/т) и слабой жидкости, поданной на промывку  $\text{NaHCO}_3$  на фильтрах, характеризуется следующими данными:

	кг/т соды	н. д.		кг/т соды	н. д.
$\text{NaCl}$	462,0	27,7	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	254,5	11,3
Примеси	3,6	—	$\text{NH}_4\text{Cl}$	992,2	65,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	18,0	0,89	$\text{H}_2\text{O}$	4290,14	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	11,6	0,76	$\text{NH}_4\text{OH}$	7,7	0,8
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	177,8	12,99	в том числе		
			$\text{H}_2\text{O}$	7,3	—

Таблица 13. Материальный баланс КДС (кг/т соды)

Компоненты	Приход					Расход					
	с фильтровой жидкостью	с аммиачной водой	с газом из ТДС	образованное по реакции	итого	с фильтровой жидкостью в ТДС	с конденсатом на малую дистилляцию	со сжатыми газами	с газом в ХГДС	на реакции	итого
NaCl	462	—	—	—	462	462	—	—	—	—	462
Примеси	3,6	—	—	—	3,6	3,6	—	—	—	—	3,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,0	—	—	—	18,0	18,0	—	—	—	—	18,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,6	—	—	—	11,6	11,6	—	—	—	—	11,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	177,8	—	—	159,4	337,2	337,4	4,8	—	—	—	337,2
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	254,50	—	—	—	254,5	—	—	—	—	254,5	254,5
NH <sub>4</sub> OH	—	7,7	—	—	7,7	7,7	—	—	—	—	7,7
NH <sub>4</sub> Cl	992,2	—	—	—	992,2	992,2	—	—	—	—	992,2
H <sub>2</sub> O	4282,8	7,3	573,0	29,0	4892,1	4294,8	397,0	12,7	175,9	11,8	4892,1
NH <sub>3</sub>	—	—	435,9	—	435,9	—	12,0	—	423,9	—	435,9
CO <sub>2</sub>	—	—	151,0	70,9	221,9	—	2,2	70,9	148,8	—	221,9
Инертный газ	—	—	7,5	—	7,5	—	—	—	7,5	—	7,5
Всего	6202,5	15,0	1164,4	259,3	—	6127,3	411,2	83,6	756,1	266,3	—

Объем фильтровой жидкости 5,68 м<sup>3</sup>/т соды,  $\rho=1092$  кг/м<sup>3</sup>,  $t=30^\circ\text{C}$  (эта температура может быть выше, если жидкость предварительно нагреть). Фильтровая жидкость указанного выше состава поступает на верх КДС. Снизу в КДС из теплообменника дистилляции ТДС поступает газ следующего состава (в кг/т соды): NH<sub>3</sub> — 435,9; CO<sub>2</sub> — 151,0; H<sub>2</sub>O — 573,0; инертный газ — 7,5. Фильтровая жидкость идет по трубкам КДС, парогазовая смесь при температуре 89°С, внизу КДС проходит противоточно в межтрубном пространстве аппарата. Начальная температура фильтровой жидкости 30°С, конечная — 75°С, начальная температура газа (на выходе из ТДС) — 89°С, конечная (на выходе из КДС) — 70°С. На основе этих данных рассчитывают материальный баланс КДС (табл. 13).

Состав газа на входе в КДС принимается при условии, что количество аммиака, поданного в ДС, должно быть равно количеству его в фильтровой жидкости после добавления к ней аммиачной воды для покрытия потерь и за вычетом потерь аммиака с дистиллерной жидкостью. Эти потери в соответствии с регламентом составляют 0,65 кг/т соды.

Количество подаваемого в смеситель диоксида углерода (на выходе жидкости из ТДС) по нормам составляет 0,8—1 н. д. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или 5,02 кг/т соды.

Состав конденсата, направляемого на малую дистилляцию, составляет: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 4,8, NH<sub>4</sub>OH — 21,2, H<sub>2</sub>O — 385,2.

Состав жидкости на выходе из КДС:

	кг/т соды	н. д.		кг/т соды	н. д.
NaCl	462,0	27,7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	332,4	24,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,0	0,89	NH <sub>4</sub> OH	999,2	65,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,6	0,76	H <sub>2</sub> O	4294,77	—
Примеси	3,6	—			

Содержание в жидкости общего NH<sub>3</sub> — 90,1 н. д., общего Cl — 92,7 н. д., общего CO<sub>2</sub> — 24,3 н. д., прямой титр 25,96 н. д.;  $t=75^\circ\text{C}$ .

