

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

О. В. Кобзєв, В. О. Панасенко,
Д. М. Дейнека, В. О. Лобойко

ВИРОБНИЦТВА СОДИ ТА ГЛИНОЗЕМУ

Підручник
для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»
усіх форм навчання

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків
2024

УДК 661.3+669.2
B52

Рецензенти:

С. М. Логвінков, д-р техн. наук, проф., Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова;
О. В. Савцова, д-р техн. наук, проф., Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» як підручник
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
усіх форм навчання, протокол № 10 від 27.12.2024 року

Виробництва соди та глинозему : підручник для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О. В. Кобзєв, В. О. Панасенко, Д. М. Дейнека, В. О. Лобойко. — Харків. Видавець : О. А. Мірошніченко, 2024. — 260 с.

ISBN 978-617-8130-67-1.

Підручник відповідає силабусу курсу «Технології соди, лугів та глинозему». Розглянуто загальні питання, фізико-хімічні основи, принципові схеми, основне технологічне устаткування, норми технологічного режиму, відходи технології соди кальцинованої технічної; виробництва соди важкої, очищеного натрій гідрогенкарбонату (харчової соди), глинозему. Кожен із розділів завершується переліком контрольних запитань для самоперевірки отриманих знань.

Призначено для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» очної, заочної та дистанційної форм навчання.

Лл. 90. Табл. 31. Бібліогр. 28 назв.

УДК 661.3+669.2

ISBN 978-617-8130-67-1

© О. В. Кобзєв,
В. О. Панасенко,
Д. М. Дейнека,
В. О. Лобойко, 2024
© НТУ «ХПІ», 2024

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ВСТУП.....	7
1. ІСТОРІЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ	11
<i>Контрольні запитання до розділу 1</i>	<i>25</i>
2. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ 27	
2.1. Виробництво соди кальцинованої в Україні та за її межами	27
2.2. Галузі використання соди кальцинованої.....	32
2.3. Способи виробництва соди кальцинованої	34
2.4. Сировина та допоміжні матеріали для виробництва соди кальцинованої амоніачним способом.....	35
2.5. Переваги та недоліки виробництва соди кальцинованої амоніачним способом.....	45
2.6. Проблема розміщення і переробки відходів содового виробництва	46
2.7. Якість соди кальцинованої. Витратні коефіцієнти.	50
<i>Контрольні запитання до розділу 2</i>	<i>51</i>
3. ВИРОБНИЦТВО СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ ТЕХНІЧНОЇ АМОНІАЧНИМ СПОСОБОМ.....	53
3.1. Схема принципова виробництва.....	53
3.2. Позначення апаратів у виробництві	57
<i>Контрольні запитання до розділу 3</i>	<i>57</i>
4. ОТРИМАННЯ РОЗСОЛУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ АМОНІАЧНИМ СПОСОБОМ.....	59
4.1. Загальні відомості про видобування розсолу.....	59
4.2. Видобування розсолу підземним вилуговуванням.....	60
4.3. Видобування розсолу осадженням солі з ропи	61
<i>Контрольні запитання до розділу 4</i>	<i>62</i>
5. ВІДДІЛЕННЯ ПОПЕРЕДНЬОГО ОЧИЩЕННЯ СИРОГО РОЗСОЛУ .63	
5.1. Задача відділення.....	63
5.2. Фізико-хімічні основи процесу очищення сирого розсолу.....	63
5.3. Схема принципова відділення попереднього очищення сирого розсолу.....	66

5.4. Норми технологічного режиму відділення попереднього очищення сирого розсолу	68
5.5. Відходи відділення попереднього очищення сирого розсолу	69
5.6. Основне устаткування відділення попереднього очищення сирого розсолу	69
<i>Контрольні запитання до розділу 5</i>	71
6. ВІДДІЛЕННЯ ВИПАЛУ КАРБОНАТНОЇ СИРОВИНИ	72
6.1. Задача відділення випалу карбонатної сировини	72
6.2. Фізико-хімічні основи процесу випалу карбонатної сировини	72
6.3. Схема принципова відділення випалу карбонатної сировини	78
6.4. Норми технологічного режиму відділення випалу карбонатної сировини	80
6.5. Основне устаткування відділення випалу карбонатної сировини	80
<i>Контрольні запитання до розділу 6</i>	85
7. ВІДДІЛЕННЯ ГАСІННЯ ВАПНА	86
7.1. Задача відділення	86
7.2. Фізико-хімічні основи процесу гасіння вапна	86
7.3. Схема принципова відділення гасіння вапна	90
7.4. Норми технологічного режиму відділення гасіння вапна	92
7.5. Основне устаткування відділення гасіння вапна	93
<i>Контрольні запитання до розділу 7</i>	96
8. ВІДДІЛЕННЯ АМОНІЗАЦІЇ ОЧИЩЕНОГО РОЗСОЛУ	97
8.1. Задача відділення	97
8.2. Фізико-хімічні основи процесу амонізації очищеного розсолу	98
8.3. Схема принципова відділення амонізації очищеного розсолу	100
8.4. Норми технологічного режиму відділення	103
8.5. Основне устаткування відділення амонізації очищеного розсолу	103
<i>Контрольні запитання до розділу 8</i>	105
9. КАРБОНІЗАЦІЯ АМОНІЗОВАНОГО РОЗСОЛУ	107
9.1. Задача відділення карбонізації амонізованого розсолу	107
9.2. Фізико-хімічні основи процесу карбонізації амонізованого розсолу	107
9.3. Схема принципова відділення карбонізації амонізованого розсолу	113
9.4. Норми технологічного режиму відділення карбонізації амонізованого розсолу	116

9.5. Основне устаткування відділення карбонізації амонізованого розсолу	116
<i>Контрольні запитання до розділу 9</i>	<i>120</i>
10. ФІЛЬТРАЦІЯ СУСПЕНЗІЇ НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ	122
10.1. Задача відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату.....	122
10.2. Схема принципова відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату	122
10.3. Норми технологічного режиму відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату	125
10.4. Основне устаткування відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату	126
<i>Контрольні запитання до розділу 10</i>	<i>128</i>
11. КАЛЬЦИНАЦІЯ НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ	129
11.1. Задача відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату	129
11.2. Фізико-хімічні основи процесу кальцинації натрій гідрогенкарбонату	129
11.3. Схема принципова відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату.....	132
11.4. Норми технологічного режиму відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату	134
11.5. Основне устаткування відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату .	135
<i>Контрольні запитання до розділу 11</i>	<i>137</i>
12. РЕГЕНЕРАЦІЯ АМОНІАКУ І КАРБОН (IV) ОКСИДУ (ДИСТИЛЯЦІЯ).....	138
12.1. Задача відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду	138
12.2. Фізико-хімічні основи процесу регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду	139
12.3. Схема принципова відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду.	141
12.4. Норми технологічного режиму відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду	145
12.5. Основне устаткування відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду	145
<i>Контрольні запитання до розділу 12</i>	<i>149</i>
13. ВИРОБНИЦТВО СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ ВАЖКОЇ	150
13.1. Фізико-хімічні основи процесу отримання соди кальцинованої важкої..	150
13.2. Схема принципова виробництва соди кальцинованої важкої	153

13.3. Норми технологічного режиму виробництва соди кальцинованої важкої..	156
13.4. Основне устаткування виробництва соди кальцинованої важкої	157
<i>Контрольні запитання до розділу 13</i>	<i>158</i>
14. ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ (ХАРЧОВОЇ СОДИ)	159
14.1. Загальні питання виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату	159
14.2. Основи виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату	162
14.3. Фізико-хімічні основи отримання содового розчину декарбонізацією розчину технічного натрій гідрогенкарбонату.....	165
14.4. Фізико-хімічні основи карбонізації розчину натрій карбонату з виділенням натрій гідрогенкарбонату у тверду фазу	167
14.5. Принципові схеми виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату ..	168
14.6. Норми технологічного режиму виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату	173
14.7. Основне устаткування виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату.	177
<i>Контрольні запитання до розділу 14</i>	<i>180</i>
15. ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ	181
15.1. Історія виробництва глинозему з використанням процесу Байєра	181
15.2. Алюмінійвмісна сировина	191
15.3. Виробництво глинозему з використанням процесу Байєра.....	194
15.4. Підготовка бокситу до переробки	194
15.5. Вилуговування бокситу в автоклавах	202
15.6. Згущення пульпи, відокремлення червоного шламу	206
15.7. Контрольне фільтрування.....	219
15.8. Розкладання алюмінатних розчинів (декомпозиція)	220
15.9. Випарювання маточного розчину та каустифікація соди	237
15.10. Кальцинація алюміній гідроксиду	245
<i>Контрольні запитання до розділу 15</i>	<i>253</i>
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	255
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	258

ВСТУП

Сода кальцинована є одним із великотоннажних продуктів основної хімії, що має великий попит у різних галузях економіки. У сучасному світі основну її кількість отримують амоніачним способом, сировиною для якого є кам'яна сіль – галіт, а також карбонатна сировина – вапняк або крейда. Також у виробництві використовують допоміжні речовини – амоніак та інші хімічні сполуки й матеріали.

В свій час низка дослідників пропонували методи отримання соди кальцинованої – Жан-Клод Деламетрі, Ерік Густав Лаксман, Ніколя Леблан та інші. Але запропоновані ними рішення не знайшли масового промислового використання.

Хімічна основа амоніачного способу виробництва соди кальцинованої була запропонована англійцями Гаррісоном Грей-Дьюаром і Джоном Хеммінгом у 1838 році, але ними не було приділено значної уваги апаратурному оформленню процесу, а намагання першої практичної реалізації належить французьким хімікам Шлезінгу і Ролланду у 1854 році на заснованому ними поблизу Парижу содовому заводі, але через неможливість досягти безперебійної роботи заводу виробництво припинилося.

У 1863 році бельгійський інженер Ернест Гастон Сольве реалізував безперервний виробничий процес отримання соди кальцинованої за амоніачним способом і його вдале апаратурне оформлення дотепер практично не зазнали істотних змін. Незважаючи на те що за ці роки були численні спроби підвищення питомої продуктивності апаратури, модернізації технології та скорочення відходів, проте до кінця XX століття ці спроби мало дали позитивних результатів.

Амоніачний спосіб одержання соди кальцинованої продовжує залишатися

основним, хоча в даний час у світі існує ще декілька методів, які являють собою промисловий інтерес.

Близько 30 % соди кальцинованої, що виробляється у світі, отримують із природної содовмісної сировини (трони), значні родовища якої має лише обмежена кількість країн. Промислову переробку її з отриманням так званої природної соди здійснюють у США, Китаї, Туреччині, Кенії, Ботсвані, Ефіопії. Цей метод, порівняно з амоніачним, характеризується меншими матеріальними та енергетичними витратами, а продукт – зниженим вмістом хлоридів та підвищеною насипною щільністю.

Існують й інші технології отримання товарної соди кальцинованої, які не мають широкого промислового використання. До них належать:

- 1) комплексна переробка нефелінової сировини;
- 2) термічна переробка лужних стоків виробництва капролактаму;
- 3) карбонізація розчину натрій гідроксиду;
- 4) перехресна регенерація хімікатів на деяких целюлозно-паперових підприємствах, які використовують одночасно сульфатний та сульфітний способи виробництва целюлози.

Нині річна світова потреба в соді становить близько 60 млн т. Такий величезний масштаб її виробництва свідчить про велике значення цього продукту для національних економік розвинених країн світу. Наприкінці XIX століття відомий хімік Д. І. Менделєєв у своїх статтях «Про сучасний розвиток деяких хімічних виробництв» писав: «Нині не можна собі й уявити розвиненої промисловості без споживання соди». І справді, зараз важко знайти таку галузь економіки, де б не застосовувалася сода кальцинована або вироблені з неї продукти – це і виробництво содопродуктів (натрій гідрокарбонат) та низки натрійвмісних солей, металургія, виробництво скла різного призначення, очищення нафтопродуктів, целюлозно-паперова промисловість, виробництво лакофарбової та текстильної продукції тощо. Саме через велику кількість галузей використання соди кальцинована, як продукт технології неорганічних речовин, має неабияке значення для економіки України. Тому будівництво на її території сучасного підприємства

з виробництва соди кальцинованої, що базується на сировинній базі нашої держави, на прогресивних технологічних рішеннях і комплексній переробці відходів, повинно стати пріоритетним завданням.

Алюміній за поширеністю в земній корі посідає перше місце серед металів і третє місце серед елементів, поступаючись тільки оксигену і силіцію.

За використанням алюміній є найбільш необхідним металом у світі. За даними геологічної служби США (USGS) світова виплавка первинного алюмінію в 2023 році становила понад 70 млн т.

Велика кількість галузей використання алюмінію пов'язана з його властивостями – легкий блискучий метал відмінно піддається литтю, формуванню, механічному обробленню; має високу тепло- та електропровідність; під час взаємодії з повітрям утворює міцну оксидну плівку, завдяки чому має стійкість до корозії; втричі легший за залізо, при цьому міцний практично як сталь; проводить електричний струм і має здатність утворювати сплави фактично з усіма металами. Завдяки цим властивостям, застосування алюмінію та його сплавів можна зустріти багато де – у будинках, транспорті, сучасних гаджетах, предметах побуту тощо.

Сучасне виробництво алюмінію базується на електрохімічному способі сировиною для якого є чистий алюміній оксид – глинозем. Сировиною для виробництва глинозему в основному є боксити, родовищ яких немає в Україні, і практично єдине підприємство з виробництва сировини для електрохімічного виробництва алюмінію – Миколаївський глиноземний завод, що є найбільшим в Україні і одним з найбільших в Європі підприємств кольорової металургії, працює на імпорتنих гвінейських бокситах.

Підручник містить розділи, що присвячені історії виробництв соди та глинозему, загальним питанням промислового виробництва вказаних продуктів. Також розглянуто фізико-хімічні основи, принципові схеми, основне технологічне устаткування, норми технологічного режиму технологій соди кальцинованої технічної, соди важкої, очищеного натрій гідрокарбонату (харчової соди), глинозему. Кожен з розділів завершується переліком контрольних запи-

тань для самоперевірки отриманих знань.

Підручник буде корисним студентам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» очної, заочної та дистанційної форм навчання.

1. ІСТОРІЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ

Джерелами отримання соди в древньому світі та в наступні епохи майже до початку XIX століття були луговмісні рослини, які зростають по берегах Середземного моря і Атлантичного океану, а також содові озера Єгипту й деяких інших країн.

Залишаються невідомими обставини за яких було знайдено ти чи інші корисні властивості соди у тому числі і для виробництва скла, але можна вважати, що це відбулося випадково. Римський історик Пліній (рис. 1.1), який жив у I столітті нашої ери і є автором багатотомної праці «*Naturalis historia*», наводить легенду: сода зі складу натронних рослин, була знайдена купцями, які потрапили у корабельну аварію і були закинуті бурєю до гирла річки Белос у Сирії. Вони, при приготуванні собі їжі, розпалили багаття з цих рослин, а їх попіл при сплавленні з піском утворив соду.

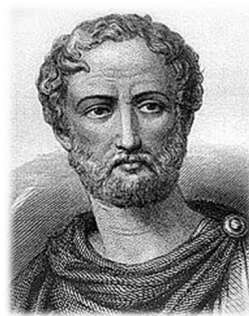


Рисунок 1.1 – Пліній Старший (23–24 н.е.– 79 н.е.) – Римський історик, письменник, державний і військовий діяч Римської імперії

Вірогідно таким самим чином були виявлені і властивості природної соди Єгипетських озер, які розташовані в Нижньому Єгипті, на захід від Нілу, посеред піщаної пустелі, у так званій «натронній долині», і містять «натрон» або «трону». За рахунок атмосферного тепла, в результаті інтенсивного випаровування води, на дні деяких озер відкладався шар «натрону» завтовшки від 40 до 50 см. За повідомленням того ж Плінія соду отримували шляхом випаровування води природним шляхом у спеціальних неглибоких басейнах.

Використання рослин для отримання соди розпочалося лише у період ран-

нього середньовіччя, коли араби, при своєму проникненні до Європи познайомили європейське населення зі властивостями натрійвмісних рослин і способами вилучення з них соди. Видобування рослинної соди шляхом спалювання луговмісних рослин інтенсивно розвивалося на Середземному узбережжі Іспанії і Франції та в меншій мірі у Шотландії.

Технологія вилучення соди з попелу рослин була доволі примітивною та протягом середньовіччя і аж до кінця XVIII століття не зазнала будь-яких серйозних змін, але відбулися суттєві зміни у використанні содових продуктів.

У Греції та інших країнах соду стали використовувати для миття та прання, в текстильному виробництві, для виробництва сульфідів з соди та сірки і для інших потреб. Але найбільшим споживачем лугів було миловаріння, яке виникло приблизно у II столітті. Хоча у джерелах того часу немає відомостей про процес каустифікації, але, вочевидь, цей процес був відомим раніше бо є основою миловаріння. До повідомлень про луги того часу треба ставитися обережно через відсутність різниці у древні часи та епоху середньовіччя між поташем та содою, їдким калі та їдким натром. Лише у XVIII столітті була встановлена відмінність між лугами і термінологія набула відповідну визначеність.

Результати дослідів Анрі Луї Дюамеля дю Монсо (рис. 1.2) показали, що сода, яку отримують із золи морських рослин, та звичайна кам'яна сіль мають однакову основу – натр і це стало поштовхом для розробки способів штучного отримання соди. Саме з цього моменту хіміки різних країн встали на вірний шлях проведення досліджень і досягли через декілька десятиліть певних успіхів. Але відмінності між содою і поташем, їдкими калі та натром все ще не враховувалися.



Рисунок 1.2 – Анрі Луї Дюамель дю Монсо (1700–1782) – французький хімік, лікар, ботанік

Ця відмінність була встановлена лише в середині XVIII століття, завдяки

результатам досліджень Джозефа Блека (рис. 1.3), який у 1752 році встановив різницю між м'яким лугом (карбонат) і їдким лугом (каустик) та Андреаса Сигізмунда Маргґрафа, який у 1759 році показав різницю між содою (нелеткий мінеральний луг) та поташем (нелеткий рослинний луг).



Рисунок 1.3 – Джозеф Блек (1728–1799) – шотландський хімік, фізик, викладач

До початку XIX століття сода і поташ вважалися елементами, але у 1807 році їх складна будова була визначена Гемфрі Деві (рис. 1.4), який електролізом виділив натрій (sodium) і калій (potassium).

Дослідження соди значно просунулися, а головне, кам'яна сіль, яка широко розповсюджена у природі, виявилася джерелом штучного отримання соди.

Видатні хімічні відкриття Михайла Васильовича Ломоносова (рис. 1.4), Антуана Лорана де Лавуаз'є (рис. 1.5) та інших дослідників другої половини XVIII століття створили основу для виникнення точного кількісного аналізу. Якщо раніше відкриття в хімічній технології частіше здійснювалися випадково, то на прикладі відкриття штучного отримання соди можна побачити



Рисунок 1.3 – Сер Гемфрі Деві (1778–1829) – британський хімік, агрохімік, фізик і геолог, винахідник, один із засновників електрохімії



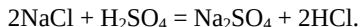
Рисунок 1.4 – Ломоносов Михайло Васильович (1711–1765) – видатний російський вчений-природодослідник, геохімік, перший російський академічно освічений вчений

наполегливе, завзяте наближення до ранише поставленої мети.

Ціле покоління хіміків різних країн працювало над рішенням цього грандіозного завдання, яке, незважаючи на всі складнощі, невдачі та помилки, було успішно вирішене, а їх труди сприяли виникненню наприкінці XVIII століття нової основної галузі сучасної хімічної промисловості.

Велике значення для вирішення проблеми отримання соди мало оголошення у 1775 році Французькою Академією наук конкурсу, за яким дозволялося присудження премії у 12 000 франків автору кращої роботи з отримання соди з використанням повареної солі. Причому сіль вказувалася як єдине джерело отримання штучної соди фабричним шляхом.

Важливою подією історії хімії, яка відбулася за більше ніж 100 років до часу, який розглядається, є відкриття одного з відоміших хіміків XVII століття – Йоганна Рудольфа Глаубера (рис. 1.6), який у 1658 році при розкладанні повареної солі сульфатною кислотою отримав хлористий водень, згущений ним у соляну кислоту, і сульфат натрію, який назвав «*Sal mirabilis*» (чудова сіль) і який в подальшому отримав назву глауберової солі:



Відкриття Йоганна Рудольфа Глаубера не мало відношення до содового виробництва, але воно відіграло в подальшому видатну роль, як одна із ланок



Рисунок 1.5 – Антуан Лоран де Лавуазьє (1743–1794) – французький науковець, один із засновників сучасної хімії

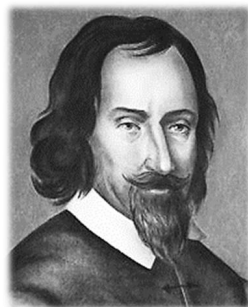


Рисунок 1.6 – Йоганн Рудольф Глаубер (1604–1670) – німецький алхімік, аптекар і лікар

технологічного процесу виробництва штучної соди.

За два роки після оголошення конкурсу Французькою Академією наук, у 1777 році, монах-бенедиктинець Малерб запропонував попередньо за способом Йоганна Рудольфа Глаубера перетворювати поварену сіль на сульфат натрію, а потім прожарювати останній з вугіллям та залізом. Отримана маса піддавалася дії атмосферного повітря і при вилуговуванні давала соду. У 1779 році неподалік від Парижу був заснований завод з одержання соди за цим методом. Відомостей з його діяльності не зберіглося і до початку французької революції він припинив роботу.

У 1782 році Луї Бернар Гітон де Морво (рис. 1.7) та Жан-Антуан Карни на заснованому ними содовому заводі у Пікардії гасили вапно водою і для отримання пасти додавали насичений розчин повареної солі; пасту залишали у вологому місці і піддавали дії повітря. За декілька днів паста карбонізувалася і сода, що утворювалася, виступала у вигляді нальоту на її поверхні. Процес продовжувався до повного розкладання повареної солі.

Приблизно в той же час Жан-Антуан Клод Шаптал (рис. 1.8) поставив досліди з отримання соди на власній хімічній фабриці у Монпельє. Він брав 400 частин просіяного глету, розмішував з рівними частинами піску і додавав двадцять п'яти відсотковий соляний розчин, змішаний з ґрунтом. Через декілька годин суміш, що утворювалася, перемішували і невеликими порціями додавали ще



Рисунок 1.7 – Луї Бернар Гітон де Морво (1737–1816) – французький хімік і політичний діяч



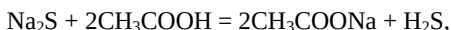
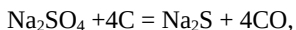
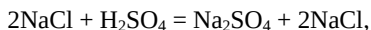
Рисунок 1.8 – Жан-Антуан Клод Шаптал (1756–1832) – французький хімік і державний діяч; міністр внутрішніх справ Франції (1800-1804), граф Шантелу

соляний розчин або чисту воду щоб суміш не тверділа. При нормальному ході процесу розкладання солі тривало 24 год. Відомостей про кількість соди, отриманої за цим способом, не наводиться.

На хімічні фабрики у Жавелє прожарений сульфат змішували з вугільним порошком і суміш завантажували до попередньо розігрітої відбивної печі. Після розплавлення суміші додавали залізну стружку, а потім розпечене вугілля. Процес перебігав 3 год., після чого соду вивантажували з печі.

Є відомості про дослідження англійського хіміка Брайана Хіггінса у 1781 році. Він сплавляв глауберову сіль з вугіллям, а потім додавав свинець або залізо.

Французький дослідник Жан-Клод Деламетрі (рис. 1.9) запропонував технологію отримання кальцинованої соди, яка базувалася на хімічних реакціях:



про що сповістив у січні 1789 року в «Journal de physique», але вона не знайшла подальшого розвитку.

Практичні результати реалізації описаних методів отримання штучної соди невідомі, дані, які надавалися самими дослідниками, як правило, були перебільшеними. Жоден з цих способів не отримав широкого розповсюдження окрім місця свого виникнення.

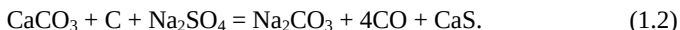
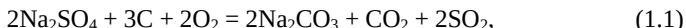


У 1856 році Комісія Французької Академії Наук встановила, що «... були запропоновані різні способи вилучення соди вапном або окисом свинцю, але без результатів для промисловості».

Рисунок 1.9 – Жан-Клод Деламетрі (1743–1817) – французький хімік, геолог, палеонтолог

У 1764 році з'явився перший промисловий спосіб одержання соди. Російський хімік шведського походження, академік Петербурзької АН, Ерік Густав

Лаксман (рис. 1.10) повідомив, що соду можна одержати шляхом спікання природного сульфату натрію з деревинним вугіллям. При цьому перебігає реакція (1.1), за якою окрім карбонату натрію утворюються дві газоподібні речовини – CO_2 і SO_2 . Оскільки природний сульфат натрію часто містить домішку CaCO_3 (вапняку), то паралельно перебігає реакція (1.2), за якою виділяється газоподібний CO і утворюється малорозчинний сульфід кальцію, який при обробці суміші водою відокремлюється від карбонату натрію:



Соду можна виділити шляхом випарювання розчину, відфільтрованого від осаду, і кристалізації карбонату натрію.

Ерік Густав Лаксман одержав соду за власним способом на власному скляному заводі в Тальцинську неподалік Іркутська, але подальшого розвитку цей спосіб не отримав. Відомості про вміст соди в продукті, отриманому Еріком Густавом Лаксманом, відсутні, але за своїми якостями для потреб скловаріння не поступалася кращим сортам соди рослинного походження.

Важливим етапом в розробці промислового способу отримання синтетичної соди є дослідження французького хіміка-технолога Ніколя Леблана (рис. 1.11), які він розпочав у 1787 році.

Переломним моментом у роботі Ніколя Леблана стала стаття Жана-Клода Деламетрі, надрукована у «Journal de physique». Перевірка дослідним шляхом пропозицій Деламетрі показала хибність деяких його тверджень.

Ніколя Леблан додаванням до плаву карбонату кальцію у вигляді крейди



Рисунок 1.10 – Ерік Густав (Кирило Густавович) Лаксман (1737–1796), російський хімік, природодослідник, мандрівник. Народився в Швеції. Запропонував нову технологію склоробства, способи отримання селітри, повареної солі та інші

вирішив проблему раціонального виробництва штучної соди. Він писав: «Я знайшов, що усі взагалі способи отримання соди є недосконалими, неповними і занадто дорогими... Деламетрі розмістив у «Journal de physique» свої зауваження про розкладання сульфату натрію при нагріванні його з вугіллям: він не сумнівається, що нові досліди виявлять будь-коли засоби повністю розкласти цей сульфат, який має назву глауберова сіль.



Рисунок 1.11 – Ніколя Леблан (1742–1806) – французький хімік-технолог, лікар. У роки Великої французької революції був керівником виробництв пороху і селітри

Я ухопився за цю ідею і додаванням вулекислого вапна цілком досяг своєї мети. Я повідомив Деламетрі, що цим першим успіхом я зобов'язаний його зауваженням, тому що вони стали поводом для моєї останньої праці».

Ніколя Леблан не мав необхідних коштів для організації підприємства з виробництва соди за власним методом, тому запропонував прийняти фінансову участь в цій справі герцогу Філіпу Орлеанському (рис. 1.12) у якого був власним лікарем, і у січні 1791 року між ними був укладена відповідна угода. Герцог виділив певні кошти і в передмісті Парижу Сен-Дені розпочалося будівництво заводу, який отримав назву «La Françiade» і мав продуктивність від 100 до 120 кг соди на добу.

25 вересня 1791 року Ніколя Леблан отримав патент на «Спосіб перетворення глауберової солі на соду».

Ніколя Леблан запропонував для одержання соди сплавляти суміш сульфату натрію, крейди (карбонату кальцію) та деревинного вугілля.

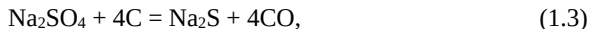


Рисунок 1.12 – Жозеф Луї Філіп (II), герцог Орлеанський (1747-1793) – французький політичний діяч

При сплавленні суміші за температури 1 000 °C перебігає відновлення

сульфату натрію вугіллям (1.3), (1.4).

Сульфід натрію, що утворився, взаємодіє з карбонатом кальцію (1.5) та після повного вигорання вугілля і CO розплави охолоджують і обробляють водою. До розчину переходить карбонат натрію, а сульфід кальцію залишається в осаді:



Соду можна виділити упарюванням розчину.

Основна увага в описанні процесу одержання соди у патенті Леблана концентрується на центральній ланці – отриманні содового плаву. Одночасно, ані початкова стадія технологічного процесу – розкладання повареної солі сульфатною кислотою з метою отримання сульфату натрію, яка була абсолютно неминучою через відсутність у Франції природнього Na_2SO_4 , ані наступні стадії, необхідні для отримання чистого продукту (вилуговування, випарювання, кальцинація) до кола досліджень Леблана не увійшли і не містяться у описанні патенту, яке починається зі сплавлення вже готової глауберової солі з крейдою та вугіллям і закінчується вивантаженням з печі готового содового плаву (так званої сирої соди). Також, за винятком декількох загальних фраз, Леблан нічого не казав про використання хлористого водню, який виділявся при розкладанні повареної солі, хоча, безумовно, розумів важливість і складність цього процесу.

Вирішення проблеми отримання штучної соди, надане Лебланом, базувалося на багатій науковій і технічній спадщині, яка накопичилася у минулі десятиліття завдяки працям великої кількості його сучасників.

Доля самого Леблана склалася дуже сумно. Він не отримав премію Академії Наук, яка через реакційність та саботаж заходів революційного уряду була розпущена. У 1793 році герцога Орлеанського було гільйотиновано, а його власність конфісковано. Завод залишився у руках Леблана, але відсутність коштів заважала нормальній роботі. Прохання до друзів Леблана про допомогу залишилися без відповіді.

Патент Леблана було націоналізовано, і він, доведений зубожінням до від-

чаю, скінчив життя самогубством у 1806 році.

Після цього виникло декілька заводів з виробництва соди за методом Леблана в Шоні, Дижоні, Марселі та інших містах, але значного масштабу содове виробництво не досягло, низка заводів зачинилася, а кількість рослинної соди, що ввозилася з Іспанії, зросла.

Таким чином, содове виробництво за способом Леблана на початку XIX століття було у стані застою. І лише на початку другого десятиріччя, під впливом загального промислового підйому, який охопив Францію, особливо після закінчення наполеонівських війн, забороні імпорту, французька содова промисловість почала розвиватися. Однак аж до кінця першої чверті XIX століття за своєю продуктивністю та технічним рівнем не була на високому рівні і за тридцять років, що минули від відкриття Леблана, до неї не було внесено майже ніяких технічних удосконалень.

До початку другої чверті XIX століття содове виробництво як галузь фабричної промисловості не вийшло за межі Франції, де воно все ще перебувало у зародковому стані.

На міжнародний рівень виробництво соди за методом Леблана виходить лише з другої чверті XIX століття і за наступні п'ятдесят років набуває величезних успіхів як за випуском різних содових продуктів, так і за рівнем свого технічного оснащення, більше сотні заводів, які виробляють сотні тисяч тонн соди та різних хімічних продуктів, виникають у багатьох країнах Європи.

Велика кількість різноманітних винаходів та удосконалень раціоналізує виробництво соди, але й змінює економіку і техніку побічних гілок технологічного процесу, спричиняє появу нових галузей хімічної промисловості.

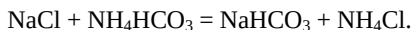
Комплекс лебланівських виробництв у тому вигляді, який він набув до останньої чверті XIX століття можна поділити на чотири основних ланки:

- 1) содова ланка – безпосередньо виробництво соди;
- 2) каустична ланка – переробка содових лугів на каустик;
- 3) хлорна ланка – розкладання повареної солі, згущення хлористого водню, отримання хлору, переробка хлору на хлорне вапно;

4) сірчана ланка – переробка сірчистого кальцію на сірку.

Суттєві недоліки лебланівського процесу і в першу чергу велика кількість відходів, що обтяжували і ускладняли процес виробництва основного продукту – кальцинованої соди, які виявилися, коли лебланівське виробництво досягло більш-менш значних масштабів, штовхали науково-технічну думку до пошуку інших, більш раціональних і простих способів переробки повареної солі на кальциновану соду.

Як протиставлення лебланівській технологічній схемі в перших десятиліттях XIX століття був запропонований новий шлях отримання соди, який базувався на обмінному розкладанні хлориду натрію і бікарбонату амонію з отриманням при цьому бікарбонату натрію і хлориду амонію:



Бікарбонат натрію прожарюванням переводили у карбонат натрію (соду), а хлорид амонію спочатку переробляли на амоніак за допомогою вапна, а потім обробкою вуглекислим газом знову переводили у бікарбонат амонію, у відході залишався хлорид кальцію.

В результаті вивчення цих реакцій протягом майже сімдесяти років існували два незалежних процеси техніки содового виробництва, які для досягнення однакової мети ставили прямо протилежні задачі:

1) удосконалення лебланівської схеми, в першу чергу стосовно ефективної утилізації різних відходів і перетворення технології на комбіновану, що завершилося в основному на рубежі останньої чверті XIX століття створенням потужних содово-хлорних комбінатів з практично замкненою технологічною схемою;

2) розробка і виробниче освоєння амоніачно-содової схеми і створення, таким чином, ізольованого содового виробництва. На рубежі останньої чверті XIX століття вдалося цю схему практично здійснити у великому виробничому масштабі.

Вирішення вказаних задач йшло різними шляхами. Удосконалення лебланівської схеми практично одразу здійснювалося у великозаводському масштабі. Розробка амоніачно-содової схеми, навпаки, обмежувалася, головним чином, ла-

бораторним вивченням і лише частково виробничою перевіркою шляхом створення невеликих фабричних установок, тривалість існування яких не перевищувала 1–2 роки; тільки в останні роки третьої чверті XIX століття амоніачно-содова схема була практично використана на побудованих нових амоніачно-содових заводах.

Вказане вище стало причиною запеклої конкурентної боротьби між лебланівською та амоніачно-содовою технологіями.

Історія амоніачно-содового процесу як технічного здійснення певної хімічної реакції у вигляді фабричного виробництва, починається з 1838 року, коли англійці Гаррісон Грей-Дьюар і Джон Хеммінг отримали патент на виробництво соди за амоніачним методом. У цьому патенті вони при описанні виробничого процесу замало уваги приділили апаратурному оформленню.

За два роки, у 1840 році, вони отримали додатковий патент, в якому були наведені в певній послідовності всі основні стадії сучасного содового виробництва: абсорбція, карбонізація, фільтрація, дистиляція, але тільки реалізація їх була за допомогою примітивних прийомів, які відповідали рівню розвитку техніки того часу. Інший важливий момент, встановлений патентом, – роль амоніаку як носія вуглекислоти, що знаходиться у постійному кругообізі процесу і додається лише для компенсації неминучих втрат. Грей-Дьюар і Хеммінг намагалися практично реалізувати свій спосіб на організованій ними невеликій виробничій установці, де цей спосіб вивчався багатьма діячами лебланівського содового виробництва. У 1848 році Джеймс Маспретт (рис. 1.13) побудував за цим способом содовий завод, який не витримав конкуренції більш дешевої лебланівської соди, і за два роки припинив існування зі значними збитками.

Хоча спосіб Грей-Дьюара і Хеммінга не мав будь-яких практичних ре-



Рисунок 1.13 – Маспретт Джеймс (1793–1886) – британський промисловець, один з видатних представників англійської хімічної промисловості XIX століття

зультатів, факт публікації порівняно докладної амоніачно-содової схеми із зазначенням послідовності операцій, основних апаратів і кількісних показників, а також ретельна перевірка цього способу на фабричних установках мали вирішальне значення у фокусуванні уваги в певному науково-технічному напрямку і на вирішенні певних задач.

Після Грей-Дьюара і Хеммінга більш-менш серйозні спроби спрямовані на розробку і практичне здійснення амоніачно-содового процесу належать французьким хімікам Шлезінгу і Ролланду. Заснований ними у 1854 році поблизу Парижу содовий завод проробив два роки і за перші 14 місяців виробив 86 т, а за наступні 10 місяців 230 т соди. До суттєвих досягнень у цьому випадку можна віднести намагання створити безперервний виробничий процес та введення до технології спеціальних операцій з уловлювання амоніаку на проміжних стадіях процесу і проведення карбонізації амоніачного розсолу. Незважаючи на значні успіхи в реалізації амоніачно-содового процесу Шлезінг і Ролланд вимушено припинили виробництво, що пояснили високим податком на сіль, який існував в ті часи у Франції. Але справжня причина полягала насамперед у великих втратах амоніаку, що мав велику вартість, та низькій продуктивності заводу, який за два роки виробив лише 315 т соди через неможливість досягти безперебійної роботи заводу.

Роботи Грей-Дьюара і Хеммінга, Шлезінга і Ролланда мали велике значення для розвитку техніки амоніачно-содового процесу. Результатом стало встановлення основних стадій амоніачно-содового процесу та їх послідовність; встановлено роль амоніаку, як переносника вуглекислоти; введено використання вуглекислого газу вапняних печей; показано важливість зниження втрат амоніаку та застосовано спеціальні апарати для його вловлювання на проміжних стадіях процесу; було зроблено спробу організації безперервного виробничого процесу. Вказане стало базою для розроблення удосконаленого амоніачно-содового процесу із застосуванням принципів та апаратури, які здатні використовувати позитивні якості амоніачного методу – одержання соди з повареної солі, що було зроблене Бельгійським вченим Ернестом Гастоном

Сольве (рис. 1.14), який розпочав роботи з практичної реалізації цього процесу у 1861 році.

У 1863 році Ернест Гастон Сольве побудував невеликий содовий завод неподалік міста Шарлеруа (Бельгія), який розпочав роботу у 1865 році.

Робота заводу була беззбитковою, хоча техніка амоніачно-содового процесу тоді не зазнала ще суттєвих змін. Успіх Ернеста Сольве на цьому етапі полягав лише у більш ретельному веденні технологічного процесу, зменшенні втрат амоніаку і використанні більш сучасної апаратури.

Багаторічна робота Ернеста Сольве над удосконаленням своєї схеми практично виключно через покращення апаратури, маючи розуміння, що саме тут полягає основна складність амоніачного методу отримання соди, привела до того, що у патенті, в 1872 році, було надане описання карбонізаційної колони та інших апаратів колонного типу стадій абсорбції та дистиляції, що забезпечило безперервність процесу і вирішення основної проблеми содового виробництва. Крім того, введенням до схеми низки спеціальних апаратів, Ернесту Сольве вдалося зменшити втрати амоніаку, що також сприяло успіху його схеми.

Окрім заводу біля міста Шарлеруа, який до того часу вже виробляв від 4 000 до 5 000 т соди на рік і обслуговувався 100–110 працівниками, було розпочате будівництво великого содового заводу у Франції в місті Домбасль-сюр-Мерт, який на сьогодні є одним з найбільших содових заводів світу (рис. 1.15).

Першими в світі заводами, на яких

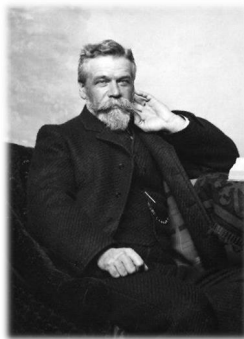


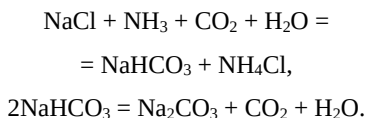
Рисунок 1.14 – Ернест Гастон Сольве (1838–1922) – бельгійський хімік і підприємець



Рисунок 1.15 – Завод компанії Solvay S.A. (Бельгія) Solvay Opérations France, Dombasle-sur-Meurthe (Франція)

виробляли соду за амоніачним способом, стали бельгійський завод в місті Куйє, збудований за проектом самого Ернеста Гастона Сольве у 1865 році, і Камсько-Содовий завод Лихачова в Російській Імперії, що почав працювати у 1868 році, який був створений полковником Іваном Лихачовим в його маєтку на березі ріки Ками в Казанській губернії. Лихачов добував амоніак шляхом сухої перегонки відходів, які йому постачали майже двісті шкіряних майстерень. CO₂ одержували прожарюванням вапняку, знайденого неподалік. Завод через чотири роки був зачинений через нерентабельність – сильно подорожчали відходи і NaCl.

У 1933 році китайським хіміком Хоу Дебангом (рис. 1.16) був удосконалений метод Е. Г. Сольве (одночасне одержання соди кальцинованої та амоній хлориду):



Ця розробка мала велике значення для сільського господарства Китаю через відкриття можливості використання амоній хлориду, що утворюється, як добрива для рису, через стійкість цієї культури до дії хлору.



Рисунок 1.16 – Хоу Дебанг (Hou Debang) (1890–1974) – китайський вчений, інженер-хімік

Контрольні запитання до розділу 1

1. Назвіть основні джерела для отримання соди в древньому світі.
2. Назвіть країни, у яких розпочався інтенсивний розвиток отримання рослиної соди в період середньовіччя.
3. Які основні галузі застосування соди були у середньовіччі?
4. Назвіть вченого, завдяки результатам досліджень якого з'явилася можливість встановити відмінність між содою та поташем.
5. Який вчений встановив будову соди та поташу?

6. Яке відкриття Йогана Рудольфа Глаубера відіграло видатну роль у подальшому розвитку технологічного процесу виробництва штучної соди?

7. Яку сполуку у середині 17 століття називали «чудовою сіллю»?

8. У чому полягав принцип першого промислового способу одержання соди?

9. Коли був отриманий перший патент на фабричне виробництво соди за амоніачним методом?

10. Завдяки чому вдалося забезпечити безперервність процесу отримання соди?

11. Назвіть перші заводи на яких стали вироблять соду за амоніачним способом.

12. Для якої сільськогосподарської культури можливо використовувати як добриво амоній хлорид?

13. Перерахуйте вчених, які пропонували способи виробництва соди.

2. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ

В розділі розглянуто питання виробництва соди кальцинованої в Україні і світі, варіанти її використання в різних галузях економіки, приділено увагу способам виробництва соди кальцинованої, що мають певний промисловий інтерес.

Надано характеристику сировини та допоміжних матеріалів для виробництва соди кальцинованої амоніачним способом, який, через наявність сировинної бази, доцільно використовувати в Україні.

Висвітлено переваги й недоліки, які наявні при виробництві соди кальцинованої амоніачним способом, проблему розміщення і переробки відходів содового виробництва, витратні коефіцієнти та показники якості готового продукту.

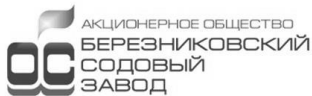
2.1. Виробництво соди кальцинованої в Україні та за її межами

Зараз на так званому пострадянському просторі працюють такі підприємства-виробники соди кальцинованої (далі на рисунках наведена інформація щодо основних продуктів, які виробляють підприємства і проєктні продуктивності).

ВАТ «Березниківський содовий завод», Російська Федерація, Пермський край, м. Березники (введений в експлуатацію у 1883 році) (рис. 2.1) перший содовий завод на пострадянському просторі, що працює за способом Е. Г. Сольве.

ВАТ «Башкирська содова компанія», Російська Федерація, Республіка Башкортостан, м. Стерлітамак (введений в експлуатацію у 1945 році) (рис. 2.2).

Унітарне підприємство «Кунградський содовий завод», м. Кунград, Республіка Узбекистан (введений в експлуатацію у 2002 році) (рис. 2.3). У проєктуванні цього підприємства брав участь Державна установа Державний науково-дослідний і проєктний інститут основної хімії (НІОХІМ), м. Харків, який є одним з лідерів у проєктуванні підприємств основної хімії і з яким у кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» існують давні творчі стосунки.



**АТ «Березниківський содовий завод»
(АТ «БСЗ»),**
м. Березники, Пермський край,
Російська Федерація,
(введений в експлуатацію 21.07.1883 р.)



Продукція:

сода кальцинована технічна марки Б (430 000 т/рік); побутові та технічні миючі засоби; вапно негашене; молоко вапняне; дрібняк коксовий

Рисунок 2.1 – ВАТ «Березниківський содовий завод»



АТ «Башкирська содова компанія» (АТ «БСК»)
м. Стерлітамак, Республіка Башкортостан,
Російська Федерація
(введений в експлуатацію у березні 1945 р.)



Продукція:

сода кальцинована технічна марок А і Б (2 100 000 т/рік);
натрій гідрогенкарбонат; кальцій хлорид

Рисунок 2.2 – ВАТ «Башкирська содова компанія»



Продукція:

сода кальцинована технічна марок А і Б
(100 000 т/рік); сіль (NaCl) технічна та
харчова

Рисунок 2.3 – Унітарне підприємство «Кунградський содовий завод»

Ситуація з виробниками соди кальцинованої в Україні є дуже складною, але цей хімічний продукт є вельми необхідним Україні через великий попит та дуже велику кількість галузей його використання.

ВАТ «Лисичанська сода», Україна, Луганська обл., м. Лисичанськ (введений в експлуатацію у 1892 році; у 2011 році припинив існування) (рис. 2.4).

ВАТ «Содовий завод», Україна, Донецька обл., м. Слов'янськ (введений в експлуатацію у 1898 році; у 2003 році припинив існування) (рис. 2.5).

ПАТ «Кримський содовий завод», АР Крим, м. Красноперекіпськ (введений в експлуатацію у 1975 р.) (рис. 2.6). З 2014 року є непідконтрольним Україні через незаконну анексію АР Крим Російською федерацією з приводу чого Генеральною Асамблеєю ООН була прийнята Резолюція А/RES/68/262 від 27.03.2014 року.

Одним з найпотужніших та найбільших в Європі та світі виробником хімічної продукції є бельгійська компанія Solvay S.A., яка була заснована Ернестом Гастоном Сольве в 1863 році.



БАТ «Лисичанська сода»,
м. Лисичанськ Луганської обл.,
(введений в експлуатацію в 1892 р.; 25.10.2011 р. господарським судом
Луганської обл. признаний банкрутом, в теперішній час
припинив існування)



Рисунок 2.4 – БАТ «Лисичанська сода», м. Лисичанськ

БАТ «Содовий завод»,
м. Слов'янськ Донецької обл.,
(введений в експлуатацію у 1898 р.; 04.09.2003 р. господарським судом
Донецької обл. признаний банкрутом, в теперішній час припинив існування)

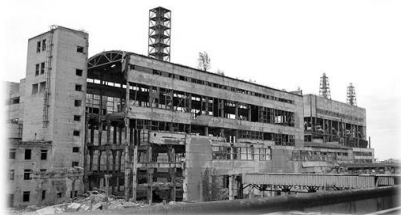


Рисунок 2.5 – БАТ «Содовий завод», м. Слов'янськ



ПАТ «Кримський содовий завод»,
м. Красноперекопськ, АР Крим,
(введений у експлуатацію в червні 1975 р.)



Продукція:

сода кальцинована технічна марок А і Б (698 000 т/рік);
антрацит; вапно, пушонка; побутова хімія; рідина дистилерна;
розсіл очищений; сіль харчова

Рисунок 2.6 – ПАТ «Кримський содовий завод», м. Красноперекопськ АР Крим

Solvay S.A. виробляє сполуки барію та стронцію, кальцій хлорид, сполуки магнію, натрій гідроксид, осаджений кальцій карбонат, соду кальциновану, натрій гідрокарбонат та багато інших неорганічних, органічних продуктів, які використовуються у різних галузях сучасної промисловості, а також певний асортимент фармацевтичної продукції.

Компанія Solvay S.A. виробляє соду кальциновану і натрій гідрокарбонат на заводах, які розташовані на трьох континентах – Євразії, Північній Америці та Африці:

1) *Євразія*: Solvay Chemicals GmbH, Werk Bernburg (Німеччина); Solvay Chemicals GmbH, Werk Rheinberg (Німеччина); Solvay Opérations France, Dombasle-sur-Meurthe (Франція); Солвей Соди, Девня (Болгарія); Solvay Portugal – Produtos Quimicos S.A., Póvoa de Santa Iria (Португалія); Solvay Chimica Italia, Rosignano (Італія); Solvay Química S.L., Barreda (Іспанія); Solvay (Thailand) Limited, Rayong (Тайланд);

2) *Північна Америка*: Solvay Chemicals, Inc., Green River, Wyoming; Solvay Chemicals, Inc., Parachute, Colorado (США);

3) *Африка*: Solvay Alexandria, Alexandria (Єгипет).

Зараз у світі хімічні підприємства виробляють близько 57 млн т/рік соди кальцинованої з природної содовмісної сировини (трони) (натуральна сода) та амоніачним способом (синтетична сода). Основними країнами-виробниками є Китай, США, Російська Федерація, Німеччина, Індія (рис. 2.7).

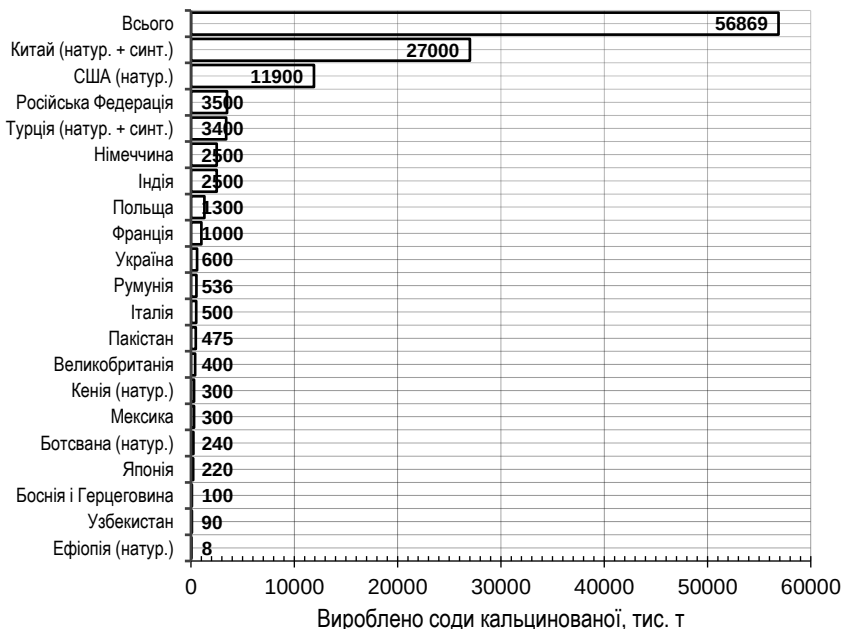


Рисунок 2.7 – Країни-виробники соди кальцинованої

2.2. Галузі використання соди кальцинованої

Основні галузі використання соди кальцинованої демонструє рис. 2.8.