В основе материального баланса ТДС лежит состав жидкости, поступающей из КДС в ТДС (см. выше). Из табл. 13 известен и состав газа на выходе из ТДС. Важнейший показатель нормальной работы теплообменника дистилляции — содержание (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на входе в СМ — не должен превышать 0,8—1 н. д. Полнота отгонки CO<sub>2</sub> из жидкости зависит от ее температуры, которая составляет 97°С. Путем аналогичных расчетов находится состав жидкости на выходе из ТДС.

В табл. 14 приведен материальный баланс теплообменника дистилляции ТДС.

На основании данных табл. 14 можно определить, что в ТДС конденсируется водяных паров 863—573—290 кг/т.

Материальный баланс смесителя. При составлении материального баланса СМ концентрация известкового молока принята равной 230 н. д., или 427 кг/м<sup>3</sup>. Плотность известкового молока  $\rho=1250$  кг/м<sup>3</sup>, температура 96°С. С известковым молоком поступает:

Ca(OH) <sub>2</sub>	= 721,0 кг/т соды
CaCO <sub>3</sub>	= 42,5 кг/т соды
Инертные примеси	= 102,0 кг/т соды

Всего твердых солей 865,5 кг/т

Расход известкового молока на 1 т соды 1,7 м<sup>3</sup>. Количество воды в поданном известковом молоке

$$\text{H}_2\text{O} = 1250 \cdot 1,7 - 865,5 = 1259,5 \text{ кг/т соды.}$$

Состав жидкости, поступающий в СМ: общ. Cl — 88,2; ПТ 24,6; общ. NH<sub>3</sub> — 85,0;

Таблица 14. Материальный баланс ТДС (кг/т соды)

Компонент	Приход				Расход			
	с фильтровой жидкостью из КДС	с газом из ДС и СМ	образуется по реакции	итого	с фильтровой жидкостью в СМ	с газом в КДС	на реакции	итого
NaCl	462,0	—	12,8*	474,8	474,8	—	—	474,8
Примеси	3,6	—	—	3,6	3,6	—	—	3,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,0	—	—	18,0	18,0	—	—	18,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,6	—	—	11,6	—	—	11,6	11,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	337,4	—	—	337,4	11,0	—	326,4	337,4
NH <sub>4</sub> OH	7,7	—	—	7,7	—	—	7,7**	7,7
NH <sub>3</sub> (р)	—	—	121,24	121,24	121,24	—	—	121,24
NH <sub>4</sub> Cl	992,2	—	—	992,2	980,5	—	11,7*	992,2
H <sub>2</sub> O	4294,8	863,0	66,20	5224,00	4651,0	573,0	—	5224,00
NH <sub>3</sub>	—	435,9	—	435,9	—	435,9	—	435,9
CO <sub>2</sub>	—	—	151,8	151,8	—	151,8	—	151,8
Инертный газ	—	7,5	—	7,5	—	7,5	—	7,5
Всего	6127,3	1306,4	339,24	—	6260,14	1168,2	357,4	—

\* При взаимодействии NH<sub>4</sub>Cl с присутствующей в жидкости содой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуются NaCl, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

\*\* При температуре >80 °С NH<sub>4</sub>OH переходит в NH<sub>3</sub>(р) с учетом разложения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>OH содержание NH<sub>3</sub>(р) в жидкости, поступающей в СМ, равно 121,24 кг/т соды.

общий CO<sub>2</sub> — 0,77 н. д.; температура 97 °С; V=5,99 м<sup>3</sup>/т; ρ=1045 кг/м<sup>3</sup>. В соответствии с протекающими в СМ реакциями определяют составы жидкости на выходе из СМ и газовой фазы. При определении объема фильтровой жидкости учитывают, что из нее согласно нормам технологического режима в СМ отгоняется 22% аммиака от его общего содержания, что вызывает соответствующее уменьшение объема фильтровой жидкости с 5,99 до 5,86 м<sup>3</sup>/т соды. Тогда общий объем фильтровой жидкости на выходе из СМ равен:

$$V_{\text{общ}} = 5,85 + 1,7 = 7,55 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Найденный состав суспензии на выходе из СМ приводится в табл. 15.

Плотность прозрачной части суспензии  $\rho = 8082,4/7,55 = 1070 \text{ кг/м}^3$ , температура 94 °С.

Материальный баланс дистиллера. При расчете материального баланса дистиллера используют данные табл. 15. С учетом подачи в низ дистиллера острого пара, частичной конденсации водяных паров (общий объем жидкости при этом остается практически неизменным, так как отгонка аммиака ведет к уменьшению объема жидкости) рассчитывают состав жидкости на выходе из дистиллера и состав газа на входе в ТДС (табл. 16).

Для тепловых расчетов ДС берут (задают) температуру пара на входе в ДС 115 °С, температуру жидкости на выходе из ДС 112 °С. Дистиллерная жидкость имеет объем (с учетом конденсации водяных паров и отгонки NH<sub>3</sub>) 7,92 м<sup>3</sup>/т, плотность  $\rho = 1099 \text{ кг/м}^3$ , содержит твердой фазы 211,3 кг/т соды. Содержание хлоридов в дистиллерной жидкости:

$$\text{NaCl} = 489,6 \text{ кг/т, или } 5,7 \% \text{ (масс.),}$$

$$\text{CaCl}_2 = 1002,9 \text{ кг/т, или } 11,8 \% \text{ (масс.)}$$



Таблица 15. Материальный баланс СМ (кг/т соды)

Компоненты	Приход					Расход					
	с фильтровой жидкостью из ТДС	с известковым молоком		образуется по реакции	итого	с суспензией в ДС	с газом в ТДС	на реакцию	итого		
		жидкая фаза	твердая фаза							жидкая фаза	твердая фаза
NaCl	474,8	—	—	14,8	489,6	—	—	—	489,6		
Примеси	3,6	—	—	—	3,6	—	—	—	3,6		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,0	—	—	—	18,0	—	—	18,0	18,0		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,0	—	—	—	11,0	—	—	11,0	11,0		
NH <sub>4</sub> Cl	980,5	—	—	—	980,5	—	—	980,5	980,5		
NH <sub>3</sub> (р)	121,2	—	—	311,6	432,8	337,8	—	—	337,8		
NH <sub>3</sub> (г)	—	—	—	—	—	—	95,0	—	95,0		
H <sub>2</sub> O	4651,0	1259,5	—	334,1	6244,6	6244,6	—	—	6244,6		
Ca(OH) <sub>2</sub>	—	—	721,0	—	721,0	—	—	34,5*	721,0		
CaCO <sub>3</sub>	—	—	42,5	11,4	53,9	—	—	53,9	53,9		
Инертные примеси	—	—	102	—	102	—	—	102	102		
CaCl <sub>2</sub>	—	—	—	1017	1017	1002,9	—	—	14,1		
CaSO <sub>4</sub>	—	—	—	17,3	17,3	—	—	17,3	17,3		
Всего	6260,14	1259,5	865,5	1706,2	—	8078,4	207,7	95,0	1710,1		

\* Расход с дистиллерной жидкостью.

Таблица 16. Материальный баланс ДС (кг т соды)

Компоненты	Приход				Расход				
	с суспензий из СМ		с водяным паром	итого	с дистиллерной жидкостью в ИС-1		на реакции	с газом в ТДС	итого
	жидкая фаза	твердая фаза			жидкая фаза	твердая фаза			
			жидкая фаза	твердая фаза					
NaCl	489,6	—	—	—	489,6	—	—	—	489,6
Примеси	3,6	—	—	—	—	3,6	—	—	3,6
CaCl <sub>2</sub>	1002,9	—	—	—	1002,9	—	—	—	1002,9
H <sub>2</sub> O	6244,6	—	1618,0	—	6999,6	—	—	863,0	7862,6
Ca(OH) <sub>2</sub>	—	34,5	—	—	—	34,5	—	—	34,5
CaSO <sub>4</sub>	—	17,3	—	—	—	17,3	—	—	17,3
CaSO <sub>3</sub>	—	53,9	—	—	—	53,9	—	—	53,9
NH <sub>3</sub> (р)	341,7	—	—	—	—	—	341,7	—	341,7
NH <sub>3</sub> (г)	—	—	—	—	—	—	—	341,7	341,7
Инертный газ (воз-дух)	—	—	7,5	—	—	—	—	7,5	7,5
Инертные примеси	—	102,0	—	—	—	102,0	—	—	102,0
<b>Всего</b>	<b>8081,7</b>	<b>207,7</b>	<b>1625,5</b>	<b>—</b>	<b>8492,1</b>	<b>211,3</b>	<b>341,7</b>	<b>1212,2</b>	<b>—</b>

## II. ОСНОВНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ И ГЛИНОЗЕМА

**А. Кальцинированная сода.** Материальный индекс кальцинированной соды, получаемой аммиачным методом, составляет 4,7—4,8 т на 1 т готового продукта.