В індустріально розвинених країнах світу споживання соди кальцинованої орієнтовно розподіляється наступним чином (рис. 2.9).



Рисунок 2.8 – Галузі використання соди кальцинованої

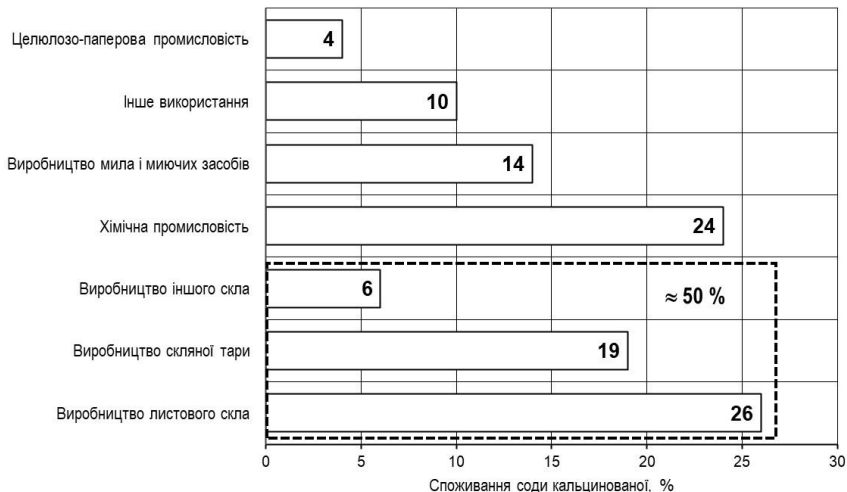


Рисунок 2.9 – Структура світового споживання соди кальцинованої

Майже 50 % соди кальцинованої, що виробляється, використовують у виробництвах різних типів скла, крім того, її великими споживачами є хімічна про-

мисловість, виробництва мила, побутових і промислових миючих засобів (детергентів), целюлозо-паперове виробництво.

2.3. Способи виробництва соди кальцинованої

На сьогодні світове виробництво соди кальцинованої базується на чотирьох способах її одержання:

- 1) амоніачний (з натрій хлориду);
- 2) з природної содовмісної сировини – трони (табл. 2.1);
- 3) з нефеліну (табл. 2.2);
- 4) карбонізацією розчину натрій гідроксиду (втратив актуальність).

Таблиця 2.1 – Склад трони

Хімічна формула	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Елемент	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
Натрій	30,51	Na_2O	41,13
Гідроген	2,23	H_2O	19,93
Карбон	10,63	CO_2	38,94
Оксиген	56,63		
РАЗОМ	100,00		100,00

Таблиця 2.2 – Склад нефеліну

Хімічна формула	$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$		
Елемент	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
Калій	6,69	K_2O	8,06
Натрій	11,80	Na_2O	15,91
Алюміній	18,47	Al_2O_3	34,90
Кремній	19,23	SiO_2	41,13
Оксиген	43,81		
РАЗОМ	100,00		100,00

Виробництво соди кальцинованої з природної содовмісної сировини (трони) становить близько 30 % від її сумарного світового виробництва.

США виробляють майже весь об'єм світового виробництва соди кальцинованої з природної содовмісної сировини, за винятком незначної кількості, що виробляють Туреччина, Кенія, Ботсвана, Ефіопія (рис. 2.7). Решта країн-виробників виробляють соду за більш витратним амоніачним способом.

В Україні соду кальциновану можливо виробляти лише за амоніачним способом, через наявність для цього в достатній кількості сировинних компонентів – натрій хлориду та карбонатної сировини (крейда або вапняк).

2.4. Сировина та допоміжні матеріали для виробництва соди кальцинованої амоніачним способом

У виробництві соди кальцинованої амоніачним способом використовують таку сировину і допоміжні матеріали (рис. 2.10).

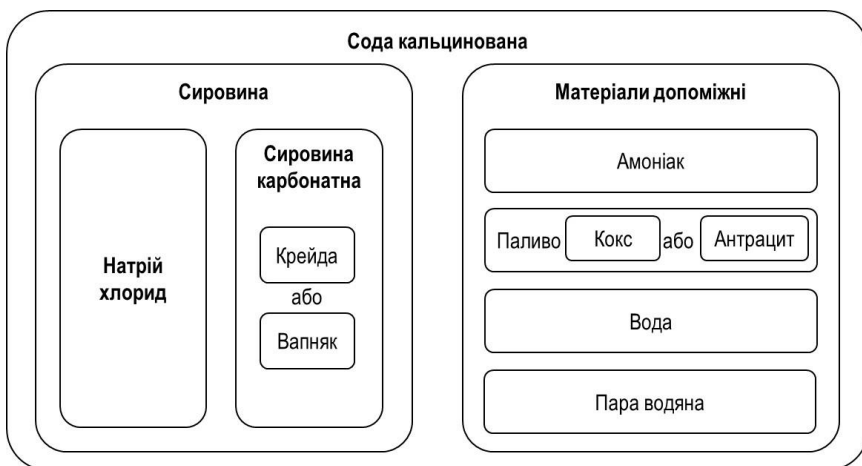


Рисунок 2.10 – Сировина і допоміжні матеріали для виробництва соди кальцинованої амоніачним способом

2.4.1. Сировина

Натрій хлорид. Поширений у природі як у твердому вигляді (пласти кам'яної солі, самосадочна сіль соляних озер), так і у вигляді розчинів (морська вода, соляні озера, соляні джерела). В Україні для виробництва соди кальцинованої можна використовувати NaCl з Артемівського, Слов'янського родовищ, а також з великого соленосного водоймища АР Крим: затоки Азовського моря Сиваш, поверхня якої становить 2500 км².

За оціночними даними U. S. Geological Survey (USGS) у 2022 році найбільшу кількість натрій хлориду виробили, тис. т: Китай – 64 000; Індія – 45 000; США – 42 000; Німеччина – 15 000; Австралія – 13 000; Канада – 11 000; Мексика – 9 000; Бразилія – 7400; Туреччина – 6900; Російська Федерація – 6 000; світове виробництво – 290 000. В Україні у вказаному році було вироблено орієнтовно 1 000 тис. т натрій хлориду.

Сирий розсіл (розчин кам'яної солі у воді), який використовують для виробництва соди кальцинованої повинен мати такий склад (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Вимоги до якості сирого розсолу

Компонент	NaCl	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺ 1
Вміст 2	304–310 г/л	0,6–3,0 н. п.	0,03–0,04 н. п.	0,4–1,7 н. п.	0,3–0,6 н. п.
1 При отриманні сирого розсолу із садочної солі припускається збільшення вмісту іону магнію до 3 н. п.					
2 Нормальна поділлка (н. п.) – специфічна одиниця виразу концентрації розчину, яка використовується на содових заводах. Одна нормальна поділлка відповідає 1/20 г-екв речовини у 1 л розчину. Вимірювання концентрації речовини в грам-еквівалентах спрощує обчислення, полегшує перегляд і порівнювальне оцінювання технічних звітів та лабораторних зведень. Але для уникнення великої кількості знаків у дробовій частині числа при цій системі підрахунків за одиницю виміру концентрацій розчину приймають 1/20 частину грам-еквіваленту або нормальну поділлку.					

Характеристика карбонатної сировини.

Карбонатні породи. До цих порід належать осадові утворення, що складаються з мінералів карбонатної групи (кальциту, магнезиту, доломіту) і домішок.

Кальцит (CaCO₃) має біле та сіре забарвлення. Твердість кальциту за мінералогічною шкалою 3; густина – від 2720 до 2800 кг/м³. Кальцит розчиняється в кислотах, у воді його розчинність є незначною.

Кальцит визначається за ефектом «закипання» при дії на нього розчину хлоридної кислоти з масовим вмістом 10 %.

Магнезит (MgCO₃) забарвлений у жовтий, коричневий або сірий колір, має скляний блиск. Твердість магнезиту – від 3,75 до 4,25, густина – від 2900 до 3100 кг/м³.

Доломіт (CaCO₃ · MgCO₃) – мінерал білого, сірого, бурого або зеленува-

того кольору зі скляним блиском. Твердість – від 3,5 до 4, густина – від 2800 до 2900 кг/м³. Доломіт орієнтовно містить 54 % CaCO₃ і 46 % MgCO₃.

Звичайна домішка в карбонатних породах – це кремнезем у вільному стані (кварц, халцедон, опал). У зв'язаному вигляді кремнезем (SiO₂) і глинозем (Al₂O₃) у вигляді алюмосилікатів входять до складу таких домішок, як глини, польові шпати і слюди. Сполуки заліза містяться в домішках у вигляді карбонатів (сидериту FeCO₃), сульфідів (піриту), вільних оксидів (магнетиту, гематиту) і в складі інших домішок (глауконіту). Також поширеними домішками є: гіпс, фосфорит, сполуки лужних металів, марганцю, титану, фтору. Сума оксидів SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ називається глинистими домішками.

Умовно до карбонатних порід відносять тільки ті, що містять не менш як 50 % карбонатів кальцію і магнею і не більше 50 % глинистих домішок. Карбонатну породу, що містить від 21 до 50 % піщано-глинистих речовин, називають мергелем.

Вапняки. Гірські породи карбонатної групи, що складаються з кальциту (зрідка з арагоніту) і деякої кількості мінеральних домішок, називаються вапняками. До них належать карбонатні породи із вмістом кальцій карбонату не менше 70 %.

У природі зустрічаються вапняки найрізноманітнішого забарвлення: білого, сірого, жовтого, зеленуватого, бурого, червонуватого, чорного та іншого. Колір вапняку залежить від домішок. Жовтуватий, бурий, червоний і коричневий кольори вапняку визначаються вмістом оксидів заліза і марганцю; сірий і чорний – домішок бітумінозних смол і вугільних речовин; зеленуватий – оксидних сполук заліза. Присутній запах свідчить про значний вміст у вапняку органічних залишків.

Вапняки класифікують за структурою, тобто будовою матеріалу, і за хімічним складом.

Зернисто-кристалічні вапняки, до яких належать кальцитовий і доломітований мармур, мають крупнокристалічну будову (у мармурі зерна кальциту видно неозброєним оком). Густина мармуру – від 2600 до 2800 кг/м³; межа міц-

ності при стисненні – від 80 до 120 МПа; теплопровідність – від 2,9 до 3,27 Вт/(м · град); кар’єрна вологість – до 2 %.

У щільних вапняків – тонкозерниста структура; густина – від 2400 до 2600 кг/м³; межа міцності при стисненні – від 40 до 100 МПа; теплопровідність – від 1,16 до 1,75 Вт/(м · град), кар’єрна вологість – від 2 до 4 %. Окремі види щільних вапняків піддаються поліруванню і тому називаються мармуроподібними.

До пористих вапняків належать ракушняк, вапнякові туфи й оолітові вапняки.

Ракушняк складений із залишків великих мушель (розміром від 2 до 3 см); щільність – до 1 000 кг/м³; пористість – від 50 до 60 %; теплопровідність – від 0,29 до 0,47 Вт/(м · град); межа міцності при стисненні – від 10 до 20 МПа; вологість – від 8 до 10 %.

Туф вапняковий являє собою пористу ніздрювату відносно тверду породу; межа міцності при стисненні в сухому стані – до 80 МПа.

Вапняк оолітовий складається з окремих кулястих зцементованих зерен кальциту (діаметром до 0,05 мм), усередині яких часто містяться піщинки. Відрізняється він низькою границею міцності при стисненні (від 16 до 20 МПа). Густина оолітового вапняку – від 1800 до 2200 кг/м³; вологість – від 6 до 8 %.

До вапняків землистих належить крейда. Її особливості – пухкість, дрібнозернистість, відсутність шаруватості. Густина крейди – від 1300 до 2 000 кг/м³; границя міцності при стисненні – від 0,4 до 20 МПа; внаслідок пористості кар’єрна вологість крейди становить від 10 до 30 %.

Окрім кальцій карбонату до складу вапняків входять магній карбонат (у вигляді доломіту) і глинисті домішки. Вапняки, домішки піску і глини в яких не перевищують 3 %, залежно від вмісту магнію карбонату поділяють на такі види:

- 1) вапняк чистий кальцієвий (мармуроподібний вапняк, чиста крейда) із вмістом MgCO₃ до 2 %;
- 2) вапняк чистий слабодоломітований із вмістом MgCO₃ – від 2 до 7 %;
- 3) вапняк чистий доломітований із вмістом MgCO₃ – від 8 до 20 %.

Випалюванням таких вапняків отримують вапно, фізико-хімічні властивості якого, а отже, і сфера застосування залежать в основному від вмісту MgCO_3 у початковій сировині. Наприклад, при випалі чистих кальцієвих вапняків отримують біле повітряне кальцієве вапно, яке необхідне як хімічна сировина у різних галузях промисловості та як в'язуча речовина в будівельній індустрії. Доломітизовані вапняки дають сіре повітряне вапно, що використовується іноді в будівельних розчинах, а при випалюванні у зваженому стані – у виробках автоклавного твердіння.

Глинисті домішки в кількості до 8 % істотно не змінюють властивості повітряного вапна. Вапняки з вмістом глинистих домішок від 8 до 12 % називають слабомергелистими вапняками, а вапно, що отримується з них, – слабогідралічним. При вмісті глинистих домішок від 12 до 20 % вапняки називають мергелистими, а вапно, що отримується з них, – сильногідралічним.

Для одержання CO_2 і вапна на содових заводах використовують вапняк або крейду (карбонатна сировина). Використання крейди є менш доцільним через її порувату структуру. Вона вбирає вологу, що зумовлює додаткову витрату палива у вапняних печах для її випаровування, а також веде до зменшення концентрації CO_2 за рахунок розведення газу додатковою кількістю повітря.

Вапняк є більш твердою породою з густиною від 2400 до 2900 кг/м^3 при цьому насипна щільність вапняку у вигляді шматків розміром від 60 до 150 мм складає 1,5 т/м^3 , а крейди 1 т/м^3 , отже, з вапняку можна одержати більшу кількість вапна з одиниці об'єму печі.

Через малу твердість крейди розтріскується при випалі, через що наявність дрібних частинок в шихті збільшує опір потоку газу.

Видобування вапняку і крейди ведуть відкритим (кар'єрним) методом, що спричиняє невідому шкоду довкіллю.

Як сировину карбонатну на ВАТ «Кримський содовий завод» використовували вапняк, який залізницею транспортували на виробництво з кар'єрів, які розташовані неподалік м. Кальміуське Старобешевського району Донецької обл. та з кар'єрів «Балаклавського рудоуправління» (АР Крим).

В разі створення нового сучасного содового виробництва в Україні перспективними джерелами сировини карбонатної є Білогорівське (Луганська обл.) та Райгородське (Донецька обл.) родовища крейди.

Сировина карбонатна, що використовується у виробництві соди кальцинованої амоніачним способом, незалежно від виду – вапняк або крейда, повинна мати такий склад (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Вимоги до якості сировини карбонатної

Компонент	CaCO ₃	MgCO ₃	CaSO ₄	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + + Al ₂ O ₃	Волога ¹
Вміст, %	92,0 – 97,0	0,4 – 3,5	0,1 – 0,3	1,0 – 5,0	0,2 – 0,8	0,2 – 0,3
¹ В разі використання крейди припускається збільшення вологості сировини до 20 %						

Вапняки, що мають промислове значення, можуть містити такі домішки (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Типові діапазони вмісту домішок та мікроелементів у промислових вапняках

Домішка	Вміст	
	мінімальний	максимальний
Речовини, що містять карбон	0,01 %	0,5 %
Сульфур в перерахунку на CaSO ₄	0,01 %	0,5 %
Ферум в перерахунку на Fe ₂ O ₃	0,02 %	0,6 %
Алюміній в перерахунку на Al ₂ O ₃	0,04 %	1,5 %
Силіцій в перерахунку на SiO ₂	0,1 %	2,0 %
Меркурій	0,02 мг/кг	0,1 мг/кг
Селен	0,02 мг/кг	3,0 мг/кг
Кадмій	0,1 мг/кг	1,5 мг/кг
Стійбій	0,1 мг/кг	3,0 мг/кг
Молібден	0,1 мг/кг	4,0 мг/кг
Арсен	0,1 мг/кг	15,0 мг/кг
Станум	0,1 мг/кг	15,0 мг/кг
Аргентум	0,2 мг/кг	4,0 мг/кг
Нікель	0,5 мг/кг	15,0 мг/кг
Пломбум	0,5 мг/кг	30,0 мг/кг
Бор	1,0 мг/кг	20,0 мг/кг
Ванадій	1,0 мг/кг	20,0 мг/кг
Купрум	1,0 мг/кг	30,0 мг/кг
Хром	3,0 мг/кг	15,0 мг/кг
Цинк	3,0 мг/кг	500,0 мг/кг
Флуор	5,0 мг/кг	3 000,0 мг/кг
Манган в перерахунку на MnO ₂	20,0 мг/кг	1 000,0 мг/кг

За технологічними нормативами величина шматків сировини карбонатної, що завантажуються до шахтної печі відділення випалу карбонатної сировини виробництва соди кальцинованої, повинна бути в межах від 40 до 120 мм.

2.4.2. Допоміжні матеріали

Амоніак. Необхідний для накопичення іонів HCO_3^- у розчині. Здійснює у виробництві соди кальцинованої замкнений цикл, і після регенерації у відділенні дистиляції повертається на стадію амонізації очищеного розсолу. Втрати амоніаку, що є неминучими в процесі виробництва, компенсуються введенням амоніаку водного технічного (амоніачної води), який повинен відповідати таким вимогам (табл. 2.6).

Таблиця 2.6 – Технічні вимоги до амоніаку водного технічного

Показник	Значення	
	Марка А	Марка Б
Зовнішній вигляд	прозора безбарвна рідина	прозора безбарвна або жовтувата рідина
Масова частка амоніаку, %, не менше ніж	25,0	25,0
– у перерахунку на нітроген, %, не менше ніж	не нормується	20,5
Масова концентрація нелеткого залишку, г/дм ³ , не більше ніж	0,07	не нормується
Масова концентрація CO_2 , г/дм ³ , не більше ніж	не нормується	8,0
Примітка: 1) залежно від призначення амоніак водний технічний виробляється трьох марок: марка А – для різних галузей промисловості; марка Б – для сільського господарства як нітратне добриво		

Амоніак водний технічний виробляється безпосередньо на виробництві соди кальцинованої шляхом випаровування рідкого технічного амоніаку (табл. 2.7) з подальшим поглинанням газоподібного амоніаку водою та додаванням певної кількості амонію сульфід ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), який є інгібітором корозії для апаратури і трубопроводів содового виробництва, виготовлених із залізовуглецевих сплавів.

Паливо. У виробництві соди кальцинованої паливо використовують у вапняних печах для випалу карбонатної сировини з отриманням вапна (CaO) і карбон (IV) оксиду.

Промислове паливо за походженням поділяють на природне і штучне; за фізичним станом – на тверде, рідке, газоподібне. Для виробництва вапна прин-

ципово можна застосовувати паливо таких видів: природне тверде (антрацит, кам'яне і буре вугілля, торф) і газоподібне (природний газ); штучне тверде (кокс), рідке (мазут), газоподібне (попутний, коксовий, змішаний, генераторний газ тощо).

Таблиця 2.7 – Технічні вимоги до амоніаку рідкого технічного

Показник	Значення	
	Марка А	Марка Б
Масова частка амоніаку, %, не менше ніж	99,9	99,6
Масова частка нітрогену, %, не менше ніж	–	82,0
Масова частка води (залишок після випаровування), %	–	0,2 – 0,4
Масова частка води (метод Фішера), %, не більше ніж	0,1	–
Масова концентрація мастила, мг/дм ³ , не більше ніж	2,0	8,0
Масова концентрація феруму, мг/дм ³ , не більше ніж	1,0	2,0
Масова частка загального хлору, млн ⁻¹ (мг/кг), не більше ніж	–	–
Масова частка CO ₂ , млн ⁻¹ (ppm, мг/кг), не більше ніж	–	–
<i>Примітка:</i> 1) залежно від призначення амоніак рідкий технічний випускається трьох марок: марка А – для різних галузей промисловості: виробництва нітратної кислоти, кальцинованої соди, барвників тощо; марка Б – для переробки на добрива і для використання в сільському господарстві в якості нітратного добрива; 2) амоніак рідкий технічний зберігають у наземних резервуарах на складах відповідно до правил з безпеки для наземних складів синтетичного рідкого амоніаку. Балони, наповнені амоніаком рідким технічним, зберігають у спеціальних складських приміщеннях або на відкритих майданчиках під навісом, що захищає балони від впливу атмосферних опадів і прямих сонячних променів. Амоніак рідкий технічний транспортують у спеціальних залізничних і автомобільних цистернах, у сталевих балонах в критих транспортних засобах, у танкерах і трубопроводах.		

Вид і якість палива впливають на спосіб його спалювання в пічному агрегаті, властивості одержуваного вапна (вміст активного СаО, тривалість і температуру подальшого гасіння), його собівартість.

Усі види палива є речовинами органічного походження. Паливо складається з горючої та негорючої частин. До горючої частини належать хімічні елементи: карбон (С), гідроген (Н), сульфур (S), кисень (О), нітроген (N). Горюча частина називається умовно горючою масою, оскільки кисень і нітроген не горять. До негорючої частини входять зола (A^p) і волога (W^p), які об'єднують і позначають літерою $B = A^p + W^p$ – баласт палива.

Вміст елементів, що складають паливо, відносять до його кількості і виражають у відсотках, причому для твердого і рідкого палива використовують масу,

а для газоподібного – об'єм. Найчастіше елементарний склад палива наводять у розрахунку на умовно горючу масу, тобто на масу, що не містить баласту. У цьому випадку окремі елементи позначаються з індексом г, наприклад C^g .

До робочого складу палива належить природна вологість W^p , а відповідна йому маса має назву робочої маси палива (Р). Вологість палива є змінною величиною, що залежить від умов зберігання і транспортування палива, тому під час розрахунків часто користуються поняттям «суха маса» палива (С).

При нагріванні твердого палива до високої температури без доступу повітря із твердої частини виділяється летка частина палива. Тверду частину, що складається з карбону (горюча маса) і мінеральних домішок (шлак і зола), називають коксом.

Речовини, що виділилися з палива, називають леткими, їхню кількість позначають літерою V. Чим більше міститься в паливі летких речовин, тим довше полум'я під час горіння, і тому таке паливо називають довгополум'яним. В разі вмісту летких речовин до 10 % паливо називають короткополум'яним.

Одна з найважливіших характеристик палива – його теплотворна здатність (теплота згорання). Теплотою згорання палива називають кількість теплоти, що виділяється під час повного згорання одиниці маси або об'єму палива. Теплоту згорання твердого і рідкого палива позначають літерою Q і відносять до 1 кг, а газоподібного – до 1 м³ і виражають у кілоджоулях (кДж). Теплоту згорання робочої, горючої та сухої маси палива позначають як Q_p , Q_g , Q_c відповідно.

Розрізняють вищу (Q_v) і нижчу (Q_n) теплоту згорання палива. Вища теплота згорання визначається кількістю теплоти, що виділяється під час згорання одиниці кількості палива, включно з теплотою конденсації водяної пари, що міститься в продуктах згорання. Вона є верхньою межею теплоти згорання палива. На практиці використовують нижчу теплоту згорання палива, тобто теплоту згорання палива без урахування теплоти конденсації водяної пари за тиску 101325 Па і температури 0 °С.

Теплоту згорання твердого, рідкого і газоподібного палива обчислюють за його хімічним складом або визначають експериментально, спалюючи порцію па-

лива в спеціальному приладі – калориметрі.

Для порівняння різних видів палива користуються поняттям умовне паливо, яким вважають паливо, теплота згоряння якого дорівнює 29300 кДж/кг.

Металургійний кокс є найкращим паливом для шахтних пересипних печей. Він майже не має летких речовин і при згорянні дає мало золи. Середній склад коксу з розміром шматків понад 25 мм: $C^r = 96,5 \%$; $H^r = 0,4 \%$; $O^r + N^r = 2,1 \%$; $S^r = 11 \%$; $V^r = 1 \%$; $W^p = 4 \%$; $A^p = 10 \%$; $Q_H^p = 27900$ кДж/кг.

Викопне вугілля є продуктом розкладання рослинних залишків; його поділяють на антрацити, кам'яне та буре вугілля. За середнім виходом летких речовин і характеристикою нелеткого залишку з урахуванням спікливості і величини теплоти згоряння вугілля кам'яне поділяють на наступні основні марки: А – антрацит; Б – буре; Г – газове; Д – довгополум'яне; ДГ – довгополум'яне газове; Ж – жирне; К – коксівне; П – пісне; ПС – піснувате спікливе.

Антрацит – продукт раннього розкладання рослинних залишків. За зовнішнім виглядом антрацит вирізняється яскраво-чорним блиском. У складі антрациту переважає карбон (від 93 до 97 %), незначна кількість гідрогену (від 2 до 3 %) і летких речовин (до 9 %) через що він має високу температуру початку займання; вологість антрациту від 3 до 6 %; зольність від 4 до 7 %; теплота згоряння (Q_H^p) від 21 000 до 30 000 кДж/м³. Антрацит горить коротким полум'ям, бездимно і не спікається.

Для випалу карбонатної сировини у виробництві соди кальцинованої необхідне паливо з малим вмістом летючих домішок. Таким паливом є кокс або антрацит, але більш доцільно використовувати кокс через його меншу щільність за рахунок чого він скоріше згоряє – не знижується продуктивність печі та менший вміст летких домішок, але вартість коксу вище, ніж антрациту.

При оцінці якості палива має значення його зольність. Зола, що містить SiO_2 і полуторні оксиди (Al_2O_3 , Fe_2O_3), сприяє шлакоутворенню у вапняній печі. Паливо з вмістом золи більше 10 % не слід використовувати для випалу карбонатної сировини у виробництві соди кальцинованої.

За технологічними нормативами величина шматків твердого палива, що

завантажуються до шахтної печі відділення випалу карбонатної сировини виробництва кальцинованої соди, повинна бути в межах від 30 до 80 мм.

Не виключається можливість використання для випалу карбонатної сировини природного газу через його беззольність та високу калорійність (питома теплота згоряння складає від 41 000 до 49 000 кДж/кг).

Вода. У виробництві соди кальцинованої вода витрачається в основному для охолодження рідин і газів – оборотна вода, а також для технологічних потреб (приготування розсолу, вапняного молока тощо) – технічна вода.

Пара водяна. На 1 т соди в середньому витрачається 5,36 ГДж пари на стадії кальцинації натрій гідрокарбонату, а також на стадії дистиляції для переведу амоніаку із розчину до газової фази.

2.5. Переваги та недоліки виробництва соди кальцинованої амоніачним способом

Перевагами амоніачного способу виробництва соди кальцинованої є:

1) сировинні компоненти (NaCl , CaCO_3) є порівняно недорогими, широко розповсюдженими в природі і відносно легко видобуваються;

2) основні хімічні реакції виробництва перебігають за невисоких температур і тисках, близьких до атмосферного (за виключенням процесів випалу карбонатної сировини і кальцинації натрій гідрокарбонату);

3) спосіб є добре вивченим, технологічні процеси є налагодженими і стабільними;

4) продукт, що отримується, має більш високу якість ніж сода кальцинована, отримана іншими способами;

5) цільовий продукт має порівняно невисоку собівартість.

Недоліки амоніачного способу виробництва соди кальцинованої:

1) низький ступінь використання сировини – натрій використовується на 70–72 %, а хлор і кальцій не використовуються зовсім (входять до складу відходів);

2) велика кількість відходів, які потребують утилізації, скиду і тривалого зберігання;

- 3) значна витрата енергетичних ресурсів;
- 4) великі питомі капіталовкладення, необхідні для створення нового виробництва соди кальцинованої;
- 5) методи видобування сировинних компонентів для виробництва соди кальцинованої (кар'єри, підземний видобуток) спричиняють невідновний негативний вплив на довкілля.

2.6. Проблема розміщення і переробки відходів содового виробництва

Відходи, що утворюються у виробництві соди кальцинованої, скидають у природні закриті безстічні водойми (ВАТ «Кримський содовий завод») або спеціально обладнані накопичувачі (ВАТ «Лисичанська сода», зараз припинило існування), які називають «білими морями» (рис. 2.11).

Накопичувач виробничих стічних вод ВАТ «Кримський содовий завод» (рис. 2.11а) (озеро Красне, поверхня 23 340 тис. м²; об'єм 106 800 тис. м³, середня глибина 4,5 м) – найбільше на території України сховище рідких промислових відходів, має високу потенційну екологічну небезпеку, включене до переліку екологічно небезпечних об'єктів України.

Періодично виникає небезпека переповнення накопичувача ВАТ «Кримський содовий завод», що може призвести до великомасштабної надзвичайної ситуації з неконтрольним розвантаженням накопичувача і зупинці содового виробництва підприємства. З метою запобігання надзвичайній ситуації і розвантаження накопичувача частина відходів з нього насосами постійно викидається до Каркінитської затоки Чорного моря.

Накопичувач стічних вод ВАТ «Лисичанська сода» (рис. 2.11б) (поверхня 2 000 тис. м²; об'єм 20 000 тис. м³, середня глибина 10 м) – штучний резервуар, розділений на чотири відсіки. В теперішній час не працює через припинення існування підприємства.

Періодично з накопичувача ВАТ «Лисичанська сода» промислові стічні води скидалися до річки Сіверський Донець. Скидання спеціально проводили під час максимального паводку, що суттєво знижувало концентрацію у воді шкідли-

вих речовин. В цей час в Ростовській області Російської Федерації підсилювали контроль за якістю води в річці Сіверський Донець.



а



б

Рисунок 2.11 – Накопичувачі стічних вод содових заводів, які працюють за амоніачним способом: *а* – накопичувач стічних вод ВАТ «Кримський содовий завод»; *б* – накопичувач стічних вод ВАТ «Лисичанська сода»

За технологічними нормативами на ВАТ «Кримський содовий завод» утворюються такі відходи (табл. 2.8).

У накопичувачі стічних вод відбувається розділення дистилерної суспензії на рідку і тверду фази.

Рідка фаза – дистилерна рідина, має такий орієнтовний склад (табл. 2.9).

Таблиця 2.8 – Відходи виробництва соди кальцинованої на ВАТ «Кримський содовий завод» (проектна продуктивність 698 тис. т/рік)

Відхід	м ³ /т	млн м ³ /рік
Дистилерна суспензія	8,00–10,00	5,584–6,980
Шлам розсолоочищення	0,50–0,60	0,349–0,419
Стічні води очищення газу вапняних печей	3,68	2,569
Стічні води хімічного очищення води	0,66	0,461
РАЗОМ	12,84–14,94	8,962–10,428

Таблиця 2.9 – Характеристика дистилерної рідини

Хімічний склад	н. п.	кг/м ³	% мас.
CaCl ₂	53,98	149,77	12,90
NaCl	23,88	69,78	6,01
CaSO ₄	1,71	5,81	0,50
MgCl ₂	1,03	2,44	0,21
NH ₃	0,047	0,040	0,0034

Дистилерна суспензія містить тверду фазу в кількості 25 кг/м³, до складу якої входять переважно Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄ – 80 % та оксиди Mg, Si, Al, Fe.

Проблема переробки рідких відходів виробництва соди кальцинованої (дистилерної рідини) полягає у її величезній кількості і у відсутності споживача такої кількості відходів, хоча є можливість переробляти відходи з отриманням низки продукції для використання в різних галузях: харчовій промисловості, фармації тощо:

1) меліорант для вапнування кислих і солонцевих ґрунтів. Вапняний меліорант на основі твердого залишку содового виробництва з масовою часткою іона Cl⁻ не більше 2 % – позитивно впливає на фізико-хімічні властивості ґрунтів. При цьому посилюються надходження в рослини нітрогену, фосфору, кальцію, що дає змогу підвищити врожайність озимої пшениці, ячменю, кукурудзи, гороху, вівса, цукрових буряків на 10–20 %;

2) комплексні мінеральні добавки для балансування раціонів сільськогосподарських тварин і птиці. Використання кормових добавок забезпечить поголів'я великої рогатої худоби, а також птахів макро- і мікроелементами, необхідними для балансування і підвищення поживної цінності раціонів, підвищити ефективність використання кормів на 2–5 %, а також збільшити приріст живої маси тваринницької продукції на 300–400 кг на 1 тону кормової добавки;

3) виробництво силікатної цегли на основі білітового в'язучого. Для отримання в'язучого вапняно-білітового типу використовують сировинну суміш зі шламу дистиляції та піску. Сировинну суміш випалюють в обортових печах з розкладанням кальцій карбонату, гідрооксиду, інших сполук кальцію з утворенням вільного кальцій оксиду і двокальцієвого силікату (біліту), а також невели-

ких кількостей кальцій алюмініатів і алюмоферитів. Отриманий клінкер після охолодження і помелу використовують для виробництва силікатної цегли і газобетону. Застосування белітового в'язучого у виробництві силікатної цегли не змінює його традиційну технологічну схему отримання. Відбувається тільки заміна вапна, одержуваного з природної карбонатної сировини, на белітове в'язуче. Така заміна дає змогу значно поліпшити формувальні властивості маси зі скороченням часу вилежування її в силосі до 1,5 год, знижується тиск пари в автоклаві до 5 атм, а марочність цегли, що виробляється, підвищується. Необхідно відзначити високу міцність цегли під час згину, яка приблизно в 2 рази перевищує вимоги до силікатної цегли під час згину цієї марки;

4) кальцій хлорид технічний. Технологія отримання рідкого кальцій хлориду базується на басейновому гелівипарюванні (за допомогою сонячної енергії) та отриманні освітленої дистилерної рідини. Цей спосіб передбачає концентрування цієї рідини до рівня промислової мінералізації від 390 до 480 г/дм³. За такої мінералізації забезпечується кристалізація NaCl у випарному басейні, а масова частка CaCl₂ при цьому наближається до 30 %. Масова частка інших хлоридів, зокрема MgCl₂ у перерахунку на NaCl наближається до 5 %. Остаточне концентрування до вимог нормативної документації має здійснюватися у випарних апаратах з отриманням кальцій хлориду технічного (рідкого). Є можливими такі традиційні сфери застосування кальцій хлориду: експлуатація автомобільних доріг (усунення сніжно-льодових утворень узимку та знепилювання влітку); будівельна галузь (прискорювач твердіння бетонів і цементних розчинів, противморозна добавка); нафтогазовидобувна промисловість (ремонт свердловин, буріння); хімічна промисловість (знесульфачування розчинів, осушення газових і рідких середовищ, системи кондиціонування повітря); запобігання змерзанням сипких матеріалів під час транспортування (пісок, руди, вугілля тощо); вугільна промисловість (пилопригнічення); баластування автомобільних і тракторних шин; холодильна техніка (виготовлення холодоносія);

5) хімічно осаджений кальцій карбонат. Широко використовується в багатьох галузях промисловості для створення різних композиційних матеріалів. Він

застосовується як наповнювач у виробництві паперу, гумотехнічної та кабельної продукції, пластмас, лакофарбових матеріалів, сухих будівельних сумішей (штукатурок, затирок тощо). Також синтетичний кальцій карбонат є основним компонентом зубних паст і порошків, медичних препаратів і косметичних засобів. Крім того, його використовують у виробництві харчових кислот і виноробстві тощо.

2.7. Якість соди кальцинованої. Витратні коефіцієнти

2.7.1. Якість соди кальцинованої

Сода кальцинована технічна повинна відповідати таким основним показникам якості (табл. 2.10).

Таблиця 2.10 – Вимоги до якості соди кальцинованої технічної

Найменування показника	Норма для марки і сорту					
	марка А (сода важка)			марка Б		
	вищий сорт	перший сорт	другий сорт	вищий сорт	перший сорт	другий сорт
1. Зовнішній вигляд	гранули білого кольору			порошок білого кольору		
2. Масова доля натрій карбонату (Na_2CO_3), %, не менше	99,4	99,0	98,5	99,4	99,0	99,0
3. Масова доля натрій карбонату (Na_2CO_3) в перерахунку на непрожарений продукт, %, не менше	98,7	98,2	97,0	98,9	98,2	97,5
4. Масова доля втрат при прожарюванні (за $270 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), %, не більше	0,7	0,8	1,5	0,5	0,8	1,5
5. Масова доля хлоридів в перерахунку на NaCl , %, не більше	0,2	0,5	0,8	0,4	0,5	0,8
6. Масова доля заліза в перерахунку на Fe_2O_3 , %, не більше	0,003	0,005	0,008	0,003	0,003	0,008
7. Масова доля речовин, нерозчинних у воді, %, не більше	0,04	0,04	0,08	0,03	0,04	0,08
8. Масова доля сульфатів в перерахунку на Na_2SO_4 , %, не більше	0,04	0,05	не нормується	0,04	0,05	не нормується
9. Щільність насипна, г/см^3 , не менше	1,1	0,9	0,9	не нормується		
10. Магнітні включення розміром більше 0,25 мм	відсутні	не нормується		те саме		

2.7.2. Витратні коефіцієнти

Для отримання 1 т 100 %-ї соди кальцинованої в середньому необхідно:

- 1) розсіл очищений (NaCl , розчин 310 г/л) – 5,1 м³;
- 2) вапняк (100 % CaCO_3) – 1280 кг або крейда (100 % CaCO_3) – 1220 кг;
- 3) вода амоніачна (NH_3 , розчин, 25 %) – 9 кг;
- 4) натрій гідросульфід (NaHS , розчин 22 %), інгібітор корозії – 5 кг;
- 5) енергія електрична – 220 МДж (61,1 кВт · год);
- 6) пара водяна для технологічних потреб – 5,36 ГДж;
- 7) вода оборотна – 150 м³;
- 8) паливо для випалу карбонатної сировини (в перерахунку на умовне паливо (теплота згоряння 1 кг твердого (рідкого) або 1 м³ газоподібного умовного палива дорівнює 29,3 МДж або 7 000 ккал) – 95 кг (корегується залежно від вологості сировини).

Контрольні запитання до розділу 2

1. Назвіть підприємства, які виробляють соду на пострадянському просторі.
2. Назвіть заводи, які виробляють соду в Україні.
3. Назвіть найбільші заводи у світі з виробництва соди кальцинованої.
4. Назвіть основні країни, які мають виробництва соди кальцинованої.
5. Охарактеризуйте основні напрямки застосування соди кальцинованої.
6. Які Ви знаєте основні способи виробництва соди кальцинованої на теперішній час?
7. Яка з наведених сполук – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, називається нефеліном?
8. Використання якого способу отримання соди кальцинованої в Україні є найбільш доцільним?
9. Охарактеризуйте сировину для виробництва соди кальцинованої амоніачним способом. Які вимоги до неї ставляться?
10. В чому полягає відмінність хімічного складу вапняку від крейди?

11. Яку основну функцію виконує амоніак у виробництві соди кальцинованої амоніачним способом?

12. Назвіть елементи, що входять до горючої частини палива.

13. До якого складу палива входить волога?

14. В чому полягає принципова відмінність вищої від нижчої теплоти згоряння палива?

15. Як Ви вважаєте, який вид твердого палива краще використовувати для випалу карбонатної сировини і чому?

16. Які переваги має виробництво соди кальцинованої амоніачним способом?

17. Охарактеризуйте, що, на Вашу думку, можна віднести до недоліків амоніачного способу виробництва соди кальцинованої.

18. Які сполуки входять до складу дистилерної рідини?

19. Запропонуйте напрямки переробки рідких відходів виробництва соди кальцинованої.

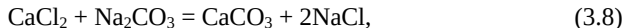
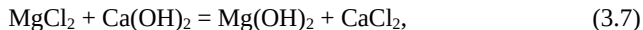
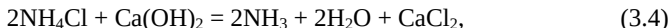
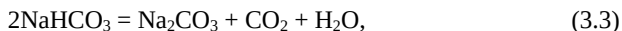
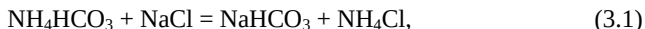
3. ВИРОБНИЦТВО СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ ТЕХНІЧНОЇ АМОНІАЧНИМ СПОСОБОМ

В розділі надано принципову схему отримання соди кальцинованої амоніачним способом, позначення апаратів та основні хімічні реакції, що відбуваються на стадіях виробництва.

3.1. Схема принципова виробництва

Схему принципову виробництва соди кальцинованої амоніачним способом наведено на (рис. 3.1). Її умовно можна поділити на частини, які називаються відділеннями: відділення попереднього очищення сирого розсолу; випалу карбонатної сировини; гасіння вапна; компресії; абсорбції (амонізації очищеного розсолу); карбонізації амонізованого розсолу; фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату; кальцинації натрій гідрогенкарбонату; регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду (дистиляції). Крім того, у разі отримання соди кальцинованої технічної марки А (соди важкої) використовують відділення гідратації, кристалізації та сушіння соди кальцинованої. Кожне з відділень виконує конкретну технологічну задачу.

У виробництві соди кальцинованої перебігають такі основні реакції:



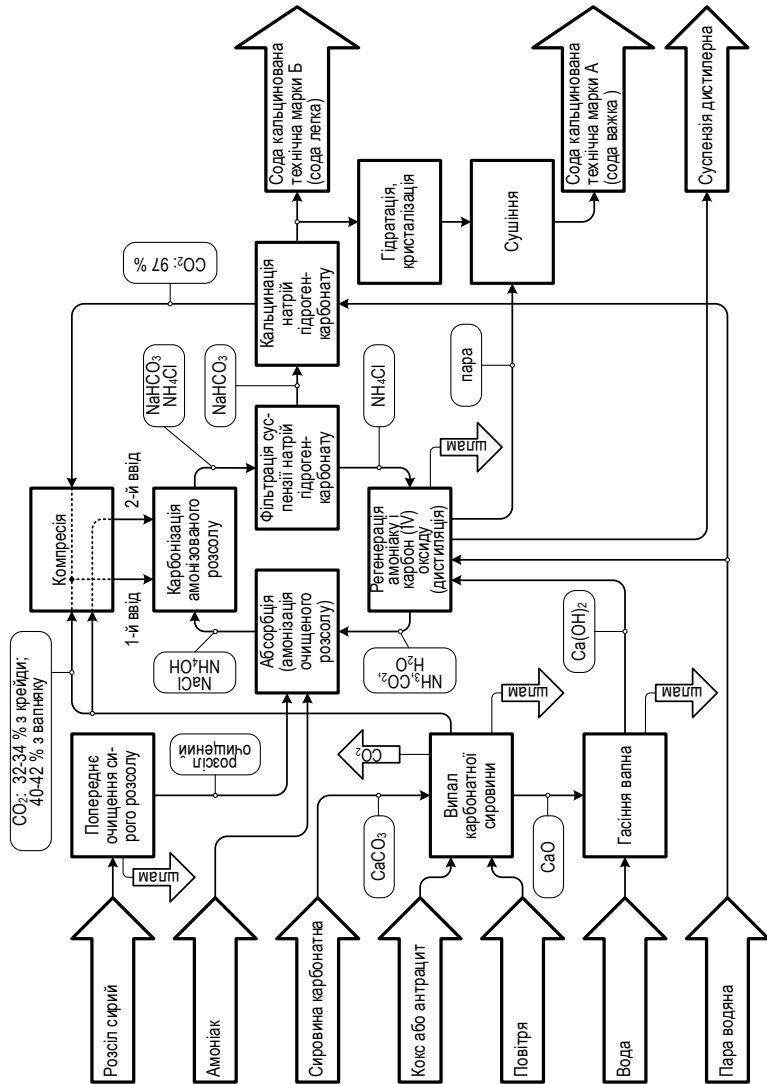


Рисунок 3.1 – Схема принципова виробництва соди кальцінованої амоніачним способом

В амоніачному способі соду кальциновану одержують через амоній гідрогенкарбонат (3.1), який одержують безпосередньо в водних розчинах NaCl (3.2).

CO₂ погано розчиняється у воді за відсутності амоніаку, тому спочатку розчин NaCl (розсіл) насичують амоніаком, а потім одержаний амонізований розсіл оброблюють CO₂, тобто процес проводять в дві стадії: перша – поглинання амоніаку (відділення абсорбції (амонізації очищеного розсолу)); друга – поглинання CO₂ (відділення карбонізації амонізованого розсолу).

Осад NaHCO₃, який випадає у відділенні карбонізації амонізованого розсолу, відокремлюють фільтруванням і далі розкладають з одержанням соди кальцинованої у відділенні кальцинації натрію гідрогенкарбонату, а CO₂, що виділяється (3.3), використовують у відділенні карбонізації амонізованого розсолу. Зазвичай температура розкладання лежить у межах від 190 до 220 °C.

На содових заводах амоніак регенерують з NH₄Cl, для цього маточний розчин після відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату обробляють вапняним молоком (3.4).

Амоніак, що утворюється, відганяють з розчину і повертають у відділення амонізації очищеного розсолу. Розчин кальцій хлориду є відходом виробництва, хоча на деяких заводах випускається як товарний продукт. Регенерація амоніаку перебігає у відділенні дистиляції.

Для одержання вапняного молока необхідний CaO, який отримують шляхом випалу карбонатної сировини (крейди або вапняку) у вапняних печах шахтного типу за температури від 1050 до 1100 °C (3.5).

CO₂, що утворився в процесі випалу, використовують в процесі карбонізації амонізованого розсолу, а CaO гасять надлишком води з одержанням вапняного молока (3.6).

На усіх содових заводах проводять попереднє очищення сирого розсолу від солей кальцію і магнію за допомогою Na₂CO₃ і Ca(OH)₂ (3.7) – (3.9).

Осади, що утворюються, відокремлюють, а очищений розсіл подається у виробництво.

У загальному вигляді, з урахуванням основних хімічних реакцій, схему ви-

робництва соди кальцинованої амоніачним способом можна подати таким чином (рис. 3.2).

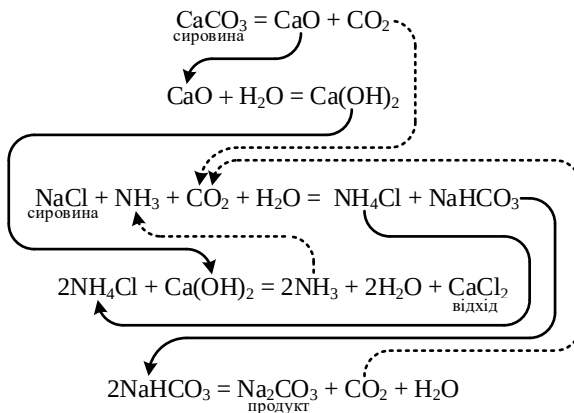


Рисунок 3.2 – Схема хімічних процесів виробництва соди кальцинованої амоніачним способом

Дані табл. 2.8 вказують, що якщо на підприємстві є можливість, то принципово можна виробляти соду кальциновану двох марок:

- 1) соду кальциновану технічну марки Б (сода, легка сода, *light soda ash*);
- 2) соду кальциновану технічну марки А (важка сода, *dense soda ash*).

Основна відмінність між марками – насипна щільність, яка для важкої соди повинна бути на рівні від 0,9 до 1,1 г/см³ (табл. 2.8), для легкої соди цей показник не нормується, але лежить у межах від 0,5 до 0,6 г/см³.

На принциповій схемі виробництва соди кальцинованої (рис. 3.1) показаний моногідратний метод переробки соди кальцинованої технічної марки Б на соду кальциновану технічну марки А, який, у тому числі, реалізований на ПАТ «Кримський содовий завод».

Докладно технологія соди кальцинованої марки А буде викладена далі у розділі 13.

3.2. Позначення апаратів у виробництві

У виробництві соди кальцинованої марки Б основні апарати мають таке позначення:

- 1) абсорбер – *АБ*;
- 2) дистилер – *ДС*;
- 3) дистилер слабкої рідини – *ДСР*;
- 4) випарник – *ВИП*;
- 5) промивач газу абсорбції – *ПГАБ*;
- 6) кальцинатор паровий – *К*;
- 7) збірник – *ЗБ*;
- 8) змішувач – *ЗМ*;
- 9) промивач повітря фільтрів – *ППФЛ*;
- 10) вакуум-фільтр барабанний – *БВФ*;
- 11) промивач газу вапняних печей – *ПГВП*;
- 12) колона карбонізаційна – *КЛ*;
- 13) колона попередньої карбонізації – *КЛПК*;
- 14) конденсатор дистиляції – *КДС*;
- 15) промивач газу карбонізаційних колон – *ПГКЛ*;
- 16) промивач газу кальцинації – *ПКК*;
- 17) теплообмінник дистиляції – *ТДС*;
- 18) холодильник газу дистиляції – *ХГДС*;
- 19) холодильник газу кальцинації – *ХГК*;
- 20) піч шахтна (піч вапняна) – *ПШ (ПВ)*;
- 21) гасник вапна – *ГВ*.

Контрольні запитання до розділу 3

1. Назвіть основні відділення виробництва соди кальцинованої амоніачним способом.
2. У чому полягає принцип виробництва соди кальцинованої важкої?
3. За якої температури відбувається розкладання NaHCO_3 у виробництві

соди кальцинованої?

4. За якої температури відбувається розкладання крейди і вапняку?

5. Перерахуйте основні показники якості соди кальцинованої.

6. У чому полягає основна відмінність соди кальцинованої марки А від марки Б?

6. За допомогою яких речовин проводять попереднє очищення сирого розсолу від солей Са та Mg?

7. За допомогою якої сполуки регенерують амоніак з амоній хлориду у виробництві соди кальцинованої?

8. Через яку сполуку в амоніачному способі одержують соду кальциновану?

9. Охарактеризуйте стадії (відділення) технології соди кальцинованої, обґрунтуйте їх взаємозв'язок відповідно до принципової схеми виробництва амоніачним способом.

10. На яких основних хімічних реакціях базується виробництво соди кальцинованої амоніачним способом?

4. ОТРИМАННЯ РОЗСОЛУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ АМОНІАЧНИМ СПОСОБОМ

В розділі наведено відомості щодо можливих варіантів видобування розсолу (розчину натрій хлориду) з метою подальшого використання у виробництві соди кальцинованої.

4.1. Загальні відомості про видобування розсолу

У промислових умовах розсіл (розчин, що містить NaCl) можна отримувати такими способами:

- 1) підземним вилюговуванням солі водою (метод гідроврубів);
- 2) розчиненням солі, осажденої з ропи соляних озер;
- 3) наземним розчиненням солі.

В умовах України є можливими два перших варіанти отримання розсолу.