Основные расходные коэффициенты в среднем на 1 т продукта составляют:

Сырой рассол (содержание $\text{NaCl} \approx 310$ г/л, или 106 н. д.), кг (или $\text{м}^3$ )	1580—1590 (5,0—5,15)
Известковое сырье:	
Известняк (мел), кг в пересчете на сухое вещество	1280—1290
$\text{CaO}$ , кг в пересчете на 85%-ный $\text{CaO}$ в обожженном продукте	735
в том числе на очистку рассола от солей $\text{Mg}^{2+}$	5
Условное топливо ( $Q_p = 29330$ кДж/кг), кг:	
на кальцинацию	130
на обжиг карбонатного сырья	9,5
Пар (регенерация $\text{NH}_3$ и другие производственные нужды), ГДж	5,4
Электроэнергия, МДж (или кВт·ч)	220(61)
Вода, $\text{м}^3$	150—155
Кальцинированная сода на очистку рассола от солей $\text{Ca}^{2+}$ , кг	20—24
Аммиачная вода в пересчете на 25,5%-ный аммиак (восполнение потерь), кг	10
Сульфид натрия (в расчете на 100%-ный продукт), кг	3

Отходы производства (кг на 1 т готового продукта). В накопители сбрасывают 8,0—9,0  $\text{м}^3/\text{т}$  соды; хлоридных отходов, содержащих 110—120 г/л  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ —55—58 г/л, или  $\text{CaCl}_2$ —980—1080 кг,  $\text{NaCl}$ —460—490 кг/т, взвешенные вещества;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = 200—220$  кг.

Кроме взвешенных веществ, сбрасываемых с дистиллерной жидкостью, в накопителе направляются 31—32 кг шлама, образующегося при одноступенчатой очистке сырого рассола. Со шламом сбрасывается 385 кг (0,2  $\text{м}^3$ ) очищенного рассола. Цех известково-обжигательных печей и приготовления известкового молока сбрасывает 47—50 кг твердых примесей.

Экономические показатели. Фондоёмкость производства кальцинированной соды составляет 1,6—1,8 руб/руб.

При строительстве содового завода на объекты основного производственного назначения приходится  $\approx 45\%$  капитальных затрат, а на вспомогательные  $\approx 55\%$ .

Себестоимость кальцинированной соды складывается из следующих затрат (%):

Сырье и материалы	39,2
Энергозатраты	32,9
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	17,8
Прочие цеховые и заводские расходы	10,1

Общая сумма затрат на 1 т соды распределяется по стадиям производства следующим образом (%):

Станция абсорбции	10,0	Отделение компрессоров	5,3
Станция карбонизации	6,5	Станция кальцинации	18,9
Станция дистилляции	50,3	Отделение затаривания	7,2
Станция фильтрации	1,8		

Себестоимость кальцинированной соды, получаемой на отдельных заводах, колеблется в пределах 33—50 руб/т при продажной цене 63 руб/т.

**Б. Каустическая сода.** При проектировании цехов по производству известковой каустической соды могут быть приняты следующие средние расходные коэффициенты на 1 т 98%-ной NaOH:

Кальцинированная сода (в пересчете на 95%-ный продукт), кг	1350
Известь (в пересчете на 85%-ный продукт), кг	1000
Электроэнергия, МДж (кВт·ч)	324—360 (90—100)
Пар, МДж	16,8—18,9
Вода, м <sup>3</sup>	100

При производстве каустической соды электрохимическими способами основной составляющей себестоимости едкого натра является расход электроэнергии.

**В. Глинозем.** При получении глинозема методом Байера средние расходные коэффициенты на 1 т Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют:

Боксит (SiO <sub>2</sub> —6—8%), кг	1200—2350
Едкий натр (в пересчете на 100%-ный продукт), кг	90—95
Пар, ГДж:	
для выщелачивания (высокого давления)	4,19—4,6
для выпарки (низкого давления)	15,1—15,9
Мазут, кг	180
Вода (при замкнутом цикле водооборота), м <sup>3</sup>	15—25

При получении глинозема методом спекания из нефелина средние расходные коэффициенты на 1 т Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют:

Нефелин, кг	4000—4100
Известняк, кг	6000—7500
Известь (для дополнительного обескремнивания), кг	50—140
Условное топливо (Q <sub>p</sub> =29330 кДж/кг), кг	1500—1600
Электроэнергия, кВт·ч	800—1000

Примерная структура заводской себестоимости 1 т глинозема (%) при переработке различных видов сырья характеризуется следующими данными:

	Высококачественный боксит, метод Байера	Низкокачественный боксит, метод спекания	Нефелин
Сырье и основные материалы	57	25	55
Энергетические затраты	21	28	40
Топливо	5	21	48
Прочие	17	26	42
<b>Всего</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>185*</b>

\* Затраты увеличиваются за счет выпуска дополнительной продукции.