Орієнтовний склад розсолів, які можна отримати з сировини України, такий (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Орієнтовний склад розсолів з сировини України

Компонент	Метод виробництва розсолу	
	підземне вилюговування	із ропи
Іонний склад, н. п.		
Ca ²⁺	1,67	0,74
Mg ²⁺	0,33	4,87
Сульфат-іон	1,62	2,67
Cl ⁻	106,00	106,20
Na ⁺	105,62	103,26
Сольовий склад (умовний), н. п.		
NaCl	104,20	102,6
CaSO ₄	0,06	0,06
CaCl ₂	1,61	0,68
MgSO ₄	0,13	1,95
MgCl ₂	0,20	2,92
Na ₂ SO ₄	1,43	0,66

4.2. Вибудування розсолу підземним вилуговуванням

Підземне вилуговування полягає в бурінні свердловин до промислового пласта солі глибиною від 200 до 1 000 м і подання туди води з постійним відводом розсолу, що утворився, до сховища. Отриманий таким чином розсіл має температуру від 10 до 15 °С. При зазначеній температурі насичений розчин містить 317 г/л NaCl. Для одержання насиченого розчину необхідний час через те, що при наближенні до стану насичення швидкість розчинення сильно зменшується, тому розсіл, який одержують на солепромислі, містить від 306 до 312 г/л NaCl.

Промислові пласти солі містять від 70 до 90 % NaCl. Ефективно використовується від 30 до 40 % пласта солі.

Сьогодні найбільш поширеним варіантом одержання розсолу підземним вилуговуванням є метод гідроврубів (рис. 4.1).

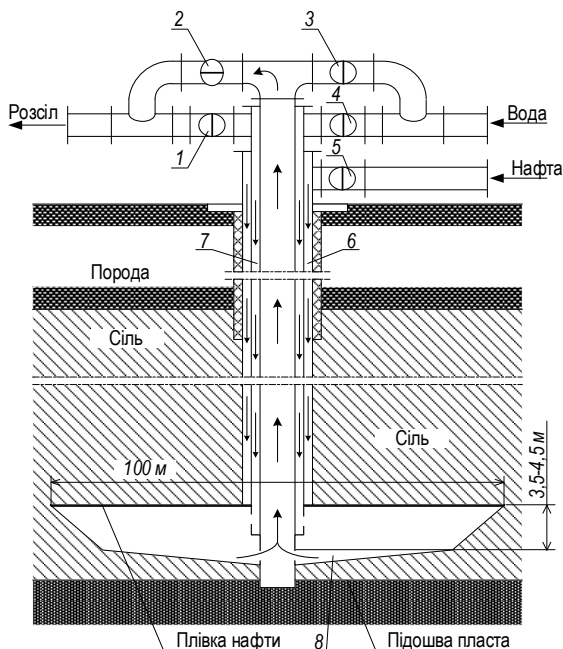


Рисунок 4.1 – Схема принципова видобування розсолу методом гідроврубів: 1 – 5 – вентиля для води, нафти і розсолу; 6 – перша обсадна труба; 7 – друга обсадна труба; 8 – врубова камера

Поблизу підшви пласта за допомогою води, що циркулює, розмивається горизонтальна камера заввишки від 3,5 до 4,5 м і діаметром близько 100 м (гідровруб). Щоб забезпечити розчинення пласта у ширину і відвернути розчинення соляної стелі до камери вводять певну кількість нафти, яка, спливаючи, утворює між стелею камери і водою ізолюючий шар висотою від 2 до 3 см, який запобігає розчиненню солі. При такій організації сіль буде розчинятися тільки з боків камери. Така попередня підготовка ведеться від 1 року 2 місяців до 2 років, після чого свердловину переводять до експлуатаційного режиму. Захисний шар нафти прибирають і, завдяки цьому, починає розчинятися велика поверхня стелі камери і досягається висока продуктивність свердловини – 35 м³/год розсолу на початку експлуатації і до 70 м³/год в кінці при коефіцієнті вилучення солі від 25 до 30 %.

Для рівномірного розмиву стелі в період експлуатації свердловини залишають невелику кількість нафти для утворення так званих «лінз, що блукають», які запобігають утворенню місцевих розмивів і вирівнюють пласт за висотою.

4.3. Видобування розсолу осадженням солі з ропи

За допомогою спеціальних дамб у затоці Азовського моря Сиваш організують так звані осаджувальні басейни.

В теплий період року (квітень – вересень) відбувається випаровування води і осадження солі. Процес йде до того моменту доки в басейні не буде одержаний пласт солі завтовшки від 10 до 12 см. Ропу після випаровування повертають до затоки, а пласт солі розчиняють водою і подають до сховища заводу. Одна частина басейнів працює в режимі осадження, а інша – в режимі розчинення. Не виключається можливість розведення розсолу атмосферними опадами через що концентрація NaCl буде нижче заданої у технологічному регламенті. Для запобігання цьому передбачений вузол донасичення.

Розсіл на содових заводах зберігають у сталених резервуарах об'ємом до 5500 м³. Для захисту від корозії резервуари зсередини футерують шаром армованого сталевому сіткою бетону.

Контрольні запитання до розділу 4

1. Які існують способи отримання розчину NaCl у промислових умовах?
2. Якими способами можливо отримувати розчин NaCl у промислових умовах в Україні?
3. Який вміст NaCl у розсолі, який одержують на солепромислі?
4. Який відсоток NaCl містять промислові пласти кам'яної солі солі?
5. Який відсоток пласта солі ефективно використовується?
6. В чому полягає принцип отримання сирого розсолу методом гідроврубів?
7. В чому полягає принцип отримання сирого розсолу з ропи?

5. ВІДДІЛЕННЯ ПОПЕРЕДНЬОГО ОЧИЩЕННЯ СИРОГО РОЗСОЛУ

Розділ присвячено попередньому очищенню сирого розсолу від солей кальцію і магнію з метою перешкоджання утворенню важкорозчинних сполук при його подальшому використанні у виробництві.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу очищення, принципову схему відділення попереднього очищення сирого розсолу та норми технологічного режиму, надано характеристику відходів та основного устаткування відділення.

5.1. Задача відділення

Задачею відділення попереднього очищення сирого розсолу є отримання безперервного технологічного потоку, який в подальшому спрямовується у відділення амонізації очищеного розсолу, з наступними основними технологічними показниками:

- 1) вміст Cl^- – від 104 до 106 н. п.;
- 2) вміст Ca^{2+} – не більше 0,02 н. п.;
- 3) вміст Mg^{2+} – не більше 0,007 н. п.

5.2. Фізико-хімічні основи процесу очищення сирого розсолу

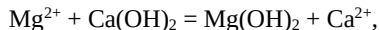
Сирий розсіл містить домішки солей кальцію і магнію. Якщо їх попередньо не видалити, то будуть переходити до осаду важкорозчинні сполуки CaCO_3 , Mg(OH)_2 , $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, що призведе до засмічення апаратури, трубопроводів і забруднення готової продукції – соди кальцинованої. Для запобігання цьому на содових заводах сирий розсіл очищують від домішок вапняно-содовим методом.

Для видалення солей кальцію використовують соду, а солей магнію – вапняну суспензію. В результаті іони Ca^{2+} осаджуються у вигляді CaCO_3 , а іони Mg^{2+} у вигляді Mg(OH)_2 , розчинність яких в розчині натрій хлориду з вмістом NaCl

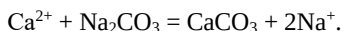
310 г/л є дуже малою.

Залежно від кількості солей магнію в розсолі використовують одно- або двостадійне очищення. При підвищеному вмісті магнію (у розсолі з ропи) використовують двостадійне очищення, а при незначному вмісті магнію (в розсолі після підземного вилугування) очищення розсолу проводять в одну стадію.

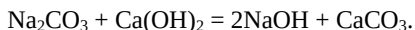
В разі двостадійного очищення на першій стадії для видалення солей магнію використовують вапняне молоко:



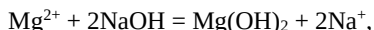
а потім на другій стадії для видалення солей кальцію – соду:



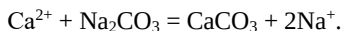
При одностадійному очищенні осаджувальні реагенти змішують і нагрівають, в результаті перебігає реакція каустифікації:



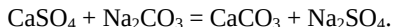
Натрій гідроксид, що утворився, реагує з солями магнію за рівнянням:



а сода осаджує іон кальцію наступним чином:



При очищенні розсолу від іонів магнію вапняним молоком в розчин переходять іони кальцію. Тому при розрахунку кількості соди, необхідної для очищення розсолу, слід урахувувати не тільки солі кальцію, які містяться в сирому розсолі, але й ті, що потрапляють в розсіл в результаті очищення. Сульфат-іони, що присутні в сирому розсолі, залишаються в ньому у вигляді добре розчинної солі Na_2SO_4 , яка утворюється за реакцією:



Присутність натрій сульфату в подальшому ускладнює регенерацію амоніаку у відділенні дистиляції, в процесі якої на стінках дистилера відкладається гіпс.

Повнота виділення іонів Mg^{2+} та Ca^{2+} до осаду, а отже, ступінь очищення, визначається розчинністю CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у розчині NaCl . Опосередкованим параметром, що характеризує повноту переходу до осаду, може бути значення

pH. Дослідженнями показано, що для повного виділення магнію з розсолу необхідно, щоб pH очищеного розсолу був не нижче 10,78. Цьому значенню pH відповідає вміст OH^- в цьому розсолі не менше 0,05 н. п. Втім це значення pH розсолу не гарантує повного виділення з нього кальцію. Для цього необхідно створення надлишку іону CO_3^{2-} , щоб його вміст в очищеному розсолі був на рівні від 0,2 до 0,3 н. п. Збільшення надлишку осаджувальних реагентів більше вказаних їх мінімальних кількостей є небажаним через перевитрату осаджувачів та негативний вплив на швидкість та повноту відстоювання шламу.

Процес очищення розсолу необхідно проводити таким чином, щоб порівняно швидко отримати освітлений розсіл з мінімальною кількістю шламу. На кінетику осадження та ущільнення шламу впливають різні фактори. Отже, для досягнення високої швидкості осадження і мінімального кінцевого об'єму шламу бажано, щоб співвідношення іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у суспензії було якомога більшим. Тому при очистці розсолів з великим вмістом магнію більш раціональним є використання вапна. Це пов'язане з тим, що при очистці від Mg^{2+} іони Ca^{2+} , які утворюються унаслідок дисоціації $\text{Ca}(\text{OH})_2$, переходять до складу CaCO_3 і таким чином збільшують співвідношення іонів кальцію та магнію у суспензії.

На кінетику процесу великий вплив спричиняє інтенсивність і тривалість перемішування у момент осадження іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} з сирого розсолу, які забезпечують рівномірність розподілення реагентів в об'ємі розсолу, що очищується. Перемішування необхідно зупинити до початку утворення пластівців. У цьому випадку цілком достатнім є перемішування за рахунок кінетичної енергії суміші сирого розсолу з реактивами, що подається до реактору.

Послідовність додавання осаджувальних реагентів до сирого розсолу також суттєво впливає на кінетику осадження та ущільнення осаду. Залежно від вмісту іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в сирому розсолі можна використовувати наступні технологічні рішення: якщо розсіл характеризується малим вмістом Mg^{2+} , то осаджувальні реагенти необхідно попередньо змішати і нагріти; в разі великого вмісту Mg^{2+} велика швидкість і повнота осадження буде досягатися при послідовному введенні до розсолу спочатку вапняної суспензії, а потім содового розчину.

Заслугує уваги той факт, що зі збільшенням температури розсолу буде збільшуватися швидкість осадження осаду та ущільнення суспензії, проте підвищення температури є небажаним для наступної стадії виробництва – амонізації очищеного розсолу. Тому у відділенні попереднього очищення сирого розсолу підтримують температуру розсолу не вище 22 °С.

5.3. Схема принципова відділення попереднього очищення сирого розсолу

Схему принципову відділення одностадійного попереднього очищення сирого розсолу наведено на (рис. 5.1).

Основними стадіями попереднього очищення розсолу є:

- 1) приготування реагентів;
- 2) взаємодія реагентів з солями розсолу;
- 3) формування кристалічної структури осадів;
- 4) розділення рідкої фази (очищеного розсолу) і осаду (шламу).

Для того щоб не розводити початковий розсіл, осаджувальні реагенти – розчин соди і вапняну суспензію готують з використанням очищеного розсолу. Для чого до баку з мішалкою *Б1* подають содовий розчин та очищений розсіл, а до баку з мішалкою *Б2* – вапняну суспензію та очищений розсіл.

Далі реагенти спрямовують до змішувача (каустифікатора) *ЗМ* з метою отримання каустифікованого розчину, в якому необхідно контролювати значення рН. Далі одержана суміш подається до реактора *Р*, туди ж зі збірника *ЗБ1* насосом *Н1* подають сирий розсіл.

У реакторі *Р* відсутні перемішувальні пристрої, але труби для вводу сирого розсолу та каустифікованого розчину мають *U*-подібну форму і необхідний ступінь перемішування досягається за рахунок великої швидкості надходження рідини з цих труб реактора. Для нормального перебігу процесу температуру суспензії в реакторі *Р* необхідно підтримувати на рівні 17 ± 3 °С. У реакторі *Р* перебігають усі вказані реакції.

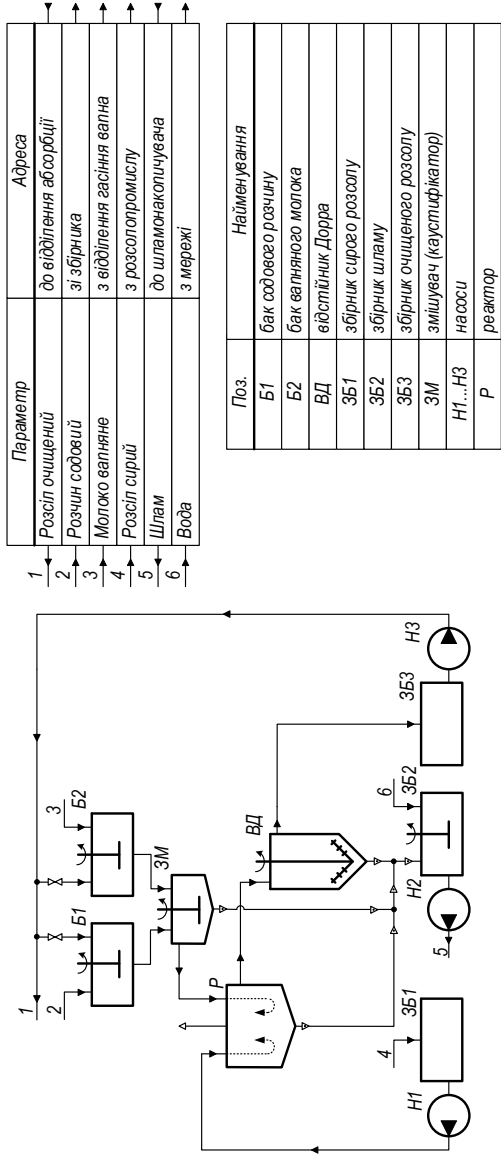


Рисунок 5.1 – Схема принципова відділення одностадійного попереднього очищення сирового розсолу

Далі рідка фаза з зародками кристалів трубопроводом подається до відстійника Дорра *ВД* і центральною трубою, яка не досягає днища спускається униз. Далі розсіл піднімається догори, відокремлюючись від твердої фази. Освітлений розсіл видаляється з відстійника Дорра *ВД* через переливний жолоб і спрямовується до збірника очищеного розсолу *ЗБЗ* звідки насосом *НЗ* спрямовується на приготування осаджувальних реагентів та у відділення амонізації очищеного розсолу.

Тверда фаза затримується у нижній частині відстійника *ВД*, ущільнюється гребковою мішалкою, переміщується до центрального вивантажувального отвору, і періодично подається до збірника шламу (мішалки шламу) *ЗБ2*, туди ж виводиться тверда фаза із змішувача (каустифікатора) *ЗМ* та реактора *Р*. Шлам в збірнику *ЗБ2* розводиться водою і за допомогою насоса *Н2* передається до шламонакопичувача «біле море» або на переробку.

В разі двостадійного попереднього очищення сирого розсолу в схемі присутні два реактора і два відстійника, які неочищений розсіл проходить послідовно. При цьому шлами відводиться окремо (солі кальцію і солі магнію), що створює можливості для його більш раціональної переробки, наприклад виробляти MgO .

Процес проводять при природному температурному фоні.

Осадження солей відбувається з частковою втратою загальної кількості розсолу зі шламом (5–6 %). Ці втрати можна знизити за умови використання фільтрувального обладнання, але в цьому випадку зростуть енергетичні і експлуатаційні витрати.

5.4. Норми технологічного режиму відділення попереднього очищення сирого розсолу

Для отримання очищеного розсолу високої якості при мінімальних витратах і максимальній продуктивності відділення необхідно дотримуватися норм технологічного режиму наведених у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Норми технологічного режиму відділення попереднього очищення сирого розсолу

Показник	Значення	Показник	Значення
Содовий розчин		Очищений розсіл з відстійника Дора	
Na_2CO_3 , н. п.	22 – 25	Густина, кг/дм ³	1,19 – 1,201
Cl^- , н. п.	92 – 94	Ca^{2+} , н. п.	не більше 0,02
Вапняна суспензія		Mg^{2+} , н. п.	не більше 0,007
$\text{CaO}_{\text{акт}}$, н. п.	60 – 75	Na_2CO_3 , н. п.	0,2 – 0,3
Сирий розсіл зі збірника		NaOH , н. п.	0,05 – 0,09
Густина, кг/дм ³	1,198 – 1,204	Cl^- , н. п.	не менше 103,6
Ca^{2+} , н. п.	0,8 – 1,6	Температура, °C	12 – 22
Mg^{2+} , н. п.	0,15 – 0,3	Прозорість, мг/л	не більше 35
SO_4^{2-} , н. п.	0,9 – 1,7	Шлам з відстійника Дора	
Cl^- , н. п.	104 – 108	Лужність загальна, н. п.	не менше 80
Розсіл з реактора		Густина, кг/дм ³	1,6 – 1,8
OH^- , н. п.	0,05 – 0,1		
CO_3^{2-} , н. п.	0,25 – 0,3		

5.5. Відходи відділення попереднього очищення сирого розсолу

У процесі очищення розсолу вапняно-содовим методом утворюється шлам з таким орієнтовним складом (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Відходи відділення попереднього очищення сирого розсолу

Характеристика відходу	Значення
Вміст твердих речовин: CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$, кг/м ³	250 ± 20
Лужність загальна, н. п.	115 ± 15
Вміст Cl^- , н. п.	100 ± 3

5.6. Основне устаткування відділення попереднього очищення сирого розсолу

Основним апаратом відділення очищення сирого розсолу є відстійник Дорра (рис. 5.2).

Він являє собою сталевий циліндровий резервуар 1 із конічним днищем, який змонтований на двотаврових балках, розташованих на кільцевому бетонному фундаменті 2. Центральна частина фундаменту переходить у центральну залізобетонну колону 3, замкнену у сталевий кожух і доходить до верхньої частини відстійника.

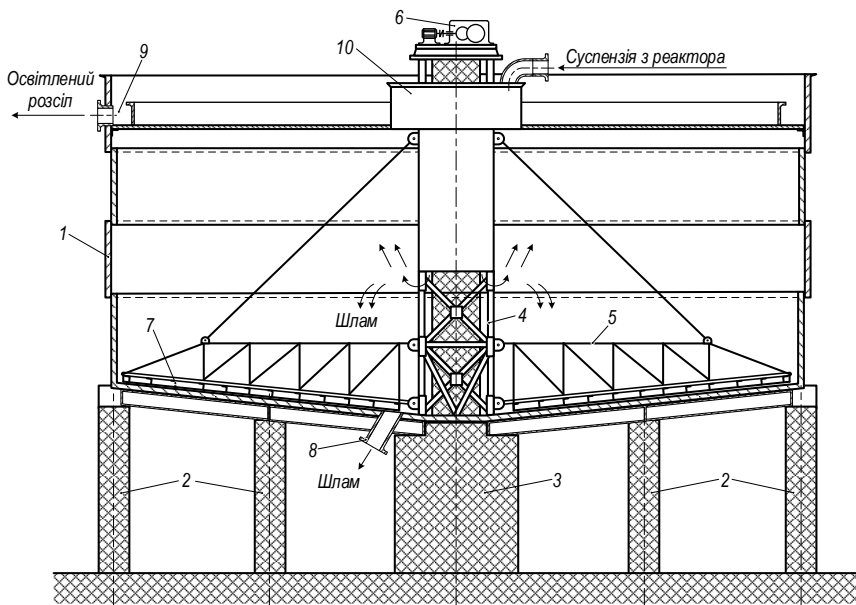


Рисунок 5.2 – Відстійник Дорра. Схема принципова: 1 – резервуар; 2 – фундамент кільцевий; 3 – опора центральна; 4 – полий вал мішалки; 5 – рама, 6 – привід мішалки; 7 – гребки; 8 – патрубок виводу шлам; 9 – жолоб кільцевий для відведення очищеного розсолу; 10 – чаша циліндрична

На колоні 3 змонтований полий вал мішалки 4, що підтримує діаметрально протилежно розташовані рами 5, обладнані гребками 7. При обертанні вала 4 за допомогою приводу 6 гребки 7 переміщують згущений шлам до патрубків 8, через які він виводиться з відстійника. Центральна опора 3, вкрита зверху сталевими листами, утворює короб квадратного перерізу, занурений у рідину на глибину 4 000 мм. У верхній частині короба змонтована сталева циліндрична чаша 10, до якої подають суспензію із реактора. З чаші суспензія через сітку з діаметром отворів 20 мм потрапляє до короба, а потім входить до відстійника нижче рівня освітленої рідини. Освітлений розсіл переливається до кільцевого жолобу 9 через зливний поріг, який повинен бути строго горизонтальним. Днище кільцевого жолобу має ухил в бік штуцера, через який освітлений розсіл виводиться із жолоба.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення попереднього очищення сирого розсолу визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

Контрольні запитання до розділу 5

1. Обґрунтуйте необхідність у попередньому очищенні сирого розсолу.
2. Які хімічні реакції перебігають при попередньому очищенні сирого розсолу?
3. Яку роль відіграє порядок змішування реагентів при попередньому очищенні сирого розсолу?
4. Поясніть необхідність створення надлишку реагентів для осаджування.
5. Навіщо осаджувальні реагенти – розчин соди і вапняну суспензію готують з використанням очищеного розсолу?
6. Чим визначається повнота виділення іонів кальцію та магнію при попередньому очищенні сирого розсолу?
7. Назвіть основні стадії попереднього очищення сирого розсолу.
8. Які сполуки входять до складу шламу, що утворюється при попередньому очищенні сирого розсолу?

6. ВІДДІЛЕННЯ ВИПАЛУ КАРБОНАТНОЇ СИРОВИНИ

Розділ присвячено випалу карбонатної сировини для отримання газу з об'ємним вмістом карбон (IV) оксиду на рівні 32–42 % залежно від сировини, який в подальшому, разом з газом відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату, використовується у відділенні карбонізації амонізованого розсолу.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення випалу карбонатної сировини та норми технологічного режиму, надано характеристики основного устаткування відділення.

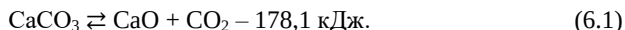
6.1. Задача відділення випалу карбонатної сировини

Задачею відділення випалу карбонатної сировини є отримання певної кількості CO_2 і вапна, які у вигляді безперервних матеріальних потоків спрямовуються відповідно до відділень карбонізації амонізованого розсолу та гасіння вапна і повинні мати наступні технологічні показники:

- 1) об'ємний вміст CO_2 в газі після відділення:
 - а) при випалі вапняку – 40–42 %;
 - б) при випалі крейди – 32–34 %;
- 2) вміст пилу в газі після відділення – 10 мг/м³;
- 3) масовий вміст кальцій оксиду у вапні – не менше 80 %;
- 4) ступінь розкладання кальцій карбонату – 91–95 %.

6.2. Фізико-хімічні основи процесу випалу карбонатної сировини

Вапно і CO_2 одержують шляхом випалу карбонатної сировини (крейда або вапняк) за високої температури. При цьому перебігає ендотермічна реакція:



Для зміщення рівноваги реакції праворуч слід забезпечити підведення тепла протягом усього процесу розкладання CaCO_3 . Залежність теплового ефекту

реакції (або зміни ентальпії системи) від температури згідно із законом Кірхгофа визначається рівнянням:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

де ΔH_{298}^0 – зміна ентальпії системи за температури 298 К; ΔC_p – різниця теплоємностей кінцевих і початкових продуктів реакції.

Джерелом тепла для розкладання є тверде паливо, яке спалюють у печі в суміші з карбонатною сировиною (шихта).

Залежність рівноважного тиску CO_2 (p_{CO_2}) над поверхнею CaCO_3 від температури графічно зображується у вигляді висхідної кривої (рис. 6.1). Ця крива являє собою геометричне місце точок, що відображають умови рівноважного співіснування всіх трьох речовин: CaCO_3 , CaO і CO_2 . Такі значення p_{CO_2} прийнято називати тиском дисоціації CaCO_3 . За практичними даними у вапняній печі в процесі випалу максимальний парціальний тиск CO_2 в пічному газі може досягати 0,04 МПа (300 мм рт. ст). Рівноважний тиск CO_2 досягає цієї величини за температури близько 800 °С, яка відповідає початку процесу розкладання CaCO_3 . Але для досягнення необхідної інтенсивності перебігу процесу і високого ступеня дисоціації CaCO_3 температуру випалу карбонатної сировини у печах підтримують на рівні від 1100 до 1200 °С.

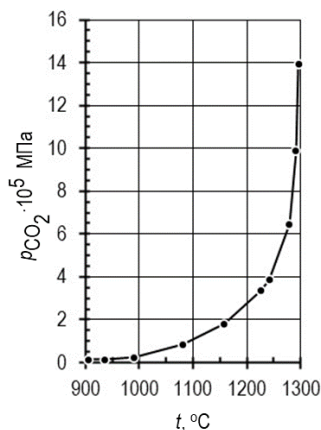
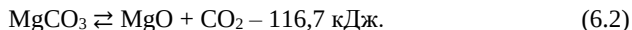


Рисунок 6.1 – Залежність рівноважного тиску CO_2 від температури

Залежно від ступеня дисперсності CaO і CaCO_3 тиск CO_2 може змінюватися. Великі кристали CaO прагнуть до зростання за рахунок дрібних, тому за різних співвідношень розмірів кристалів CaO і CaCO_3 можна отримати кілька залежностей $p_{\text{CO}_2} = f(T)$. Тонкодисперсні зразки розкладаються за температури

від 882 до 895 °С, великокристалічні зразки – від 911 до 921 °С; вапняки – від 890 до 916 °С.

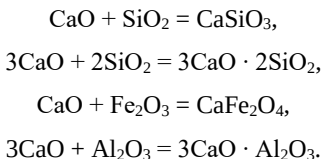
У процесі випалу карбонатної сировини також перебігає розкладання магній карбонату, масовий вміст якого у вапняку і крейді становить від 0,4 до 3,5 % (див. табл. 2.4):



Розкладання MgCO_3 перебігає за більш низької температури, ніж розкладання CaCO_3 – від 402 до 480 °С. Розкладання MgCO_3 посилюється при нагріванні сировини приблизно до 700 °С. Магній оксид є менш активним порівняно з кальцій оксидом, тому в умовах роботи вапняних печей MgO не взаємодіє з домішками шихти і футеруванням печі.

Кінетика процесу дисоціації CaCO_3 залежить від температури і ступеня віддалення системи від рівноважного стану. Процес дисоціації CaCO_3 лімітується утворенням зародків кристалів CaO .

При випалі карбонатної сировини разом із реакціями розкладання кальцій карбонату та магній карбонату перебігає низка побічних шкідливих реакцій, а саме взаємодія кальцій оксиду, що утворюється, з оксидами кремнію, алюмінію, заліза. Останні є домішками карбонатної сировини (табл. 2.4), а також входять до складу золи палива і вогнетривкої цегли, що застосовується для футерування печі



Сполуки, що утворюються за наведеними хімічними реакціями, мають нижчі температури плавлення. Крім того, в карбонатній сировині можуть міститись CaSO_4 , іноді і NaCl . Вказані речовини є шкідливим баластом, який погіршує якість вапна, що утворюється, сприяє утворенню шматків спеченого матеріалу («козлів»), що спричиняє зниження ефективності процесу.

Для випаровування вологи, яка присутня в карбонатній сировині, необ-

хідна додаткова кількість палива, а отже, і додаткова кількість повітря, нітроген якого буде зменшувати вміст CO_2 в газі, що утворюється в печі.

Побічні сполуки, які утворюються, не можуть бути використані для отримання вапняної суспензії, що знижує ефективність випалу.

Кальцій оксид, що входить до складу вапна, може бути у вигляді вільного (активного або неактивного) або зв'язаного, тобто такого, що вступив у взаємодію із домішками й утворив нові сполуки (безповоротні втрати CaO).

Активний CaO – це частина вільного кальцій оксиду, що здатна реагувати з водою у звичайних умовах гасіння; неактивний CaO – частина вільного кальцій оксиду, що не реагує з водою у звичайних умовах гасіння і утворюється внаслідок структурних змін під впливом високих температур, а також за рахунок покриття зерен CaO плівкою плаву, що з'являється при взаємодії CaO з домішками. При цьому посилюється взаємодія CaO з футеровкою печі. При підвищенні температури вище допустимої можуть утворитися «козли», що стане причиною порушення режиму роботи печей.

Для досягнення максимальної швидкості процесу розкладання важливим фактором є розмір шматків карбонатної сировини. Чим більше шматки, тим більший час необхідний для їх розкладання. Тривалість розкладання можна скоротити шляхом збільшення температури, що демонструє рис. 6.2.

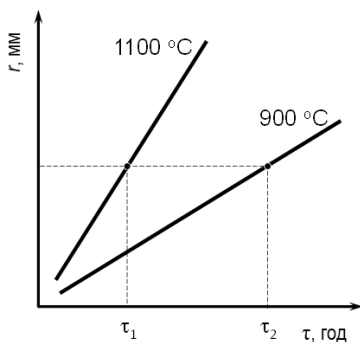


Рисунок 6.2 – Взаємозв'язок між тривалістю розкладання (τ), температурою і розміром шматків карбонатної сировини (r)

Виходячи з практичних даних необхідні наступні розміри компонентів шихти: карбонатна сировина – від 40 до 120 мм; кокс – від 30 до 80 мм. На 100 кг карбонатної сировини завантажують від 10 до 12 кг коксу.

Горіння твердого палива в шарі шматкового матеріалу має такі особливості:

1) відсутній суцільний шар, що горить (оскільки в шихті міститься від 6,5 до 10 % палива, окремі шматки палива будуть розділені інертною до горіння масою матеріалу, що випалюється);

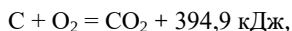
2) поглинання тепла, що витрачається на розкладання карбонатів, відбувається безпосередньо в зоні горіння;

3) горіння здійснюється в потоці повітря, нагрітого в зоні підігріву;

4) шматки палива, зменшуючись у процесі горіння, випереджають рухомий шар випалюваного матеріалу, що істотно позначається на процесі горіння в цілому;

5) леткі речовини палива, що виділяються в зоні підготовки палива, контактують із потоком гарячих газів, які майже не містять кисень, і відганяються без горіння.

Карбон (IV) оксид також утворюється в результаті перебігу реакцій горіння твердого палива:



В результаті випалу карбонатної сировини і горіння палива утворюється газ, що містить CO_2 , який в подальшому подається до відділення компресії і далі у відділення карбонізації амонізованого розсолу.

Через те що кисень, який необхідний для горіння палива, подається з повітрям, яке містить 79 % нітрогену, не можна отримати більший вміст CO_2 в газі, ніж вказаний вище (див. п. 6.1).

Відповідно до характеру термічних процесів, що відбуваються в шахтній вапняній печі, її умовно поділяють на три послідовні теплові зони (рис. 6.3а). У

верхній частині печі – зоні підігріву (рис. 6.3а), відбувається підсушування сировини і палива, нагрівання шихти до температури початку розкладання кальцій карбонату (близько 850 °С) за рахунок тепла гарячих газів, що рухаються назустріч із зони випалу (рис. 6.3а). На межі цих зон досягається температура газів від 900 до 1 000 °С. При подальшому переміщенні шихти вниз перебігає горіння палива і розкладання CaCO_3 . Наприкінці зони випалу температура шматкового матеріалу і газів сягає максимуму – від 1100 до 1200 °С, а розкладання CaCO_3 припиняється. Таким чином, зоною випалу називають зону, в якій відбувається розкладання CaCO_3 і перехід CO_2 до газової фази.

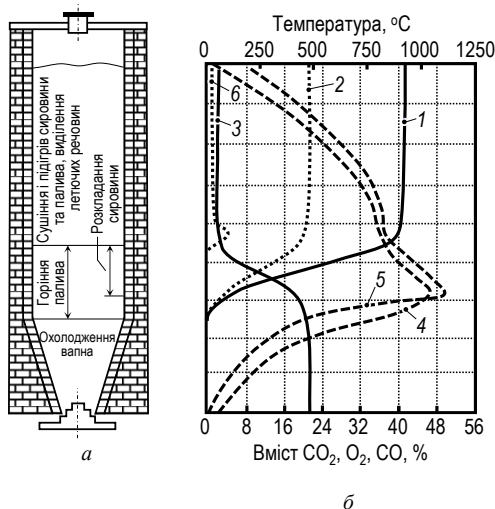


Рисунок 6.3 – Зміна температури і складу газу та матеріалу за висотою печі: а – теплообмінні зони шахтної печі; б – зміна температури і складу газу за висотою шахтної печі:

1 – сумарний вміст CO_2 в газі; 2 – вміст у газі CO_2 , що утворився за рахунок горіння палива; 3 – вміст O_2 у газі; 4 – температура карбонатної сировини; 5 – температура газу; 6 – вміст CO у газі

У нижній частині зони випалу процес горіння палива ще триває, а тепло, що виділяється, витрачається на нагрівання повітря, яке надходить із зони охолодження (тепла вапна, що виходить із зони випалу, недостатньо для підігріву повітря до температури початку горіння палива).

Таким чином, зоною горіння слід називати зону, в якій відбувається витрачання кисню на спалювання палива. Зона випалу завжди становить частину зони горіння палива.

Наведені схема розміщення теплообмінних зон (рис. 6.3а) і графіки зміни температури за висотою зон (рис. 6.3б) характерні для умов випалу вапняку. Про це свідчать порівняно низька концентрація СО в газі, відсутність майданчика на кривій зміни температури матеріалу в зоні підігріву (що характеризує витрату тепла на випаровування підвищеної кількості вологи у сировині, як у разі використання крейди).

6.3. Схема принципова відділення випалу карбонатної сировини

Схему принципову відділення випалу карбонатної сировини наведено на рис. 6.4.

Карбонатна сировина подається до шихтного відділення (на схемі не показано) у вагонетках повітряною канатною дорогою або за допомогою інших транспортувальних механізмів.

У шихтному відділенні до карбонатної сировини через ваговий дозатор додають паливо. Одержану шихту завантажують до вапняної печі *ПВ* за допомогою спеціального завантажувального пристрою. Вапно з печі вивантажується за допомогою вивантажувального механізму і далі за допомогою ківшового транспортеру подається до бункерів *Б1* та *Б2*. Один з бункерів *Б1* необхідний для зберігання запасу вапна, а з іншого *Б2* вапно дозується на приготування вапняного молока до відділення гасіння вапна. Повітря, необхідне для горіння палива, подається до нижньої частини печі вентилятором високого тиску *В1*.

Газ після печі охолоджується, очищується від механічних домішок і подається до відділення карбонізації амонізованого розсолу. Очищення газу здійснюється в промивачі газу вапняних печей *ПВП* водою або рідиною з малої дистиляції, який конструктивно являє собою трубу Вентурі (1 стадія очищення), потім в сепараторі *С* (2 стадія очищення), а після цього в електрофільтрі *Ф* (3 стадія очищення), де газ звільнюється від зважених в ньому частинок.

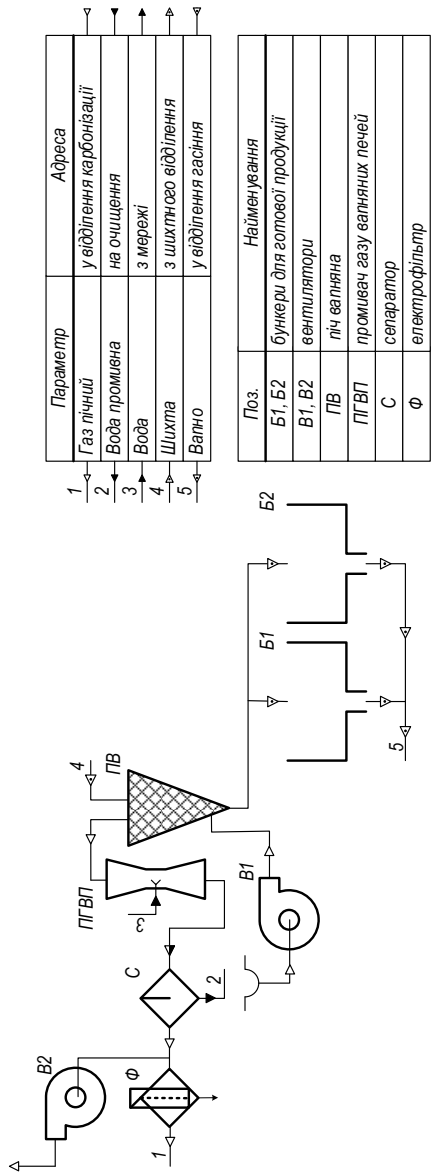


Рисунок 6.4 – Схема принципова відділення випалу карбонатної сировини

У виробництві соди продуктивність вапняних печей декілька вище, ніж це необхідно для виробництва соди кальцинованої, тому частина пічного газу (близько 30 %) після другої стадії очищення за допомогою вентилятора В2 викидається до атмосфери через санітарну трубу.

6.4. Норми технологічного режиму відділення випалу карбонатної сировини

Для отримання пічного газу та вапна високої якості при мінімальних витратах і максимальній продуктивності відділення необхідно дотримуватися норм технологічного режиму наведених у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Норми технологічного режиму відділення випалу карбонатної сировини

Показник	Значення	Показник	Значення
Вимоги до сировини наведені в табл. 2.4		д) пил, г/м ³	≤ 2
Вимоги до палива наведені в п.п. 2.4.2		Газ після електрофільтра	
Піч вапняна		Температура, °С:	
Температура в кожусі, °С	≤ 70	а) вхід	30,0 – 35,0
Тиск, кПа:		б) вихід	20,0 – 25,0
а) в кожусі	1,96 – 3,43	Розрідження, кПа	0,69 – 0,98
б) у верхній частині печі	0,019 – 0,098	Об'ємний вміст, %:	
Надлишок повітря	1,05 – 1,10	а) CO ₂ (випал крейди)	31,0 – 33,0
Газ пічний		б) CO ₂ (випал вапняку)	38,0 – 40,0
Температура, °С	≤ 150	в) пил, мг/м ³	≤ 10
Об'ємний вміст, %:		Вапно	
а) CO ₂ (випал крейди)	32,0 – 34,0	Масовий вміст, %:	
б) CO ₂ (випал вапняку)	40,0 – 42,0	а) CaO _{вип}	≥ 80
в) O ₂	0,5 – 1,5	б) CaCO ₃	≤ 8,0
г) CO	0,5 – 2,0	Ступінь розкладання CaCO ₃ , %	91,0 – 95,0
Механічна міцність при роздавлюванні, МПа: вапняки ≥ 9,80; крейда ≥ 4,90; вапно ≥ 2,94			

6.5. Основне устаткування відділення випалу карбонатної сировини

6.5.1. Піч вапняна

Процес випалу карбонатної сировини у виробництві соди кальцинованої проводять у вапняних печах (печі шахтного типу).

На рис. 6.5 наведено шахтну піч продуктивністю 450 т вапна на добу. Вона являє собою циліндричну шахту, встановлену на залізобетонній плиті 3, яка

чотирма колонами 2 спирається на фундамент. У зонах випалу та підігріву шахта має круглий поперечний переріз, який в зоні охолодження на рівні валків 13 механізму вивантаження плавно переходить на квадратний.

Футерування шахти 5 в зоні випалу (області високих температур) виконане периклазохромітовою цеглою завтовшки 380 мм, а у верхній частині зони підігріву і зоні охолодження – шамотною доменною цеглою завтовшки 345 мм. Цокольна частина шахти 4 викладена з шамотної цегли загального призначення. Теплова ізоляція шахти складається з шару шамотної цегли 6 товщиною 230 мм і шару теплоізоляційної засипки меленим трепелом 7 товщиною 64 мм. Шахту оточує кожух 8 з листової сталі завтовшки 14 мм.

Корисна висота шахти становить 24 000 мм, що забезпечує високий ступінь використання теплоти відхідних газів і низьку питому витрату умовного палива (129 кг на 1 т стандартного вапна (вміст СаО 85 %)).

Піч завантажують шихтою за допомогою скіпових підіймачів 11 і завантажувального механізму 10, який дозволяє рівномірно розподіляти ших-

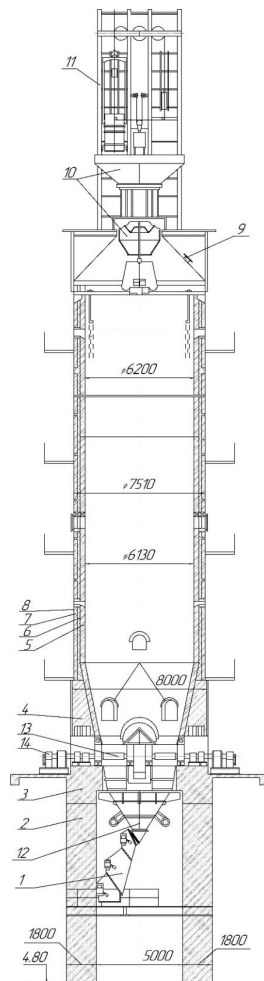


Рисунок 6.5 – Конструкція вапняної печі: 1 – шлюзовий затвор; 2 – колона; 3 – фундаментна плита; 4 – цокольна частина шахти з шамотної цегли; 5 – футерування шахти; 6 – теплоізоляція шахти; 7 – шар теплоізоляційної засипки; 8 – кожух; 9 – патрубки; 10 – завантажувальний механізм; 11 – скіпові підіймачі; 12 – бункер вапна; 13 – валки; 14 – привід валків

ту за перерізом печі, а також рівномірно розподіляти за перерізом печі шматки різного розміру. Це необхідно для створення однакового опору шихти за перерізом печі, що дозволить рівномірно розподіляти за перерізом печі повітря, що подається.

Підіймач 11 обладнаний двома ковшами місткістю 3 м³ кожен, які переміщуються і розвантажуються синхронно: завантажений ківш піднімається одночасно з опусканням порожнього, один ківш вивантажується одночасно із завантаженням іншого.

Такий пристрій дає змогу знизити швидкість руху ковша і масу металокопункцій підйомника, зменшити витрату електроенергії на привід лебідки. Підйомник обладнаний системою для уловлювання ковшів у разі обриву канату, а лебідка забезпечена блокувальними пристроями, що відключають її в разі ослаблення або обриву канату.

Вапно рівномірно відбирається за поперечним перерізом шахти вивантажувальним пристроєм з обертовими валками 13, який містить механізм вивантаження з приводами валків, бункера і тришлюзовий затвор 1. Механізм вивантаження з обертовими валками 13 виконаний у вигляді двох секцій, розташованих по обидва боки від балки-розсікача. Кожна секція складається з десяти зубчастих валків діаметром 400 мм і довжиною 1500 мм, відстань між торцями зубців яких дорівнює 60 мм. Зубці валків виконані з марганцевистої сталі. Осі валків обертаються в підшипниках, обладнаних водяним охолодженням.

Кожні п'ять валків працюють від самостійного приводу з електродвигуном потужністю 1 кВт.

Обертання ведучого валка через шестерні передається іншим чотирьом, причому в секції кожна пара валків обертається назустріч одна одній із частотою, яка регулюється в межах від 0 до 0,135 хв⁻¹. Максимальній частоті обертання валків відповідає продуктивність механізму 675 т вапна на добу. Механізм вивантаження обладнаний системою централізованого змащення.

Повітря нагнітається у піч вентилятором через колектор.

Механізм вивантаження герметизують тришлюзовим затвором 1. Меха-

нізм вивантаження з обертовими валками є надійним у роботі. Завдяки роздільному регулюванню частоти обертання валків кожної секції механізму матеріал рівномірно відбирається з поперечного перерізу печі. Зубчасті валки, що обертаються, легко дроблять як великі шматки вапна, так і грудки спеченого матеріалу.

Рівномірність вивантаження може порушуватися великими шматками матеріалу, який був спечений у печі.

Кількість стандартного вапна з 1 м^2 перерізу печі становить від 7 до 14 т/добу і залежить від якості сировини, розмірів шматків матеріалу, що випаляється, конструкції і розмірів печі, інтенсивності випалу і ретельності виконання норм технологічного режиму.

Технологічні характеристики шахтної вапняної печі наведено у табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Технологічні показники шахтної вапняної печі

Показник	Значення
Внутрішній діаметр циліндричної частини печі, мм	6200
Висота шахти, мм:	
а) футерованої частини (загальна)	27 000
б) корисна (завантажена шихтою)	24 000
Продуктивність за 85 % СаО, т/добу	450,0
Питома продуктивність за 85 % СаО, т/($\text{м}^2 \cdot \text{добу}$)	14,9
Вміст СаСО ₃ у сухій сировині, %	93,0
Об'ємний вміст у пічному газі, %:	
а) СО ₂	40,6
б) О ₂	1,0
в) СО	1,7
Температура пічного газу на виході, °С	97,0
Масовий вміст вільного СаО у вапні, %	74,7
Ступінь випалу карбонатної сировини, %	90,1
Витратні коефіцієнти, кг/т 85 %-го СаО:	
а) умовного палива	139,0
б) 100 %-го СаСО ₃	1744,0

6.5.2. Електрофільтр

Являє собою циліндричний корпус 1 (рис. 6.6) діаметром 5 000 мм з конічним днищем і кришкою 2. В корпусі 1 в трубних решітках 6 розміщені осаджувальні електроди 4, виконані у вигляді труб діаметром 260 мм. У центрі кожної труби за допомогою спеціальних рам 5 натягнуті коронувальні електроди 3 – мід-

ні, ніхромові або титанові дроти діаметром 1,8 мм.

Запилений газ подається до електрофільтра крізь штуцер 8, проходить крізь трубний простір і, очищений, виводиться крізь штуцер 9 у верхній частині апарату. Коронувальні електроди під'єднані до негативного полюсу джерела постійного електричного струму високої напруги (50–60 кВ), внаслідок чого навкруги них утворюється електричне поле, в якому відбувається іонізація запиленого газу, який проходить, тобто розщеплення його молекул на негативно та позитивно заряджені іони. Осаджувальні електроди заземлені. Тому негативно заряджені іони відштовхуються від негативно зарядженого коронувального електрода, рухаються до позитивно заряджених заземлених труб. На шляху свого руху вони надають негативний заряд частинкам пилу. Негативно заряджений пил починає рухатись до стінок труб, осаджується на них та віддає свій заряд.

Осаджувальні електроди в процесі роботи електрофільтра забруднюються пилом. Їх періодично струшують спеціальним приладом і кожні дві години промивають за допомогою пристрою для подачі промивної води 7 попередньо знеструмивши електрофільтр.

На підприємствах з виробництва соди кальцинованої є спеціальна електрична підстанція для випрямлення змінного струму і підвищення його напруги

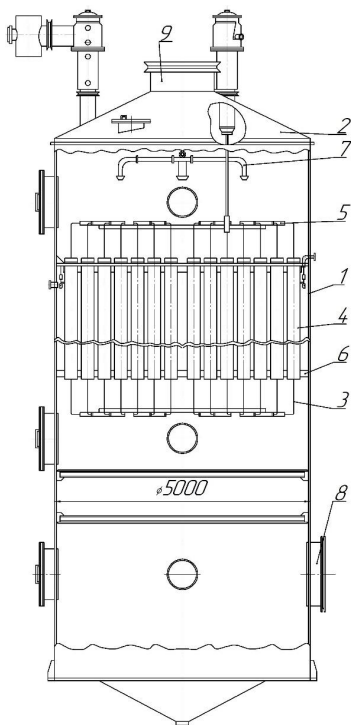


Рисунок 6.6 – Конструкція електрофільтра: 1 – корпус; 2 – корпус (камера); 3 – коронувальні електроди; 4 – осаджувальні електроди; 5 – рама для підвішування коронувальних електродів; 6 – решітка трубна; 7 – пристрій для подачі промивної води; 8 – штуцер для вводу забрудненого газу; 9 – штуцер виводу очищеного газу

до вказаних вище меж.

Роботу електрофільтра контролюють за падінням сили струму на лінії високої напруги. Це вказує на необхідність промити електрофільтр.

Для запобігання корозії внутрішня поверхня корпусу електрофільтра вкрити спеціальним лаком або перхлорвініловою смолою.

За допомогою електрофільтра газ очищують від пилу до його вмісту від 5 до 10 мг/м³.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення випалу карбонатної сировини визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

Контрольні запитання до розділу 6

1. Яка основна задача відділення випалу карбонатної сировини?
2. Чому дорівнює ступінь розкладання кальцій карбонату?
3. На якому рівні підтримують температуру випалу карбонатної сировини?
4. Як впливає розмір шматків сировини на температуру випалу карбонатної сировини?
5. Який розмір шматків карбонатної сировини і твердого палива використовують у відділенні випалу виробництва соди кальцинованої?
6. Перебіг яких небажаних реакцій можливий при випалі карбонатної сировини?
7. Яке співвідношення в газі, який виходить з вапняної печі, між CO₂, що утворився за рахунок випалу карбонатної сировини, та CO₂, що утворився за рахунок горіння твердого палива.
8. Які особливості горіння твердого палива в шарі шматкового матеріалу?
9. Чим обмежується вміст CO₂ в пічному газі?
10. Опишіть конструкцію шахтної печі. На які зони умовно поділяють шахту вапняної печі?
11. Поясніть облаштування електрофільтра та принцип його роботи.

7. ВІДДІЛЕННЯ ГАСІННЯ ВАПНА

Розділ присвячено процесу отримання вапняної суспензії (вапняного молока) у відділенні гасіння вапна, яка надалі використовується у відділенні дистиляції з метою регенерації амоніаку із фільтрової рідини та для очищення сирого розсолу від солей магнію.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення гасіння вапна та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

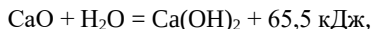
7.1. Задача відділення

Основне призначення відділення гасіння вапна (відділення вапняної суспензії) полягає в отриманні певної кількості суспензії у вигляді безперервного матеріального потоку, який спрямовується у відділення дистиляції (регенерації амоніаку) з вмістом $\text{CaO}_{\text{заг}}$ від 210 до 260 н. п. та $\text{CaO}_{\text{від}}$ від 200 до 250 н. п.