### III. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

#### 1. Растворимость $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в воде

Температура, °C	Растворимость, г на 100 г $\text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза	Температура, °C	Растворимость, г на 100г $\text{H}_2\text{O}$	Твердая фаза
-2,05	6,06	Лед	100	44,50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0	6,86	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	112,5	44,50	
10	11,98		120	42,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
20	21,58		140	38,10	
25	29,20		160	36,40	
30	39,70		180	33,50	
32	44,50		200	30,40	
35,37	49,50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	225	26,10	
40	48,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250	20,90	
50	47,40		275	15,20	
60	46,20		300	9,20	
70	45,20		321	5,05	
90	44,50		348	0,00	

#### 2. Растворимость $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в водных растворах $\text{NaOH}$

Концентрация, г/л					
NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
При 50°C		При 70°C		При 90°C	
63,44	267,0	63,22	279,40	62,75	281,00
184,50	94,70	183,30	98,90	181,50	100,40
318,20	20,40	316,10	26,60	313,80	31,40
479,50	11,65	476,00	18,36	475,00	19,00
656,00	3,64	647,00	5,17	644,00	6,44
При 100°C		При 120°C		При 140°C	
62,50	287,70	62,00	282,70	61,40	283,50
180,90	101,30	179,80	103,10	177,80	103,10
312,80	33,80	310,20	36,00	306,90	36,80
463,00	20,10	462,80	20,50	461,40	21,10
642,00	7,40	638,00	8,08	631,60	7,86

### 3. Растворимость NaOH в воде

Температура, °C	Растворимость NaOH			Количество воды, моль на 100 моль NaOH	Относительная плотность	Твердая фаза
	% (масс.)	г/л	моль на 100 моль H <sub>2</sub> O			
0	49,1	752	434,5	230	1,531	NaOH·H <sub>2</sub> O
20	52,1	805	490,0	205	1,545	
30	54,0	840	528,5	189	1,555	
40	56,4	885	582,5	171	1,570	
50	59,3	943	656,0	152	1,590	
60	63,9	—	797,0	125	—	
64,4*	69,4	—	1002,0	998	—	NaOH
80	75,8	—	1411,0	71	—	
100	77,1	—	1516,0	66	—	
150	80,7	—	1883,0	53	—	
200	84,7	—	2493	40	—	
300	96,6	—	12795	7,8	—	
322	100,0	—	—	0,0	—	

\* Температура плавления твердой фазы.

### 4. Относительная плотность растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 15 °C

Плотность	Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Плотность	Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Плотность	Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	% (масс.)	г/л		% (масс.)	г/л		% (масс.)	г/л
1,005	0,50	5,0	1,055	5,30	55,9	1,105	9,96	110
1,010	1,04	10,5	1,060	5,77	61,1	1,110	10,43	115,7
1,015	1,51	15,4	1,065	6,24	66,4	1,115	10,91	121,6
1,020	1,99	20,3	1,070	6,70	71,7	1,120	11,39	127,6
1,025	2,47	25,3	1,075	7,17	77,1	1,125	11,86	133,4
1,030	2,94	30,3	1,080	7,64	82,5	1,130	12,32	139,2
1,035	3,41	35,3	1,085	8,10	87,9	1,135	12,78	145,0
1,040	3,88	40,4	1,090	8,57	93,4	1,140	13,24	150,9
1,045	4,36	45,5	1,095	9,03	98,9	1,145	13,70	156,8
1,050	4,83	50,7	1,100	9,50	104,4	1,150	14,15	162,8

### 5. Плотность водных растворов NaHCO<sub>3</sub>

Содержание NaHCO <sub>3</sub> , %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Содержание NaHCO <sub>3</sub> , %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	при 18 °C	при 50 °C		при 18 °C	при 50 °C
1	1006	1006	6	1043	1041
2	1013	1013	7	1050	1048
3	1021	1020	8	1053	1055
4	1028	1027	10	—	1069
5	1035	1034	12	—	1084