7.2. Фізико-хімічні основи процесу гасіння вапна

У виробництві соди кальцинованої молоко вапняне (суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у воді) використовують для регенерації амоніаку у відділенні дистиляції і очищення сирого розсолу від іонів Mg^{2+} вапняно-содовим методом.

У відділенні гасіння вапна CaO , отриманий у відділенні випалу карбонатної сировини, змішують з певною кількістю води в результаті чого перебігає хімічна реакція



тобто

$$56 \text{ кг/кмоль} + 18 \text{ кг/кмоль} = 74 \text{ кг/кмоль}.$$

Співвідношення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до CaO дорівнює $74/56 = 1,32$, тобто 1 кг CaO і

0,32 кг води утворюють 1,32 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, це мінімальна кількість води, необхідна для хімічної реакції, тому кальцій гідроксид містить 75,76 % CaO та 24,24 % H_2O .

Процес гідратації, коли він здійснюється додаванням такої кількості води, яка повністю витрачається на хімічну реакцію і випаровування, називається сухою гідратацією. У цьому випадку продукт взаємодії буде являти собою твердий розсипчастий порошок, який має назву пушонка.

Якщо для гідратації CaO використовується надлишок води, процес називається «мокрою» гідратацією або гасінням. У цьому випадку отриманий продукт має вигляд тіста або суспензії, яку можна транспортувати трубопроводами з використанням звичайних насосів. Процес гасіння зазвичай відбувається зі значним надлишком води – від 2,5 до 6 частин води на 1 частину CaO .

Гідратація кальцій оксиду, який має комерційну назву негашене вапно, є екзотермічним процесом з виділенням великої кількості тепла, наприклад, тепла, яке виділяється при гідратації 1 кг CaO вистачить для нагрівання 2,8 кг води від 0 до 100 °C.

На кінетику процесу гідратації, фізико-хімічні параметри вапняної суспензії, що одержується, та вихід готового продукту впливають такі основні чинники: вид, структура та хімічний склад карбонатної сировини; температура й тривалість випалу; наявність домішок (особливо сполук сірки) у паливі, що використовується; гранулометричний склад вапна, що застосовується, час та умови його зберігання; температура води; мольне відношення реагентів, що взаємодіють – $\text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$ (водовапняне співвідношення); спосіб та інтенсивність перемішування в процесі гідратації; використання добавок тощо.

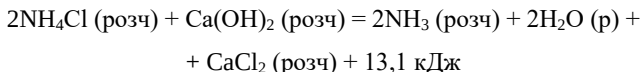
Температура процесу випалу карбонатної сировини впливає на якість отриманого CaO . Кальцій гідроксид – результат гасіння цього CaO . Малі розміри частинок з великою питомою поверхнею є найбільш бажаним кінцевим продуктом гідратації кальцій оксиду. На рис. 7.1 показано вплив температури та тривалості випалу карбонатної сировини на розмір частинок, а отже, і на питому площу поверхні гідратованих частинок CaO .

Якщо температура випалу карбонатної сировини перевищує 1350 °C, то

швидкість гасіння отриманого вапна настільки незначна, що робить його непридатним для використання у виробництві соди кальцинованої.

У воді $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розчиняється погано, причому з підвищенням температури його розчинність зменшується.

У зв'язку з цим для регенерації амоніаку із амоній хлориду у відділенні дистиляції використовують суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у воді – вапняне молоко, причому у реакцію з амоній хлоридом:



вступає спочатку кальцій гідроксид, який знаходиться в розчиненому стані.

По мірі витрачання кальцій гідроксиду відбувається його подальший перехід до розчину з твердої фази, тому швидкість розкладання амоній хлориду буде залежати від швидкості розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також від гідродинамічних факторів (інтенсивності перемішування, величини поверхні контакту фаз, а отже від ступеня дисперсності кальцій гідроксиду – дрібні частинки розчиняються швидше). При більшій дисперсності вапняного молока за інших рівних умов, більше $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перебуватиме в розчиненому стані і тим вище буде швидкість розкладання амоній хлориду.

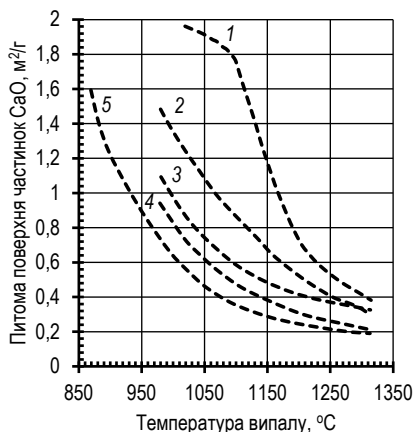


Рисунок 7.1 – Залежність питомої поверхні частинок CaO від температури випалу карбонатної сировини за тривалості випалу год:
1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 16

Крім того, високодисперсна суспензія повільніше розшаровується, триваліше зберігає свою однорідність, що є важливим фактором при її транспортуванні трубопроводами. На практиці, у виробництві соди кальцинованої, використовують 2–3 разовий надлишок води, яка подається на гасіння вапна порівняно зі стехіометричною її кількістю, але необхідно мати на увазі, що чим

більше подається води на утворення вапняного молока, тим більший об'єм рідких відходів буде отриманий після відділення дистиляції.

Ступінь дисперсності суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значною мірою залежить від факторів, які визначають швидкість гідратації CaO . Чим вона більше, тим вище ступінь дисперсності суспензії (вапняного молока), що отримується. При підвищенні температури води, яка подається на гідратацію, зростає не тільки її швидкість, але й ступінь дисперсності суспензії, що отримується. На содових заводах початкова температура води, що подається на гасіння вапна, складає від 60 до 80 °C.

Якість вапняного молока залежить від якості вапна. Домішки, що впливають на процес гасіння вапна, можна розділити на дві групи: ті, що надходять у зону реакції гасіння з твердою (вапно) і рідкою (рідина, що подається на гідратацію) фазами. Домішки, що містяться в карбонатній сировині та паливі, що застосовується, головним чином побічно впливають на процес гасіння, впливаючи на ступінь декарбонізації, структуру й активність вапна. Під час випалу карбонатної сировини оксиди заліза, алюмінію, кремнію і титану утворюють легкоплавкі сполуки, наприклад ферити та інші, які сприяють агломеруванню частинок вапняку, перешкоджаючи його рівномірній декарбонізації.

Деякі твердофазові домішки безпосередньо впливають на швидкість гідратації та якість вапняної суспензії. Наприклад, Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 сповільнюють процес гідратації, а домішка близько 5 % MgO гальмує реакцію орієнтовно на 30 %. Покриття поверхні кальцій оксиду кальцій карбонатом уповільнює, але не запобігає гідратації. Додаток кальцій сульфату істотно сповільнює процес.

Велике значення має вплив на процес гасіння вапна розчинних домішок, що містяться в рідині, яка подається на гідратацію, що зумовлено перспективною можливістю використання промислових стоків содових заводів (наприклад, дистилерної рідини) для отримання вапняної суспензії. Ці домішки впливають на кінетику реакції гасіння, її тепловий ефект, фізико-хімічні властивості вапняної суспензії і навіть на кристалічну структуру $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

7.3. Схема принципова відділення гасіння вапна

У виробництві соди кальцинованої вапняну суспензію використовують для регенерації амоніаку, попереднього очищення сирого розсолу від іонів Mg^{2+} та води, що подається до котельної. Схему відділення гасіння вапна наведено на рис. 7.2.

Приготування вапняної суспензії, призначеної для регенерації амоніаку, здійснюють у гаснику *ГВ* (рис. 7.2). Для гасіння використовують очищену господарсько-питну воду, освітлену частину дистилерної рідини і слабку вапняну суспензію, отриману під час помелу та промивання дрібних відходів гасіння.

Під час приготування вапняної суспензії для попереднього очищення сирого розсолу на деяких заводах для гасіння використовують сирий розсіл, а для хімічного очищення води – тільки воду.

Рівномірну подачу вапна з робочого бункера до гасника *ГВ* забезпечує барабанний живильник *ЖБ*, який дає можливість регулювати продуктивність гасника. Нагрівання води, що подається на гасіння, відбувається у водопідігрівачі-конденсаторі *АТ* завдяки використанню тепла водяної пари, що виходить із гасника. Нагріта вода надходить до гасника і на промивання дрібних відходів гасіння до сортувального барабана *БС*.

Пульпа (або суспензія – гетерогенна система, що складається з рідини і зважених твердих частинок), що виходить з гасника *ГВ*, розподіляється в барабані сортувальному *БС* на три фракції: концентровану вапняну суспензію, дрібні та великі відходи гасіння. Концентрована вапняна суспензія проходить крізь сито першої за ходом матеріалу секції барабана сортувального *БС* і після тонкого очищення на віброситі *СВ* надходить до збірника *ЗБІ*, оснащеного перемішувальним пристроєм, звідки насосом *НІ* передається у відділення дистилції. Твердий залишок надходить до другої секції барабана сортувального *БС*, де здійснюється його промивка гарячою водою.

Частинки розмірами менше 15 мм (дрібні відходи гасіння) проходять крізь сито, а великі шматки недопалу і палива, відмиті від вапняної суспензії, надходять на стрічковий транспортер *ТСТ* і далі через склад сировини і палива на повторний випал до відділення випалу карбонатної сировини.

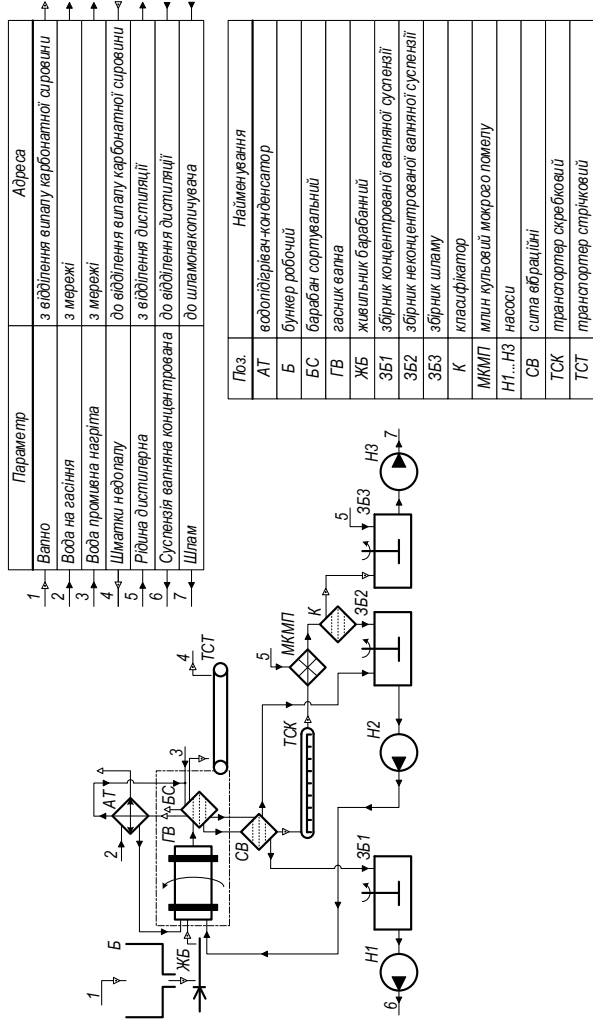


Рисунок 7.2 – Схема принципова відділення гасіння вапна

Дрібні відходи гасіння відокремлюють на віброситі *СВ* від слабкої вапняної суспензії, яка розподільним жолобом надходить до збірника *ЗБ2*, обладнаного пристроєм для перемішування, а відокремлену тверду фазу скребковим транспортером *ТСК* подають до кульового млина мокрого помелу *МКМП*. Слабку вапняну суспензію, одержану в результаті розмелювання, гасіння і диспергування вапна, очищують у класифікаторах *К* і через розподільний жолоб подають до збірника *ЗБ2*. Шлам, що виходить із класифікатора, у збірнику шламу *ЗБ3* репульпують дистилерною рідиною і спрямовують на станцію перекачування промстоків або на фільтрацію, де змішують зі шламом після дистиляції.

7.4. Норми технологічного режиму відділення гасіння вапна

Основною технологічною вимогою до процесу приготування вапняної суспензії, що подається у змішувач відділення дистиляції, є її максимальна концентрація і температура. Це сприяє не тільки підвищенню продуктивності відділення дистиляції, а й скороченню витрат пари, амоніаку, вапна завдяки зменшенню об'єму суспензії, яка виходить з дистилера.

Для забезпечення безперешкодного транспортування вапняної суспензії апаратами і комунікаціями відділення гасіння, а також для зручності її дозування у відділенні гасіння обмежується гранична концентрація суспензії. Концентрацію $\text{CaO}_{\text{акт}}$, тобто титр суспензії, визначають титруванням хлоридною кислотою в присутності фенолфталеїну. Гранично можлива концентрація вапняної суспензії залежить від виду карбонатної сировини, умов випалу і гасіння, але на практиці зазвичай не перевищує 250 н. п., або 35,0 % за масою у перерахунку на $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Температура вапняної суспензії не перевищує 90 °С. Опосередковано можливість підвищення температури вапняної суспензії обмежена необхідністю зберігати її у порівняно великих буферних ємностях – мішалках, внаслідок чого вапняна суспензія охолоджується. Буферні ємності необхідні для вирівнювання випадкових коливань титру суспензії, які ускладнюють підтримання стабільного режиму функціонування відділення дистиляції.

Подачу рідини на гасіння регулюють вручну за даними аналітичного контролю концентрації $\text{CaO}_{\text{акт}}$ у вапняній суспензії, який здійснюють кожні 30 хвилин. При цьому для суспензії, що подається на дистиляцію, норма становить від 190 до 220 н. п., на потреби водопідготовки – від 100 до 110 н. п., на очищення розсолу – до 110 н. п. На деяких заводах, де в разі приготування вапняної суспензії для розсолоочищення використовують сирий розсіл, концентрація іонів Cl^- у ній становить від 100 до 105 н. п. У табл. 7.1 наведено орієнтовні склади вапняної суспензії, яка спрямовується на дистиляцію, і відходів гасіння.

Таблиця 7.1 – Орієнтовні склади вапняної суспензії та відходів гасіння

Компонент	Вапняна суспензія		Шлам з класифікатора, % мас	Великі відходи, % мас
	% мас	н. п.		
$\text{CaO}_{\text{акт}}$	23,5	215,0	25,0	2,0
$\text{CaO}_{\text{неакт}}$	1,5	13,7	14,0	7,0
MgO	0,3	3,8	0,8	0,3
CaCO_3	2,0	11,8	23,2	83,0
R_2O_3	0,2	–	3,0	1,0
SiO_2 ¹	1,7	–	4,0	4,5
CaCl_2	2,2	10,1	–	–
NaCl	1,1	4,8	–	–
H_2O	67,5	952,1	30,0	1,0
Разом, кг / 1 т соди	2600,0		55,0	70,0

¹ Сумарний вміст SiO_2 та нерозчинного у HCl залишку.

Продуктивність відділення підтримується шляхом регулювання подачі вапна на гасіння і залежить від кількості вапняної суспензії, що витрачається споживачами.

7.5. Основне устаткування відділення гасіння вапна

У виробництві соди кальцинованої використовують обертовий гасник вапна безперервної дії (рис. 7.3), який являє собою порожнистий циліндр з віссю обертання, яка має ухил $0,5^\circ$ в бік вивантаження вапняної суспензії.

Зовнішній діаметр корпусу 7 гасника 2500 мм, довжина 15 000 мм. Корпус виготовлений шляхом зварювання зі сталевих листів завтовшки 16 мм.

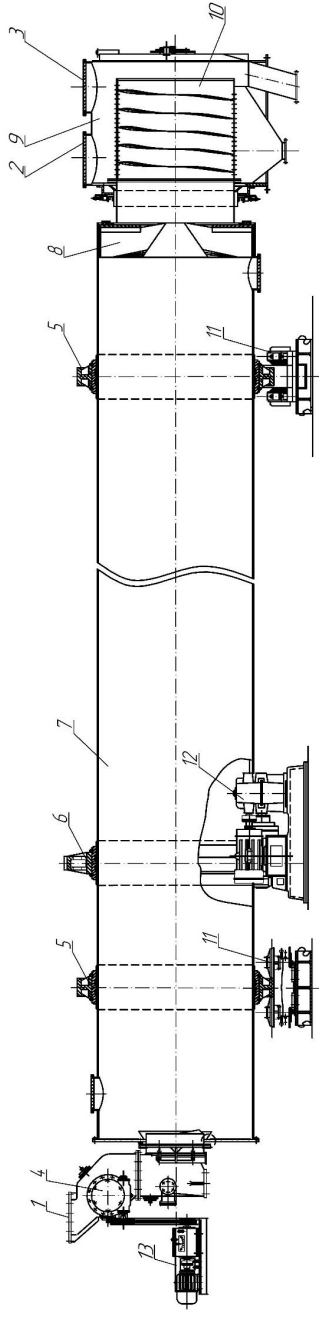


Рисунок 7.3 – Гасник вапна: 1 – штуцер для робочого бункера; 2 – штуцер для водопідігрівача-конденсатора; 3 – штуцер для витяжної труби; 4 – живильник барабанний; 5 – бандажі; 6 – вінець зубчастий; 7 – корпус гасника; 8 – конус розвантажувальний; 9 – корпус розвантажувальний; 10 – барабан сортувальний; 11 – ролики опорні; 12 – привід барабана живильника

Ззовні корпус оснащений привареними ребрами для кріплення бандажів 5 і зубчастого вінця 6, виготовленого з легованого сірого чавуну. Для захисту корпусу гасника від абразивного зносу його внутрішню поверхню вкривають знімним кожухом, виготовленим із листової сталі товщиною 10 мм. Гасник встановлений на дві пари опорних роликів 11 за допомогою бандажів 5, виготовлених зі сталевого лиття. Обертання гасника з частотою $0,058 \text{ с}^{-1}$ здійснюється за допомогою приводу 12 з електродвигуном потужністю 22 кВт.

Живильник барабанний 4, який призначений для подачі вапна з робочого бункера, що приєднується до штуцера 1 до гасника, складається з двох камер, виготовлених з чавуну. У верхній камері розміщений чавунний барабан з поздовжніми шліцами, що частково перекриває прохід вапна з верхньої камери у нижню. Привід барабана живильника 13 забезпечує можливість багатоступеневої зміни частоти обертання, яка за постійного рівня вапна в робочому бункері пропорційна необхідній продуктивності гасника.

Для забезпечення рівномірного переміщення матеріалу до барабана сортувального 10 і поліпшення процесу перемішування всередині гасника є спірале-подібна навівка.

Вапняна суспензія безперервно перетікає до сортувального барабана і через отвори в першій камері сортувального барабана виходить з гасника. Вивантаження відходів гасіння у сортувальний барабан здійснюється розвантажувальним конусом 8 із шістьма черпаками.

Сортувальний барабан 10 з'єднаний з корпусом гасника за допомогою фланця і обертається усередині нерухомого розвантажувального корпусу 9. Сортувальний барабан являє собою сталевий циліндр зі стінкою товщиною 12 мм, діаметром 1900 і довжиною 2600 мм. На циліндричній поверхні барабана є отвори, призначені для виходу концентрованої вапняної суспензії (перша секція) і дрібних відходів гасіння та промивної рідини (друга секція). Для рівномірного переміщення матеріалу, що вивантажується, всередині барабана є навівка з кроком 290 мм і заввишки 150 мм з листової сталі. На верхній частині розвантажувального корпусу до відповідних штуцерів 2 і 3 підключаються водопіди-

грівач-конденсатор і витяжна труба. У водопідігрівач-конденсатор надходить частина необхідної для гасіння води. Під час чищення або ремонту водопідігрівача гасник сполучається з атмосферою через витяжну трубу. Маса гасника становить 31 000 кг.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення гасіння вапна визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої і потребами інших споживачів.

Контрольні запитання до розділу 7

1. Яке основне призначення має відділення гасіння вапна?
2. На яких стадіях виробництва соди кальцинованої використовують вапняне молоко?
3. Яка мінімальна кількість води необхідна для хімічної реакції гасіння вапна?
4. Який процес називають «мокрою» гідратацією?
5. Які фактори впливають на вихід готового продукту у відділенні гасіння вапна?
6. Який надлишок води на практиці використовують для гасіння вапна?
7. Надайте характеристику домішкам, які впливають на процес гасіння вапна і характеру їх дії.
8. Що таке пульпа?
9. Які основні технологічні вимоги ставляться до процесу приготування вапняної суспензії?
10. Якою є температура вапняної суспензії?
11. Чим обумовлюється кут нахилу гасника вапна?
12. Якою є гранично можлива концентрація вапняної суспензії і від чого вона залежить?
13. Опишіть конструкцію гасника вапна.

8. ВІДДІЛЕННЯ АМОНІЗАЦІЇ ОЧИЩЕНОГО РОЗСОЛУ

Розділ присвячено процесу поглинання очищеним розсолом амоніаку і частково карбон (IV) оксиду з парогазової суміші відділень регенерації амоніаку (дистиляції), карбонізації амонізованого розсолу, а також із газоповітряної суміші вакуум-фільтрів.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення амонізації очищеного розсолу та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

8.1. Задача відділення

У виробництві соди кальцинованої очищений розсіл перед насиченням карбон (IV) оксидом у відділенні карбонізації спрямовують у відділення амонізації очищеного розсолу для поглинання амоніаку й частково карбон (IV) оксиду з парогазової суміші відділень регенерації амоніаку (дистиляції), карбонізації амонізованого розсолу, а також із газоповітряної суміші вакуум-фільтрів.

Основне призначення відділення абсорбції полягає в отриманні певної кількості амонізованого розсолу у вигляді безперервного матеріального потоку, що передається у відділення карбонізації амонізованого розсолу з наступними технологічними показниками:

- 1) вміст амоніаку – від 100 до 106 н. п.;
- 2) вміст Cl^- – не менше 89 н. п.;
- 3) температура – від 28 до 32 °C.

При цьому одночасно відділення амонізації очищеного розсолу повинне забезпечувати поглинання амоніаку з викидних газів виробництва соди кальцинованої з доведенням значень вмісту NH_3 в них до санітарних норм.

8.2. Фізико-хімічні основи процесу амонізації очищеного розсолу

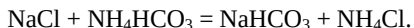
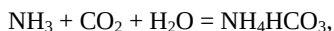
Амонізований розсіл, тобто розсіл, що містить амоніак, одержують на содових заводах у відділенні амонізації очищеного розсолу (відділення абсорбції).

Для насичення розсолу, очищеного у відділенні попереднього очищення сирого розсолу, застосовують здебільшого парогазову суміш, яка надходить із відділення дистиляції (понад 80 %) і містить, крім амоніаку й карбон (IV) оксиду, водяну пару, кількість якої залежить від температури суміші. Зменшення кількості водяної пари, що надходить на абсорбцію, дає змогу збільшити концентрацію амоніаку і натрій хлориду в розсолі, тому в принциповій схемі відділення дистиляції має бути передбачена можливість максимального зниження температури парогазової суміші, що надходить на абсорбцію. Однак ця температура не має бути нижчою за 58 °С, оскільки подальше її зменшення спричиняє кристалізацію у трубопроводах і апаратах амоній карбонатів NH_4HCO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

На амонізацію амоніак подається трьома потоками:

- 1) основний потік з відділення дистиляції;
- 2) потік з відділення фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату;
- 3) потік з відділення карбонізації амонізованого розсолу.

При взаємодії амоніаку з CO_2 утворюється NH_4HCO_3 , який в подальшому при взаємодії з натрій хлоридом утворює натрій гідрокарбонат:



Амонізований розсіл утворюється при розчиненні амоніаку із парогазової суміші, яка подається з відділення дистиляції, та із газоповітряної суміші, яка подається із відділень фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату та карбонізації амонізованого розсолу. Амоніак добре розчиняється у воді і розсолі – один об'єм води за температури 0 °С і 102 кПа розчиняє 1298 об'ємів амоніаку, а за 20 °С – 720 об'ємів. Розчинність амоніаку у розсолі залежно від його тиску в газі і температури можна визначити з наступної залежності:

$$\lg P_{\text{NH}_3} = 3,6633 - \frac{1711,34}{T} + 0,3935 \cdot \lg T + \\ + 1,144 \cdot \lg[H_{\text{пт}} \cdot (1 - 0,0056 \cdot R - 0,000021 \cdot R^2)],$$

де P_{NH_3} – рівноважний тиск амоніаку над розчином, кПа; T – абсолютна температура, К; $H_{\text{пт}}$ – вміст амоніаку в розчині (прямий титр), н. п.; R – ступінь карбонізації амонізованого розчину, %.

Відомо, що абсорбція CO_2 перебігає значно повільніше абсорбції NH_3 , тому апаратура відділення повинна бути розрахована так, щоб забезпечити поглинання заданої кількості амоніаку і максимально можливу кількість CO_2 , що крім підтримання певного температурного режиму визначається ще наявністю амоніаку в розсолі за всією висотою апарату, кількістю і конструкцією контактних елементів в апараті, де відбувається поглинання, яка забезпечує створення розвиненої поверхні контакту між рідкою та газовою фазами.

Створення розвиненої поверхні контакту між рідкою і газовою фазами забезпечується використанням в апаратах масообмінних елементів у вигляді барботажних ковпачкових тарілок. Їх конструкція забезпечує створення необхідної поверхні контакту за рахунок утворення бульбашок і піни.

Важливим фактором в процесі амонізації є температура. Через те, що процес амонізації має декілька стадій:

- 1) фізичне поглинання амоніаку і карбон (IV) оксиду;
- 2) утворення амоній карбамату з виділенням тепла:



- 3) гідроліз амоній карбамату з поглинанням тепла:



температура на них впливає не однаково.

Підвищення температури розсолу, з одного боку, збільшує рівноважний тиск карбон (IV) оксиду над розчином і, відповідно, знижує швидкість і повноту поглинання CO_2 , а з іншого боку, збільшує швидкість хімічних реакцій, які супроводжують поглинання CO_2 . Швидкість хімічних реакцій за температури потоку рідини менше 55°C визначає процес поглинання CO_2 амонізованим роз-

чином, тому верхню частину абсорбера зазвичай не охолоджують і підтримують температуру в апараті настільки високою, наскільки це дозволяють швидкість і повнота поглинання амоніаку.

Утворення амоній карбамату створює сприятливі умови для поглинання амоніаку і карбон (IV) оксиду через те, що при цьому знижується рівноважний тиск NH_3 і CO_2 над розчином. Одночасно поглинання амоніаку розсолу супроводжується виділенням тепла, що спричиняє розігрів розчину, а отже зростання рівноважного тиску амоніаку над розчином і зниження рушійної сили абсорбції через те, що тиск амоніаку у вхідному газовому потоці є порівняно сталим, що робить необхідним охолодження розсолу при його амонізації.

8.3. Схема принципова відділення амонізації очищеного розсолу

Схему відділення амонізації очищеного розсолу наведено на рис. 8.1.

Очищений розсіл з відділення попереднього очищення сирого розсолу відцентровими насосами подають до напірного баку *БН*, звідки він самопливом подається до апаратів відділення амонізації очищеного розсолу (абсорбції): промивач повітря фільтрів – *ППФЛ* та другий промивач газу карбонізаційних колон – *ПГКЛ-2*. Не виключається можливість безпосередньої подачі очищеного розсолу з колектора до вказаних апаратів. У *ППФЛ* подається близько 20 % розсолу і відбувається вловлювання амоніаку з повітря вакуум-фільтрів. Крізь *ППФЛ* повітря просмоктується вакуум-насосами фільтрів *НВ* і викидається до атмосфери.

Розсіл із *ПВФЛ* надходить у промивач газу абсорбції – *ПГАБ*. Через нього вакуум-насосами *НВ* просмоктуються гази, що надходять з абсорбера *АБ*, і подаються далі на змішування з газом парових кальцинаторів, а потім у відділення карбонізації амонізованого розсолу.

Інший потік очищеного розсолу (близько 80 %) надходить до другого промивача газу карбонізаційних колон – *ПГКЛ-2*, де відбувається поглинання амоніаку і карбон (IV) оксиду з газу відділення карбонізації амонізованого розсолу, після чого останній через сепаратор викидається до атмосфери.

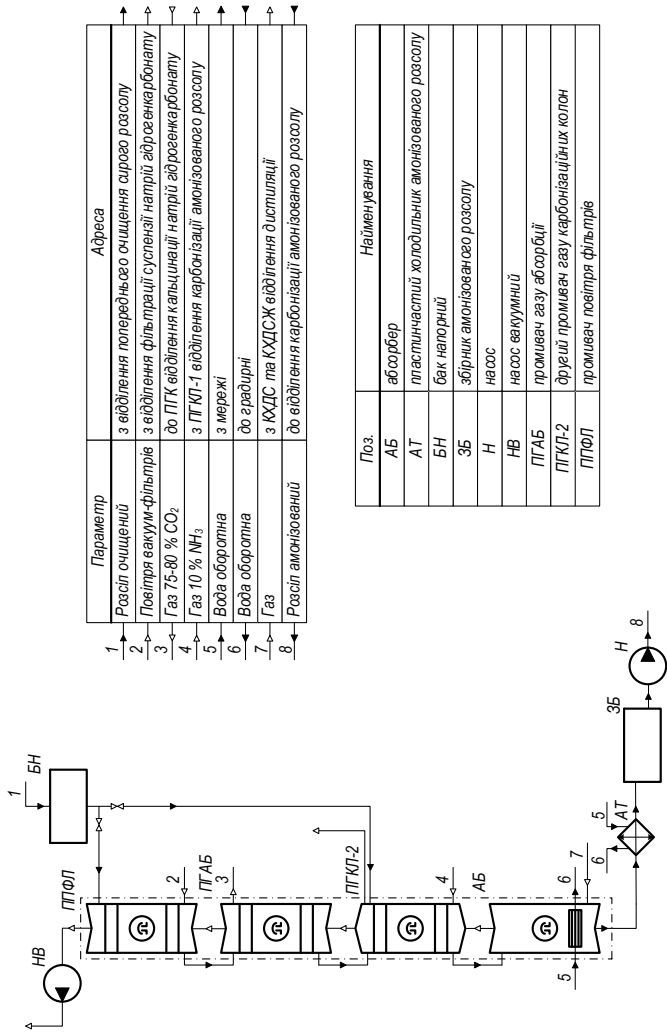


Рисунок 8.1 – Схема принципова відділення амонізації очищеного розсолу

Розсіл із *ПГАБ* і *ПГКЛ-2* надходить до абсорбера *АБ*.

Такий розподіл потоків розсолу між апаратами здійснюється за наявності в принциповій схемі однієї абсорбційної колони. При одночасній роботі декількох абсорбційних колон є можливим варіант, коли дві або три колони комплектуються одним *ПВФЛ* і одним *ПГАБ*. У цьому випадку близько 80 % розсолу надходить у *ПВФЛ* і далі до *ПГКЛ-2*, а решта – 20 % спрямовується у *ПГАБ*. Після цього розсіл із *ПГАБ* і *ПГКЛ-2* надходить до абсорбера *АБ*. Іноді весь розсіл після *ПВФЛ* і *ПГАБ* спрямовується у *ПГКЛ-2*, а потім до абсорбера *АБ*.

Далі для спрощення описано принципову схему відділення амонізації очищеного розсолу з однією абсорбційною колоною.

Розсіл, що надійшов до абсорбера *АБ*, насичується амоніаком і карбон (IV) оксидом із парогазової суміші відділення дистиляції. Після абсорбера *АБ* газу подаються у промивач газу абсорбції *ПГАБ*. У нижню частину абсорбера *АБ* трубками надходить вода для відведення тепла, що виділяється в процесі поглинання амоніаку і карбон (IV) оксиду. Подальше охолодження амонізованого розсолу відбувається у пластинчастому холодильнику *АТ*, після чого розсіл прямує до збірника амонізованого розсолу *ЗБ*.

Як видно з рис. 8.1, у всіх апаратах відділення амонізації очищеного розсолу рідина і газ рухаються протитечею один одному, що забезпечує якнайповніше вилучення компонентів, що абсорбуються.

Слід зазначити, що всі апарати, за винятком *ПГКЛ-2*, працюють в умовах вакууму. При цьому виключаються проскоки амоніаку крізь нещільності апаратів і трубопроводів назовні. Водночас в умовах вакууму стає можливим небажане підсмоктування повітря ззовні, що має певний негативний вплив на роботу відділення карбонізації амонізованого розсолу.

Основне устаткування відділення амонізації очищеного розсолу, а саме *ППФЛ*, *ПГАБ*, *ПГКЛ-2*, *АБ*, змонтовано у вигляді колони абсорбції діаметром 2800 мм.

На відміну від раніше описаної схеми відділення амонізації очищеного розсолу колона абсорбції може не комплектуватися холодильником газу дистиляції

і мати тільки один абсорбер без розбивки на перший і другий.

8.4. Норми технологічного режиму відділення

Норми технологічного режиму відділення амонізації очищеного розсолу наведено у табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Норми технологічного режиму відділення амонізації очищеного розсолу

Показник	Значення	Показник	Значення
Промивач повітря фільтрів		Абсорбер	
Рідина на виході:		Рідина на вході:	
прямий титр, н. п.	1	прямий титр, н. п.	15 – 20
вміст Cl^- , н. п.	102 – 104	вміст CO_3^{2-} , н. п.	2 – 5
Газ на виході:		температура, °C	
вакуум, кПа	47 – 51	Газ на виході:	
Другий промивач газу карбонізаційних колон		температура, °C	
Газ на вході:		вакуум, гПа	
об'ємний вміст CO_2 , %	5 – 7	Газ на вході:	
температура, °C	37 – 47	температура, °C	
тиск, гПа	1110 – 1210	вакуум, гПа	
Газ на виході:		Рідина до пластинчастого холодильника:	
об'ємний вміст CO_2 , %	3 – 5	температура, °C	
тиск, гПа	1030 – 1070	Рідина після пластинчастого холодильника:	
Рідина на виході:		прямий титр, н. п.	
прямий титр, н. п.	15 – 21	вміст CO_3^{2-} , н. п.	
вміст Cl^- , н. п.	102 – 103	вміст Cl^- , н. п.	
Промивач газу абсорбції		температура, °C	
Газ на виході:			
об'ємний вміст CO_2 , %	75 – 80		
вакуум, гПа	340 – 370		
Рідина на виході:			
прямий титр, н. п.	5 – 10		

8.5. Основне устаткування відділення амонізації очищеного розсолу

Для поглинання NH_3 і CO_2 у відділенні амонізації очищеного розсолу можуть використовуватися апарати барботажного і скрубєрного типу. Для поглинання амоніаку більш доцільними є скрубєрні апарати, а для поглинання CO_2 – барботажні. Але найбільша повнота поглинання CO_2 досягається в присутності NH_3 – активного компонента, який взаємодіє з CO_2 і це сприяє його поглинанню. З цієї точки зору для поглинання CO_2 є переважними апарати з прямотечею газу

та рідини, що може бути реалізованим в апаратах скрубєрного типу. При прямо-
течії CO_2 , який подається до апарату, контактує з рідиною, багатою на амоніак, з
самого початку і до виходу з апарату, тоді як при протитечійному русі газ на
виході з апарату зустрічається з рідиною, що містить менше амоніаку, ніж при
прямотечії.

Недоліками скрубєрних апаратів є їх менша питома продуктивність, мала
надійність, стійкість і сталість в роботі, певні складнощі очищення насадкових
елементів при засміченні.

Тому зараз на содових заводах використовують апарати барботажного ти-
пу з протитечією газу і рідини.

Основним елементом барботажних апаратів, які використовують у відді-
ленні амонізації очищеного розсолу, є барботажна ковпачкова тарілка (рис. 8.2).

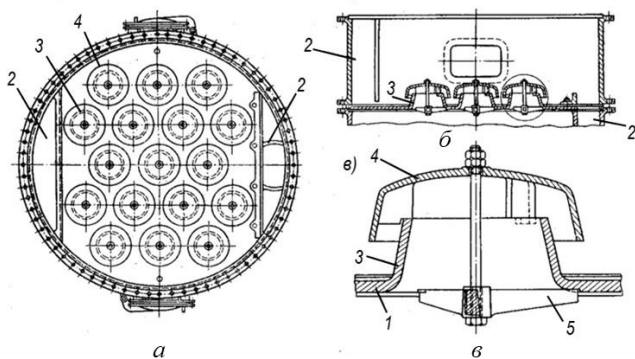


Рисунок 8.2 – Схема барботажної ковпачкової тарілки: *а* – вид зверху; *б* – розріз;
в – горловина і ковпачок; 1 – днище тарілки; 2 – перелив; 3 – горловина; 4 – ковпачок
горловини; 5 – скоба

На днищі тарілки 1 розташовано від 17 до 27 горловин 3, перекритих ков-
пачками 4. В кожному апараті є декілька тарілок, затиснутих між фланцями окре-
мих царг, розташованих одна над одною і з'єднані у вигляді апарату колонного
типу. Рідина перетікає з однієї тарілки до іншої переливами 2 і проходить весь
переріз тарілки. Якість роботи тарілки забезпечується, у тому числі, горизон-

тальністю її розташування.

Кількість тарілок в кожному з апаратів є різною: *ППФЛ* – 4; *ПГКЛ-2* – 6; *ПГАБ* – 4. Кількість тарілок залежить від вмісту компонентів у газовому потоці, який подається до апарату.

Абсорбер *АБ* являє собою вертикальний протитечіний апарат, який має висоту 19800 мм і діаметр 2800 мм. Він складається з 20 царг, в яких встановлені протитечіні трубно-решітчасті та протитечіні ґратчасті тарілки. Верхня частина абсорбера *АБ* обладнана чотирма протитечіними ґратчастими тарілками й однією розподільчою тарілкою, призначеною для рівномірного розподілу рідини, що надходить зверху, всім перерізом апарату. Слабоамонізований розсіл нагрівається до температури, близької до 60 °С, що дає змогу в нижній частині абсорбера *АБ* відводити тепло більш ефективно. Тому нижня частина абсорбера *АБ* обладнана дванадцятьма восьмиходовими протитечіними трубно-ґратчастими тарілками, трьома перерозподільними ґратчастими протитечіними тарілками, призначеними для перерозподілу потоку рідини, що стікає. Теплообмінні секції встановлені горизонтально в бічних фланцевих роз'ємах царг перпендикулярно поздовжній осі апарата. Рідина, що надійшла до абсорбера *АБ*, насичується амоніаком і карбон (IV) оксидом із газової суміші відділення дистиляції, тому нагрівається до температури понад 68 °С, а гази після нього подаються до нижньої частини промивача газу абсорбції *ПГАБ*. До нижньої частини абсорбера *АБ* по трубках надходить вода для відведення тепла, що виділяється, в результаті температура амонізованого розсолу на виході абсорбера *АБ* знижується до 60–65 °С.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення амонізації очищеного розсолу визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

Контрольні запитання до розділу 8

1. Яка основна мета відділення абсорбції?
2. Чому повинен дорівнювати вміст амоніаку у амонізованому розсолі після відділення амонізації?

3. На що впливає зменшення кількості водяної пари, що надходить на абсорбцію?

4. Яка мінімальна припустима температура парогазової суміші, що надходить на абсорбцію, і чому?

5. Звідки амоніак подається у відділення амонізації?

6. За рахунок чого компенсуються втрати амоніаку, що можуть виникати у виробництві соди кальцинованої?

7. Як впливає температура розсолу на технологічний процес?

8. З якою метою всі апарати відділення амонізації, крім апарату ПГКЛ-2, працюють під вакуумом?

9. Перерахуйте основні апарати, що входять до складу відділення амонізації очищеного розсолу?

10. Який тип поглинальних апаратів – барботажні або скрубєрні доцільніше використовувати у відділенні амонізації очищеного розсолу? Чому?

9. КАРБОНІЗАЦІЯ АМОНІЗОВАНОГО РОЗСОЛУ

Розділ присвячено процесу насичення амонізованого розсолу карбон (IV) оксидом з газів відділень випалу карбонатної сировини та кальцинації натрій гідрогенкарбонату результатом якого є утворення NaHCO_3 у вигляді суспензії, яку передають для розділення у відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення карбонізації амонізованого розсолу та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

9.1. Задача відділення карбонізації амонізованого розсолу

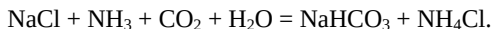
Процес карбонізації (насичення амонізованого розсолу карбон (IV) оксидом), у результаті якого утворюється натрій гідрогенкарбонат, є основним процесом виробництва соди кальцинованої. У відділенні карбонізації амонізованого розсолу отримують задану кількість суспензії, що містить натрій гідрогенкарбонат, у вигляді безперервного матеріального потоку, який передають у відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату з наступною характеристикою (для проясненої частини суспензії):

- 1) вміст загального амоніаку – від 92 до 97 н. п.;
- 2) вміст Cl^- – не менше 95 н. п.;
- 3) вміст CO_2 – від 32 до 42 н. п.;
- 4) прямий титр – від 23 до 27 н. п.;
- 5) температура – від 26 до 32 °С.

9.2. Фізико-хімічні основи процесу карбонізації амонізованого розсолу

Однією з найскладніших стадій виробництва соди кальцинованої є стадія карбонізації амонізованого розсолу. На цій стадії забезпечується поєднання про-

цесу абсорбції CO_2 і процесу утворення великих кристалів натрій гідрогенкарбонату, утворення якого відбувається за реакцією:



Ця реакція характеризує лише підсумковий результат взаємодії натрій хлориду з амоній гідрогенкарбонатом. Насправді процес карбонізації амонізованого розсолу перебігає набагато складніше і його механізм до цього часу остаточно не з'ясований.

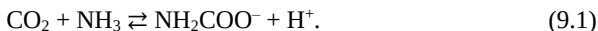
Далі після карбонізації на стадії дистиляції відпрацьованої рідини амонію хлорид розкладають і виділяють амоніак, який повертають у виробництво. Таким чином у виробництві соди кальцинованої амоніак перебуває у рециклі. В амонізованому розсолі амоніак реагує з водою за реакцією:



Проте, величина константи рівноваги реакції гідратації амоніаку у воді є замалою:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_3]}.$$

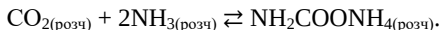
Тому основним реагуючим компонентом у рідині є не NH_4OH , а розчинений NH_3 . Відомо, що концентрація розчиненого амоніаку в сотні разів більша за концентрацію амоній гідроксиду. Порівняно з амоніаком карбон (IV) оксид погано розчиняється у воді та швидкість його абсорбції є незначною. Тому для прискорення абсорбції CO_2 у розсіл вводять амоніак. Карбон (IV) оксид у розчині реагує з розчиненим амоніаком, утворюючи карбамінову кислоту:



Далі карбамінова кислота нейтралізується амоніаком з утворенням амоній карбамату за реакцією:



Рівняння сумарної реакції має вигляд:

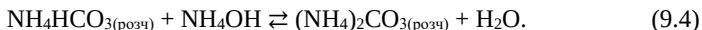


В умовах виробництва соди кальцинованої за амоніачним методом спочатку перебігають реакції утворення амоній карбамату (9.1), (9.2), який являє со-

бою сіль слабкої кислоти і слабкої основи. Далі амоній карбамат у розчині піддається гідролізу за реакцією:



Однак, між NH_4HCO_3 , що утворюється в розчині, і NH_4OH може перебігати додаткова реакція:



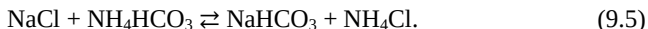
Зі збільшенням кількості карбон (IV) оксиду, що поглинувся, та накопиченням кислого середовища реакція (9.4) зупиняється. При цьому реакція гідролізу амоній карбамату (9.3) зміщується в бік утворення кислої солі – NH_4HCO_3 . Останнє спричиняє накопичення в розчині іонів HCO_3^- . Через те що швидкість гідролізу амоній карбамату менша за швидкість його утворення, під час поглинання CO_2 амонізованим розсолом відбувається накопичення в розсолі амоній карбамату й утворюється карбаматне пересичення. Проте з плином часу настає рівновага між: карбонат-, бікарбонат-, карбамат-іонами та вільним амоніаком і, відповідно, змінюється рівноважний тиск компонентів у газі. З підвищенням температури швидкість реакції гідролізу амоній карбамату збільшується і карбаматне пересичення зменшується. За присутності амоніаку в рідині рівноважний тиск карбон (IV) оксиду зменшується.

Процес карбонізації амонізованого розсолу у виробництві соди кальцинованої проводять в декілька стадій. Спочатку амонізований розсіл, частково насичений CO_2 у відділенні амонізації очищеного розсолу, обробляють газом вапняних печей в колоні попередньої карбонізації (*К/ППК*), потім в першому промивачі газу карбонізаційних колон (*ПГКЛ-1*) газами з осаджувальних колон (*КЛ*) і насамкінець – в осаджувальних колонах (*КЛ*), до нижньої частини яких вводять змішаний газ з відділень випалу карбонатної сировини і кальцинації натрій гідрогенкарбонату з об'ємним вмістом CO_2 від 65 до 75 %, а в середню частину – газ з відділення випалу карбонатної сировини з вмістом CO_2 , який залежить від сировини, що використовується (крейда або вапняк).

На першій стадії карбонізації більша частина CO_2 зв'язується у амоній карбамат за реакціями (9.1), (9.2), який далі гідролізується за реакцією з утворенням

пересиченого за HCO_3^- розчину за реакцією (9.3).

Далі з пересиченого розчину кристалізується натрій гідрогенкарбонат за реакцією:



Кристалізація натрій гідрогенкарбонату відповідає загальним законам ір-ностям і залежить насамперед від температури, пересичення і швидкості перемішування розчину. Необхідно враховувати, що наведена послідовність утворення NaHCO_3 описує процес лише у спрощеному вигляді.

У відділенні карбонізації утворюється суспензія з вмістом натрій гідрогенкарбонату на рівні 26 %.

Найбільш простим кінетичним рівнянням процесу карбонізації амонізованого розсолу є наступне:

$$N_{\text{CO}_2} = [\text{NH}_3]_{\text{M}}^{\text{віль}} \cdot K_{\text{a}} \cdot (P_{\text{CO}_2}^{\text{r}} - P_{\text{CO}_2}^{\text{m}}),$$
$$\lg K_{\text{a}} = -\frac{760}{T} - 3,18,$$

де N_{CO_2} – кількість карбон (IV) оксиду, який поглинувся в одиницю часу одиницею поверхні розчину, моль/м²; $[\text{NH}_3]_{\text{M}}^{\text{віль}}$ – концентрація активного компоненту (не зв'язаного у хлорид та вуглеамонійні солі амоніаку) у розчині, н. п.; K_{a} – константа; $P_{\text{CO}_2}^{\text{r}}$ – парціальний тиск карбон (IV) оксиду у карбонізувальному газі, кПа; $P_{\text{CO}_2}^{\text{m}}$ – тиск карбон (IV) оксиду над метастабільним розчином, кПа.

Швидкість кристалізації натрій гідрогенкарбонату за постійної температури можна описати наступним чином:

$$W_{\text{к}} = K_{\text{к}} \cdot ([\text{NH}_3]_{\text{p}}^{\text{зв}} - [\text{NH}_3]_{\text{M}}^{\text{зв}}),$$
$$\lg K_{\text{к}} = 1,504 - \frac{724}{t},$$

де $W_{\text{к}}$ – швидкість кристалізації натрій гідрогенкарбонату, н. п./хв; $[\text{NH}_3]_{\text{p}}^{\text{зв}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{M}}^{\text{зв}}$ – концентрація зв'язаного амоніаку у рівноважному та метастабільному розчині відповідно, н. п.; $K_{\text{к}}$ – константа швидкості кристалізації; t – температура розчину, °С.

Різниця у вмісті зв'язаного амоніаку в рівноважному і метастабільному

розчинах дорівнює пересиченню розчину за натрій гідрогенкарбонатом на даний момент.

Показником, що характеризує перехід натрію з натрій хлориду в осаджений натрій гідрогенкарбонат, є ступінь утилізації натрію, що є відношенням кількості натрію, що міститься в осадженому натрій гідрогенкарбонаті, до кількості натрію в повареній солі, що надходить з амонізованим розсолом до карбонізаційної колони.

Згідно з реакцією (9.5) під час випадіння кристалів натрій гідрогенкарбонату утворюється еквівалентна кількість амоній хлориду (зв'язаного амоніаку). Тому кількість осадженого натрію визначають за вмістом амоній хлориду в освітленій частині суспензії, що виходить із карбонізаційної колони. Загальну кількість натрію, що надійшла на карбонізацію амонізованого розсолу з NaCl, визначають за концентрацією хлору в освітленій частині суспензії, оскільки ця концентрація еквівалентна концентрації натрію. Таким чином, ступінь використання натрію при карбонізації амонізованого розсолу (u_{Na}) дорівнює:

$$u_{\text{Na}} = \frac{100 \cdot x_{\text{c}}^{\text{зв}}}{\text{Cl}_{\text{c}}^-},$$

де $x_{\text{c}}^{\text{зв}}$ – вміст зв'язаного амоніаку в освітленій частині суспензії, н. п.; Cl_{c}^- – вміст іонів хлору в освітленій частині суспензії, н. п.

Ступінь використання натрію залежить від умов проведення технологічного процесу карбонізації амонізованого розсолу (вміст вихідних речовин в амонізованому розсолі та параметри технологічного режиму).

Максимальний теоретично можливий ступінь використання натрію з NaCl може сягати 84 % за тиску CO_2 в карбонізувальному газі, що дорівнює 98 кПа. При цьому карбонізований розчин має бути насиченим не тільки натрій гідрогенкарбонатом, а й амоній хлоридом і амоній гідрогенкарбонатом, його температура має наблизитися до 32 °С. Проте у виробничих умовах ступінь використання натрію в процесі карбонізації амонізованого розсолу зазвичай не перевищує 75 %.

Для визначення кількості натрій гідрогенкарбонату, яку можна осадити з

вихідного розчину, що карбонізується, у разі досягнення рівноваги (якщо відомі температура і ступінь карбонізації кінцевого карбонізованого розчину), можна використовувати наступне емпіричне рівняння:

$$D = 0,46 \cdot P + 0,54 \cdot A + 0,62 \cdot R - 0,17 \cdot t - 140, \quad (9.6)$$

$$R = \frac{100 \cdot (z_c + 2 \cdot x_c^{3B})}{x_c^{3A}},$$

де D – кількість осадженого натрій гідрогенкарбонату, екв. на 1 000 г води у вихідному розчині; A – кількість амоніаку, екв. на 1 000 г води у вихідному розчині; t – температура суспензії, що виходить із карбонізаційної колони, °C; R – ступінь карбонізації, %; x_c^{3A} – загальний вміст амоніаку в освітленій частині суспензії, н. п.; z_c – вміст карбон (IV) оксиду в освітленій частині суспензії, н. п.

З наведеного вище рівняння видно, що зі збільшенням концентрації вихідних речовин кількість осадженого натрій гідрогенкарбонату зростає. Тому у виробництві прагнуть одержувати розсіл, близький до насиченого, із вмістом натрій хлориду близько 310 г/л, або близько 106 н. п. При цьому кількість амоніаку, необхідну для здійснення процесу карбонізації, визначають зі співвідношення концентрації загального амоніаку і вмісту хлорид-іонів у рідині, що надходить у карбонізаційну колону. Це співвідношення приймають таким, що дорівнює 1,12–1,14 (надлишок амоніаку зумовлений необхідністю враховувати його втрати завдяки видуванню з розчину карбонізуювальним газом).

Ступінь карбонізації в рівнянні (9.6) залежить від вмісту карбон (IV) оксиду в карбонізуювальному газі. Чим вищий середній вміст CO_2 , тим вищою є продуктивність карбонізаційної колони і, отже, тим меншим є об'єм газу, що проходить крізь розчин, який карбонізується, що, зі свого боку, знижує видування амоніаку і зменшує витрату енергії на транспортування газу.

Із рівняння (9.6) випливає, що зниження температури суспензії спричиняє збільшення кількості натрій гідрогенкарбонату, що осаджується, за рахунок зменшення його розчинності та зниження рівноважного тиску карбон (IV) оксиду над розчином, а отже, і збільшення кількості CO_2 , що поглинається. Втім зниження температури суспензії можливе до певної межі, за якої в осад випадає

амоній хлорид або амоній гідрогенкарбонат, розчинність яких зменшується зі зниженням температури.

Слід зазначити, що температурний режим карбонізаційної колони значно впливає на процес утворення кристалів натрій гідрогенкарбонату. Для одержання великих кристалів правильної форми, які не забивають фільтрувальну поверхню вакуум-фільтрів і є малорозчинними в процесі фільтрації, необхідно підтримувати порівняно високу температуру (60–72 °C) у зоні утворення та в початковий період росту кристалів. У процесі подальшого росту кристалів температура вже не має істотного впливу на їхній розмір. Тому з метою підвищення ступеня утилізації натрію суспензію в процесі подальшої карбонізації рівномірно охолоджують до температури від 26 до 32 °C. Для цього в нижній частині колони розташовують трубчасті холодильники. Процес кристалізації починається з утворення зародків у вигляді дуже дрібних кристалів натрій гідрогенкарбонату, з яких за підтримання нормального технологічного режиму утворюються кристали у формі коротких циліндрів – «діжки». У разі погіршення процесу кристалізації утворюються кристали, що мають форму довгих циліндрів і схильні до утворення зростків у вигляді «снопів» («друзи»). У цьому випадку виділяється велика кількість дріб'язку у вигляді голчастих кристалів і позбавлених форми уламків. Такі кристали під час фільтрації ущільнюються й утримують в утворених дрібних комірках багато вологи, тобто збільшується вміст залишкової вологи в натрій гідрогенкарбонаті.

9.3. Схема принципова відділення карбонізації амонізованого розсолу

Схему відділення карбонізації амонізованого розсолу наведено на рис. 9.1.

Амонізований розсіл зі збірника подається до колони попередньої карбонізації (*КППК*), туди ж подається газ вапняних печей (відділення випалу карбонатної сировини) з об'ємним вмістом CO_2 від 32 до 34 % в разі випалу крейди і від 40 до 42 % CO_2 в разі випалу вапняку. У *КППК* одночасно відбувається промивання колони від натрій гідрогенкарбонату, який осаджується на внутрішніх поверхнях апарату, і попередня карбонізація амонізованого розсолу.

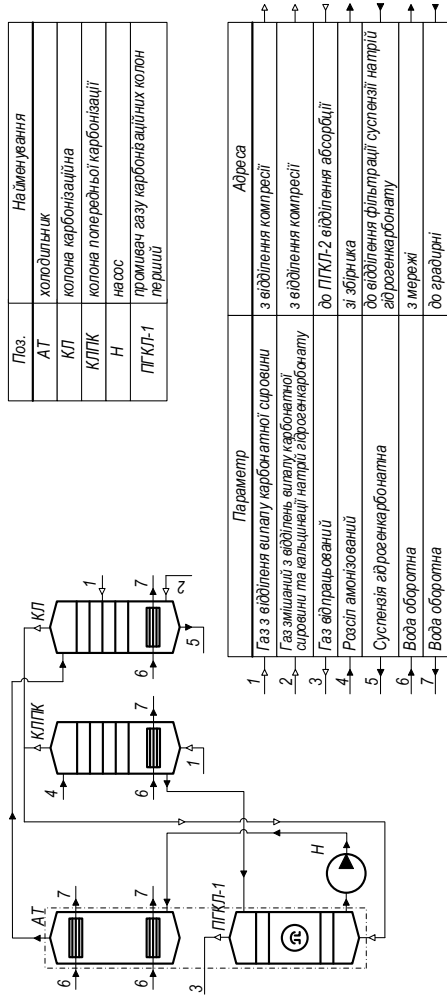


Рисунок 9.1 – Схема принципова відділення карбонізації амонізованого розсолу

З *КЛПК* рідина, що містить від 55 до 60 н. п. CO_2 за температури від 42 до 46 °С спрямовується до першого промивача газу карбонізаційних колон (*ПГКЛ-1*). Сюди ж подається газ з карбонізаційних колон *КЛ* і *КЛПК*. У *ПГКЛ-1* уловлюється амоніак, віддутий газом з *КЛПК*. Проте основне призначення *ПГКЛ-1* – більш ретельне, порівняно з *КЛ*, вилучення CO_2 з газу карбонізації, що окрім підвищення загального ступеня використання CO_2 в процесі, сприяє зниженню видування із *КЛ* амоніаку. Більш ретельному виконанню *ПГКЛ-1* своїх технологічних функцій сприяє зниження температури рідини в ньому. При цьому знижується рівноважний тиск NH_3 і CO_2 над рідиною, а отже збільшується ефективність їх поглинання.

За час проходження рідини крізь *ПГКЛ-1* її температура підвищується на 5–8 °С. Для додаткового охолодження рідини після *ПГКЛ-1* передбачений теплообмінник *АТ*, звідки рідина подається до осаджувальної колони *КЛ*. В нижню частину колони подається змішаний газ (перше введення) з об'ємним вмістом CO_2 70–80 %, а в середню частину – газ вапняних печей (друге введення). Газ з *КЛ* спрямовується до *ПГКЛ-1*, а суспензія до відділення фільтрації суспензій натрій гідрогенкарбонату.

Карбонізаційні колони працюють серіями, щоб забезпечити безперервність потоку суспензії, що спрямовується до відділення фільтрації суспензій натрій гідрогенкарбонату. Найбільше розповсюдження отримали серії, що складаються з чотирьох карбонізаційних колон, з яких три працюють як осаджувальні, а одна – як колона попередньої карбонізації. Кожна з осаджувальних колон *КЛ* через 3–4 доби працює як *КЛПК*.

Для поглинання карбон (IV) оксиду необхідно, щоб тиск CO_2 в карбонізувальному газі був більшим за рівноважний тиск CO_2 над розчином. У процесі поглинання CO_2 його тиск над розчином збільшується, тому для збереження перепаду тисків у нижню частину колони, де рідина найбільш насичена CO_2 , подають змішаний газ (перше введення). Газ вапняних печей (друге введення) надходить у ту зону колони, де вміст карбон (IV) оксиду в газі, що йде знизу, наближається до вмісту CO_2 в газі другого введення. Зазвичай друге введення розта-

шоване вище холодильної зони колони.

Є можливим здійснення процесу карбонізації з подачею газу, що містить понад 90 % CO_2 , тільки в нижню частину колони, проте перевагу слід віддати подачі газу двома потоками, тому що в цьому разі через нижню частину апарату проходить менша кількість газу, що знижує можливість «підвисання» рідини в колоні. Крім того, знижується витрата енергії на збільшення тиску газу другого введення у відділенні компресії, оскільки останній проходить тільки через верхню частину колони.

В процесі карбонізації суспензія нагрівається до температури від 60 до 72 °С за рахунок виділення тепла під час перебігу хімічних реакцій. Для зниження розчинності натрій гідрогенкарбонату і досягнення більш високого ступеня утилізації натрію суспензію охолоджують у нижній частині колони. З цією метою використовують воду, що подається двома потоками в холодильники, які утворюють холодильну зону колони. Витрата води для охолодження суспензії в осаджувальній колоні та рідини на стадії попередньої карбонізації становить від 20 до 50 м³/т соди. Витрата води залежить від її температури, найбільш прийнятним значенням якої є 15 °С. Якщо таку температуру охолоджувальної води забезпечити не вдається, то для охолодження застосовують воду з водооборотної системи підприємства, температура якої не повинна перевищувати 25 °С. Для зниження температури охолоджувальної води, у разі її підвищення вище 25 °С, доцільно використовувати спеціальну холодильну систему.

9.4. Норми технологічного режиму відділення карбонізації амонізованого розсолу

Норми технологічного режиму відділення карбонізації амонізованого розсолу наведено у табл. 9.1.

9.5. Основне устаткування відділення карбонізації амонізованого розсолу

Для карбонізації амонізованого розсолу використовують спеціальні технологічні апарати – осаджувальні карбонізаційні колони (*К/Л*), в яких, як наголо-

шувалося раніше, перебігає два паралельних процеси – абсорбція CO_2 і кристалізація NaHCO_3 , причому на останніх стадіях ці процеси проводять з відводом виділеного тепла реакції. Через вказане, карбонізаційна колона має дві зони – абсорбційну і холодильну.

Таблиця 9.1 – Норми технологічного режиму відділення карбонізації амонізованого розсолу

Показник	Значення	Показник	Значення
Колона попередньої карбонізації		Карбонізаційна колона	
Рідина на виході:		Суспензія:	
густина, кг/м^3	1180–1190	густина, кг/м^3	1350–1450
вміст Cl^- , н. п.	≥ 89	вміст Cl^- , н. п.	≥ 95
прямий титр, н. п.	98–103	прямий титр, н. п.	23–27
вміст загального NH_3 , н. п.	98–101	вміст загального NH_3 , н. п.	92–97
вміст CO_2 , н. п.	55–60	вміст CO_2 , н. п.	35–44
температура, $^\circ\text{C}$	42–46	температура, $^\circ\text{C}$	≤ 32
Газ на вході:		залишкова вологість натрій гідрокарбонату, %	13–18
об'ємний вміст CO_2 , %	31–40	Газ першого введення:	
тиск, МПа	$\leq 0,27$	об'ємний вміст CO_2 , %	70–80
температура, $^\circ\text{C}$	30–45	тиск, МПа	0,32
Газ на виході:		температура, $^\circ\text{C}$	30–45
об'ємний вміст CO_2 , %	4–5	Газ другого введення:	
тиск, МПа	0,02	об'ємний вміст CO_2 , %	залежно від сировини
температура, $^\circ\text{C}$	40–42	тиск, МПа	0,2
Перший промивач газу карбонізаційних колон		температура, $^\circ\text{C}$	30–45
Рідина на виході:		Газ на виході:	
густина, кг/м^3	1190–1193	об'ємний вміст CO_2 , %	≤ 14
вміст Cl^- , н. п.	≥ 88	тиск, МПа	0,02
прямий титр, н. п.	98–102	температура, $^\circ\text{C}$	45–52
вміст загального NH_3 , н. п.	97–100	Вода на виході з охолоджувальної зони:	
вміст CO_2 , н. п.	60–76	температура, $^\circ\text{C}$	35–50
температура, $^\circ\text{C}$	42–46		
Газ на вході:			
об'ємний вміст CO_2 , %	≤ 14		
тиск, МПа	0,03		
температура, $^\circ\text{C}$	35–45		
Газ на виході:			
об'ємний вміст CO_2 , %	6–7		
температура, $^\circ\text{C}$	36–40		

До останнього часу на содових заводах застосовували карбонізаційні колони (рис. 9.2), що являють собою циліндричну ємність діаметром до 3 000 мм заввишки до 28 000 мм, яка складається з низки царг.

Зверху до колони надходить розчин із першого промивача газу колон (ПГКЛ-1). У царгу-базу 1 (перше введення) спрямовують змішаний газ із відділень випалу карбонатної сировини та кальцинації натрій гідрогенкарбонату з об'ємним вмістом CO_2 від 70 до 80 %, а в абсорбційну царгу 3, що розміщена над холодильною царгою колон 2 – газ із відділення випалу карбонатної сировини, склад якого залежить від карбонатної сировини, що застосовується.

Дві верхні царги 4 карбонізаційної колони є сепараційними та призначені для видалення бризок рідини.

Колона, що працює, заповнена розчином до певного рівня, який підтримують постійним, тому об'єм суспензії, що відбирається, має відповідати об'єму

розчину, що надходить у колону.

Для досягнення більш повного поглинання карбон (IV) оксиду газ і рідина рухаються в колоні протитечією. Для поліпшення процесу тепло- і масопередачі між царгами встановлюють барботажні абсорбційні тарілки 5 (контактні елементи) (рис. 9.3).

Через центральний отвір абсорбційної барботажної тарілки (горловину) 3 у днищі 2 рідина рухається униз. Близьче до периферії в

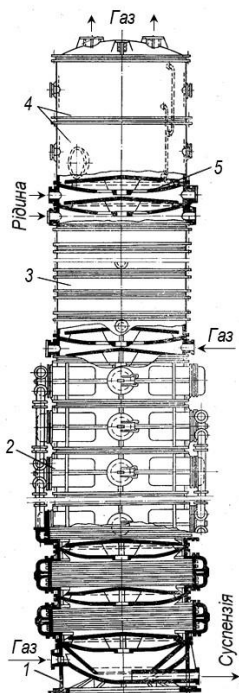


Рисунок 9.2 – Карбонізаційна колона:
1 – царга-база; 2 – холодильна царга;
3 – абсорбційна царга; 4 – сепараційна царга; 5 – барботажна абсорбційна тарілка

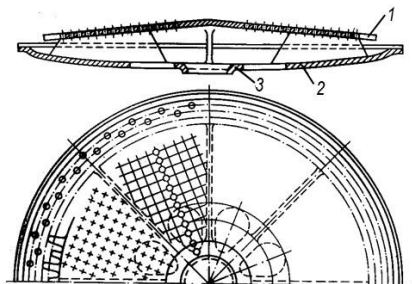


Рисунок 9.3 – Барботажна абсорбційна тарілка:
1 – ковпак; 2 – днище; 3 – горловина

днищі є кілька овальних отворів для проходу газу. У ковпаку 1 просвердлено велику кількість конічних отворів діаметром на зовнішньому боці 12, а на внутрішньому – 25 мм. Крім того, ковпак 1 має по краях зубці. Проте практика показала, що ні зубці, ні отвори, які забиваються натрій гідрогенкарбонатом, не покращують процес масопередачі. Поверхня днища і ковпака мають ухил у бік руху рідини, що перешкоджає осадженню і скупченню осадженого натрій гідрогенкарбонату на поверхні барботажної тарілки.

Для здійснення нормального технологічного процесу суспензію натрій гідрогенкарбонату поступово охолоджують під час її руху до виходу з апарату, для чого в нижній половині колони встановлюють холодильні царги. Між холодильними царгами розташовують барботажні абсорбційні контактні елементи. Продуктивність карбонізаційної колони певною мірою залежить від числа холодильних царг, тобто від величини поверхні теплопередачі, утвореної трубками, якими рухається охолоджувальна вода. Тому під час виготовлення холодильних царг прагнуть максимально збільшувати теплопередавальні поверхні.

Царги і барботажні абсорбційні тарілки виготовляють із чавуну марки СЧ 18-36, а холодильні трубки – з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т.

В останні часи для проведення процесу карбонізації використовуються колони з перехреснотечійними контактними елементами з переливом (дірчасті переливні тарілки) (рис. 9.4), які встановлюються в абсорбційній частині колони. Така карбонізаційна колона діаметром 3 000 мм являє собою апарат, що складається з абсорбційної і холодильної зон. Абсорбційна зона колони містить сімнадцять царг 1 з перехреснотечійними тарілками 2. Холодильна зона складається з восьми холодильних царг 3, обладнаних трубками до яких подається охолоджувальна вода. Колона та всі її вузли виготовлені із чавуну марки СЧ 18-36.

Перехреснотечійна тарілка має отвори діаметром 40–60 мм, вільний переріз тарілки складає $0,017 \text{ м}^2/\text{м}^2$. Міжтарілкова відстань, зумовлена гідродинамічними параметрами процесу, складає 800 мм. Діаметр переливу 600 мм, його верхня горловина розташована на висоті 350 мм над рівнем тарілки, діаметр переливного отвору 100 мм.

Обидві зони заповнені суспензією. Вільний переріз тарілки розрахований таким чином, щоб суспензія не мала змоги проходити крізь отвори в тарілці, а рухалася до переливу перпендикулярно газовому потоку. Така система взаємодії потоків збільшує довжину шляху руху суспензії колоною. При цьому покращується контакт між суспензією і газом, який рухається апаратом.

Отримання суспензії з кристалами, однорідними за складом, істотно покращує процес фільтрації. При цьому можна не прагнути до отримання дуже великих кристалів, важливо отримати однорідні кристали правильної форми («діжки» без «друз»). У цьому випадку також зменшується вологість натрій гідрокарбонату після фільтрів, яка становить 13,5 %.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення карбонізації амонізованого розсолу визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

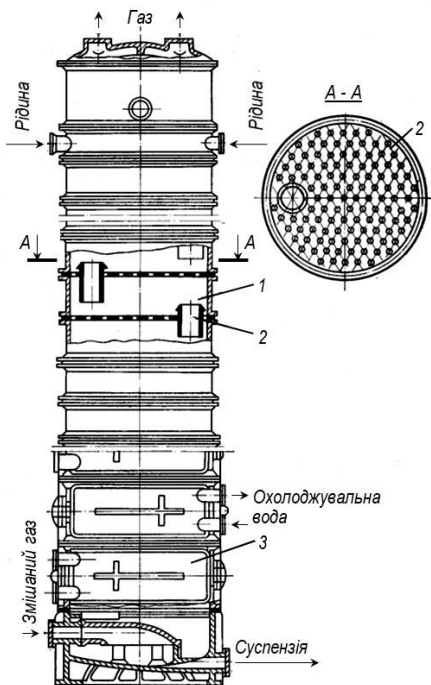


Рисунок 9.4 – Карбонізаційна колона з перехреснотечійним тарілками: 1 – абсорбційна царга; 2 – перехресно-течійна тарілка; 3 – холодильна царга

Контрольні запитання до розділу 9

1. Для чого необхідне відділення карбонізації амонізованого розсолу?
2. Які основні хімічні реакції перебігають у відділенні карбонізації амонізованого розсолу?
3. Скільки амоніаку міститься в суспензії, що утворюється у відділенні кар-

бонізації?

4. Охарактеризуйте цикл амоніаку у виробництві соди кальцинованої.
5. За рахунок чого утворюється амоній карбамат, опишіть хімізм процесу.
6. Як впливає кількість карбон (IV) оксиду та температура на взаємодію NH_4HCO_3 та NH_4OH ?
7. Наведіть реакцію утворення натрій гідрогенкарбонату. Вкажіть, які параметри і яким чином впливають на її перебіг.
8. Який показник характеризує перехід натрію з натрій хлориду в осаджений натрій гідрогенкарбонат і чим він визначається?
9. Як визначається ступінь використання натрію при карбонізації амонізованого розсолу?
10. Охарактеризуйте температурний режим карбонізаційної колони.
11. Який об'ємний вміст CO_2 у газі вапняних печей, що подається на карбонізацію амонізованого розсолу, і чи відрізняється він залежно від виду сировини, що випалюється?
12. Яким є режим роботи карбонізаційних колон і чому?
13. Яка найбільш оптимальна температура води, що використовується для охолодження суспензії в осаджувальній колоні, і чому?
14. Опишіть принцип роботи карбонізаційної колони.
15. Які ви знаєте різновиди карбонізаційних колон, що використовують у відділенні карбонізації амонізованого розсолу?

10. ФІЛЬТРАЦІЯ СУСПЕНЗІЇ НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ

Розділ присвячено процесу розділення суспензії натрій гідрогенкарбонату після відділення карбонізації амонізованого розсолу шляхом фільтрування з використанням барабаних вакуум-фільтрів до залишкової вологості осаду 13–18 %.

Розглянуто принципову схему відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

10.1. Задача відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату

У виробництві соди кальцинованої процес фільтрування використовується для виділення кристалів натрій гідрогенкарбонату із суспензії карбонізаційних колон. Отримані кристали спрямовують у відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату, а маточний розчин із промивною водою (фільтрова рідина) подається у відділення дистиляції для регенерації амоніаку.

Основне призначення відділення фільтрації виробництва соди кальцинованої – формування безперервного матеріального потоку натрій гідрогенкарбонату, що спрямовується у відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату, з наступними технологічними показниками:

- 1) вологість сирого натрій гідрогенкарбонату – від 13 до 18 %;
- 2) масовий вміст натрій хлориду – не більше 0,4 %;
- 3) об'ємний вміст загального амоніаку – не більше 0,8 %.

10.2. Схема принципова відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату

Схему принципову відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату наведено на рис. 10.1.

Суспензія з карбонізаційних колон трубопроводами надходить у загальну ємність 1, що являє собою відкрите корито або закритий трубопровід великого діаметра. Далі суспензія загальним трубопроводом надходить у корита вакуум-фільтрів 2, причому кількість суспензії регулюється дросельними засувками 3. На барабанних вакуум-фільтрах 2 відбувається розділення суспензії. Осад знімається з барабана фільтра і жолобом надходить на транспортер, що спрямовує натрію гідрогенкарбонат до відділення кальцинації натрію гідрогенкарбонату.

Суміш повітря і фільтрової рідини, що пройшла через фільтрувальну перегородку, надходить до сепаратора 4, де розділяється.

У процесі фільтрування потік рідкої фази повинен подолати гідравлічний опір фільтрувальної перегородки, розміри пор якої є суттєвими лише на початковій стадії процесу. Надалі на фільтрувальній перегородці утворюється шар натрію гідрогенкарбонату, який є додатковою фільтрувальною перегородкою для маточної рідини. Після формування шару з твердої кристалічної маси з порами, розміри яких значно менші, ніж у фільтрувальній перегородці, частинки натрію гідрогенкарбонату майже повністю залишаються на поверхні фільтру, а маточна рідина, що пройшла крізь фільтрувальну перегородку, являє собою прозорий фільтрат.

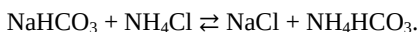
Ступінь розділення двох фаз залежить від тиску, за якого перебігає процес фільтрації. Прозоріший фільтрат отримують у тих випадках, коли фільтрування починається за невеликої різниці тисків із двох боків перегородки. Ця різниця поступово збільшується при зростанні товщини шару натрій гідрогенкарбонату. Після створення рівномірного шару на перегородці фільтра істотним для правильного перебігу процесу є сталість різниці тиску по обидва боки фільтрувальної перегородки. За таких умов досягається високий ступінь розділення фаз. При підвищенні продуктивності фільтра вище номінальної ступінь відділення кристалів від маточника знижується. Опір, який рідина долає під час проходження через фільтрувальну перегородку, складається з опору власне перегородки і шару натрій гідрогенкарбонату.

Фільтрова рідина із сепаратора 4 надходить у збірний колектор, а по ньому

– у збірник фільтрової рідини 6, з якого насосом 5 подається у відділення дистиляції. Із сепараторів 4 повітря відсмоктується через загальний вакуумний колектор вакуум-насосом 10 і викидається до атмосфери. Між сепараторами вакуум-фільтрів і вакуум-насосами (НВ) встановлюють промивач повітря фільтрів (ППФФ) (НВ та ППФФ розташовані у відділенні амонізації очищеного розсолу, див. рис. 8.1), призначений для вловлювання амоніаку, що міститься в повітрі, та карбон (IV) оксиду.

Рідина зі збірника 9 використовується для промивання осаду натрій гідрокарбонату на фільтрах. Для регенерації фільтрувальної тканини на фільтри повітродувкою подається стиснене повітря. З метою підтримання постійного рівня у корито фільтра подається дещо більша кількість суспензії, ніж може переробити фільтр. Надлишок її з корита перетікає через перелив трубопроводом у буферний збірник з мішалкою 7 з якого насосом 8 суспензію перекачують у ємність 1. Процес необхідно вести таким чином, щоб у збірник 7 надходила мінімальна кількість суспензії.

Під час проведення процесу фільтрування неминучі втрати натрій гідрокарбонату через його часткове розчинення в промивній воді та проходження у вигляді дрібних кристалів через фільтрувальну перегородку, а також унаслідок часткового перебігу зворотної реакції:



Втрати під час фільтрування зростають у разі збільшення температури промивної води вище 45 °С і кількості промивної води, а також у разі порушення цілісності фільтрувальної перегородки. Особливу увагу в процесі фільтрації необхідно звертати на зниження вологості технічному натрій гідрокарбонату, що одержується.

10.3. Норми технологічного режиму відділення фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату

У табл. 10.1 наведено технологічні параметри процесу фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату.

Таблиця 10.1 – Технологічні параметри процесу фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату

Показник	Значення	Показник	Значення
Натрій гідрокарбонат:		температура, °C	35 – 40
вміст NaCl, %	$\leq 0,4$	Загальний колектор фільтрів:	
втрати, %	$\leq 3,5$	вакуум, гПа	400 – 540
вологість, %	13 – 18	Повітря перед фільтром:	
Фільтрова рідина:		тиск, гПа	1100 – 1140
вміст хлору, н. п.	≥ 90		
Промивна вода:			
вміст Cl ⁻ , н. п.	$\leq 0,2$		

10.4. Основне устаткування відділення фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату

Основним апаратом відділення фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату є барабанний вакуум-фільтр безперервної дії. Схему принципову процесу фільтрації з використанням барабанного вакуум-фільтра наведено на рис. 10.2.

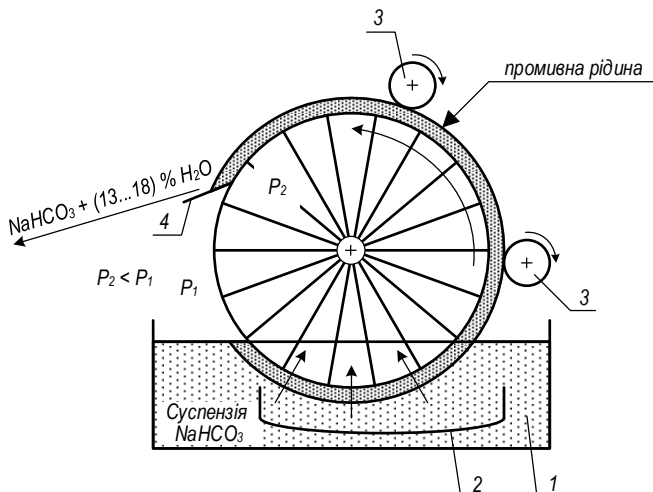


Рисунок 10.2 – Схема принципова процесу фільтрації суспензії натрій гідрокарбонату з використанням барабанного вакуум-фільтра: 1 – корито; 2 – мішалка; 3 – ролик віджимний; 4 – ніж для зрізання осаду натрій гідрокарбонату

Барабан вакуум-фільтру розділений на 18 комірок і обладнаний розподільним пристроєм; завдяки цьому на поверхні барабана одночасно відбувається низка процесів. Залежно від процесу, що перебігає, барабан вакуум-фільтра можна умовно розділити на наступні зони:

1) зона власне фільтрації; в умовах вакууму маточна рідина відсмоктується до барабана, а кристали натрій гідрогенкарбонату затримуються на поверхні фільтрувальної тканини і таким чином формується шар осаду;

2) зона попереднього сушіння; у цей момент поверхня барабана перебуває над суспензією, а і з осаду усередину барабана відсмоктується маточна рідина;

3) зона промивання осаду; на поверхню барабана подається промивна вода, яка проходить крізь осад у барабан при цьому маточна рідина витісняється з міжкристалічного простору осаду;

4) зона основного сушіння; до неї подається повітря, яке проходить крізь шар осаду натрію гідрогенкарбонату і витісняє промивну воду з міжкристалічного простору осаду, знижуючи в ньому її вміст;

5) закрита зона; осад натрію гідрогенкарбонату видаляють з поверхні барабана за допомогою знімного ножа і одночасно запобігають підсмоктуванню повітря всередину барабана в проміжку між знімним ножом та зоною підсмоктування маточної рідини (такі підсмоктування можуть спричинити втрату вакууму в системі);

6) зона підсосу маточної рідини; так зване «мокре» продування тканини, яке здійснюється перед продуванням стисненим повітрям, що необхідно для збільшення терміну служби фільтрувальної тканини;

7) зона продування: до комірки подається стиснене повітря в напрямку, протилежному руху газорідинної суміші, що надходить у барабан внаслідок вакууму, з метою регенерації фільтрувальної тканини. Стиснене повітря спочатку витісняє з комірки через фільтрувальну тканину маточну рідину, що надійшла в зоні підсмоктування маточної рідини. Під час руху крізь тканину, маточна рідина не тільки витісняє з її пор дрібні кристали натрій гідрогенкарбонату, а й розчиняє їх, що прискорює процес регенерації. Після цього пори фільтрувальної тканини продуваються стисненим повітрям;

8) перехідна зона, призначена для запобігання потраплянню стисненого повітря, що подається на продування, до вакуумної порожнини.

За один оберт барабана відбувається повний цикл фільтрування, а кожна комірка барабана проходить усі зони.

Контрольні запитання до розділу 10

1. Навіщо потрібне відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату?

2. З якими технологічними параметрами натрій гідрогенкарбонат спрямовується у відділення кальцинації?

3. Від чого залежить ступінь розділення суспензії у відділенні фільтрації?

4. Що може спричинити втрати натрій гідрогенкарбонату в процесі фільтрації?

5. На які зони можна умовно розділити барабан вакуум-фільтра залежно від процесу, що перебігає?

11. КАЛЬЦИНАЦІЯ НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ

Розділ присвячено процесу термічного розкладання натрій гідрогенкарбонату з отриманням продукту виробництва – соди кальцинованої марки Б (сода, легка сода, *light soda ash*).

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

11.1. Задача відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату

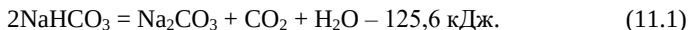
Кальцинація – термічне розкладання натрій гідрогенкарбонату – є заключною стадією у виробництві соди кальцинованої.

Основним призначенням відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату є одержання певної кількості соди кальцинованої у вигляді безперервного матеріального потоку (продукту виробництва, соди кальцинованої марки Б) з технологічними показниками, наведеними у табл. 2.8.

11.2. Фізико-хімічні основи процесу кальцинації натрій гідрогенкарбонату

Вологий натрій гідрогенкарбонат після вакуум-фільтрів передається до відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату, де при нагріванні до певної температури зазнає кальцинації з утворенням соди кальцинованої, карбон (IV) оксиду та води.

Сухий натрій гідрогенкарбонат розкладається за реакцією:



З підвищенням температури рівновага реакції зсувається праворуч. З точки зору правила фаз Гіббса, ця система має один степінь вільності. Отже, рівноважний тиск газової фази буде залежати тільки від температури.

При розкладанні вологого натрій гідрогенкарбонату кількість компонентів і фаз збільшується на одиницю, а відтак, система залишається моноваріантною, тобто і для вологого NaHCO_3 кожній температурі буде відповідати певний рівноважний тиск газової фази.

Волога в натрій гідрогенкарбонаті по суті є його насиченим розчином, тому рівноважний тиск газової фази над вологим NaHCO_3 визначається рівноважним тиском над насиченим розчином цієї солі. За даної температури цей тиск є вищим, ніж над сухим натрій гідрогенкарбонатом, тому в разі нагрівання вологої солі спочатку розкладається розчинений натрій гідрогенкарбонат з виділенням до газової фази не тільки води, а й карбон (IV) оксиду. Після видалення води рівноважний тиск над рештою сухого натрій гідрогенкарбонату знижується, через що його розкладання ускладнюється. Термографічним аналізом встановлено, що розкладання сухого натрій гідрогенкарбонату за сумарного тиску утворених карбон (IV) оксиду та водяної пари, який дорівнює 98 кПа і температури 126 °С, відбувається за реакцією (11.1). Таким чином, на практиці процес повинен здійснюватися за температури не нижче 126 °С, проте на практиці для прискорення процесу температуру збільшують до 190–250 °С.

Вологий натрій гідрогенкарбонат може розкладатися за температури 110 °С (рис. 11.1).

У разі доступу до зони розкладання повітря або іншого газу, який знижує сумарний тиск $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ над осадом, розкладання може перебігати за більш низьких температур.

На практиці процес кальцинації вологого технічного натрій гідрогенкарбонату ускладнюється присутністю домішок і власне вологістю, що спричиняє грудкування солі, погіршує перемішування та процес теплопередачі. Також, при випаровуванні води, що являє собою насичений розчин солей, виділяється тверда фаза, яка при кристалізації на внутрішніх поверхнях кальцинатора та поверхні нагрівальних труб утворює кірку, що міцно тримається на поверхнях. Щоб позбутися цих недоліків, вологий технічний натрій гідрогенкарбонат перед кальцинацією змішують із готовою гарячою содою (ретурна сода). При цьому

утворюється, як показали рентгенографічні дослідження, нова тверда фаза – трона за реакцією

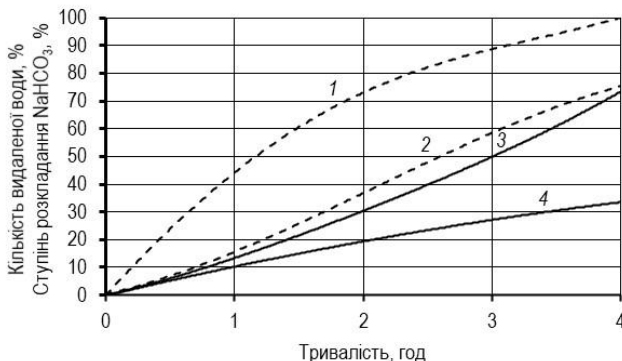
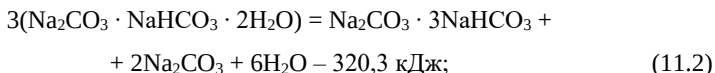


Рисунок 11.1 – Залежність кількості видаленої води та ступеня розкладання натрій гідрогенкарбонату від тривалості процесу: 1, 2 – кількість видаленої води за температури 145 та 110 °С відповідно; 3, 4 – ступінь розкладання NaHCO_3 за температури 145 та 110 °С відповідно

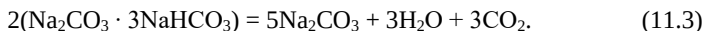
У результаті перебігу реакції гігроскопічна волога натрій гідрогенкарбонату переводиться у кристалізаційну воду і суміш стає сипкою, що створює умови для нормального перебігу процесу кальцинації натрій гідрогенкарбонату.

Результати термографічних досліджень показали, що подальше термічне розкладання трони перебігає у дві стадії:

- 1) за температури 111 °С трона втрачає кристалізаційну воду



- 2) за температури 127 °С відбувається розкладання подвійної солі

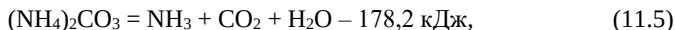


Окрім води технічний натрій гідрогенкарбонат містить також невелику кількість натрій карбамату, кристали якого включені до його кристалічної решітки. При утворенні трони кристалічна решітка натрій гідрогенкарбонату руйнується і натрій карбамат легко руйнується в присутності водяної пари за реакцією

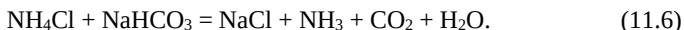


З фільтровою рідиною до технічного натрій гідрогенкарбонату потрапляють домішки амоній карбонату та амоній хлориду.

Амоній карбонат легко розкладається при нагріванні



а амоній хлорид реагує з натрій гідрогенкарбонатом



Серед реакцій, що перебігають при кальцинації технічного натрій гідрогенкарбонату, найповільнішою є реакція (11.3), вона лімітує процес розкладання в цілому.

Таким чином, процес кальцинації технічного натрій гідрогенкарбонату полягас, насамперед, в утворенні соди кальцинованої з трони і натрій гідрогенкарбонату. При цьому співвідношення кількостей трони і натрій гідрогенкарбонату в суміші, що подається на кальцинацію, визначається вологістю натрій гідрогенкарбонату та якістю змішування.

На практиці для зв'язування води, що міститься в 1 т вологого натрій гідрогенкарбонату, додають від 0,75 до 1 т гарячої ретурної соди.

11.3 Схема принципова відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату

Схему відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату наведено на рис. 11.2.

Фільтрова рідина разом із промивною водою після промивки осаду з вакуум-фільтра спрямовується у відділення дистиляції, а повітря, яке пройшло крізь шар осаду і фільтрувальну тканину, подається до *ПВФЛ*, який розташований у відділенні амонізації очищеного розсолу.

Промитий вогкий натрій гідрогенкарбонат після вакуум-фільтра *БВФ* відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату подається транспортером *ТР* через живильник *Ж* до шнекового змішувача *ЗМ*. Туди ж шнековим транспортером *ТШ* подається гаряча ретурна сода в певному співвідношенні.

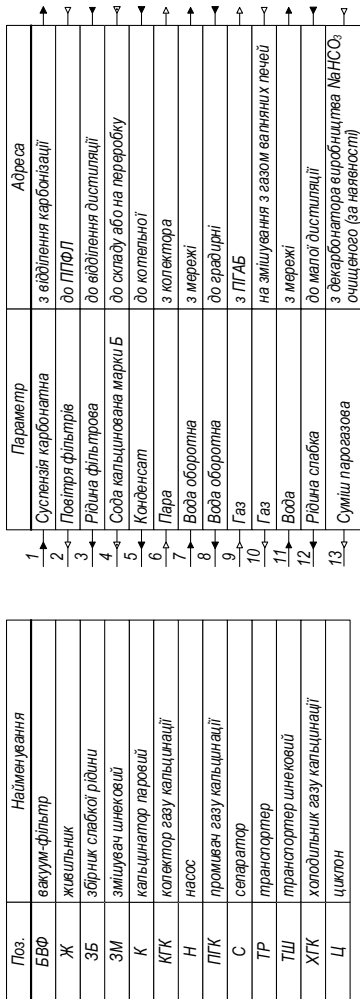


Рисунок 11.2 – Схема принципова відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату

Готова сода кальцинована марки Б після парового кальцинатора *К* передається до складу або в разі наявності технічної можливості – на переробку у соду кальциновану марки А (важку соду).

Газ, що виходить із кальцинатора *К* і містить карбон (IV) оксид, амоніак, водяну пару та содовий пил, спрямовується до циклона *Ц*, де більша частина содового пилу уловлюється і передається транспортером *ТШ* через змішувач *ЗМ* знову до кальцинатора *К*. З циклона газ спрямовується до загального колектора газу кальцинації *КГК*, який зрошується слабкою рідиною, яка утворюється в ньому через конденсацію при охолодженні газу і далі в холодильнику газу кальцинації *ХГК*. У колекторі відбувається вилучення з газу содового пилу, який залишився після циклону *Ц*, амоніаку і карбон (IV) оксиду.

Слабка рідина – розчин, який містить натрій карбонат, натрій гідрогенкарбонат і вуглеамонійні солі.

Частина слабкої рідини повертається на зрошення колектора газу кальцинації, а частина – у відділення дистиляції для регенерації з неї амоніаку і потім – на промивання осаду натрій гідрогенкарбонату у відділення фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату. Колектор має ухил у бік *ХГК*, через що слабка рідина стікає у нього, зрошуючи охолоджувальні трубки і разом з утвореним конденсатом стікає до збірника слабкої рідини *ЗБ*. До *ХГК* також подається газ з *ПГАБ* для використання карбон (IV) оксиду, який залишився у ньому після амонізації. Далі для остаточного очищення й охолодження газ подається до *ПГК* – апарата скрубєрного типу, який зрошується водою або рідиною з відділення малої дистиляції. Скрубєрна рідина після *ПГК* подається до збірника *ЗБ* і далі передається на малу дистиляцію.

11.4. Норми технологічного режиму відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату

Технологічні параметри роботи відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату з паровим кальцинатором із продуктивністю 600 т соди кальцинованої марки Б на добу наведено в табл. 11.1.

Таблиця 11.1 – Технологічні параметри процесу кальцинації натрій гідрогенкарбонату

Показник	Значення	Показник	Значення
Промивач газу кальцинації:		вміст загального амоніаку, н. п.	18–20
об'ємний вміст CO ₂ в газі на вході, %	95	Кальцинатор паровий:	
температура газу на вході, °C	30–32	вакуум, Па	20
Холодильник газу кальцинації:		температура газу на виході, °C	110
вакуум, Па	3 000	температура соди на виході, °C	200–220
температура газу на виході, °C	35–40	температура трони у змішувачі, °C	100–105
загальна лужність конденсату, н. п.	40–44		

11.5. Основне устаткування відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату

У виробництві соди кальцинованої стадія кальцинації, на якій здійснюється термічне розкладання отриманого на попередніх етапах технологічного процесу натрій гідрогенкарбонату з утворенням продукту – соди кальцинованої марки Б, є однією з основних та найбільш енергоємних. Технологія кальцинації натрій гідрогенкарбонату за більш ніж півтора століття історії амоніачно-содового процесу зазнавала безперервного вдосконалення.

Серед конструкцій основного обладнання розглянутої стадії можна виділити принаймні два покоління. Вогневі кальцинатори, що застосовувалися раніше – обертові барабанні апарати із зовнішнім обігрівом топковими газами, через свою громіздкість, малу продуктивність і дороге обслуговування в другій половині минулого століття практично на усіх підприємствах були витіснені паровими кальцинаторами, які являють собою сталевий барабан, що обертається з частотою 7 хв⁻¹, встановлений з незначним нахилом осі обертання у бік розвантаження. У середині барабана розміщені оребрені труби, що обігріваються парою з тиском 2,5–3,2 МПа і температурою до 275±5 °C. Останнім часом в Україні та деяких зарубіжних країнах проводилися роботи зі створення апаратів для парової кальцинації натрій гідрогенкарбонату в киплячому шарі. Однак інформація про серійне виробництво та використання такого обладнання поки що відсутня.

Кальцинатор паровий із продуктивністю 600 т соди кальцинованої марки Б на добу наведено на рис. 11.3.

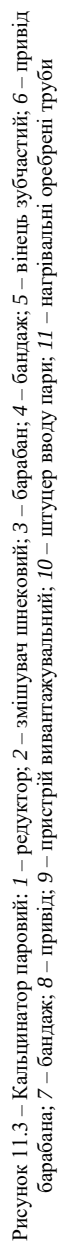


Рисунок 11.3 – Кальцинатор паровий: 1 – редуктор; 2 – змішувач шнековий; 3 – барабан; 4 – бандаж; 5 – вентиль зубчастий; 6 – привід барабана; 7 – бандаж; 8 – привід; 9 – пристрій вивантажувальний; 10 – штуцер вводу пари; 11 – нагрівальні оребрені труби

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

Контрольні запитання до розділу 11

1. Що таке кальцинація? Основне призначення відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату.
2. Наведіть реакції, що відбуваються при розкладанні натрій гідрогенкарбонату. Як впливає температура на її перебіг?
3. Обґрунтуйте вибір температури розкладання натрій гідрогенкарбонату.
4. Як впливає дозування повітря на процес розкладання натрій гідрогенкарбонату?
5. Що таке трона і в результаті чого вона утворюється? Наведіть хімізм процесу.
6. Як впливає температура на розкладання трони?
7. Яка реакція лімітує процес кальцинації технічного натрій гідрогенкарбонату в цілому?
8. Що таке ретурна сода і в чому полягає її функція?
9. Чим визначається співвідношення кількості трони і натрій гідрогенкарбонату в суміші?
10. Що таке слабка рідина?
11. Перерахуйте основні складові елементи парового кальцинатора.

12. РЕГЕНЕРАЦІЯ АМОНІАКУ І КАРБОН (IV) ОКСИДУ (ДИСТИЛЯЦІЯ)

Розділ присвячено процесу регенерації амоніаку та карбон (IV) оксиду з фільтрової та інших рідин виробництва соди кальцинованої з метою повернення її у виробництво, а саме на стадію амонізації очищеного розсолу.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення регенерації амоніаку та карбон (IV) оксиду та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

12.1. Задача відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

Процес регенерації амоніаку та карбон (IV) оксиду з розчинених у фільтровій рідині амонію хлориду, карбонату і гідрогенкарбонату, а також натрію гідрогенкарбонату, називають дистиляцією (регенерацією амоніаку). Основним призначенням відділення дистиляції виробництва соди кальцинованої є практично повна відгонка карбон (IV) оксиду й амоніаку з фільтрової рідини та формування безперервного матеріального потоку парогазової суміші, яку спрямовують у відділення амонізації очищеного розсолу з такими технологічними показниками:

- 1) масовий вміст амоніаку – 51–53 %;
- 2) масовий вміст карбон (IV) оксиду – 26–28 %;
- 3) температура – 58–60 °C.

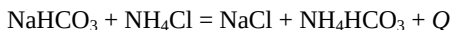
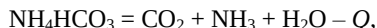
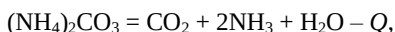
У відділенні дистиляції окрім маточної рідини (близько 80 % завантаження відділення) переробляються також флегма конденсатора дистиляції (*КДС*) і слабкі рідини, що утворюються в результаті промивання газів та апаратів, а також рідина зі збірних амоніачних каналів і амоніачна вода у разі її подавання в апарати дистиляції для компенсації втрат амоніаку.

12.2. Фізико-хімічні основи процесу регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

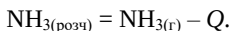
У відділенні дистиляції перебігають реакції розкладання карбонатних солей амоніаку через нагрівання розчинів і реакції розкладання зв'язаного амоніаку (фільтрова рідина, NH_4Cl) при взаємодії його з вапняною суспензією. Утворені карбон (IV) оксид і амоніак відганяють із розчину при нагріванні.

Процес десорбції амоніаку та карбон (IV) оксиду з фільтрової рідини здійснюють у дистиляційній колоні, що складається з дистилера (ДС), теплообмінника дистиляції (ТДС) та конденсатора дистиляції (КДС). На содових заводах рідину дистиляції нагрівають парою. Коли температура фільтрової рідини, що нагрівається, сягне 35–40 °С, починається розкладання амоній гідрокарбонату і виділення карбон (IV) оксиду. При подальшому нагріванні фільтрової рідини до 65–76 °С починає дисоціювати амоній карбонат. Утворений амоніак залишається в розчині, що збільшує розчинність CO_2 і негативно впливає на швидкість і повноту виділення карбон (IV) оксиду. У теплообміннику дистиляції, де температура рідинного потоку підвищується від 80 до 90 °С, розкладання амоній карбонату різко прискорюється. При подальшому збільшенні температури розчину практично до точки кипіння майже весь карбон (IV) оксид десорбується.

У КДС та ТДС перебігають реакції:



і частково



Фільтрова рідина з теплообмінника дистиляції спрямовується до змішувача, який являє собою реактор з мішалкою, куди також подається вапняна суспензія, в результаті чого перебігає процес регенерації амоніаку з амоній хлориду



Утворений при цьому вільний амоніак виділяється у газову фазу. Також у змішувачі реагують із кальцій гідроксидом карбонатні солі, що залишилися в

рідині ТДС



що спричиняє перевитрату вапна.

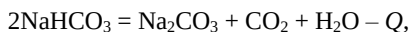
З усіх побічних реакцій, що перебігають у змішувачі та дистилері, найбільш небажаною є утворення гіпсу, який відкладається на внутрішніх поверхнях апаратів і трубопроводів



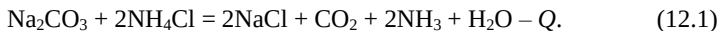
Утворення інкрустацій (гіпсова кірка) в дистилері та трубопроводах є однією з серйозних проблем виробництва соди кальцинованої. Від її вирішення залежить збільшення часу експлуатації дистилера між зупинками на очищення, що, у свою чергу, дозволить скоротити кількість резервної апаратури.

Наявність гіпсової кірки в дистилері, з одного боку, залежить від умов утворення кальцій сульфату, а з іншого боку – від апаратного оформлення процесу дистиляції. У діапазоні температур, що спостерігаються в дистилері содового виробництва, кальцій сульфат утворює дві кристалічні модифікації: нижче 93 °С – двоводний гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), вище – напівводний ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Якщо $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що випав за температури нижчої за критичну, нагрівати, то за 93 °С він почне переходити в напівводну форму. Процес перекристалізації, що перебігає, сприяє осадженню твердої солі на стінках апаратів і трубопроводів. Тому дистиляцію ведуть за температури нижчої або вищої за критичну температуру 93 °С у температурних зонах існування стабільних модифікацій гіпсу, чим досягають мінімальної швидкості зростання інкрустацій. Режим роботи за температури вищої за 93 °С називають «гарячим», при роботі нижчої за 93 °С – «холодним». Найбільшого поширення набув «гарячий» режим роботи дистилера. Крім того, контактні елементи дистилера мають бути виконані таким чином, щоб їхня конструкція унеможливила відкладення інкрустацій.

Як уже було зазначено, крім фільтрової рідини у відділення дистиляції надходить певна кількість слабкої рідини, що містить розчинені натрій гідрогенкарбонат і натрій карбонат. При збільшенні температури натрій гідрогенкарбонат дисоціює з виділенням газоподібного карбон (IV) оксиду



а натрій карбонат реагує з амоній хлоридом



Останні дві реакції перебігають за високої температури і доволі швидко.

12.3. Схема принципова відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

Сучасні відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду (дистиляції) для переробки слабких рідин комплектуються спеціальними дистиляційними колонами, які називаються колонами малої дистиляції. Колонна малої дистиляції складається з дистилера слабкої рідини (*ДСР*) і холодильника газу дистиляції слабкої рідини (*ХГДСР*). Під час переробки слабких рідин в апараті малої дистиляції реакція (12.1) не відбувається. Процеси, що відбуваються в апаратах дистиляції та малої дистиляції, взаємопов'язані, тому вони розглядаються у складі єдиної схеми регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду з рідин содового виробництва.