6. Плотность водных растворов NaOH (кг/м<sup>3</sup>)

Концентрация NaOH, % (масс.)	Температура, °C					
	0	15	30	50	80	100
5	1059,8	1055,5	1050,1	1041,2	1024,3	1011,5
10	1117,1	1111,1	1104,3	1094,2	1077,1	1064,3
20	1229,6	1221,8	1213,6	1202,0	1183,3	1170,0
30	1340,0	1330,9	1321,7	1309,0	1289,2	1275,5
40	1443,5	1433,4	1423,2	1409,5	1388,9	1375,0
50	1540,0	1529,0	1518,1	1503,8	1482,7	1469,0

7. Относительная вязкость водных растворов (отношение динамической вязкости раствора при 25 °C к вязкости воды при этой же температуре):

Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , экв/л	1,0	0,5	0,25	0,125
Относительная вязкость	1,2847	1,1367	1,0610	1,0310

8. Вязкость водных растворов NaHCO<sub>3</sub> при 18 °C:

Содержание NaHCO <sub>3</sub> , %	2,06	4,03	7,75
Вязкость, Па·с	1,204·10 <sup>-3</sup>	1,851·10 <sup>-3</sup>	2,328·10 <sup>-3</sup>

9. Вязкость водных растворов NaOH (Па·с)

Концентрация NaOH при 20 °C, г/л	Температура, °C				
	18	25	40	60	80
40	0,001292	0,001090	0,000800	0,000573	—
80	0,001582	0,001327	0,000967	0,000689	—
163	0,002694	0,002220	0,001555	0,001051	—
202	0,003472	0,002769	0,001889	0,001268	—
250	0,004807	0,003766	0,002454	0,001564	—
400	—	—	—	0,003310	0,002190
500	—	—	—	0,004470	0,000040

10. Теплопроводность водных растворов NaOH

Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплопроводность, Вт/(м·К)		Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплопроводность, Вт/(м·К)	
	при 0 °C	при 80 °C		при 0 °C	при 80 °C
10	0,576	0,680	40	0,601	0,701
20	0,590	0,695	60	—	0,701
30	0,596	0,700			

11. Теплоемкость Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

Температура, °C	0	20	100
c <sub>p</sub> , кДж/(кг·К)	1,018	1,043	1,131

12. Теплоемкость водных растворов NaOH [Дж/(кг·К)]

Концентрация NaOH, % (масс.)	Температура, °С			
	10	39	93	149
10	3740	3810	3860	—
20	3575	3660	3720	—
40	3400	3460	3480	—
60	—	2960	2920	2880

13. Теплота растворения соды в 400 моль H<sub>2</sub>O:

	кДж/моль соды
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	9,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-67,7

14. Теплота растворения NaOH\*

Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплота растворения, кДж/кг NaOH	Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплота растворения, кДж/кг NaOH	Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплота растворения, кДж/кг NaOH	Концентрация NaOH, % (масс.)	Теплота растворения, кДж/кг NaOH
5	1248,6	55	733,3	30	1122,9	80	326,8
10	1240,2	60	649,5	35	1055,9	85	243,0
15	1231,9	65	569,8	40	980,5	90	159,2
20	1206,7	70	486,0	45	900,9	95	83,8
25	1173,2	75	402,2	50	812,9		

\* Теплоты разбавления и концентрирования раствора определяются как разность теплот растворения для растворов начальной и конечной концентраций.

15. Температура кипения водных растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 101 кПа

Концентрация NaOH, % (масс.)	4,3	30	51	93
Температура кипения, °С	101	110	120	140

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Микулин Г. И., Поляков Н. К. Дистилляция в производстве соды. М.-Л.: Госхимиздат, 1956. 348 с.
2. Шокин И. Н., Крашенинников С. А. Технология соды. М.: Химия, 1975. 283 с.
3. Зайцев И. Д., Ткач Г. А., Стоев Н. Д. Производство соды. М.: Химия, 1986. 311 с.
4. Прикладная электрохимия. Под редакцией А. П. Томилова, М.: Химия, 1985. 550 с.
5. Позина М. Б., Балабанович Я. К. Технология глинозема и щелочей. Л.: Сев.-Зап., политехн. ин-т. 1978. 76 с.
6. Крашенинников С. А., Греф Т. С. Материальные, тепловые и технологические расчеты в производстве кальцинированной соды. 1984. 144 с. Деп. в ВИНТИ, Москва, № 54825—84.