Схему відділення дистиляції наведено на рис. 12.1.

Фільтрова рідина з вакуум-фільтрів надходить у конденсаторну частину конденсатора газу дистиляції (*КДС*). Конденсатор складається з окремих корпусів – царг, розташованих одна над одною. У кожному корпусі є секції, змонтовані з пакетів пластин. Фільтрова рідина надходить у верхню частину кожної царги, виходить з її нижньої частини та переходить у наступну царгу. Карбон (IV) оксид, що виділяється з рідини, спеціальними комунікаціями відводиться з верхньої частини кожної царги і через загальний колектор газу, передається на абсорбцію.

Утворений конденсат спрямовують далі в колону дистиляції слабких рідин. Можливий варіант, коли конденсат направляють до теплообмінника дистиляції. Фільтрова рідина, що пройшла *КДС*, нагрівається до 70–78 °С і надходить до верхньої царги теплообмінника дистиляції *ТДС*, де вона рухається згори донизу, контактуючи з парогазовою сумішшю, що піднімається вгору.

ТДС складається з окремих царг, розташованих одна над одною; між царгами встановлено контактні елементи. У *ТДС* відбувається розкладання карбонатів амонію, що містяться в рідині, а утворений карбон (IV) оксид практично повністю відганяється з розчину. З *ТДС* потік рідини, нагрітий до температури від 95 до 98 °С, спрямовується до змішувача *ЗМ*. Сюди ж за температури 90–96 °С надходить вапняна суспензія, що містить 200–240 н. п. активного СаО.

З нижньої частини змішувача *ЗМ* суспензія надходить у верхню частину дистилера *ДС* і рухається в ньому згори донизу, поступово втрачаючи амоніак унаслідок контактування з парогазовою сумішшю, що піднімається вгору. Дистилер, як і *ТДС*, складається з окремих царг, між якими встановлені контактні елементи. Суспензія з дистилера за 108–115 °С надходить у перший випарник *ВИП1*, а потім у другий випарник *ВИП2*. Після випарників суспензія проходить сепаратор *С*, де відокремлюються великі зважені частинки. Потім її розбавляють холодною водою для поліпшення роботи насосів (добавка холодної води знижує температуру і в'язкість рідини та усуває виділення пари) і перекачують у шламо-накопичувач – так зване «біле море».

Принципову схему дистиляції слабких рідин (мала дистиляція) наведено на рис. 12.2.

Апаратура малої дистиляції призначена для переробки рідин, що не містять зв'язаного амоніаку (амоній хлорид), які можна дистилювати без застосування вапняної суспензії. Слабкі рідини содового виробництва збирають у збірнику *ЗБ2*, звідки спрямовують у конденсаторну частину конденсатора газу дистиляції слабких рідин *КДСР*, який за конструкцією і принципом роботи аналогічний *КДС*. Відрізняється він лише тим, що флегми холодильної та конденсаторної частин апарату, змішуючись, надходять у верхню царгу дистилера слабких рідин *ДСР*. За допомогою розподільної тарілки у *ДСР* надходять слабкі рідини, що пройшли *КДСР*, із температурою від 73 до 77 °С.

У *ДСР* відбувається десорбція NH_3 та CO_2 парою і парогазовою сумішшю, що рухаються протитечією щодо рідини. Парогазова суміш, що пройшла *ДСР*, а потім *КДСР*, за температури від 58 до 60 °С спрямовується на абсорбцію.

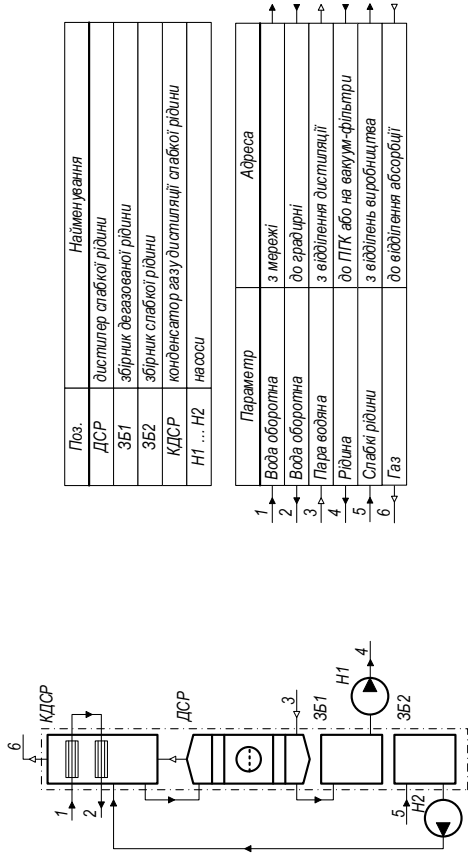


Рисунок 12.2 – Схема принципова відділення дистилляції слабких рідин (мала дистилляція)

Рідина після ДСР збирається в збірнику дегазованої рідини, звідки за допомогою насоса *Н1* її передають у промивач газу кальцинації ПГК або для промивання осаду на вакуум-фільтри. Дегазовану рідину для промивання осаду натрій гідрокарбонату попередньо охолоджують.

12.4. Норми технологічного режиму відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

Технологічні параметри роботи відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду наведено в табл. 12.1.

Таблиця 12.1 – Технологічні параметри процесу регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

Показник	Значення	Показник	Значення
Конденсатор дистиляції		прямий титр, н. п.	45–49
Фільтрова рідина на вході:		вміст Cl^- , н. п.	63–68
температура, $^{\circ}\text{C}$	28–32	вміст CaO , н. п.	2,0–3,5
вміст Cl^- , н. п.	89–92	Газ на виході:	
вміст CO_2 , н. п.	34–40	температура, $^{\circ}\text{C}$	89–96
прямий титр, н. п.	24–28	Дистилер	
Фільтрова рідина на виході:		Рідина на вході:	
температура, $^{\circ}\text{C}$	70–77	температура, $^{\circ}\text{C}$	110–115
вміст загального NH_3 , н. п.	87–92	прямий титр, н. п.	$\leq 0,1$
вміст CO_2 , н. п.	18–22	вміст Cl^- , н. п.	≥ 61
прямий титр, н. п.	22–27	вміст CaO , н. п.	$\leq 2,5$
Газ на виході:		Газ на виході:	
температура, $^{\circ}\text{C}$	58–60	температура, $^{\circ}\text{C}$	95–98
Теплообмінник дистиляції		нижня царга:	
Рідина на вході:		тиск, кПа	≤ 167
температура, $^{\circ}\text{C}$	95–98	Конденсатор газу дистиляції слабкої рідини	
вміст Cl^- , н. п.	80–84	Температура, $^{\circ}\text{C}$:	
вміст загального NH_3 , н. п.	77–81	газ на вході	56–60
прямий титр, н. п.	20–23	газ на виході	84–90
вміст CO_2 , н. п.	≤ 1	Дистилер слабкої рідини	
Газ на виході:		Рідина на виході:	
температура, $^{\circ}\text{C}$	86–90	температура, $^{\circ}\text{C}$	90–96
Змішувач		прямий титр, н. п.	1–3
Рідина на вході:		вміст Cl^- , н. п.	< 1
температура, $^{\circ}\text{C}$	93–94		

12.5. Основне устаткування відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду

Конденсатор-холодильник газу дистиляції (КДС) – перший за ходом ріди-

ни апарат дистиляційної колони, призначений для охолодження парогазової суміші, а також для підігріву фільтрової рідини та часткового розкладання амоній карбонатів, що в ній містяться, завдяки теплу парогазової суміші, що надходить із теплообмінника дистиляції (*ТДС*). Конденсатор-холодильник газу дистиляції (*КДС*) являє собою вертикальний пластинчастий апарат прямокутного перерізу, що складається з конденсаторної та холодильної частин.

Як конденсатор дистиляції можна застосовувати апарат плівкового типу. У цьому апараті за рахунок руху плівки фільтрової рідини усередині трубок поліпшуються теплотехнічні показники та відведення карбон (IV) оксиду, що виділяється, це дає змогу зменшити габарити апарата за такої самої продуктивності.

Теплообмінник дистиляції (*ТДС*) призначений для подальшого підігріву фільтрової рідини, практично повної десорбції карбон (IV) оксиду і часткової десорбції амоніаку. Він являє собою вертикальний циліндричний апарат, що складається з окремих царг, між якими встановлені протитечіні гратчасті контактні елементи. Над верхнім контактним елементом встановлений розподільний пристрій, у який з *КДС* подається фільтрова рідина. Розподільний пристрій призначений для рівномірного розподілу за всім перерізом апарата рідини, що надходить у *ТДС*. Над розподільною тарілкою встановлений жалюзійний бризковіддільник, що призначений для виділення крапель рідини з парогазової суміші. Рідина проходить через апарат і виводиться через штуцер, розташований у нижній царзі *ТДС*. Часто замість кришки на *ТДС* встановлюють перехідну царгу, через яку газ спрямовують у *КДС*.

Протитечіна гратчаста тарілка, що встановлюється в *ТДС*, складається з швидкозмінних секцій зі стандартними щілинами 110×15 мм. При цьому вільний переріз протитечієних тарілок, що встановлюються в теплообміннику дистиляції, становить від 0,25 до 0,4 м²/м².

Інтенсифікація процесу на протитечієних гратчастих тарілках порівняно з процесом на багатоковпачкових елементах, що свого часу були широко розповсюджені в дистиляційному устаткуванні виробництва соди кальцинованої, досягається через збільшення об'єму контактного шару та додаткового розвинення

поверхні газового контакту, а також додаткової турбулізації міжфазової поверхні внаслідок підвищених швидкостей потоків фаз.

Дистилер (*ДС*) (рис. 12.3) є одним із найскладніших апаратів виробництва соди кальцинованої. Він розташований у нижній частині дистиляційної колони (див. рис. 12.1) і призначений для десорбції амоніаку із суспензії, що надходить зі змішувача. Він являє собою вертикальний циліндричний апарат, що складається з окремих царг. Між царгами дистилера встановлюють протитечіні дірчасті контактні елементи 4. Суспензія зі змішувача 3М (див. рис. 12.1) надходить у дистилер спеціальним патрубком (*III*) із похилим зрізом у кінці для вільного стікання суспензії. За довжиною патрубка є отвори діаметром 20 мм для зливу суспензії. Суспензія, що пройшла дистилер, виводиться через штуцер (*IV*).

Пара в дистилер надходить через спеціальний штуцер із куполом 6, до якого кріпиться спеціальний відбійник для захисту отворів виведення суспензії від прямого потрапляння пари. У верхній частині пристрою введення пари є отвори зі знімними кришками, через які пара може виходити безпосередньо під першу тарілку. За допомогою цих отворів регулюється співвідношення кількості пари, що подається під дзвін і під тарілку. Правильний підбір цього співвідношення дає змогу стабільно виводити суспензію з апарата без накопичення твердих частинок на днищі нижньої царги і зі зменшенням проскоку пари у випарник. Парогазова суміш виходить з дистилера і через сепараційний простір змішувача спрямовується в теплообмінник дистиляції (*ТДС*). Можна спрямовувати парогазову суміш із дистилера в теплообмінник дистиляції через бризковіддільник. У цьому разі амоніак, що виділяється в змішувачі, подається в нижню частину *ТДС* (але не в трубопровід парогазової суміші з *ДС* у *ТДС*). У разі збільшення сепараційного простору в дистилері практично скорочується бризкоунесення, і встановлення бризковіддільника на лінії подачі парогазової суміші з *ДС* у *ТДС* не потрібне.

Конструкція дірчастої тарілки схожа на конструкцію ґратчастої тарілки (їхні знімні секції є взаємозамінними). Відмінністю є форма отворів. Дірчаста тарілка має отвори діаметром 90–140 мм і вільний переріз $0,2\text{--}0,4\text{ м}^2/\text{м}^2$.

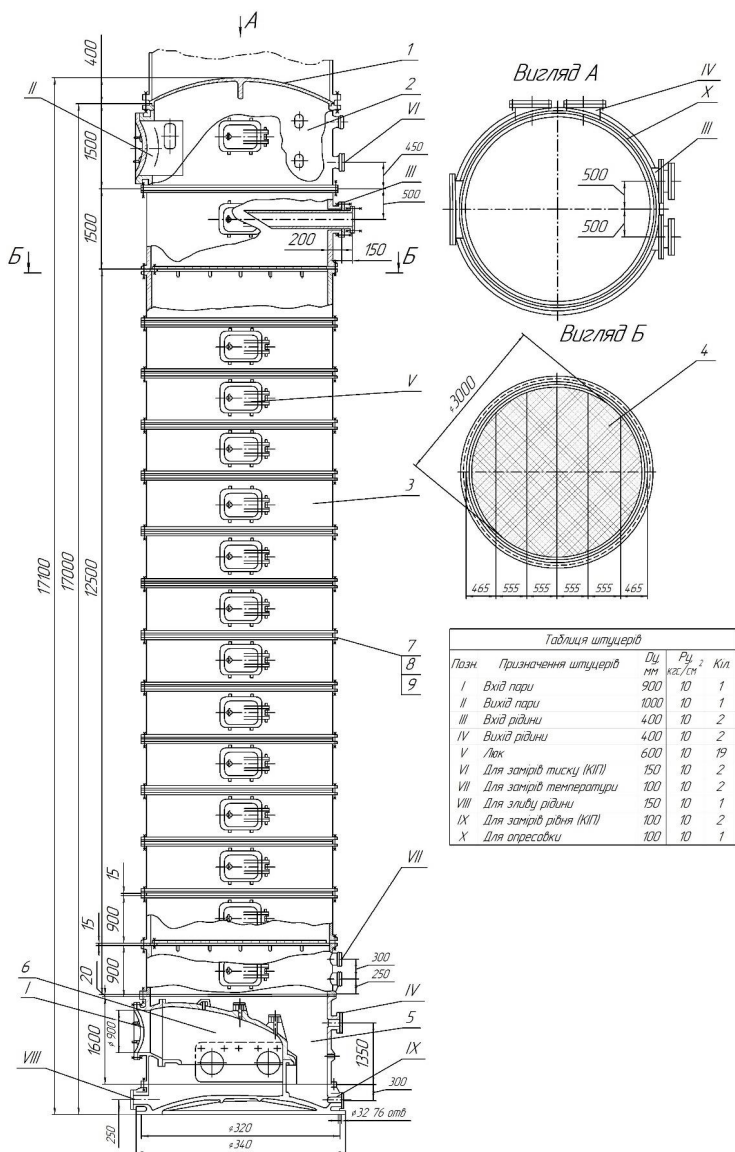


Рисунок 12.3 – Дистилер: 1 – кришка; 2 – сепараційна царга; 3 – барботажна царга; 4 – протитіканий дірчастий контактний елемент; 5 – царга-база; 6 – штуцер вводу пари; 7, 8, 9 – кріпильні елементи для з'єднання елементів дистилера (шпилька, 2 шайби, 2 гайки)

ДСП (див. рис. 12.2) являє собою вертикальний циліндричний апарат із внутрішнім діаметром 2,0 м, заввишки 15,7 м, що складається з 15 царг із товщиною стінки 30 мм і міжтарілковою відстанню 1,0 м. В апараті встановлено 12 перехреснотечійних дірчастих переливних контактних елементів. Швидкість парогазової суміші в отворах тарілки вибирають з умови її найменшого значення, за якого перетікання рідини через отвори на нижчу тарілку практично унеможливується.

За дослідними даними прийнято, що для тарілок із переливним порогом висотою близько 0,05 м швидкість парогазової суміші в отворах має бути від 10 до 12 м/с, а для переливного порога висотою понад 0,15 м у межах від 12 до 14 м/с.

Над верхньою тарілкою *ДСП* встановлено перфоровану трубу – розподільний пристрій, призначений для рівномірного розподілу рідини, що надходить, за перерізом апарату.

Вид, особливості конструкції та габарити решти устаткування відділення регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду визначаються необхідною продуктивністю виробництва соди кальцинованої.

Контрольні запитання до розділу 12

1. Що таке регенерація амоніаку у виробництві соди кальцинованої?
2. Назвіть основне призначення відділення дистиляції.
3. Які технологічні потоки перероблюється у відділенні дистиляції?
4. З чого складається дистиляційна колона?
5. Наведіть реакцію регенерації амоніаку з амоній хлориду.
6. Яка реакція є найбільш небажаною в процесі регенерації амоніаку і чому?
7. Чим обумовлений температурний режим процесу дистиляції?
8. Назвіть призначення апаратури малої дистиляції.
9. Назвіть характеристики та наведіть опис дистилера.

13. ВИРОБНИЦТВО СОДИ КАЛЬЦИНОВАНОЇ ВАЖКОЇ

Розділ присвячено процесу соди кальцинованої марки Б на соду кальциновану марки А (важка сода, *dense soda ash*) монгідратним методом.

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу, принципову схему відділення отримання соди кальцинованої важкої та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

13.1. Фізико-хімічні основи процесу отримання соди кальцинованої важкої

Сода кальцинована, отримана в амоніачному способі виробництва, має низьку насипну щільність (див. табл. 2.8, сода кальцинована технічна марки Б), оскільки кінцевою операцією в процесі її отримання є кальцинація (прожарювання) натрій гідрогенкарбонату за реакцією (3.3).

Це означає, що твердий кристалічний проміжний продукт нагрівається до утворення пористого кінцевого продукту, оскільки вода і карбон (IV) оксид видаляються з кристалу.

Пористі кристали є крихкими, що спричиняє їх руйнування під час транспортування та обробки. Наслідком цього є пилоутворення, що є небажаним, особливо у скляній промисловості, де сода легка може переноситись повітрям поблизу гарячих скловарних печей. Інша проблема, яка виникає у скляній промисловості, полягає в тому, що пористість соди кальцинованої спричиняє утворення бульбашок повітря в кінцевому скляному продукті.

Останнім недоліком соди легкої є її низька насипна щільність, звичайні значення якої для соди, отриманої амоніачним способом, становлять від 0,5 до 0,6 г/см³. Через таку низьку насипну щільність зростають транспортні витрати, оскільки в разі перевезення морським транспортом не маса, а об'єм соди визна-

час витрати на перевезення і є обмежувальним фактором.

Як транспортні витрати, так і проблеми з поводженням, вимагають продукту з більшою насипною щільністю. Існує три методи підвищення цього показника якості:

- 1) високотемпературне прожарювання;
- 2) механічне ущільнення (пресування);
- 3) моногідратний метод (моногідратація).

Під час високотемпературного прожарювання соду легку нагрівають до температури 700 °C зазвичай впродовж 45 хвилин. У цих умовах частинки злегка об'єднуються в більші частинки з більшою насипною щільністю.

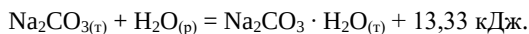
Під час механічного ущільнення сода легка кальцинована попередньо ущільнюється у шнековому живильнику, а потім дозовано подається на гідралічний валковий прес, який виробляє пластівці з щільністю до 1,8 г/см³

Численні дослідження, спрямовані на поліпшення показників якості соди кальцинованої, виготовленої амоніачним способом, ще в минулому столітті показали, що якщо таку соду перетворити на натрій карбонат моногідрат, з якого надалі термічним способом видалити воду, то отриманий внаслідок цього продукт буде мати у своєму складі значно більшу кількість великих частинок і більш високу насипну щільність, ніж початкова сода. Це є результатом зміни кристалічної структури речовини.

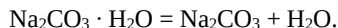
Основними способами виробництва соди важкої в наш час є: моногідратація та пресування. Більшу частину соди важкої в світі отримують моногідратним методом. Також існує низка менш розповсюджених методів отримання продукту, що розглядається.

В Україні, на ПАТ «Кримський содовий завод», соду важку виробляють саме моногідратним методом.

Процес моногідратації полягає в такому: вода (конденсат) та сода легка в певному співвідношенні подаються до обертового кристалізатора, де утворюється вологий натрій карбонат моногідрат і відбувається зростання кристалів за реакцією:



Далі вологий натрій карбонат моногідрат з вологістю близько 20 % подається до парового кальцинатора, де він зазнає термічного розкладу (дисоціації) і сушіння з утворенням соди кальцинованої важкої:



Отримана таким чином сода має насипну щільність близько 1,1 г/см³.

На рис. 13.1 та 13.2 наведено два зображення сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) соди кальцинованої легкої і соди кальцинованої важкої, отриманої в процесі моногідратації. Різниця в розмірі та якості частинок є очевидною.

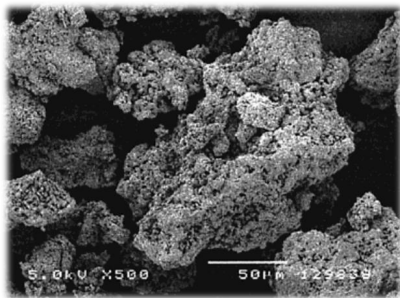


Рисунок 13.1 – Фотографія СЕМ пористої соди легкої кальцинованої з насипною щільністю близько 0,55 г/см³

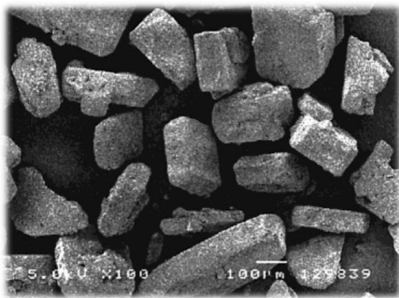


Рисунок 13.2 – Фотографія СЕМ щільної соди кальцинованої важкої з насипною щільністю близько 1,10 г/см³

Монокристали $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є безбарвними, склоподібними; маса кристалічних агрегатів має білий колір. Молекулярна маса моногідрату карбонату натрію дорівнює 124,00 кг/кмоль; кристалографічна система – ромбічна сингонія; параметри решітки, Å: a – 10,72; b – 6,44; c – 5,24; щільність – 2,262 г/см³; твердість за мінералографічною шкалою Мооса – 1,5.

З вологої атмосфери натрій карбонат моногідрат поглинає воду і карбон (IV) оксид перетворюючись надалі на натрій сесквікарбонат – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Видалення кристалізаційної води з вологого натрій карбонат моногідрату у виробництві здійснюють шляхом його нагрівання топковим газами або водя-

ною парою.

У процесі нагріву з насиченого розчину спочатку випаровується вода і кристалізується натрій карбонат моногідрат, а потім за температури 104 °С і вище відбувається дегідратація $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в результаті чого отримується безводний натрій карбонат, який є псевдоморфним, тобто зі збереженою кристалічною структурою натрій карбонат моногідрату, з якого він утворився. Швидкість процесу дегідратації при інших рівних умовах безпосередньо залежить від температури, яка є головним технологічним параметром. На практиці встановлено, що температура дегідратації повинна становити від 150 до 180 °С. За більш низьких температур суттєво зменшується продуктивність дегідратора і збільшується питома витрата тепла на дегідратацію. За температур від 180 до 200 °С через дуже швидкий відрив кристалізаційної води відбувається руйнування агрегатів, у результаті чого утворюється сода з великим вмістом пилоподібних частинок. Також більш висока температура дегідратації пов'язана з підвищеною питомою витратою тепла.

13.2. Схема принципова виробництва соди кальцинованої важкої

Сода кальцинована легка після відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату транспортуєчими механізмами подається в бункер *Б*, встановлений над кристалізатором *КР* (рис. 13.3). Конденсат, охолоджений до температури від 25 до 40 °С, подається відцентровим насосом *Н* зі збірника *ЗБ* колони конденсації сокової пари *ККСП* до кристалізатора *КР*. Кількість конденсату вимірюється в певному співвідношенні до маси завантаженої соди кальцинованої легкої.

Як *ККСП* можна використовувати холодильник газу кальцинації *ХГК* відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату.

Сода кальцинована легка і конденсат у кристалізаторі *КР* перемішуються через обертання барабана, обладнаного внутрішньої насадкою. В результаті утворюється вологий натрій карбонат моногідрат і відбувається зростання кристалів.

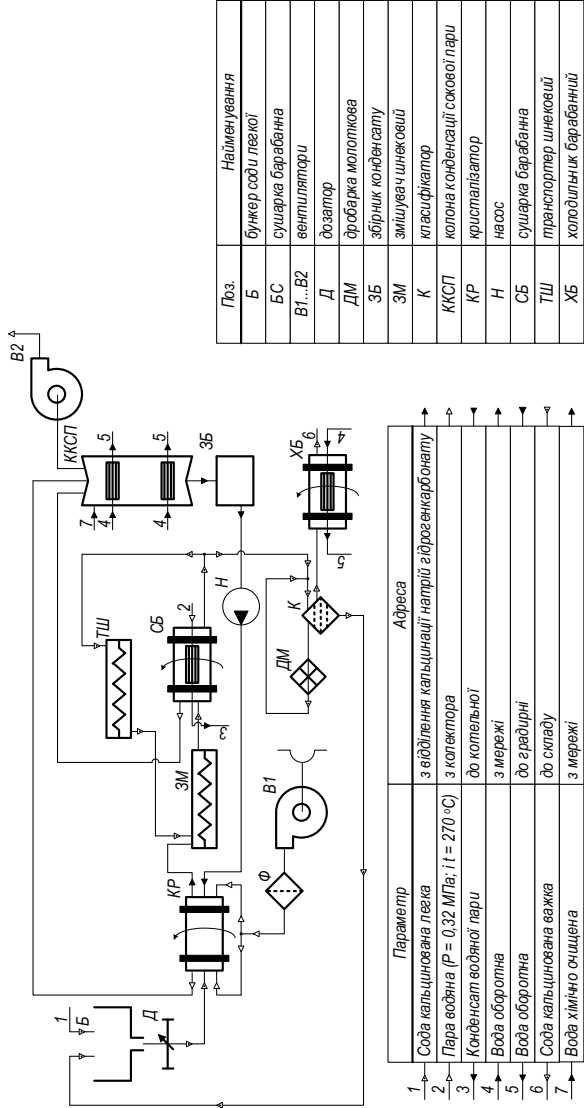


Рисунок 13.3 – Схема принципова виробництва соди кальцинованої важкої

З боків завантаження і вивантаження матеріалу в кристалізаторі *KP* встановлені колектори для підведення атмосферного повітря відцентровим вентилятором *В1* через повітряний фільтр *Ф*. Призначення повітря – зниження температури матеріалу в кристалізаторі, при цьому утворюються якісні кристали натрій карбонат моногідрату з невисоким вмістом великих і дрібних (пилоподібних) фракцій, що підлягають видаленню на стадії розсіву. Витрата повітря регулюється і становить від 90 до 120 м³/т моногідрату, 10 % від загальної кількості повітря подається у кристалізатор *KP* з боку завантаження матеріалу.

Частина води, що подається до кристалізатора *KP* (понад теоретично необхідної кількості), випаровується. Утворена пара і повітря, що було введене у кристалізатор *KP* для зниження температури натрій карбонат моногідрату, виводяться з кристалізатора *KP* і спрямовуються на очищення, охолодження й конденсацію в колону конденсації сокової пари *ККСП*, де відбувається конденсація водяної пари при її проходженні крізь міжтрубний простір. Конденсат стікає униз та зрошує парогазову суміш, у результаті чого відбувається її очищення від залишків содового пилу.

У трубний простір подається охолоджувальна вода з температурою 26 °С.

Розрідження в колоні створюється вентилятором *В2*, який викидає виведену з колони пароповітряну суміш до атмосфери.

Для поповнення втрат сокової пари в колону конденсації сокової пари *ККСП* подається хімічно очищена вода.

Конденсат із сушарки барабанної *СБ* надходить до існуючої системи розширення. Вторинна пара використовується для потреб виробництва.

Парогазова суміш, що виходить із сушарки барабанної *СБ*, спрямовується до колони конденсації сокової пари *ККСП* на очищення, охолодження і конденсацію.

Сода кальцинована важка вивантажується з сушарки барабанної *СБ* через шлюзовий затвор системою транспортних засобів та через пристрій для рівномірного розподілу матеріалу за шириною спрямовується до класифікаторів *К* – вібраційних гуркотів. За їх допомогою та дробарки молоткової *ДМ* отримують

фракцію з розмірами частинок, що відповідають вимогам стандарту на готовий продукт. Між класифікаторами K та дробаркою молотковою встановлений сепаратор магнітний (не показаний) для відокремлення металевих частинок, які потрапляють до продукту класифікації через абразивний знос поверхонь класифікаторів K та дробарки молоткової ДМ.

Сода кальцинована важка охолоджується у холодильнику барабанному ХБ і передається системою транспорту через сепаратор магнітний (не показаний) на склад.

Пилоподібні частинки соди кальцинованої передаються у бункер соди легкої B і далі на гідратацію.

Для затарювання соди кальцинованої важкої у м'які контейнери (*Big Bag*) (рис. 13.4) використовують вузли затарювання соди кальцинованої легкої або спеціальні вузли затарювання для соди кальцинованої важкої.

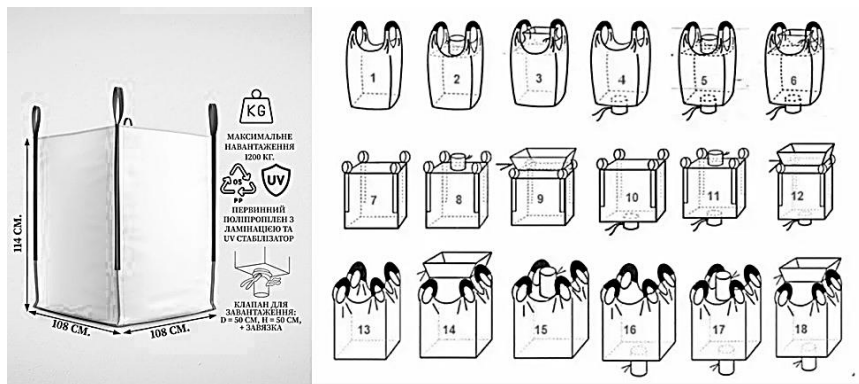


Рисунок 13.4 – М'які контейнери *Big Bag* з різними варіантами завантаження і розвантаження

13.3. Норми технологічного режиму виробництва соди кальцинованої важкої

Технологічні параметри роботи виробництва соди кальцинованої важкої наведено в табл. 13.1.

Таблиця 13.1 – Технологічні параметри роботи виробництва соди кальцинованої важкої

Показник	Значення	Показник	Значення
Стадія кристалізації		Стадія очищення, охолодження та конденсації парогазової суміші після кристалізатора і сушарки барабанної	
Температура соди легкої, °C	160–200		
Температура конденсату, °C	25–40		
Масовий вміст соди в конденсаті, г/л	≤ 0,8	Температура пароповітряної суміші на вході до ККСП, °C	92–102
Температура моногідрату на виході з кристалізатора, °C	80–95	Температура пароповітряної суміші на виході з ККСП, °C	45
Масовий вміст води в моногідраті, %	20	Температура охолоджувальної води на вході до ККСП, °C	≤ 26
Розрідження в кристалізаторі, кг/м ² (мм вод. ст.)	0–5	Температура охолоджувальної води на виході з ККСП, °C	35
Температура пароповітряної суміші після кристалізатора, °C	80–95	Температура конденсату на виході з ККСП, °C	35
Стадія сушіння		Розрідження на виході з ККСП, кг/м ² (мм вод. ст.)	30–40
Температура суміші моногідрату с ретурної содою в змішувачі сушарки барабанної СБ, °C	100–105	Стадія охолодження соди важкої	
Масовий вміст води в суміші, %	7–10	Температура важкої соди, °C:	
Температура соди важкої після сушарки барабанної СБ, °C	160–180	на вході до ХБ	150–18
Температура пароповітряної суміші після сушарки барабанної СБ, °C	95–105	на виході з ХБ	60–70
Розрідження в апараті, кг/м ² (мм вод. ст.)	3–5	Температура охолоджувальної води, °C:	
Тиск пари на вході до сушарки барабанної, МПа	0,32	на вході до ХБ	26–30
Температура пари на вході до сушарки барабанної, МПа, °C	270	на виході з ХБ	30–46
		Розрідження у ХБ, кг/м ² (мм вод. ст.)	3–5

13.4. Основне устаткування виробництва соди кальцинованої важкої

Основним апаратом виробництва соди кальцинованої важкої є сушарка барабанна, яка за своєю конструкцією аналогічна кальцинатору паровому, який використовується у відділенні кальцинації натрій гідрогенкарбонату виробництва соди кальцинованої легкої (див. рис. 11.3).

Вид, особливості конструкції та габарити решти устаткування виробництва соди кальцинованої важкої визначаються необхідними якістю продукту і продуктивністю виробництва.

Контрольні запитання до розділу 13

1. Що таке сода важка і в чому полягає її принципова відмінність від соди легкої?
2. Які основні недоліки використання легкої соди?
3. За допомогою яких методів можливе підвищення насипної щільності соди?
4. Назвіть основні способи виробництва соди важкої.
5. Назвіть та обґрунтуйте оптимальну температуру процесу дегідратації.
6. Яке основне призначення повітря, яке подається до кристалізатора?
7. Який апарат є основним у виробництві соди кальцинованої важкої? Наведіть його опис.

14. ВИРОБНИЦТВО ОЧИЩЕНОГО НАТРІЙ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ (ХАРЧОВОЇ СОДИ)

Розділ присвячено процесу виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату (харчової соди) двома способами.

Розглянуто загальні питання виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату, фізико-хімічні основи процесу, принципові схеми виробництва та норми технологічного режиму, надано характеристику основного устаткування відділення.

14.1. Загальні питання виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату

14.1.1. Використання очищеного натрій гідрогенкарбонату

Натрій гідрогенкарбонат, NaHCO_3 , утворюється як проміжний продукт у виробництві соди кальцинованої при насиченні амонізованого розсолу карбон (IV) оксидом. Відокремлений від маточної рідини осад – сирий натрій гідрогенкарбонат – містить низку домішок: натрій та амоній хлориди, солі феруму, нерозчинні у воді речовини тощо. В разі сушіння сирого натрій гідрогенкарбонату майже всі домішки залишаються в продукті. Через це він у більшості випадків за своїм складом не відповідає вимогам, що ставляться до натрій гідрогенкарбонату споживачами і, відповідно, потребує додаткового очищення.

Структуру світового споживання очищеного натрій гідрогенкарбонату за кінцевим використанням наведено на рис. 14.1.

Натрій гідрогенкарбонат широко використовується в кормах для тварин. Він підвищує продуктивність і покращує здоров'я худоби через забезпечення збалансованості раціону. У жуйних тварин він проявляє буферну здатність, стабілізуючи рН рубця. У тварин з однокамерним шлунком натрій гідрогенкарбонат ефективно балансує раціон через оптимізацію електролітного балансу.

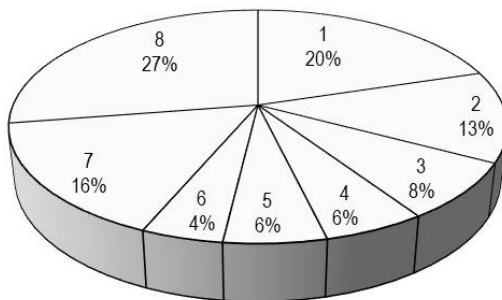


Рисунок 14.1 – Структура світового споживання очищеного натрій гідрогенкарбонату за кінцевим використанням: 1 – харчова промисловість; 2 – очищення димових газів; 3 – особиста гігієна, фармація; 4 – детергенти, мийні засоби; 5 – гемодіаліз; 6 – хімікати; 7 – інші галузі споживання; 8 – корм для тварин

Натрій гідрогенкарбонат широко використовується в раціонах свійської птиці та свиней як джерело натрію без створення надлишку хлору. Він покращує електролітний баланс (з урахуванням натрію, калію, хлору і, можливо, сірки), тим самим сприяючи гарному споживанню корму, а отже – продуктивності. У разі теплового стресу натрій гідрогенкарбонат також допомагає підтримувати високе споживання корму та продуктивність, наприклад, у курей він забезпечує оптимальну продуктивність і якість яєчної шкаралупи. Оптимізація електролітного балансу у бройлерів може допомогти знизити споживання води та поліпшити якість підстилки.

Оптимізація електролітного балансу у свиней дає змогу підвищити споживання корму без зниження ефективності годівлі. Дослідження показали, що оптимальний електролітний баланс різниться на різних етапах життя тварини, наприклад, у поросят і свиней, що підростають. Відхилення від нього в будь-який бік веде до зменшення споживання корму і, як наслідок, до зниження продуктивності.

У хімічній промисловості натрій гідрогенкарбонат використовують для виробництва барвників, пінопластів та інших органічних продуктів, фтористих реактивів, товарів побутової хімії, наповнювачів у вогнегасниках.

Натрій гідрогенкарбонат використовують як сорбент для газоподібних про-

дуктів горіння. Шляхом хімічної адсорбції він видаляє кислі забруднювальні речовини з диму. Разом з тим він також може видалити низку неорганічних і органічних мікродомішок шляхом фізичної адсорбції.

Натрій гідрокарбонат використовують у медицині при проведенні процедури гемодіалізу (метод позаниркового очищення крові за гострої та хронічної ниркової недостатності); у фармацевтиці при виготовленні різних лікарських препаратів; у харчовій промисловості як розпушувач тіста при виготовленні хлібних і кондитерських виробів, у виробництві безалкогольних напоїв та мінералізованої (штучної мінеральної) води;

Кристалічний натрій гідрокарбонат входить до складу зубних паст, дезодорантів, масок, пінок або гелів для очищення обличчя і тіла. Він також є цінною допоміжною речовиною косметичних присипок, шипучих кульок для ванни, засобів для полоскання та антисептичних таблеток для догляду за ортодентичними апаратами або зубними протезами.

Натрій гідрокарбонат є одним із найкращих і найдешевших засобів для чищення та відбілювання. З його допомогою можна швидко очистити кухонний посуд, кераміку, пригорілий гриль, плитку, а також змішувачі та раковини у ванній кімнаті. Він відмінно поглинає неприємні запахи і нейтралізує небезпечні для здоров'я мікроорганізми. Прихильники екологічно чистого вирощування рослин застосовують натрій гідрокарбонат як нетоксичний засіб для боротьби зі шкідниками та грибковими захворюваннями.

У мийних засобах і засобах для прання натрій гідрокарбонат часто є активним наповнювачем, який підвищує рівень pH і полегшує прання.

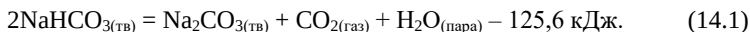
У клінічній галузі та хімії для автомобілів препарати з додаванням натрій гідрокарбонату застосовують для видалення складних плям, відбілювання оббивки, підлог та інших поверхонь. Суміш натрій гідрокарбонату з водою дозволяє позбутися неприємних запахів у ванних кімнатах і підвалах, а також лежанках для собак, кюветах для котів, багажниках або сміттєвих баках.

14.1.2. Властивості натрій гідрокарбонату

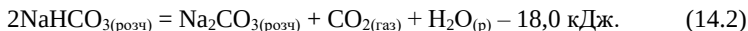
Натрій гідрокарбонат має такі основні фізичні властивості:

- 1) молекулярна маса – 84,01 г/моль;
- 2) зовнішній вигляд – білий кристалічний порошок;
- 3) щільність – 2200 кг/м³;
- 4) розмір кристалів – від 0,05 до 0,20 мм;
- 5) насипна щільність 900 кг/м³;
- 6) питома теплоємність 1,043 кДж/(кг · К).

Натрій гідрокарбонат є нестійким і при нагріванні розкладається з виділенням карбон (IV) оксиду і води



Аналогічно розкладаються і водні розчини натрій гідрокарбонату



Розчинність натрій гідрокарбонату у воді невелика і порівняно незначно змінюється при підвищенні температури (табл. 14.1). За більш високої температури розпочинається розкладання натрій гідрокарбонату.

Таблиця 14.1 – Розчинність натрій гідрокарбонату у воді

Температура, °С	Розчинність		Температура, °С	Розчинність	
	г/100 г Н ₂ О	%		г/100 г Н ₂ О	%
0	6,90	6,5	30	11,10	10,0
20	8,15	7,5	40	12,70	11,3
20	9,60	8,8	50	14,45	12,6
25	10,35	9,4	60	16,40	16,4

14.1.3. Вимоги до якості очищеного натрій гідрокарбонату

Очищений натрій гідрокарбонат, що виробляється, повинен мати такі показники якості товарного продукту (табл. 14.2).

14.2. Основи виробництва очищеного натрій гідрокарбонату

Найбільш поширеним способом очищення солей від домішок є перекристалізація (одно- або багаторазова) їх з розчинів. У більшості випадків розчинником є вода. Цей спосіб базується на властивості багатьох солей збільшувати свою розчинність зі зростанням температури.

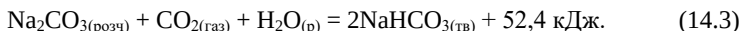
Таблиця 14.2 – Вимоги до якості очищеного натрій гідрогенкарбонату

Масовий вміст, %	Сорт		
	1	2	3
Натрій гідрогенкарбонат, не менше	99,5	99,0	98,5
Натрій карбонат, не більше	0,4	0,7	1,0
Хлориди в перерахунку на NaCl, не більше	0,02	0,04	0,05
As	відсутній	відсутній	не норм.
Нерозчинні у воді речовини, не більше	відсутні	відсутні	0,1
Fe, не більше	0,001	0,005	не норм.
Ca, не більше	0,04	0,05	не норм.
Сульфати в перерахунку на SO_4^{2-} , не більше	0,02	0,02	не норм.
Волога, не більше	0,1	0,2	1,0
<i>Примітка:</i> вміст натрій гідрогенкарбонату, натрій карбонату, хлоридів і феруму наданий в перерахунку на суху речовину. В продукті, призначеному для фармацевтичної промисловості, вміст кальцію повинен бути не більше 0,02 %, солей амонію в перерахунку на NH_4^+ не більше 0,001 %. В продукті, призначеному для фармацевтичної або харчової промисловості, вміст важких металів в перерахунку на Pb^{2+} повинен бути не більше 0,0005 %.			

Сіль, яку піддають очищенню, розчиняють у воді за високої температури, доводять розчин до насичення і охолоджують. У разі присутності в солі нерозчинних у воді домішок перед охолодженням розчин фільтрують. При охолодженні розчину розчинність солі зменшується, вона випадає в осад, який відокремлюють фільтруванням. Сіль стає більш чистою через те, що присутні домішки розчинилися у воді і перейшли до маточної рідини. В разі поганої розчинності солі у воді, очищення її методом перекристалізації стає економічно недоцільним через те, що у системі для отримання одиниці маси чистої солі повинна циркулювати велика кількість маточної рідини, що потребує почергового нагрівання й охолодження.

Натрій гідрогенкарбонат розчиняється у воді погано. На додачу, як було зазначено, NaHCO_3 є термічно нестійким і при нагріванні частина його перетворюється на Na_2CO_3 , що спричиняє зниження розчинності NaHCO_3 , про що свідчать дані табл. 14.3.

Тому у промислових масштабах очищений натрій гідрогенкарбонат отримують не шляхом перекристалізації, а карбонізацією розчину соди кальциновою:



Таблиця 14.3 – Розчинність натрій гідрокарбонату у присутності натрій карбонату за температури 25 та 50 °С

Температура, °С	Розчинність NaHCO_3 , %	Вміст Na_2CO_3 , %	Температура, °С	Розчинність NaHCO_3 , %	Вміст Na_2CO_3 , %
25	9,3	0,0	50	12,40	0,00
25	9,1	0,9	50	12,22	0,27
25	7,8	5,4	50	11,68	1,08
25	4,9	6,1	50	9,93	4,78
25	3,9	10,0	50	8,27	10,04
25	3,3	16,7	50	6,80	14,90

Використання методу карбонізації дозволяє значно скоротити об'єм рідини, необхідний для отримання продукту через те, що розчинність натрій карбонату у декілька разів більша за розчинність натрій гідрокарбонату.

Розчин натрій карбонату для карбонізації може бути отриманий розчиненням у воді твердої технічної соди кальцинованої після відділення кальцинації натрій гідрокарбонату («сухий» спосіб) або розкладанням натрій гідрокарбонату у водному середовищі при нагріванні за реакцією (14.2) («мокрый» спосіб).

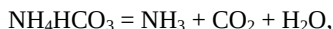
Процес, що описується реакцією (14.2), називають декарбонізацією. Через малу розчинність NaHCO_3 розкладанню піддають не гомогенний розчин натрій гідрокарбонату, а його суспензію у воді або маточній рідині. В результаті отримують розчин натрій карбонату із загальною лужністю 105–110 н. п. (Na_2CO_3 та недорозкладений NaHCO_3).

Отримання розчину Na_2CO_3 «мокрим» способом з технічного натрій гідрокарбонату економічно є більш доцільним, ніж безпосередньо з соди кальцинованої технічної. Це пов'язане з тим, що в «мокрому» способі витрата тепла на розкладання NaHCO_3 є меншою, ніж на його розкладання у парових кальцинаторах. Також при виробництві очищеного натрій гідрокарбонату зникає необхідність у повному розкладанні NaHCO_3 в содовому розчині. Це спричиняє додаткову економію тепла при «мокрому» способі, а також полегшує подальшу карбонізацію содового розчину, в якому частина соди вже знаходиться у вигляді натрій гідрокарбонату. «Мокрий» спосіб також дозволяє знизити навантаження на парові кальцинатори.

Незважаючи на певні переваги «мокрого» способу отримання очищеного NaHCO_3 , в промисловості використовують обидва способи з урахуванням особливостей содового виробництва, до якого буде прив'язане виробництво очищеного натрій гідрокарбонату.

14.3. Фізико-хімічні основи отримання содового розчину декарбонізацією розчину технічного натрій гідрокарбонату

Одночасно з основною реакцією (14.2) при нагріванні суспензії NaHCO_3 до температури від 95 до 100 °С перебігають побічні реакції, що пов'язані з наявністю в технічному натрій гідрокарбонаті низки домішок:



Під час декарбонізації в газову фазу виділяються CO_2 і NH_3 – компоненти, необхідні для отримання соди кальцинованої. Тому парогазова суміш, що виходить із декарбонатора, спрямовується в колектор газу кальцинації КГК відділення кальцинації натрій гідрокарбонату виробництва кальцинованої соди (див. рис. 11.2).

Розкладання натрій гідрокарбонату не перебігає до кінця, оскільки реакція (14.2) є оборотною.

В інтервалі температур від 95 до 105 °С, характерних для процесу декарбонізації, рівноважний склад розчину в процесі декарбонізації може бути розрахований за емпіричним рівнянням:

$$\frac{x^2}{1-x} = 26600 \cdot \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot (185 - t)}{c_{\text{Na}_2\text{ag}}^{1,29}}, \quad (14.4)$$

де x – частка натрію у вигляді NaHCO_3 , моль NaHCO_3 на моль загальної лужності; $(1-x)$ – ступінь перетворення (декарбонізації); c_{CO_2} – розчинність карбон (IV) оксиду у воді, моль CO_2 на моль H_2O за температури розчину t , °С і парціального тиску CO_2 98 кПа (1 кгс/см²); p_{CO_2} – парціальний тиск CO_2 у газовій фазі, кгс/см²;

$c_{\text{Na}_{\text{заг}}}$ – загальний вміст натрію в розчині (загальна лужність), н. п.

В умовах виробництва ступінь перетворення коливається зазвичай у межах 0,85–0,88, подальше його підвищення не є обов'язковим, оскільки пов'язане зі зростанням тривалості процесу розкладання та енергетичних витрат.

З рівняння (14.4) також випливає, що підвищення загальної лужності розчину за інших рівних умов веде до зростання рівноважного ступеня перетворення натрій гідрокарбонату на карбонат.

В умовах виробництва необхідно досягати високої швидкості розкладання NaHCO_3 . Дослідження кінетики реакції (14.2) показали, що швидкість розкладання NaHCO_3 за такої загальної лужності розчину не залежить від швидкості дифузійних процесів, які відбуваються в рідкій фазі (наприклад, від інтенсивності перемішування системи), і визначається тільки температурою та вмістом у розчині NaHCO_3 .

У загальному вигляді за даної загальної лужності розчину і температури швидкість реакції розкладання натрій гідрокарбонату можна визначити з рівняння:

$$v = k \cdot c^2, \quad (14.5)$$

де v – швидкість розкладання NaHCO_3 ; k – коефіцієнт пропорційності; c – вміст натрій гідрокарбонату в розчині у даний момент часу.

З рівняння (14.5) видно, що реакція розкладання натрій гідрокарбонату є реакцією другого порядку.

Вплив температури на швидкість розкладання NaHCO_3 і значення енергії активації, що дорівнює 171,8 кДж/моль, свідчать про визначальну роль у цьому процесі швидкості хімічної реакції. Тому при апаратурному оформленні процесу розкладання має бути забезпечений достатній час перебування розчину в декарбонаторі. З цієї точки зору найбільш придатним апаратом буде колона барботажного типу з ковпачковими тарілками або колона із затопленою насадкою. Як теплоносії під час декарбонізації застосовують гостру водяну пару, при безпосередній взаємодії якої з рідиною збільшується інтенсивність процесу теплопередачі і знижується парціальний тиск карбон (IV) оксиду в газовій фазі, що має

позитивний вплив на величину рушійної сили десорбції, особливо наприкінці процесу розкладання NaHCO_3 .

14.4. Фізико-хімічні основи карбонізації розчину натрій карбонату з виділенням натрій гідрогенкарбонату у тверду фазу

Отриманий «мокрим» або «сухим» способом розчин натрій карбонату піддають карбонізації для виділення з нього у тверду фазу натрій гідрогенкарбонату за рівнянням (14.3).

Якщо в процесі декарбонізації лімітувальною стадією є десорбція карбон (IV) оксиду з розчину, то швидкість карбонізації визначається зворотним процесом – швидкістю абсорбції CO_2 .

Як і при поглинанні карбон (IV) оксиду амонізованим розсолем у відділенні карбонізації амонізованого розсолу виробництва соди кальцинованої, швидкість абсорбції CO_2 содовим розчином зі зростанням температури буде збільшуватися через збільшення швидкості реакції та зменшення в'язкості розчину, що полегшує підведення активного компонента (Na_2CO_3) до поверхні контакту фаз. Але, з іншого боку, швидкість абсорбції CO_2 буде зменшуватися зі збільшенням температури через зменшення рушійної сили абсорбції – різниці тисків карбон (IV) оксиду у карбонізувальному газі і над розчином. Наявність двох факторів, які мають протилежний вплив, свідчить про присутність оптимуму для температури карбонізації, який перебуває в інтервалі від 60 до 80 °C.

Вплив температури на швидкість кристалізації натрій гідрогенкарбонату залежить від інтенсивності перемішування розчину. При підвищенні температури, з одного боку, зменшується ступінь пересичення розчину внаслідок збільшення розчинності NaHCO_3 , що спричиняє зниження швидкості кристалізації. З іншого боку, підвищення температури полегшує дифузійні процеси, тобто веде до збільшення швидкості кристалізації.

Досвід показує, що за малої турбулентності системи, коли кристалізація натрій гідрогенкарбонату перебігає в дифузійній області, при підвищенні температури швидкість кристалізації знижується. Отже, у цій області переважне зна-

чення має зміна ступеня пересичення. За високої інтенсивності перемішування, коли кристалізація NaHCO_3 відбувається в кінетичній області, підвищення температури сприяє збільшенню швидкості кристалізації, тому що температурний коефіцієнт кінетичних процесів значно вищий, ніж у дифузійних.

Для отримання великих кристалів натрій гідрогенкарбонату необхідно, щоб швидкість кристалізації була порівняно невисокою. Для цього знижують пересичення шляхом підвищення температури карбонізації від 82 до 86 °C і збільшують вміст NaHCO_3 в рідині, що подається на карбонізацію. В умовах виробництва загальна лужність такої рідини підтримується в межах 80 н. п. за вмісту в ній NaHCO_3 близько 30–34 н. п.

Великі кристали, що добре фільтруються, отримують в разі підтримання досить високої температури суспензії аж до її виходу з карбонізаційної колони (60–70 °C). За цих умов у маточному розчині залишається велика кількість розчиненого NaHCO_3 . Цей розчин повертається в голову процесу для отримання вихідного содового розчину при додаванні необхідної кількості технічного натрій гідрогенкарбонату.

Отриманню великих кристалів NaHCO_3 сприяє також сама конструкція карбонізаційної колони, яка на відміну від карбонізаційної колони у виробництві соди кальцинованої має малу кількість тарілок. Це сприяє позовжньому перемішуванню рідини всередині колони, виносу дрібних кристалів натрій гідрогенкарбонату (затравки) з нижньої частини колони у верхню і вирівнюванню концентрації солей за висотою колони, що також знижує пересичення.

14.5. Принципові схеми виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату

14.5.1. *Схема принципова виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату «мокрим» способом*

На рис. 14.2 наведено принципову схему виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату «мокрим» способом.

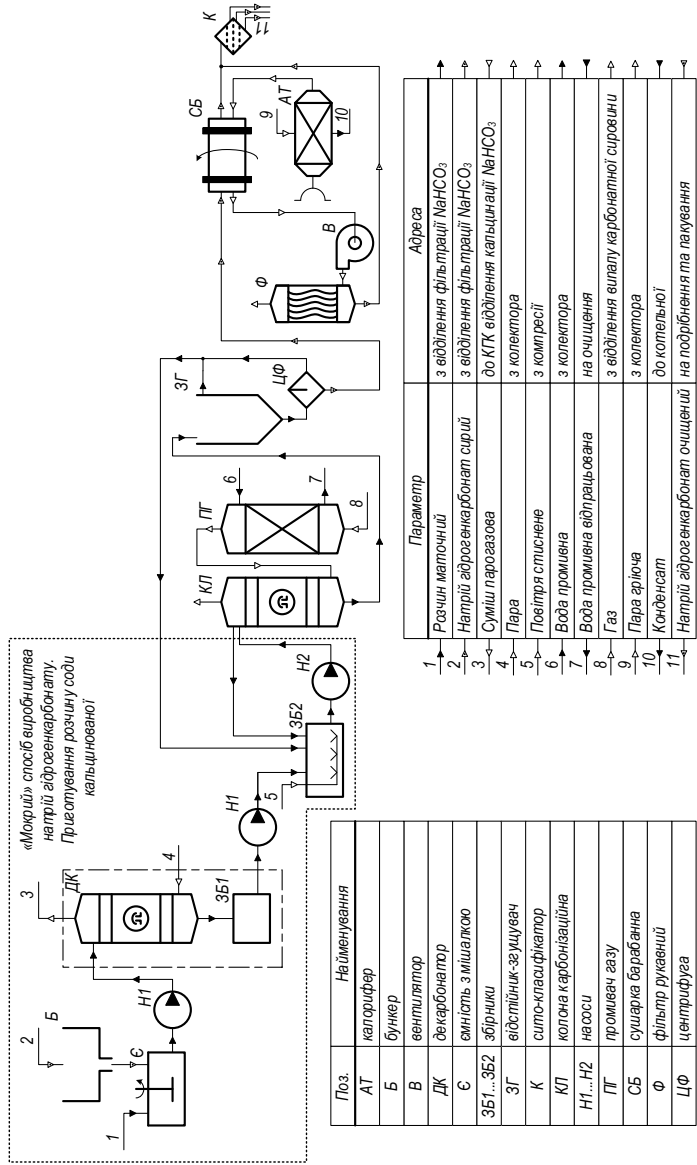


Рисунок 14.2 – Схема принципова виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату «мокрим» способом

Натрій гідрогенкарбонат подається з вакуум-фільтрів відділення фільтрації суспензії NaHCO_3 виробництва соди кальцинованої соди до бункера *Б* і через дозатор (не показаний) подається до ємності з мішалкою *Є* для приготування суспензії натрій гідрогенкарбонату. До цієї ж ємності подається маточний розчин з відділення фільтрації суспензії NaHCO_3 . Співвідношення між маточним розчином і твердим натрій гідрогенкарбонатом має бути таким, щоб у результаті декарбонізації цієї суспензії загальна лужність содового розчину досягала 105–110 н. п. (при цьому загальна лужність початкової суспензії повинна бути на рівні 110–115 н. п.).

З мішалки *Є* суспензію насосом *Н1* подають на третю зверху тарілку декарбонатора *ДК*. Дві верхні царги декарбонатора необхідні для сепарації парогазової суміші. До нижньої частини декарбонатора *ДК* подається гостра пара. Содовий розчин, що утворюється, відводиться з нижньої частини декарбонатора і через збірник *ЗБ1* насосом *Н2* відкачується до збірника содового розчину *ЗБ2* для приготування содового розчину, який подається на карбонізацію. В парогазовій суміші після декарбонатора *ДК*, яка передається до колектора газу кальцинації *КТК* відділення кальцинації натрій гідрогенкарбонату, міститься до 98 % об. карбон (IV) оксиду і деяка кількість амоніаку. Тому цю суміш змішують із газами, що йдуть з парових кальцинаторів. На 1 т содового розчину, що одержується, в газах міститься близько 415 кг CO_2 і 20 кг NH_3 .

До збірника *ЗБ2* окрім отриманого в декарбонаторі *ДК* содового розчину у визначеному співвідношенні подають маточну рідину після згущувача *ЗГ* і центрифуги *ЦФ*.

Одержана так звана колонна рідина насосом *Н2* спрямовується на другу зверху тарілку карбонізаційної колони *КЛ*. Верхня тарілка є сепараційною для відокремлювання бризок. Надлишок колонної рідини повертається до збірника *ЗБ2*.

В нижню частину карбонізаційної колони *КЛ* під тиском близько 1,5 атм подається газ із відділення випалу карбонатної сировини. Перед колоною газ промивається в промивачі *ПГ*. Газ, що пройшов карбонізаційну колону *КЛ*, ви-

кидається до атмосфери.

Суспензія натрій гідрогенкарбонату, що утворюється в колоні, поступає до відстійника-згущувача *ЗГ*, де згущується до співвідношення $T : P \approx 1$. Згущена частина суспензії спрямовується до центрифуги *ЦФ*, осад передається шнековим транспортером (не показаний) до сушарки барабанної *СБ*. Перелив із згущувача *ЗГ* і маточний розчин після центрифуги *ЦФ* через збірники (не показані) передаються до збірника *ЗБ2* для приготування колонної рідини і частково у відділення розсолочищення.

Вологість осаду після центрифуги *ЦФ* становить від 3 до 3,5 %. Сушіння натрій гідрогенкарбонату в сушарці барабанній *БС* здійснюється гарячим повітрям, яке надходить до неї протитечею руху NaHCO_3 , що знижує винесення пилу. Повітря нагрівається у калорифері *АТ* водяною парою до 105–110 °С. На виході з сушарки барабанної *СБ* температура повітря становить від 55 до 60 °С.

Для очищення від пилу повітря проходить рукавний фільтр *Ф* і далі викидається до атмосфери. Повітря переміщується за допомогою вентилятора *В*, який встановлений після сушарки барабанної *СБ*. Сухий натрій гідрогенкарбонат передається на сито-класифікатор *К*, де розділюється на декілька фракцій, які можуть після магнітного сепаратора (не показаний) бути роздільно розфасовані або подрібнені, а потім знову подані на сито. Пил натрій гідрогенкарбонату з рукавних фільтрів *Ф* поєднується з очищеним NaHCO_3 , який виходить із сушарки барабанної *СБ*.

14.5.2. Схема принципова виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату «сухим» способом

Принципову схему виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату «сухим» способом наведено на рис. 14.3.

Тверду соду кальциновану пневмотранспортом подають із відділення кальцинації до циклона *Ц*. Очищене від содового пилу повітря проходить промивач повітря *ПП* і викидається вакуум-насосом (не показаний) до атмосфери.

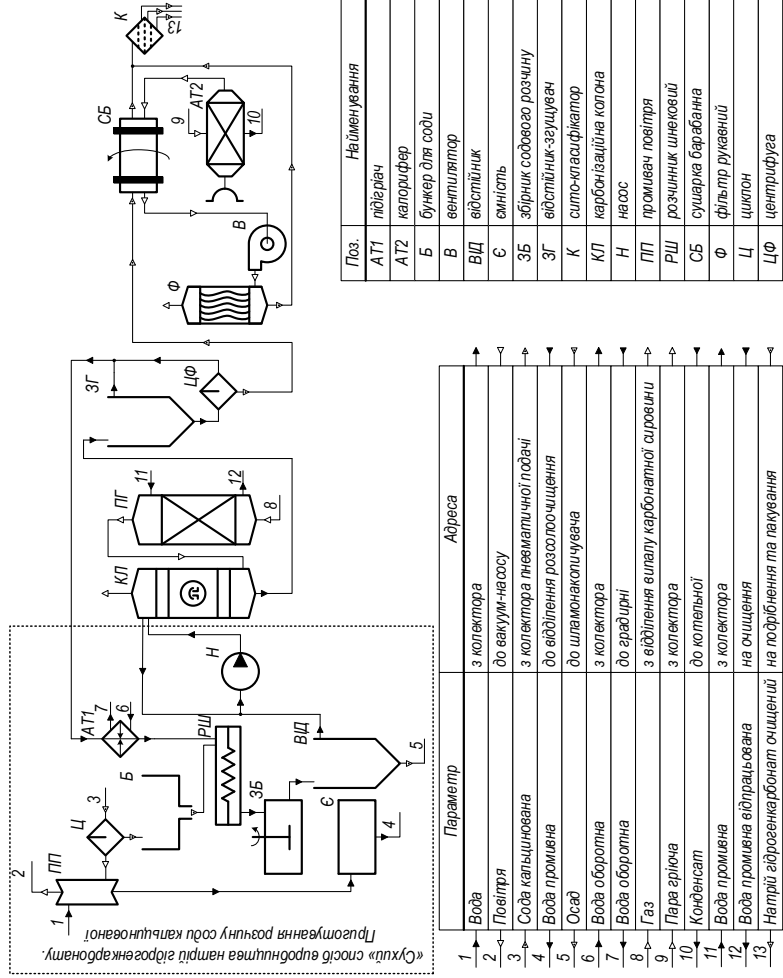


Рисунок 14.3 – Схема принципова виробництва очищеного натрієй гідроксиду «сухим» способом

Промивна вода з промивача повітря *ПП* збирається в ємності *Є* і спрямовується до відділення розсолочищення. Сода кальцинована з нижньої частини циклона *Ц* подається до бункера соди *Б*, а звідти – до розчинника шнекового *РШ* і далі до збірника розчину *ЗБ*.

Як розчинник використовують слабку рідину, нагріту в підігрівачі *АТІ* до температури від 90 до 95 °С. Вироблений содовий розчин надходить до відстійника *ВД*. Освітлений розчин перекачують насосом *Н* до верхньої частини карбонізаційної колони *КЛ*. Надлишок розчину через ємність (не показана) знову подається насосом *Н* до верхньої частини колони. В нижню частину колони компресором через промивач газу *ПГ* подають газ, що містить карбон (IV) оксид, з відділення випалу карбонатної сировини. Газ, що виходить із колони *КЛ*, викидається до атмосфери. Суспензія натрій гідрогенкарбонату з колони *КЛ* подається до відстійника-згущувача *ЗГ*. Ущільнений осад NaHCO_3 подається до центрифуги *ЦФ*, а потім до сушарки барабанної *СБ*. Сушіння проводять гарячим повітрям, яке просмоктується вентилятором *В* через калорифер *АТ2* і сушарку *СБ*. Далі повітря очищується від содового пилу в рукавному фільтрі *Ф* і викидається до атмосфери.

Сухий натрій гідрогенкарбонат передається на сито-класифікатор *К*, де розділюється на декілька фракцій, які можуть після магнітного сепаратора (не показаний) бути роздільно розфасовані або подрібнені, а потім знову подані на сито. Пил натрій гідрогенкарбонату з рукавних фільтрів *Ф* поєднується з очищеним NaHCO_3 , який виходить із сушарки барабанної *СБ*.

14.6. Норми технологічного режиму виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату

14.6.1. Норми технологічного режиму приготування содового розчину декарбонізацією технічного натрій гідрогенкарбонату («мокрый» спосіб)

Технологічні параметри процесу приготування содового розчину декарбонізацією технічного натрій гідрогенкарбонату (рис. 14.2) наведено в табл. 14.4.

Таблиця 14.4 – Технологічні параметри процесу приготування содового розчину декарбонізацією технічного натрій гідрокарбонату

Показник	Значення
Вміст NaCl:	
в сирому натрій гідрокарбонаті, % мас., не більше	0,4
в розчині натрій карбонату, н. п.	1,5
Загальна лужність, н. п.:	
суспензії натрій гідрокарбонату, що подається	110–115
отриманого розчину натрій карбонату	100–110
Температура газу на виході із декарбонатора ДК, °С	90–98
Об'ємний вміст карбон (IV) оксиду на виході із декарбонатора ДК у перерахунку на сухий газ, %	95–98
Ступінь розкладання натрій гідрокарбонату, %, не менше	67
Тиск водяної пари на вході до декарбонатора ДК, кПа (кгс/см ²)	137–147 (1,4–1,5)

Необхідність суворого регламентування вмісту NaCl у сирому натрій гідрокарбонаті та содовому розчині пов'язана з вимогами, що висувуються нормативно-технічною документацією до вмісту NaCl в очищеному натрій гідрокарбонаті. Для отримання содового розчину зазначеної загальної лужності суспензія NaHCO_3 повинна мати вищу лужність.

Температура газу на виході визначає зрештою ступінь розкладання натрій гідрокарбонату. Для забезпечення регламентованого ступеня розкладання NaHCO_3 необхідно підтримувати певний тиск нагрівальної пари, а отже, і температуру парогазової суміші на виході з декарбонатора ДК. Перевищення цієї температури понад встановлену регламентом практично не спричиняє збільшення ступеня розкладання NaHCO_3 , але сприяє підвищенню витрат нагрівальної пари.

Газ із декарбонатора ДК змішується з газами кальцинації натрій гідрокарбонату, тому об'ємний вміст карбон (IV) оксиду в ньому має бути таким самим, як і в газі кальцинації, тобто не нижчим за 90 % у перерахунку на сухий газ.

14.6.2. Норми технологічного режиму карбонізації содового розчину з виділенням NaHCO_3 у тверду фазу, центрифугування та сушіння NaHCO_3

При карбонізації содового розчину з виділенням NaHCO_3 у тверду фазу, центрифугуванні та сушінні NaHCO_3 необхідно дотримуватися таких норм технологічного режиму (табл. 14.5).

Таблиця 14.5 – Норми технологічного режиму при карбонізації содового розчину з виділенням NaHCO_3 у тверду фазу, центрифугуванні та сушінні NaHCO_3

Показник	Значення
Прямий титр початкового содового розчину, н. п., не більше	105–110
Вміст, н. п.	
хлоридів у початковому содовому розчині в перерахунку на NaCl , не більше	1,5
Na_2CO_3 в колонній рідині	50±4
NaHCO_3 в колонній рідині	33±1
Температура на вході в колону <i>КЛ</i> , °C	
рідини	86±2
газу, не більше	45
Об'ємний вміст карбон (IV) оксиду на вході в колону <i>КЛ</i> , %, не менше	
в разі випалу крейди	32
в разі випалу вапняку	39,5
Об'ємний вміст карбон (IV) оксиду на виході з колони <i>КЛ</i> , %, не більше	
в разі випалу крейди	22
в разі випалу вапняку	37
Прямий титр рідини на виході з колони <i>КЛ</i> , н. п.	53–64
Вміст в рідині, н. п.	
натрій карбонату на виході з колони <i>КЛ</i>	21±3
хлорид-іонів у перерахунку на NaCl , не більше	1,5
Температура суспензії на виході з колони <i>КЛ</i> , °C	60–70

Прямий титр початкового содового розчину визначається розчинністю Na_2CO_3 , яка за кімнатної температури близька до 110 н. п.

Максимально можлива концентрація вихідного содового розчину зумовлена міркуваннями економії тепла при нагріванні розчину в процесі декарбонізації майже до кипіння. Тому на приготування такого содового розчину повертається мінімально необхідна кількість маточного розчину, лужність якого становить приблизно 50 н. п.; інша кількість маточного розчину (крім скидання) змінюється з гарячим початковим содовим розчином після декарбонатора *ДК*. При цьому отримують колонну рідину, що містить у сумі від 80 до 85 н. п. натрій карбонату і гідрогенкарбонату за температури від 82 до 86 °C.

Така колонна рідина надходить у карбонізаційну колону *КЛ*. Визначення роздільного вмісту Na_2CO_3 і NaHCO_3 у колонній рідині та в рідині на виході з карбонізаційної колони *КЛ*, а також їхньої температури зумовлене вимогою отримати на виході з карбонізаційної колони *КЛ* кристали NaHCO_3 хорошої якості. Кількість маточного розчину, що відводиться з циклу на розсолочищення, ви-

значається за вмістом NaCl у рідині з карбонізаційної колони *КЛ*.

Про нормальний перебіг поглинання CO_2 під час карбонізації можна судити за вмістом Na_2CO_3 у рідині на виході з карбонізаційної колони *КЛ*. Підвищення вмісту Na_2CO_3 вказує або на зниження вмісту CO_2 в газі на вході в колону порівняно з регламентованим, або на засмічення карбонізаційної колони *КЛ* натрій гідрогенкарбонатом і необхідність її промивання. Про заростання колони *КЛ* свідчить також збільшення її гідравлічного опору.

Вміст CO_2 в газі на вході в колону *КЛ* забезпечує необхідну швидкість поглинання CO_2 , а отже, і продуктивність карбонізаційної колони *КЛ*. Вміст CO_2 в газі, що виходить з колони *КЛ*, залежить від кількості газу, що надходить до неї, а також її продуктивності. Якщо збільшується кількість надхідного газу за постійного вмісту в ньому CO_2 , зростає і концентрація CO_2 у вихідному газі, і разом з тим підвищується середній парціальний тиск CO_2 за висотою колони *КЛ*. Останнє спричиняє збільшення швидкості абсорбції CO_2 і продуктивності колони.

З іншого боку, при збільшенні кількості надхідного газу зменшується об'єм, який займає в колоні рідина, а це скорочує час перебування рідини в колоні, знижує ступінь карбонізації розчину і тим самим продуктивність колони *КЛ*. Отже, для підтримання максимальної продуктивності колони *КЛ* до неї має надходити оптимальна кількість газу за відповідного йому вмісту CO_2 у вихідному газі.

При центрифугуванні регламентується тільки вологість відцентрифугованого продукту, яка має бути не більше ніж 3 %. Підвищення вологості натрій гідрогенкарбонату після центрифугування вказує на погану якість кристалів і відхилення в роботі центрифуги *ЦФ*.

При сушінні регламентується температура повітря (табл. 14.6).

Збільшення температури повітря на вході до сушарки може викликати часткове розкладання NaHCO_3 , зниження його температури зменшує швидкість сушіння і може призвести до появи вологи в готовому продукті.

Таблиця 14.6 – Регламентні значення температури при сушінні очищеного натрій гідрогенкарбонату

Показник	Значення
Температура на вході до сушарки, °С, не більше барабанної СБ	110
пневматичної	125±5
Температура на виході з сушарки, °С, не більше	60±5

Температура повітря на виході з сушарки характеризує тепловтрати та інтенсивність сушіння. Підвищення температури означає зростання теплових втрат; однак при цьому дещо підвищується швидкість сушіння. Зниження температури сприяє зменшенню швидкості сушіння та підвищенню вологості продукту.

В разі дотримання наведених вище норм технологічного режиму на 1 т NaHCO_3 витрачається 676–680 кг соди кальцинованої в перерахунку на 95 %-вий продукт (640 кг – на 100 %-вий продукт).

14.7. Основне устаткування виробництва очищеного натрій гідрогенкарбонату

Основним апаратом для приготування содового розчину «мокрим» способом є декарбонатор ДК. Найбільш часто застосовуються декарбонатори двох типів: барботажний із ковпачковими тарілками і барботажно-скрубєрний. Барботажний декарбонатор складається з 26 чавунних царг діаметром 2500 мм; товщина стінки апарату 25 мм, загальна висота 21 250 мм. У 20 царгах встановлені барботажні тарілки з одним ковпачком і зовнішнім переливом.

Нижні шість царг декарбонатора порожні; вони утворюють постамент-резервуар для готового содового розчину. Пара подається в декарбонатор знизу і знизу ж відводиться готовий содовий розчин. Парогазова суміш виводиться з декарбонатора зверху. У верхню частину декарбонатора надходить також суспензія NaHCO_3 . У верхній кришці апарата є додаткові штуцери для приєднання запобіжного клапана і контрольно-вимірювальної апаратури.

Пасетна царга має центральну горловину, закриту круглим зубчастим ков-

паком для забезпечення кращого контакту фаз. Перехід рідини з верхньої тарілки на нижню здійснюється через зовнішні переливи прямокутного перерізу.

Другий тип декарбонатора – барботажно-скрубєрний. Апарат являє собою колону, зібрану з 36 чавунних царг діаметром 2730 мм. Висота царг барботажної частини 990 мм, скрубєрної 900 мм; товщина стінки апарата 35 мм, загальна висота 30 000 мм. У верхній частині апарата розміщені сім одноковпачкових барботажних тарілок із внутрішніми переливами. Дві верхні царги порожні і призначені для сепарації пари. Загальна висота верхньої частини апарата 9900 мм.

Під барботажною частиною апарата розташована скрубєрна частина. Вона починається з царги, в якій є зрошувач для рівномірного розподілу рідини за перерізом апарата.

Насадкова частина апарата має 23 царги, завантажені керамічними кільцями Рашига розміром 100×100×10 мм. Перші три царги знизу утворюють постамент-резервуар для готового содового розчину. Для визначення рівня розчину резервуар забезпечений водомірним склом. Царга-база має штуцер для виведення содового розчину.

Пара подається під нижню колосникову решітку, на якій розміщений перший ярус насадки. Друга колосникова решітка розташована в 15-й від низу царзі, на неї завантажують другий ярус насадки. Для вивантаження і завантаження насадки через кожні чотири царги в колоні є люк діаметром 400 мм. Барботажна тарілка забезпечена центральним восьмипроменевим ковпаком, що забезпечує високий ступінь турбулізації розчину, і двома діаметрально протилежними трубчастими переливами.

Перевагами барботажно-скрубєрного апарата перед барботажним є зменшений гідралічний опір і порівняно висока продуктивність. До недоліків можна віднести труднощі досягнення високих ступенів розкладання NaHCO_3 внаслідок зменшення тривалості перебування розчину в апараті та чутливості до забруднень зрошувача і насадки. Крім того, як усі насадкові апарати, барботажно-скрубєрний апарат є більш чутливим до змін навантаження за рідиною і парою,

ніж барботажний, що також негативно позначається на ефективності роботи апарата.

На рис. 14.4 показано карбонізаційну колону *КЛ*, що використовується для переробки содового розчину. Колона зібрана з 54 чавунних бочок-царг діаметром 2300 мм. Загальна висота колони 25 575 мм. За висотою колони є 12 барботажних тарілок, розташованих на відстані 1570 мм одна від одної. Тарілки не мають переливів, тому колона повністю заповнена рідиною. Велика відстань між тарілками сприяє вертикальному перемішуванню рідини всередині колони, що позитивно позначається на однорідності одержуваних кристалів NaHCO_3 зменшує інкрустацію колони натрій гідрокарбонатом і збільшує тривалість її безпримивного пробігу.

У днищі тарілки є центральний отвір діаметром 410 мм і вісім периферійних отворів кожен діаметром 280 мм. Тарілка перекрита ковпаком із центральним отвором і зубчастими краями.

Вид, особливості конструкції і габарити решти устаткування виробництва очищеного натрій гідрокарбонату визначаються необхідними якістю продукту і продуктивністю виробництва.

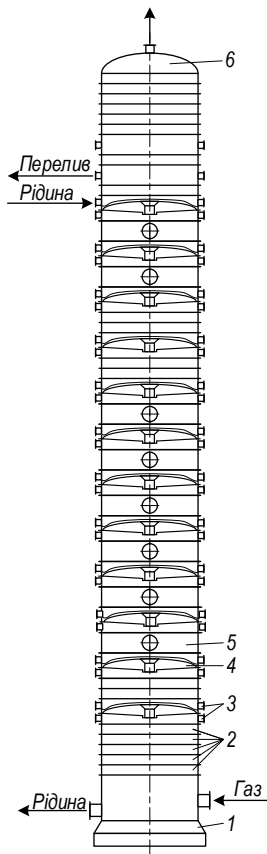


Рисунок 14.4 – Схема принципова карбонізаційної колони: 1 – царга-база; 2 – царги без барботажних тарілок; 3 – штуцери; 4 – царги з барботажними тарілками; 5 – царги з люком; 6 – кришка

Контрольні запитання до розділу 14

1. Які домішки містить сирий натрій гідрогенкарбонат?
2. Назвіть основні сфери використання натрій гідрогенкарбонату.
3. Назвіть та опишіть методи очищення натрій гідрогенкарбонату.
4. Що таке декарбонізація? Наведіть хімізм процесу.
5. Який оптимальний ступінь перетворення натрій гідрогенкарбонату на карбонат і чому?
6. Чим визначається швидкість розкладання NaHCO_3 ?
7. Чим визначається оптимальна температура карбонізації?
8. Що є показником нормального перебігу поглинання CO_2 під час карбонізації?
9. Що характеризує температура повітря на виході з сушарки?
10. Назвіть переваги та недоліки барботажно-скрубного декарбонатора перед барботажним.

15. ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ

Розділ присвячено виробництву глинозему – сировини для електрохімічного отримання алюмінію – металу, який за поширеністю в земній корі посідає перше місце серед металів і третє місце серед елементів, поступаючись тільки оксигену і силіцію, а за використанням є найбільш необхідним металом у світі.

Розглянуто історію виробництва глинозему, властивості алюмінійвмісної сировини, а також процес виробництва глинозему з використанням процесу Байєра за стадіями: підготовка бокситу до переробки; вилуговування бокситу в автоклавах; згущення пульпи, відокремлення червоного шламу; контрольне фільтрування; розкладання алюмінатних розчинів (декомпозиція); випарювання маточного розчину та каустифікація соди; кальцинація алюміній гідроксиду.

Для кожної стадії надано умови, схему принципову та характеристику основного устаткування.

15.1. Історія виробництва глинозему з використанням процесу Байєра

У 1888 році австрійський хімік Карл Йозеф Байєр (рис. 15.1), який на той час мешкав у Санкт-Петербурзі в Росії, отримав патент Німеччини № 43977 під назвою «Процес отримання безводного алюміній оксиду та натрій алюмінату» (рис. 15.2). Процес одразу ж досяг промислового успіху, витіснивши пірометалургійний (термічний) процес, відомий як процес Ле Шательє, який до того часу використовувався для виробництва глинозему з бокситів. Термічний спосіб був

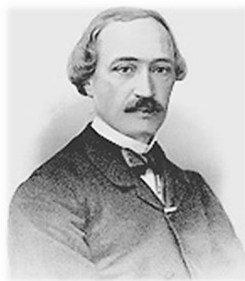


Рисунок 15.1 – Байєр Карл Йозеф (1847–1904) – австрійський хімік, розробник так званого процесу Байєра для вилучення глинозему з бокситів

винайдений Луї Ле Шательє (рис. 15.3), французьким інженером і хіміком, син якого, хімік Анрі Луї Ле Шательє (рис. 15.4), відомий завдяки принципу динамічної рівноваги, який має його ім'я.

Процес Байєра полягав у вилугуванні бокситів під тиском розчином NaOH для отримання натрій алюмінату, з якого алюміній гідроксид осаджувався з використанням затравки. Сьогодні боксити є не лише основним джерелом алюмінію, але й галію, причому обидва метали ефективно відновлюються за допомогою процесу Байєра.

Процес Байєра зараз є найпоширенішим у світі процесом для отримання глинозему й у спрощеному вигляді складається з двох етапів:

1) вилугування бокситів під тиском розчином NaOH для отримання розчину натрій алюмінату;



Рисунок 15.2 – Фрагмент титульного аркуша патенту Німеччини № 43977 Карла Йозефа Байєра «Процес отримання безводного алюміній оксиду та натрій алюмінату», виданого у 1888 році

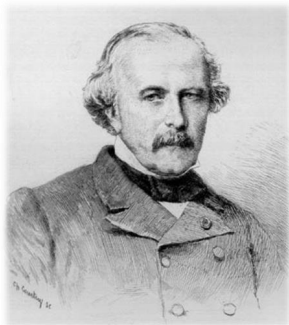


Рисунок 15.3 – Луї Ле Шательє (1815–1873) – французький інженер і хімік; розробив метод отримання алюмінію із бокситу в 1855 році



Рисунок 15.4 – Анрі Луї Ле Шательє (1850–1936) – французький хімік і фізик; сформулював принцип динамічної рівноваги, який було названо на його честь

2) осадження чистого алюміній гідроксиду з розчину натрій алюмінату шляхом уведення затравки – дрібних кристалів $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Вдосконаленням стадії осадження процесу Луї Ле Шательє стала заміна CO_2 на кристали затравки, а стадія автоклавного вилугування була винайдена через майже п'ять років після цього (рис. 15.5).

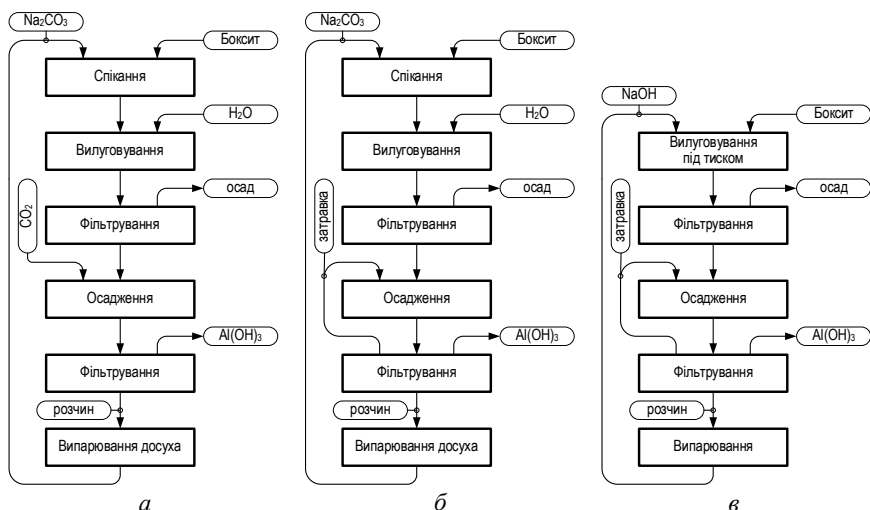


Рисунок 15.5 – Розвиток процесів виробництва глинозему: *a* – процес Луї Ле Шательє (1855 р.); *б* – процес Байєра (патент Німеччини № 43977, 1888 р.); *в* – процес Байєра (патент Німеччини № 515895, 1892 р.)

Боксити були відкриті в 1821 році французьким дослідником П'єром Бертє (рис. 15.6). Він назвав їх *alumine hydratee des Beaux* на честь селища *Les Baux-De-Provence* (Ле-Бо-де-Прованс в окрузі Арль). Червоний колір родовища привернув його увагу як можлива залізна руда для доменних печей у цьому районі. Однак він виявив, що вона містить занадто багато Al_2O_3 , щоб мати цінність для цієї мети. Назва була змінена на *beauxite* в 1847 році Арманом П'єром Дюфренуа (рис.15.7), а в 1861 році – на *bauxite* (боксит) французьким хіміком Анрі Етьєном Сент-Клер Девілем (рис. 15.8). Спочатку вважалося, що



Рисунок 15.6 – П'єр Берт'є (1782–1861) – видатний французький геолог, мінералог і гірничий інженер; член Французької і Пруської академій наук



Рисунок 15.7 – Арман П'єр Дюфренуа (1792–1857) – французький геолог, мінералог, педагог, гірничий інженер; член Французької академії наук



Рисунок 15.8 – Анрі Етьєн Сент-Клер Девіль (1818–1881) – французький хімік; розробив перший промисловий спосіб отримання алюмінію та кілька методів очищення платини

боксити містять дигідрат глинозему, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; однак згодом термічним аналізом було доведено, що він містить суміш гідроксидів $\text{Al}(\text{OH})_3$ та AlOOH .

Пізніше повідомлялося про відкриття бокситів у багатьох країнах світу, а саме: Ямаїці, Суринамі, Гайані, Австралії, СРСР, США та Угорщині.

Зараз світові ресурси бокситів оцінюються в 55–75 мільярдів тонн, які розподілені наступним чином (рис. 15.9).

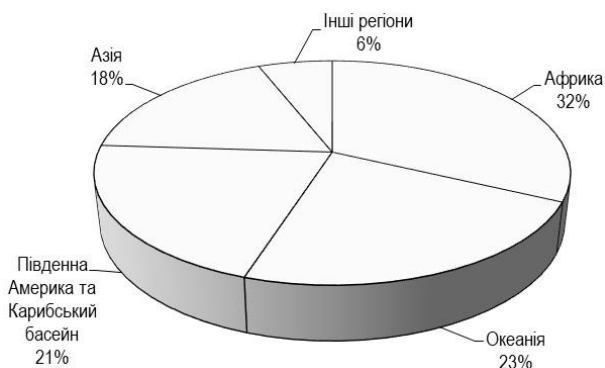


Рисунок 15.9 – Орієнтовний розподіл запасів бокситів за регіонами світу

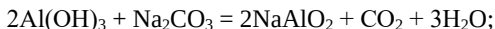
Процес Байєра спирався на технології трьох не пов'язаних між собою галузей: алюмінієвої промисловості, яка почала розвиватися, текстильної промисловості та технологій під тиском у галузі синтетичних барвників, які теж набули розвитку в ті часи.

Після того як 1854 року Анрі Етьєн Сент-Клер Девіль відкрив метод отримання алюмінію з його оксиду продуктивністю декілька кілограмів, були зроблені спроби виробляти метал у великих масштабах.

З цією метою у французькому місті Салендр було побудовано завод, який поєднував два процеси: процес Ле Шательє для виробництва алюміній оксиду та процес Сент-Клер Девіля для виробництва алюміній хлориду та його відновлення до металу за допомогою металевого натрію.

Процес Ле Шательє полягав у отриманні глинозему з бокситів термічним способом у три етапи:

1) суміш порошкоподібного бокситу і натрій карбонату нагрівали в реверберацийній печі для перетворення алюміній гідроксиду на натрій алюмінат:

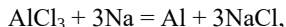


2) після цього натрій алюмінат вилугувували з нерозчинного ферум оксиду розведеним розчином алюмінату з попереднього етапу;

3) концентрований розчин обробляли карбон (IV) оксидом для осадження алюміній гідроксиду, зазвичай отримуючи 47,5 % Al_2O_3 , 50 % H_2O і 2,5 % Na_2CO_3 . Карбон (IV) оксид отримували з вихідних газів печі.

Недоліком цього процесу була надмірна витрата реагентів, оскільки будь-який кремнезем у бокситах реагував з натрій карбонатом з утворенням натрій алюмосилкату, що становило серйозну втрату.

Анрі Етьєн Сент-Клер Девіль заклав основу алюмінієвої промисловості в 1854 році, коли він отримав метал з використанням реакції між металевим натрієм і подвійним хлоридом алюмінію і натрію:



причому натрій хлорид діяв як захисний флюс.

У 1856 році невеликий завод, побудований у Гласьєрі поблизу Парижа,

виробив близько 25 кг металу. Подвійний хлорид алюмінію і натрію отримували нагріванням Al_2O_3 з сумішшю NaCl і карбону в потоці хлору; подвійний хлорид потім відганяли і конденсували. Металевий натрій отримували шляхом відновлення Na_2CO_3 карбоном за високої температури з подальшою конденсацією пари.

Американський промисловий хімік Гамільтон Янг Кастнер (1859–1899) (рис. 15.10) був причетний до зниження вартості алюмінію завдяки винаходу двох дешевих методів отримання натрію з розплавленого NaOH : перший – у 1886 р. шляхом відновлення залізовуглецевою сумішшю, а другий – у 1890 р. – електролізом. Однак це було занадто пізно для удосконалення процесу Сент-Клер Девіля.



Рисунок 15.10 – Гамільтон Янг Кастнер (1859–1899) – американський промисловий хімік

З 1886 року, процес Сент-Клер Девіля для виробництва алюмінію починає швидко витісняється новим процесом, винайденим одночасно Полем-Луї-Тусеном Еру (рис. 15.11) у Франції та Чарльзом Мартіном Холлом (рис. 15.12) у



Рисунок 15.11 – Поль-Луї-Тусен Еру (1863–1914) – французький винахідник електролітичного способу виробництва алюмінію та електричної виплавки сталі



Рисунок 15.12 – Чарльз Мартін Холл (1863–1914) – американський бізнесмен, хімік, винахідник електролітичного способу виробництва алюмінію

США.

Новий процес базувався на електролітичному відновленні Al_2O_3 , розчиненого в розплавленому кріоліті (Na_3AlF_6), знайденому в Гренландії.

У 1885 р. Карл Йозеф Байєр переїхав до Росії, яка в ті часи була відкрита для всіх іноземців з технічними та мистецькими здібностями, де приєднався до Тентелевського хімічного заводу під Санкт-Петербургом, щоб працювати над проблемами виробництва чистого алюміній гідроксиду для фарбування тканин. Завод, також був відомий як Завод «Красний хімік» (з 2001 р. – ТОВ Уніхім), використовував процес Ле Шательє для виробництва алюміній гідроксиду, який застосовувався як протрава для фарбування бавовни, вовни та шовку. Фарбування протравами описав ще Пліній за часів Римської імперії, коли використовували природні галуни (алюміній сульфат). Текстиль, який фарбували, замочували в розчині алюміній гідроксиду, розчиненого в слабкій кислоті, потім віджимали, сушили і відпарювали, після чого алюміній гідроксид осідав на волокнах. Оброблений таким чином текстиль потім можна було занурювати в розчин барвника. Це був стандартний метод фарбування на той час. Наприклад, «турецький червоний», популярний червоний колір, отримували шляхом фарбування алізарином на протраві з алюміній гідроксиду.

У цей період, коли алюмінієва промисловість перебувала в зародковому стані, хімію алюміній гідроксиду інтенсивно досліджували. Перші дослідники знали про два типи алюміній гідроксиду: гелеподібна і кристалічна форми. Гелеподібний алюміній гідроксид утворювався при швидкому осадженні з розчину алюмінату, наприклад CO_2 , і був розчинний у розведеній кислоті. Кристалічний алюміній гідроксид утворювався при повільному осадженні і був мало розчинним у кислоті. Гелеподібний алюміній гідроксид був нерозчинним у амоній гідроксиді, але розчинний у натрій гідроксиді. Було також відомо, що якщо насичений розчин гелеподібного алюміній гідроксиду в NaOH витримувати в закритій посудині протягом багатьох днів, то випадає кристалічний гідроксид. Байєр припустив, що розчин, насичений гелеподібним алюміній гідроксидом, має бути перенасиченим відносно кристалічної форми. Отже, якщо до розчину

гелеподібного гідроксиду додати кристалічну форму, то кристалічний алюміній гідроксид повинен випасти в осад безперешкодно. Байєру вдалося осадити кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$, використовуючи резервуари з мішалкою, описані в патенті (рис. 15.13). Осадження відбувалося від 2 до 3 днів.

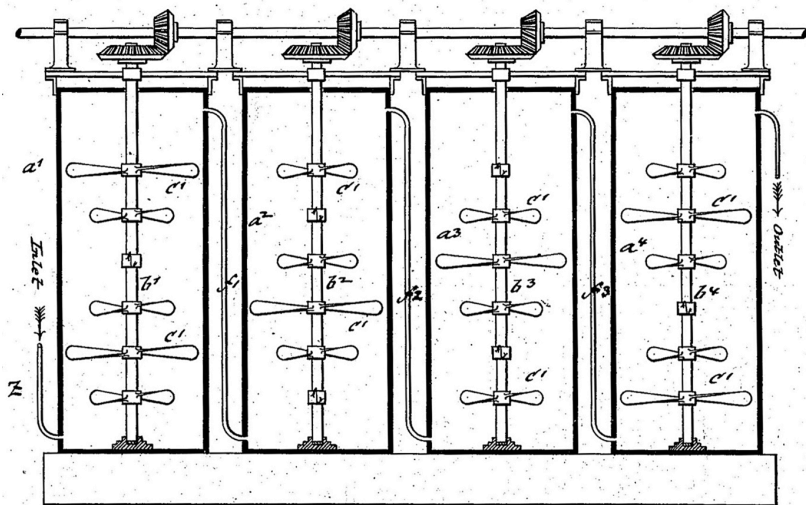
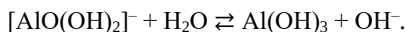


Рисунок 15.13 – Осаджувач для гідроксиду алюмінію, описаний у патенті Карла Йозефа Байєра

У сучасних уявленнях осадження кристалічного алюміній гідроксиду з лужного розчину можна описати так – алюмінат-іон зазнає гідролізу згідно з рівновагою:



Функція затравки в цьому процесі є подвійною:

- 1) зміщення згаданої вище рівноваги праворуч у реакції з іонами OH^- (процес розчинення);
- 2) забезпечення ядра, на якому може зростати $\text{Al}(\text{OH})_3$.

У сучасній практиці матеріал затравки відокремлюють з осаду шляхом класифікації $\text{Al}(\text{OH})_3$. Великі кристали відокремлюють як продукт, а дрібні – використовують як матеріал затравки для зростання кристалів $\text{Al}(\text{OH})_3$. Зазвичай

матеріал затравки становить близько третини продукту.

В той час Карл Йозеф Байєр стверджував, що якщо маточний розчин можна використовувати для розчинення алюміній гідроксиду в бокситі, то такий процес має бути більш економічним, ніж процес Ле Шательє. Однак реакція бокситу з NaOH відбувалася дуже повільно, якщо не використовувати високу температуру, тому необхідно було застосовувати закритий реактор, здатний витримувати високий тиск утвореної пари.

Барвники використовувалися з давніх часів, але всі вони були природними, наприклад, індиго, алізарин тощо, їх добували з рослин і комах, а також імпортували до Європи з далеких країн. У 1870-х роках синтетичні барвники були вперше вироблені в промислових масштабах, і саме в цій галузі вперше були застосовані реактори високого тиску. Органічні проміжні продукти, необхідні для виробництва синтетичних барвників, вироблялися в реакторах з підігрівом та перемішуванням, які могли витримувати необхідний тиск, достатній для таких реакцій, як сульфонування, нітрування, відновлення тощо.

Після відкриття методу осадження для отримання кристалічного алюміній гідроксиду Карл Йозеф Байєр виявив, що алюміній, який міститься в бокситах, може бути селективно розчинений при нагріванні з розчином натрій гідроксиду під тиском в автоклаві з утворенням розчину натрій алюмінату.

Процеси вилугування під тиском і контрольованого осадження, розроблені Карлом Йозефом Байєром, використовуються сьогодні практично так само, як і сто років тому, коли їх було відкрито. Однак відбулися значні вдосконалення в інженерних аспектах, які сприяли зниженню собівартості. Крім того, процес набув нового значення, коли галій став необхідним для напівпровідникової промисловості, і стало бажаним його вилучення з технологічного розчину.

Проблемою процесу Байєра, однак, є утилізація так званого червоного шламу – залишків стадії вилугування.

Це переважно ферум оксид з невеликою кількістю рутилу, ільменіту, кварцу та гідратованих натрій-алюмінієвих силікатів. Кожна тонна глинозему утворює близько однієї тонни червоного шламу (в перерахунку на суху речовину). Зі

збільшенням виробництва металевого алюмінію в усьому світі кількість виробленого червоного шламу досягла величезних масштабів – сотні мільйонів тонн щороку. Цьому матеріалу досі не знайдено застосування і кожен завод має великі шламонакопичувачі для зберігання відходів.

На початку промислового використання процесу Байєра для переробки 1 т бокситів потрібно було 2,33 т вугілля, а сьогодні – лише 0,15 т. Таким чином, якщо раніше боксити доводилося перевозити в регіони, де було доступне вугілля, то зараз глиноземні заводи розташовані поруч із бокситами.

Економія в енергоспоживанні зумовлена двома факторами:

1) збільшенням рекуперації тепла – теплообмінники та випарники зараз широко використовуються для економії енергії;

2) використанням великих автоклавів – чим більший розмір має реактор, тим меншими є втрати тепла. Створення такого обладнання, яке можна надійно використовувати, пов'язане з удосконаленням інженерного проектування та виробництва. Разом з автоклавами відповідно збільшилися в розмірах і осаджувачі. Крім того, пара зараз використовується для нагрівання та перемішування, а автоклави з'єднуються послідовно, щоб забезпечити безперервну роботу. Це дозволяє автоматизувати процес і зменшити кількість робочої сили.

Трубчасті автоклави почали використовувати у Німеччині в 1967 році для вилугування бокситів за модифікованим процесом Байєра. У цьому процесі використовується температура 300 °C, що створює тиск пари в системі близько 13 000 кПа. З цієї причини для вилучення алюмінію достатньо часу реакції від 2 до 3 хв замість 4–6 год. Процес є безперервним і має високу теплову ефективність завдяки ефективній системі теплообміну.

Галій був відкритий у 1875 році в цинковій суміші, і його перше виробництво було здійснено саме з цього джерела. У 1896 році галій відкрили в бокси-тах сер Уолтер Ноел Хартлі (1845–1913) та Хью Рамаж (1865–1938) і зараз галій добувають переважно саме з цього джерела, хоча його середня концентрація в ньому зазвичай не перевищує 0,01 %. У 1955 році великий виробник алюмінію – швейцарська компанія *Alusuisse* – розпочала промислове виробництво галію з

бокситів. Галій вилучається слідом за алюмінієм у процесі Байєра з алюмінатного розчину або шляхом електроосадження на ртутному катоді, або шляхом цементації амальгамою натрію, або шляхом селективної карбонізації. Після осадження $\text{Al}(\text{OH})_3$ і рециркуляції лужного розчину галій може бути збагачений до вмісту близько 0,2 г/л.

За сучасними оцінками у світових ресурсах бокситів вміст галію перевищує 1 млн тонн.

Галій є важливим матеріалом у напівпровідниковій промисловості, яка почала розвиватися в 1960-х роках. Переважно він використовується у формі арсеніду та фосфіду, GaAs та GaP відповідно. Обидві сполуки проявляють електролюмінесценцію і використовуються у виробництві світлодіодів. Арсенід галію в поєднанні з шарами (Ga, Al)As є матеріалом, що використовується в лазерній техніці, особливо в телекомунікаційних системах з оптичними волокнами. Арсенід галію також є перспективним матеріалом для сонячних елементів та комп'ютерної пам'яті.

15.2. Алюмінієва сировина

Сировинним матеріалом для електролітичного виробництва алюмінію є чистий алюміній оксид – глинозем.

За поширеністю в природі алюміній посідає перше серед металів і третє місце серед елементів, поступаючись лише кисню та силіцію. Вміст алюмінію в земній корі, за даними різних дослідників, становить від 7,45 до 8,14 % від маси земної кори.

Внаслідок своєї високої хімічної активності алюміній у природі зустрічається виключно у вигляді сполук (тобто самородного металу не існує), входить до складу 270 мінералів. Алюміній – метал, що має амфотерні властивості, тобто він може реагувати з кислотами, утворюючи відповідні солі, і з лугами, утворюючи алюмінати. Це істотно розширює можливості вилучення алюмінію з руд різного складу.

Алюмовмісні мінерали поділяються на дві приблизно рівні за кількістю

видів групи. До першої належать первинні мінерали, що утворюються під час кристалізації магми та її похідних. Серед них головна роль належить алюмосилікатам, типовими представниками яких є такі мінерали – ортоклаз, альбіт, лейцит і нефелін. Значно менше поширення мають силікати алюмінію – силіманіт, андалузит, дистен. Відносно рідкісними є шпінелі та вільний оксид алюмінію – корунд. Під впливом процесів вивітрювання в земній корі утворюються різні вторинні сполуки алюмінію. Серед них широко поширені мінерали гідросилікатів алюмінію – каолініт і його різновиди, а також різні гідрослюди, хлорити, цеоліти. Також широко поширені різні гідроксиди та оксиди алюмінію, які є найважливішою складовою частиною основних алюмінієвих руд – бокситів. До них належать мінерали – гіббсит, беміт, діаспор. До цієї ж групи належить алуніт.

Найважливіші мінерали, з яких можна отримувати глинозем, наведено в табл. 15.1.

Таблиця 15.1 – Найважливіші алюмінійвмісні мінерали

Найменування мінералу	Хімічна формула	Вміст Al_2O_3 , %
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100,0
Шпінель	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	71,0
Кіаніт, андалузит, силіманіт	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)$	63,0
Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39,5
Серицит, мусковіт	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,4
Алуніт	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	37,0
Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	36,7
Нефелін	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	32,3 – 35,9
Лейцит	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	23,5
Альбіт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	19,3
Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	18,4
Боксити		
Беміт	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	85,0
Гіббсит (гідраргіліт)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$	65,4
Діаспор (султаніт)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	85,0

Таким чином, алюмінійвмісні руди залежно від мінералів, що їх складають, поділяються на бокситову сировину (діаспор, беміт, гіббсит), нефеліни, алуніти

та алюмосилікатну безлужну сировину (каоліни, кіаніти). Найважливішою алюмінієвою рудою у світовому глиноземному виробництві є боксити.

Боксит – це складна гірська порода, що складається з оксидів і гідроксидів алюмінію, феруму, силіцію і титану. Як домішки в них можуть бути присутні кальцій і магній карбонати, гідрогенсилікати, сульфіді й органічні сполуки.

Однак мономінеральні бокситові руди в природі майже не зустрічаються, набагато частіше є руди змішаного типу – гіббсит-бемітові або діаспор-бемітові.

Виробництво глинозему в усьому світі здійснюється переважно з високоякісних бокситів гіббситового або гіббсит-бемітового типу, які переробляють за способом Байєра.

Якість бокситу і спосіб його подальшої переробки визначається за такою характеристикою (кремнієвий модуль):

$$\mu_{\text{Si}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3, \%}{\text{SiO}_2, \%}.$$

Якщо $\mu_{\text{Si}} \geq 8$, то цей боксит переробляється за способом Байєра; якщо $\mu_{\text{Si}} < 8$, то за способом спікання.

Якість бокситу також визначається вмістом карбонатів, наявністю сполук сульфур, цинку, органічних та інших сполук.

Алюмінієва промисловість України представлена переважно Миколаївським глиноземним заводом, виробничі можливості якого перевищують 1 млн тонн на рік глинозему – сировини для електролітичного отримання алюмінію.

Завод працює на імпортованих гвінейських бокситах, оскільки Україна не має власних родовищ бокситів, придатних для виробництва глинозему за наявною технологією. Водночас в Україні є значні запаси небокситової алюмінієвмісної сировини різних видів (залізисті боксити, каоліни, дистенсіліманіти, червоні шлаки, відпрацьовані каталізатори тощо).

Глинозем – це технічний оксид алюмінію Al_2O_3 – білий кристалічний порошок, що складається з модифікацій $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нерозчинний у воді; містить невелику кількість домішок: SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , H_2O – сумарним вмістом не більше ніж 0,95–1,88 %.

Глинозем, що виробляється промисловістю, за своїми показниками якості повинен відповідати таким вимогам (табл. 15.2).

Таблиця 15.2 – Показники якості металургійного глинозему

Марка	Масова частка домішки, %, не більше						Втрата маси при прожарюванні (300–1100 °С), %, не більше
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ + V ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃ + MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O + K ₂ O в перерахунку на Na ₂ O	
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,6
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4	1,2
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5	1,2
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,4	1,2
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,5	1,2
<i>Примітка:</i> у глиноземі марки Г-1, що випускається з бокситової сировини, допускається масова частка ферум (III) оксиду не більше ніж 0,05 %, сума натрій оксиду і калій оксиду в перерахунку на натрій оксид не більше ніж 0,5 %.							

15.3. Виробництво глинозему з використанням процесу Байєра

Схема принципова виробництва глинозему з використанням процесу Байєра наведена на рис. 15.14.

Суть процесу Байєра полягає у вилугуванні попередньо подрібненого бокситу лужно-алюмінатним розчином і подальшому виділенні з розчину алюміній гідроксиду.

Технологічні параметри способу Байєра (температури, концентрації розчинів тощо) можуть коливатися у відносно великому діапазоні, залежно від типу і якості бокситу.

15.4. Підготовка бокситу до переробки

Підготовка алюмінієвої сировини до переробки може передбачати операції збагачення, сушіння, подрібнення, усереднення тощо. Частина цих операцій може бути відсутня або проводитися безпосередньо на рудниках. На рудниках зазвичай обмежуються подрібненням сировини, але в деяких випадках проводять кондиціонування і збагачення.

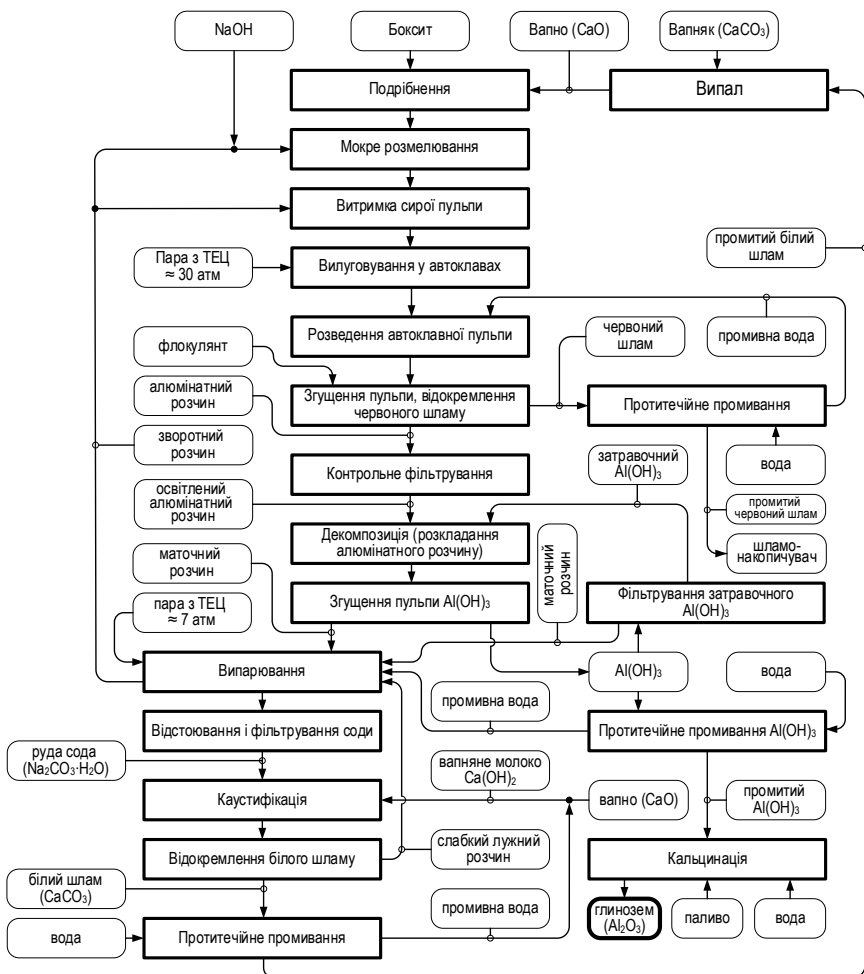


Рисунок 15.14 – Схема принципова виробництва глинозему за методом Байєра

Завданнями кондиціонування і збагачення є:

- 1) поліпшити якість сировини, тобто отримати концентрат із високими споживчими характеристиками: збільшити вміст алюміній оксиду і зменшити вміст домішок (силіцій оксид, карбонати, сірка, органічні домішки);
- 2) активізувати реакційну здатність алюміній гідроксидів;

3) отримати хвости, придатні для подальшого перероблення.

Збагачення алюмінієвих руд не набуло великого поширення, оскільки у світі є родовища якісних бокситів. Водночас відомо багато прикладів вдалого застосування збагачення, особливо для висококремнистих низькоякісних бокситів. Для збагачення використовують різні методи: гравітаційні, механічні, термічні, магнітні, флотаційні, хімічні, бактеріальне збагачення тощо або комбінації цих методів.

Є відомим досвід збагачення гіббситових бокситів на гуркотах з виділенням дрібних фракцій, збагачених SiO_2 . Для окремих сортів бокситів цей метод має свої особливості залежно від того, у вигляді якого мінералу присутній SiO_2 в бокситах. За наявності в бокситі кристалічного кварцу він може бути відокремлений з найбільшими фракціями бокситу.

Висококремністі глинисті домішки й органічні речовини з бокситів відмивають водою в коритних мийках, вібраційних гуркотах, концентраторах, на гравітаційних столах. Так можна в більшості випадків видалити до 70 % SiO_2 глинистих фракцій і до 50 % органічних сполук.

Магнітну сепарацію застосовують для відокремлення залістистої магнітної фракції. Такі методи вимагають глибокого попереднього подрібнення бокситів (наприклад, до 10 мкм) у поєднанні з сушінням або випалюванням і дають змогу одержувати, окрім збагаченого бокситу із вмістом Al_2O_3 до 60 %, магнітний залістистий концентрат, який спрямовують на виробництво заліза.

Випал бокситів здійснюють для видалення домішок сірки, карбонатів, органічних сполук. Температура випалу може становити від 450 до 1100 °C, тривалість – від кількох хвилин до 1 год. Чим вищою є температура, тим більший отримуємо ступінь розкладання домішок. Здебільшого рекомендується проводити випал за температури не вище 1 000 °C, оскільки при наступному вилугуванні знижується вилучення глинозему. Навпаки, за температур випалу від 500 до 800 °C відбувається розкладання алюміній гідроксидів, зокрема діаспору з низькою здатністю до розкриття (звільнення зерен корисного компонента під час подрібнення та отримання їх механічної суміші з пустою породою (міксту)), з

утворенням легкорозкладних у лугах форм Al_2O_3 . Збільшується швидкість і повнота вилуговування бокситу, поліпшуються процеси знесолення. Крім того, при випалюванні незворотно зневоднюються ферум гідрати, що покращує їхні седиментаційні властивості (легше відстоюються при відділенні чорного шламу). Істотним недоліком випалу є високі енергетичні та експлуатаційні витрати.

Флотаційні методи застосовують для відокремлення домішок сірки і карбонатів, вилучення яких у піритний і карбонатний концентрати може сягати від 70 до 85 %. З бокситу із вмістом сірки від 0,9 до 1,0 % і CO_2 – 30 % може бути отримано продукт із вмістом сірки 0,05 % і CO_2 – 0,3 %. Через реалізацію флотаційних методів збагачення збільшується швидкість і повнота вилуговування бокситу, поліпшуються процеси знесолення.

Боксити можуть бути піддані хімічному збагаченню з метою видалення частини SiO_2 . Для цього застосовують їх обробку лужними розчинами низьких і середніх концентрацій – 50–200 г/дм³ Na_2O за температур до 100 °С. У цих умовах у розчин переважно переходить кремній оксид, а алюміній оксид практично не розчиняється. Вилучення SiO_2 із розчину може досягати 90 %.

У деяких випадках боксити сушать за температури від 100 до 150 °С на місці видобутку для видалення зовнішньої вологи. Сушіння дає змогу знизити транспортні витрати і запобігти замерзанню бокситу під час транспортування і зберігання.

Таке сушіння іноді поєднують з випалюванням за температури від 400 до 600 °С для видалення хімічно зв'язаної вологи. Досвід роботи закордонних глиноземних заводів показав, що під час транспортування такі боксити практично не гідратуються. Водночас є дослідження, які свідчать, що під час зберігання на повітрі зневоднені боксити здатні поглинати до 18 % вологи.

Здатність деяких мікроорганізмів вибірково впливати на окиснення сполук сірки та заліза. Однак методи бактеріального збагачення бокситів, що були випробувані, не знайшли широкого застосування.

На підприємства глиноземної промисловості, як правило, надходить середньо або крупноподрібнений боксит.

Подрібнення – це руйнування твердого тіла (бокситу) до необхідних розмірів. Подрібнення може досягатися за допомогою дроблення та розмелювання матеріалу.

Процес характеризується зменшенням лінійних розмірів шматків (зерен) матеріалу, що подрібнюється. Основним кількісним показником процесу подрібнення є його ступінь (i) – це відношення максимального розміру шматків (зерна) (D_{max}) вихідного матеріалу до максимального розміру шматків (зерна) (d_{max}) подрібненого продукту:

$$i = D_{max} / d_{max}.$$

За розміром вихідного і подрібненого продукту виділяють:

- 1) дроблення;
- 2) розмелювання.

Характеристики процесів подрібнення наведено в табл. 15.3.

Таблиця 15.3 – Характеристики процесів подрібнення

Подрібнення	Дроблення		Розмелювання
	D , мм	d , мм	d , мм
Велике / грубе	1200–1 000	300–100	1,0–0,5
Середнє	300–100	100–25	0,5–0,1
Дрібне	100–10	25–5	0,1–0,04

Дроблення порід здійснюють роздавлуванням, розколюванням та ударом; розмелювання – стиранням і ударом. Поділ між дробленням і розмелом є умовним. Боксити з високою та середньою міцністю, як правило, подрібнюють у дві стадії, боксити з малою міцністю – в одну стадію.

Під час використання на одному підприємстві бокситів різних родовищ слід враховувати їхню відмінність у фізичних властивостях. Так, спільне подрібнення бокситів з великою твердістю з «м'якими» бокситами може призвести до надмірного подрібнення останнього, що негативно позначиться на подальшому процесі згущення і відмивання червоного шламу.

Технологічні параметри дроблення і розмелювання визначають експериментально.

Гуркотіння – процес розділення сипких матеріалів за крупністю на поверх-

нях із каліброваними отворами. Гуркотіння застосовують для розділення продуктів за класами крупності шляхом просіювання через одне або кілька сит (або через поверхню з отворами певної форми).

Для поліпшення техніко-економічних показників процес дроблення супроводжується операціями гуркотіння, а процес розмелювання – операціями класифікації. При цьому дотримується так званий принцип Чечотта – у збагаченні корисних копалин – основний принцип подрібнення: «не дробити (подрібнювати) нічого зайвого», що буде мати такі позитивні наслідки:

- 1) збереження витрат енергії (оскільки операції подрібнення є одними з найбільш енерговитратних при збагаченні корисних копалин);
- 2) зменшення втрат корисної копалини з відходами і в пило- та шламоутворенні (оскільки розділення вихідної мінеральної суміші на концентрат і відходи суттєво ускладнене для дрібних зерен);
- 3) збільшення продуктивності процесу збагачення;
- 4) зменшення зносу робочих поверхонь апаратів подрібнення. Ідеальне руйнування вихідного мінералу при підготовці його до збагачення є таким, при якому площина розколу проходить площиною розподілу корисного компонента і пустої породи.

Залежно від характеристик сировини встановлюють вимоги до гранулометричного складу пульпи після розмелювання. Чим менш реакційноздатним є алюміній гідроксид бокситу і чим меншою є його пористість, тим більш високий ступінь подрібнення необхідно застосовувати. Навпаки, пористі гіббситові боксити з високою здатністю до розкриття не вимагають глибокого розмелу. Дисперсність матеріалу після розмелу встановлюється експериментально та контролюється за вмістом великих і дрібних фракцій.

Мокре розмелювання проводять у середовищі оборотного лужного розчину. Пульпа – це суміш твердої й рідкої фаз, що характеризується масовим відношенням рідкого до твердого ($P : T$) або вмістом твердого в (кг/м^3). Від співвідношення $P : T$ в пульпі при подрібненні залежить продуктивність млина, якість отриманого продукту, питомі потоки тощо. Це співвідношення ви-

значають експериментально і зазвичай підтримують на рівні $P : T = 0,4-1,5$.

Зі зниженням співвідношення $P : T$ зростає густина і в'язкість пульпи, погіршуються умови подрібнення, а при підвищенні – збільшується винос частинок, знижується якість розмелювання.

Як приклад розглянемо схему «мокрого» розмелювання у двостадійному замкненому циклі (рис. 15.15).

Боксит після дроблення і гуркотіння подають у млин I стадії подрібнення *M1*, туди ж також дозатором подають зворотний розчин у кількості, необхідній для підтримання регламентованого співвідношення $P : T$ пульпи, що створить умови для нормального подрібнення бокситу у млині I стадії *M1*.

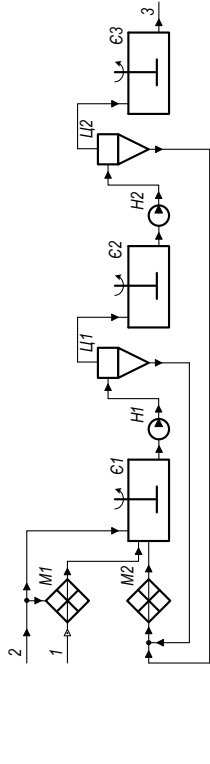
Пульпа млина I стадії подрібнення *M1* подається в мішалки I стадії *Є1*. У ці мішалки надходить зворотний розчин, кількість якого розраховується на регламентоване значення каустичного модуля пульпи після автоклавних батарей. Оборотний розчин подається в мішалки I стадії *Є1* для розведення пульпи перед класифікацією в гідроциклонах.

Зворотний розчин надходить на розмелювання з відділення випарки і приймається в спеціальні мішалки, що утворюють буферні ємності (не показані).

З мішалок I стадії *Є1* насосами *H1* пульпа подається на гідроциклони I стадії класифікації *Ц1*, злив яких надходить у мішалки II стадії *Є2*. Тверда фаза прямує в млини II стадії подрібнення *M2*. Злив гідроциклонів I стадії з мішалок II стадії *Є2* насосами *H1* подається на гідроциклони II стадії класифікації *Ц2*. Злив цих гідроциклонів надходить у мішалки готової сирої пульпи *Є3* звідки після передається на вилуговування.

Тверда фаза гідроциклонів II стадії класифікації *Ц2* передається на доподрібнення у млини II стадії *M2* і далі до мішалки I стадії подрібнення *Є1*.

Млини зазвичай працюють у замкненому циклі з класифікаторами, які інколи замінюють або доповнюють гідроциклонами.

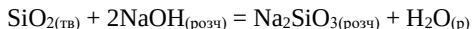


Параметр	Адреса
1 Бокслут	з дроблення та гуркотіння
2 Розчин згоротний	з випарювання
3 Пul'па готова сира	на випускування

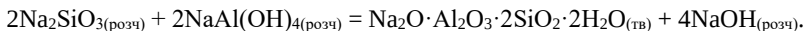
Поз.	Найменування
Є1, Є2	ємності проміжні
Є3	ємність готової сирови пульпи
М1	млин кульовий I стадії
М2	млин кульовий II стадії
Ц1	гiдрациклон I стадії
Ц2	гiдрациклон II стадії

Рисунок 15.15 – Схема принципова мокрого розмелювання у двостадійному замкненому циклі

Сира пульпа збирається в збірнику ЄЗ, де її нагрівають парою сепарації до температури від 90 до 100 °С і витримують 4–8 год при перемішуванні для попереднього переведення більшої частини активного кремнезему з бокситу в розчин:



і далі в осад у вигляді натрій гідроалюмосилікату:



Цим досягається менше заростання алюмосилікатним накипом трубок підігрівачів, через які пульпа проходить до автоклавів. Далі сира пульпа поршне-вими насосами подається в систему підігрівачів, де нагрівається сепараторною парою до температури від 145 до 160 °С. Таке обмеження нагріву пульпи пов'язане з тим, що за вищої температури на внутрішніх поверхнях нагрівальних трубок інтенсифікується процес виділення осадів, які містять сполуки титану, хрому, кальцію, фосфору, внаслідок чого істотно знижується теплопередача. Після нагрівання сира пульпа надходить у батарею автоклавів колонного типу для вилуговування бокситу.

15.5. Вилуговування бокситу в автоклавах

Вилуговування – процес селективного вилучення окремих складових твердого матеріалу за допомогою розчинника. Ґрунтується на кращій розчинності цільової речовини, ніж у інших складових частин матеріалу. Застосовується під час гідрометалургійного вилучення металів із руд, концентратів тощо.

Мета вилуговування – максимально повно перевести алюміній з подрібненого бокситу в лужно-алюмінатний розчин (зворотний розчин) у вигляді натрій алюмінату.

Ефективність автоклавного вилуговування визначається повнотою вилучення цільового компонента у розчин, вмістом цільового компонента і шкідливих домішок в алюмінатному розчині, витратою бокситу, пари, електроенергії, витратами робочої сили, швидкістю процесу (продуктивністю обладнання).

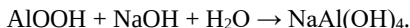
За високої температури гідроксиди алюмінію взаємодіють з натрій гідрок-

сидом, і алюміній переходить з бокситу в розчин з утворенням натрій алюмінату:

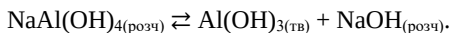
1) в разі використання гіббситу:



2) в разі використання беміту або діаспору:



Далі насичений розчин алюмінатний розкладається за реакцією:



Схему принципову автоклавного вилугування з двостадійною сепарацією пульпи наведено на рис. 15.16.

У перші два автоклави, які називають нагрівальними, надходить гостра пара з ТЕЦ ($P = 28\text{--}30$ атм ($2,8\text{--}3,0$ МПа), $t = 300$ °С), яка нагріває пульпу до температури $230\text{--}240$ °С.

У наступних реакційних автоклавах (8–10 шт.) батареї проводиться витримка пульпи, залежно від типу бокситу, протягом 1,5–2,5 годин. Автоклави працюють у режимі, близькому до ідеального витіснення. Продуктом вилугування є так звана пульпа автоклавна, яка складається з суспензії: розчину натрій алюмінату і нерозчинного залишку бокситу – червоного шламу.

Алюмінатні розчини характеризуються такими показниками:

1) вміст лугу (NaOH) у розчині на практиці прийнято виражати через величину Na_2O :



яка дорівнює:

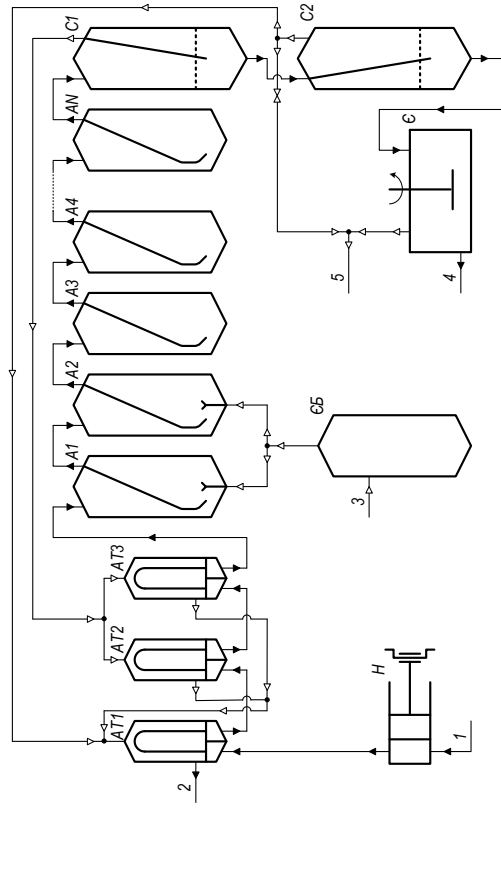
$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{62}{80} \cdot \text{NaOH} = 0,775 \cdot \text{NaOH},$$

де 62, 80 – молекулярні маси Na_2O і 2NaOH відповідно, г/моль;

2) модуль каустичний являє собою молярне відношення каустичного лугу Na_2O_K до алюміній оксиду Al_2O_3 , що містяться в розчині:

$$\alpha_K = \frac{102 \cdot \text{Na}_2\text{O}_K}{62 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}_K}{\text{Al}_2\text{O}_3},$$

де Na_2O_K , Al_2O_3 – вміст у розчині каустичного лугу та алюміній оксиду відповідно, г/дм³ або %; 102, 62 – молекулярна маса Al_2O_3 і Na_2O_K відповідно, г/моль;

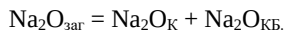


Параметр	Адреса
1 Пульса сира	з розмілювання
2 Конденсат	до баків гарячої води
3 Пара (-300 °С, 2,75 МПа)	з ТЕЦ
4 Пульпа автоклавної	на розведення
5 Пара	до системи промивання чорного шламу

Поз.	Найменування
A1, A2	автоклави нагрівальні
A3...AN	автоклави реакційні (N = 8 – 10)
AT1...AT3	підігрівач кожухотрубчастий
Є	агитатор пульпи
ЄБ	ємність буферна
Н	насос поршневий
C1	сепаратор I ступеня
C2	сепаратор II ступеня

Рисунок 15.16 – Схема принципова автоклавного виготовлення з двостадійного сепарацією пульпи

3) загальний луг складається з каустичного й карбонатного (вуглекислого) лугів ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{КБ}}$):



Карбонатний луг, по суті, є содою (Na_2CO_3), що міститься в розчині, яка має вигляд:



Співвідношення між кількістю $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КБ}}$ і CO_2 у розчинах є постійним і відповідає:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{КБ}} = \frac{62}{44} \cdot \text{CO}_2 = 1,41 \cdot \text{CO}_2,$$

де 62 і 44 – молекулярні маси $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КБ}}$ і CO_2 відповідно, г/моль.

З останнього автоклава батареї пульпа автоклавна ($\text{Na}_2\text{O} = 290\text{--}295$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 250\text{--}270$ г/л) перетікає до системи сепараторів (паровідокремлювачів) послідовно – спочатку до сепаратора I ступеня *C1*, потім до сепаратора II ступеня *C2*, де від самовипаровування пульпи автоклавної утворюється пара – процес дроселювання.

Високотемпературна пара сепаратора I ступеня ($P = 0,6\text{--}0,7$ МПа, $t = 165\text{--}170$ °С) використовується для попереднього нагріву сирі пульпи в підігрівачах перед автоклавним вилуговуванням, а пара сепаратора II ступеня ($P = 0,16\text{--}0,2$ МПа, $t = 125\text{--}130$ °С) використовується для підігріву сирі пульпи або нагріву води для промивання червоного шламу (для ефективнішого використання теплової енергії сепараторної пари рекомендується використовувати трьох-, чотирьох- і більше кратну сепарацію). З останнього сепаратора пульпа надходить до агітатора пульпи автоклавної *Є* (апарат для перемішування пульпи, ємність із мішалкою), де тиск знижено до атмосферного, а температуру – до $95\text{--}100$ °С. Пара з агітатора використовується для підігріву води, що застосовується під час промивання червоного шламу у підігрівачі до 90 °С.

Пульпа автоклавна з агітатора *Є* насосом подається до мішалок для розведення промивною водою, яке здійснюють для зменшення в'язкості та додаткового знекремнювання розчину, і далі на відокремлення та промивку червоного

шламу в систему 4–5 згущувачів (відстійників) безперервної дії, які працюють за принципом протитечії при $t = 100\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процес згущення є дуже повільним, зумовлений осадженням дуже дрібних частинок і наявністю електричних зарядів одного знаку на їхній поверхні. Для прискорення згущення додаються спеціальні речовини – коагулянти та/або флокулянти, які забезпечують укрупнення дрібних частинок з утворенням більших агрегатів.

15.6. Згущення пульпи, відокремлення червоного шламу

У результаті вилуговування бокситу утворюється алюмінатна пульпа, що складається з концентрованого, насиченого алюміній оксидом, алюмінатного розчину і нерозчинних у лужному розчині складових бокситу (червоний шлам). Алюмінатна пульпа має модуль каустичний 1,4–1,7. Вміст лугу в ньому практично такий самий, як і в оборотному розчині ($200\text{--}300\text{ г/дм}^3$), за винятком частини Na_2O , зв'язаного в натрій гідроалюмосилікати, які перейшли до шламу. Такі алюмінатні розчини мають високу густину і в'язкість.

Вміст твердого (червоного шламу) в автоклавній пульпі становить зазвичай $80\text{--}100\text{ г/дм}^3$, хоча, залежно від складу бокситу і концентрації розчину, може досягати 250 г/дм^3 . Основна маса частинок твердої фази має розмір менше $0,01\text{ мм}$ і осідає надзвичайно повільно.

Метою згущення пульпи та відділення червоного шламу є:

- 1) найповніше й найефективніше відокремити розчин алюмінатний від червоного шламу;
- 2) отримати чистий розчин алюмінатний заданої концентрації з мінімальним вмістом твердої фази і домішок;
- 3) отримати червоний шлам з низькою вологістю, придатний до утилізації.

Ефективність розділення пульпи визначається її фізико-механічними характеристиками (розмір частинок твердої фази, густина твердої та рідкої фаз, в'язкість середовища тощо), а також використанням методом розділення.

З відомих промислових методів розділення суспензій (фільтрування, цен-

трифугування, згущення) практичне застосування для відділення червоного шламу знайшов метод згущення в поєднанні з промиванням. Згущення засноване на осадженні твердих частинок пульпи під дією сили тяжіння.

Під час стаціонарного сталого процесу осадження, за низьких концентрацій твердої фази, кожна тверда частинка осаджується з певною швидкістю, яка залежить від густини частинки, її розміру і сили опору рідкого середовища. Ця швидкість, швидкість вільного осадження (v), з достатнім ступенем точності, для частинок розміром від 1 до 100 мкм, може бути визначена за формулою Стокса:

$$v = \frac{d^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{18 \cdot \mu},$$

де v – швидкість вільного осадження частинки, м/с; d – умовний діаметр частинки, м; ρ_1, ρ_2 – густина частинки і середовища відповідно, кг/м³; g – прискорення вільного падіння, дорівнює 9,81 м/с²; μ – в'язкість середовища, кг·с/м².

Частинки діаметром менше 0,1 мкм в умовах згущення практично не осаджуються. У реальних умовах осадження при застосуванні формули Стокса варто додатково враховувати вплив на швидкість руху частинки її форми, взаємодію частинки з рідким середовищем, взаємний вплив частинок одна на одну, наявність додаткових потоків у рідині тощо.

Вплив цих факторів враховують введенням відповідних коефіцієнтів і поправок. З підвищенням концентрації твердої фази в пульпі істотну роль починає відігравати процес взаємного впливу частинок одна на одну, включно з механічним, хімічним, електростатичним тощо. Швидкість осадження частинок сповільнюється, наближаючись загалом до швидкості осадження найбільш повільних частинок. Цей режим називають стисненням або солідарним осадженням. Надалі концентрація твердих частинок в осадженому шарі зростає настільки, що процес осадження переходить у стадію ущільнення осаду, що супроводжується витісненням рідини з простору між частинками.

Таким чином, швидкість та ефективність осадження визначається багатьма взаємопов'язаними факторами, серед яких основну роль відіграють в'язкість, густина та склад рідкого середовища; розмір, природа та властивості твердих

частинок; використання добавок, що інтенсифікують процес.

В умовах глиноземного виробництва відстоювання частинок червоного шламу відбувається в середовищі алюмінатного розчину. В'язкість і густина алюмінатного розчину значною мірою залежать від його концентрації та температури.

Зі зменшенням концентрації алюмінатного розчину в'язкість і густина розчину зменшуються. Зниженню в'язкості та густини розчину сприяє також підвищення температури. Наприклад, підвищення температури з 40 до 80 °C спричиняє зниження в'язкості розчину у 2,1 раза.

Під час вибору умов відстоювання і промивання червоного шламу слід враховувати також вплив цих параметрів на показники таких процесів: декомпозиції та випарювання.

Розведення алюмінатних пульп, з одного боку, зумовлює інтенсифікацію процесів відстоювання і поліпшення відмивання шламу. З іншого боку, при розведенні знижується стійкість розчинів, починається їх гідроліз у системі промивання. Крім того, введення води на розведення і промивання спричиняє необхідність її подальшого випарювання, що підвищує енерговитрати. Алюмінатні розчини після розведення повинні залишатися досить стійкими в період промивання, пересиченими алюміній оксидом в умовах декомпозиції. При цьому якісне промивання має бути забезпечене мінімально необхідною кількістю води.

Таким вимогам відповідають алюмінатні розчини з вмістом Na_2O від 100 до 160 г/дм³ за температури від 95 до 100 °C. На практиці промивання ведуть з отриманням алюмінатних розчинів, що містять від 140 до 160 г/дм³ Na_2O .

Негативний вплив на процеси осадження чинять домішки SiO_2 , соди, сульфідів, сульфатів, хлоридів, органічних та інших сполук, які присутні в розчинах. Крім того, що вони підвищують в'язкість і густину розчинів, тим самим погіршуючи відстоювання червоних шламів, іони домішок взаємодіють із частинками червоного шламу і утворюють сольватні та гідратні оболонки. Встановлено, що в алюмінатних розчинах із вмістом понад 80 г/дм³ Al_2O_3 більшість частинок червоного шламу мають позитивний заряд. Заряджені частинки в умовах від-

стоювання і промивання притягують з розчину іони протилежного заряду.

Частинки, оточені аніонами OH^- (гідратна оболонка) або аніонами $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; CO_3^{2-} ; Cl^- (сольватна оболонка), утворюють великі малорухомі структури, що погано осаджуються в розчинах. Крім того, аніони OH^- можуть розряджатися на поверхні позитивно заряджених частинок шламу з утворенням води і виділенням кисню. Газова плівка виділеного кисню адсорбується на поверхні частинок, погіршує її змочування і перешкоджає осадженню.

Алюмінатна пульпа є полідисперсною суспензією, що містить частинки різного розміру. За дисперсним складом суспензії поділяють на такі:

- 1) грубі – розмір частинок понад 100 мкм ($> 10^{-4}$ м);
- 2) тонкі – розмір частинок від 0,5 до 100 мкм ($5,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ м);
- 3) каламуть – розмір частинок від 0,1 до 0,5 мкм ($1 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ м);
- 4) золі – розмір частинок менше 0,1 мкм ($< 1 \cdot 10^{-7}$ м).

Дослідження показали, що частинки червоного шламу переважно мають розміри менше 10 мкм і за дисперсною характеристикою пульпи належать до категорії тонких суспензій, які важко осаджуються. При цьому вміст фракції розміром 100 мкм у шламі може досягати від 10 до 15 %. Величина частинок червоного шламу залежить від ступеня подрібнення бокситу перед вилугуванням, мінералогічного складу бокситу й умов вилугування. У процесі вилугування відбувається додаткове подрібнення частинок через хімічну взаємодію з розчином і механічну взаємодію частинок між собою.

У цьому відношенні найбільш примітною є поведінка сполук феруму. Під час вилугування пірит (FeS_2) і сидерит (FeCO_3) розкладаються з утворенням колоїдних частинок ферум (II) оксиду і дисперсних частинок ферум (III) оксиду. Гетит (FeOOH) і лимоніт ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) під час вилугування втрачають воду й утворюють дисперсний ферум (III) оксид. В умовах промивання шламу ферум (III) оксид знову гідратується, що супроводжується його набуханням і різким погіршенням осадження.

Крім того, внаслідок вторинних хімічних взаємодій, у процесі вилугування шлам збагачується вискодисперсними продуктами реакцій: натрій гідро-

алюмосилікатами, натрій титанатами, кальцій гідроалюмінатами і гідрогранатами. Усі вони є гідратованими та погано осаджуються.

Найпомітнішу негативну дію на відстоювання шламу чинять легкорозчинні форми силіцію і високодисперсні кристали натрій титанатів, які мають розміри до 1 мкм і в умовах промивання гідролізуються з виділенням титан оксиду.

Підвищення вмісту в бокситах легкорозчинного каолініту також зумовлює різке погіршення відстоювання шламу. Розкладання каолініту відбувається за низької температури. Кристали натрій гідроалюмосилікату мають велику дисперсність (розмір частинок до 1 мкм), погано кристалізуються і погано відстоюються. Навпаки кристали натрій гідроалюмосилікату, що утворюються під час розчинення кварцу, зазвичай є великими, добре кристалізованими та легко відстоюються.

Одним із варіантів підвищення кристалічності натрій гідроалюмосилікату, збільшення швидкості кристалоутворення і розмірів кристалів є введення при вилуговуванні затравочних кристалів натрій гідроалюмосилікату, наприклад, у вигляді добавки частини червоного шламу в кількості від 1 до 5 % від маси бокситу.

Загальна закономірність полягає в тому, що з підвищенням температури вилуговування створюються умови утворення великих якісних кристалів, що сприятливо позначається на відстоюванні червоних шламів. Зі зростанням температури вилуговування ферум гідроксиди зневоднюються і не гідратуються в умовах промивання.

Щільність шламів погіршується при наявності в ньому гідратованих форм феруму й натрій алюмосилікатів, що мають гідрофільні властивості. Вони погано агрегатуються й ущільнюються при відстоюванні. Негативний вплив на щільність шламів спричиняє також присутність у сировині піриту й сидериту.

В умовах відстоювання і промивання червоного шламу, при розведенні алюмінатних розчинів, перебігають вторинні реакції, що супроводжуються втратами лугу й алюміній оксиду. Розведені алюмінатні розчини, що пересичені алюміній оксидом, є метастабільними, нестійкими, і при промиванні можуть част-

ково піддаватися гідролізу, в результаті чого алюміній гідроксид остаточно втрачається з червоним шламом. Крім того, в розведених алюмініатних розчинах виділяються високодисперсний натрій гідроалюмосилікат і гідрогранати, що сприяє їх знекремненню, але також супроводжується втратами лугу та глинозему. Для зниження втрат корисних компонентів промивання необхідно проводити за максимально високих температур (від 95 до 100 °C) та мінімальної тривалості. Наявність у пульпі великої кількості дисперсних частинок, що осідають надзвичайно повільно, вимагає використання методів інтенсифікації процесів їх осадження.

Поліпшенню седиментаційних властивостей червоного шламу сприяє, значною мірою, введення при вилуговуванні добавок вапна і підвищення температури процесу. Процеси відстоювання можна інтенсифікувати шляхом використання коагулянтів і флокулянтів.

Однією з особливостей дисперсних частинок червоного шламу при відстоюванні є їх здатність утворювати агрегати різної структури – моноагрегатної, ланцюгової та поліагрегатної.

Моноагрегатна структура складається з окремих або невеликих груп частинок, що осідають у загальній масі пульпи незалежно одна від одної. Такі структури відстоюються повільно і погано ущільнюються.

Ланцюгова структура утворюється з частинок, пов'язаних в агрегати, з перевагою ланцюгової вертикальної орієнтації. Такі структури швидко відстоюються і добре ущільнюються.

Поліагрегатна структура складається з агрегатів різної величини і щільності, утворених з частинок різних розмірів. За швидкістю осадження поліагрегатна структура посідає проміжне місце між двома попередніми.

Здатність утворювати ту чи іншу структуру значною мірою залежить від мінералогічного складу частинок шламу. Присутність у бокситах магнетиту і рутилу сприяє утворенню агрегатів ланцюгової структури.

Гідрофільні частинки (добре змочуються водою) більшого розміру утворюють агрегати простіше, а гідрофобні (не змочуються розчином) частинки

агрегатуються тим краще, чим меншим є їх розмір, тобто чим більшою є їх поверхнева енергія.

Для прискорення утворення агрегатів і поліпшення відстоювання шлам застосовують коагуляцію і флокуляцію, що дозволяє прискорити осадження шламу в десятки разів.

В алюмінатному розчині частинки шламу мають однойменний електричний заряд і тому взаємно відштовхуються (через дію кулонівських сил), що перешкоджає їх агрегуванню й утворенню більших за розмірами пластівців. При згущенні окремі частинки шламу, заряджені однойменними зарядами, завдяки наявності подвійного електричного шару під впливом добавок – коагулянтів втрачають заряд, стають електронейтральними, і при цьому різко зменшується товщина гідратного шару на поверхні частинок. Між частинками виникають сили зчеплення, і в результаті утворюються пластівці.

Як коагулянти в глиноземному виробництві використовують житнє або ячмінне борошно, овес, крохмаль. Витрата коагулянту становить від 1 до 2 кг на 1 т шламу.

Флокулянти – це високомолекулярні органічні речовини, що мають високу хімічну спорідненість до дисперсних і колоїдних частинок. Для флокулянтів є характерною ланцюгова форма макромолекул. При використанні флокулянтів утворюються міцніші пластівці, ніж у разі використання коагулянтів. У лужних розчинах використовують переважно флокулянти аніонного і неіонного типів. В якості флокулянтів використовують синтетичні полімери та співполімери, які виробляються під назвами поліакриламід, пурифлок, алклар, сепаран, престол, поліетиленамін тощо. Витрата синтетичних флокулянтів від 0,1 до 0,5 кг на 1 т шламу.

Перевага синтетичних флокулянтів визначається швидкістю осадження шламу, яка є практично в 3–10 разів більшою порівняно з використанням житнього борошна.

Використання різних флокулянтів і коагулянтів істотно збільшує продуктивність згущувачів і відповідно продуктивність згущення та промивання черво-

ного шламу.

Є відомості, які свідчать про те, що спільне застосування коагулянтів і флокулянтів посилює їх загальну дію.

Процес розділення пульпи автоклавної на розчин алюмінатний і тверду фазу – червоний шлам (те, що не розчинилося під час вилуговування, плюс натрій гідроалюмосилікат) здійснюється через згущення (відстоювання) червоного шламу в апаратах-згущувачах, що діють безперервно, наприклад у одноярусних згущувачах діаметром 40 000 мм із центральним приводом (рис. 15.17).

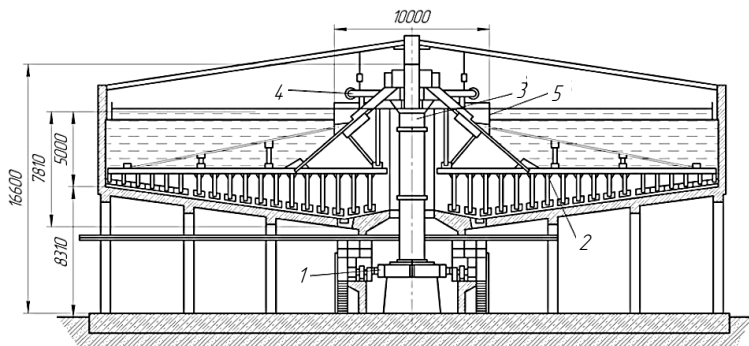


Рисунок 15.17 – Одноярусний згущувач діаметром 40 000 мм із центральним приводом: 1 – механізм обертання; 2 – гребки; 3 – вал; 4 – живильна труба; 5 – завантажувальна чаша

У загальному випадку згущувачі являють собою металевий або бетонний циліндричний резервуар із конічним або плоским днищем. У центрі резервуара змонтований гребковий механізм, за допомогою якого осілий шлам переміщують до розвантажувального отвору. Розвантажувальний отвір розташовують у центрі резервуара (центральне розвантаження) або розташовують кілька розвантажувальних отворів (зазвичай від 6 до 12) за периферією резервуара (периферичне розвантаження).

Гребковий механізм складається з вертикального гребного вала, який обертається за допомогою механізму обертання (двигуна із редуктором), що можуть бути розташовані в центральній, верхній чи на верхній периферичній частині

згущувача. Гребки механізму можуть мати жорстке або шарнірне кріплення.

У центральній верхній частині згущувача встановлена живильна труба, а за периферією резервуара згущувача передбачений зливний жолоб. Для зменшення втрат тепла в навколишнє середовище стінки згущувача зовні теплоізовано, а резервуар зверху перекритий спеціальною кришкою.

Пульпу безупинно подають через живильну трубу до резервуара згущувача, де вона поширюється за площею поперечного перерізу. Тверда фаза пульпи під дією сили тяжіння осідає на дно згущувача і за допомогою гребкового механізму переміщається до розвантажувального отвору. Освітлений розчин підіймається догори, перетікає до кільцевого жолоба і через збірну трубу виводиться зі згущувача.

Відокремлення алюмінатного розчину від твердої фази складається з таких технологічних операцій:

1) відокремлення алюмінатного розчину від основної маси твердої фази розведеної пульпи в згущувачах з метою подальшого виділення алюміній гідроксиду з розчину і видалення червоного шламу у відвал;

2) контрольна фільтрація зливу алюмінатного розчину для видалення з розчину захоплених частинок твердої фази шламової пульпи з метою отримання чистого розчину з необхідним вмістом – $\leq 0,01$ грам-твердого на літр;

3) промивання твердої фази шламової пульпи в системі промивачів із метою найповнішого відокремлення алюмінатного розчину від твердої фази шламової пульпи для мінімізації втрат алюмінатного розчину (Na_2O і Al_2O_3).

Під час безперервного згущення пульпу в згущувачі за висотою можна умовно поділити на такі зони (рис. 15.18): верхня зона 1 – освітлений розчин, що безперервно видаляється з апарата; зона вільного осадження частинок 2, де відбувається осадження твердої фази шламової пульпи під дією сили тяжіння; проміжна зона 3; зона ущільнення або стиснення 4, де під дією розташованих вище шарів відбувається витіснення алюмінатного розчину з твердої фази шламової пульпи; зона дії гребків 5 – зона ущільненої твердої фази шламової пульпи, яка безперервно виводиться з апарата.

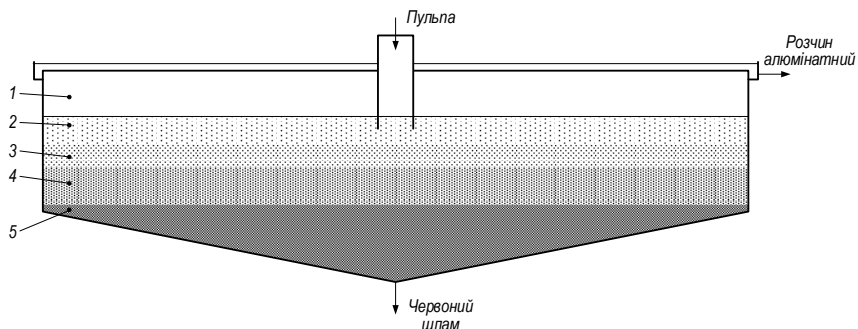


Рисунок 15.18 – Зони згущення червоного шламу: 1 – зона освітленого розчину; 2 – зона вільного осадження частинок; 3 – проміжна зона; 4 – зона ущільнення (стиснення); 5 – зона дії гребків (зона ущільненої твердої фази)

Живильну трубу розташовують у зоні вільного осадження 2, що перешкоджає її змішуванню з освітленим розчином і підвищує чистоту зливу. Шляхом зміни рівня занурення живильної труби у зону 3 або зону 4 можна істотно змінювати режими відстоювання шламу. Чим нижче опущена живильна труба, тим сильніше виявляються висхідні потоки розчину в згущувачі. Через різницю у щільності пульпи, що подається, й пульпи нижніх зон, розчин витісняється у верхні зони. При цьому відбувається його додаткова фільтрація через шар зважених частинок у зонах 3 і 4. Чистота зливу підвищується. Продуктивність згущувача може бути збільшена в 2–3 рази порівняно із звичайним методом, коли пульпа подається в зону освітлення.

На процес осадження твердої фази шламової пульпи впливають наступні основні чинники:

- 1) крупність частинок твердої фази шламової пульпи;
- 2) мінералогічний склад бокситу (щільність частинок мінералів);
- 3) в'язкість алюмінатного розчину (концентрація і температура);
- 4) наявність і властивості флокулянтів і коагулянтів;
- 5) співвідношення рідкої та твердої фаз.

Продуктивність згущувача залежить здебільшого від поверхні згущення й швидкості осадження частинок. Висота згущувача не впливає на швидкість осад-

ження, а забезпечує переважно якість розділення суспензії. Згущувачі і промивачі будують великих діаметрів від 30 000 до 50 000 мм (велика площа осадження) при висоті до 5500 мм. На практиці швидкість осадження червоного шламу становить від 0,1 до 0,4 м/год.

Ступінь ущільнення шламу зростає зі збільшенням його тривалості. Використання гребкових пристроїв також сприяє підвищенню ступеня ущільнення, тому що при їхньому русі руйнуються осаджені великі пластівці шламу, які містять у своїй структурі багато розчину, що супроводжується зниженням співвідношення $P : T$ в шламі. Оптимальна тривалість одного оберту гребків за практичними даними становить від 10 до 20 хвилин.

На нових заводах встановлюють однокамерні згущувачі і промивачі діаметром від 30 000 до 40 000 мм.

Обслуговування згущувачів зводиться переважно до підтримки і контролю заданих технологічних параметрів:

- 1) вміст твердого в зливі – не більше 0,1 г/дм³;
- 2) співвідношення $P : T$ в згущеному шламі – не більше 3,5;
- 3) температура процесу і води, що надходить на промивання – від 95 до 100 °С;
- 4) вміст лугу в першій промивній воді – від 50 до 60 г/дм³;
- 5) витрата води на промивання 1 т червоного шламу – від 5 до 7 м³;
- 6) швидкість зливу – від 0,2 до 0,3 м³/(м² · год);
- 7) витрати флокулянта та коагулянта.

Для забезпечення якісного згущення і промивання шламу згущувачі та промивачі встановлюють послідовно з організацією схеми протитечійного шламопромивання. Принципову схему згущення й промивання шламу наведено на рис. 15.19.

Сутність схеми полягає в тому, що промивна вода, отримана після промивання червоного шламу (міцна промивна вода) у згущувачі промивачі ЗГПІ використовується для розведення алюмінатної пульпи, що надходить із вилуговування, у агітаторі Є.

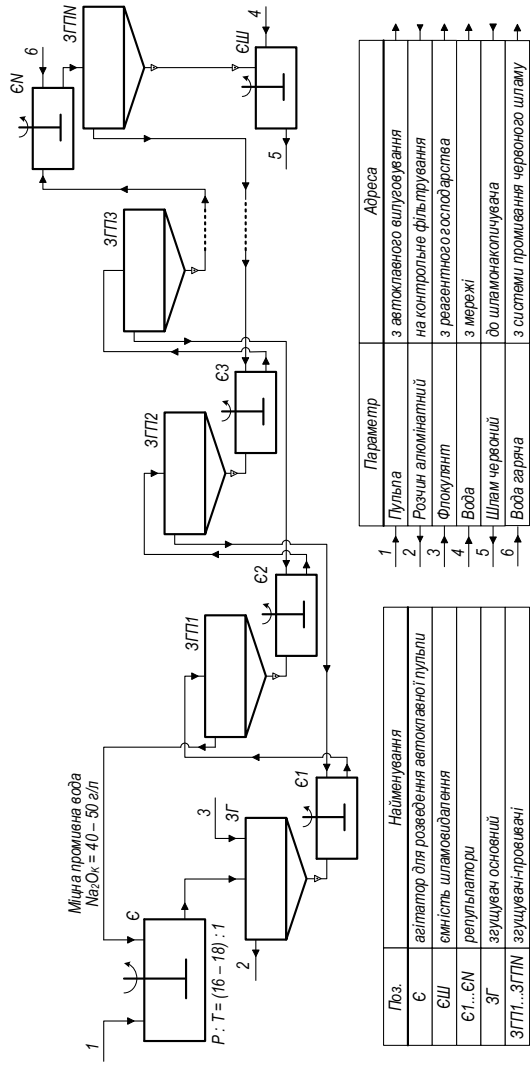


Рисунок 15.19 – Схема принципова безперервного згущення та протитечійного промивання червоного шламу

Розведену пульпу спрямовують до основного згущувача *ЗГ*. У результаті згущення одержують освітлений розчин алюмінатний (злив) і згущений червоний шлам. Освітлений розчин алюмінатний (злив) з основного згущувача *ЗГ* з вмістом твердої фази 1–5 г/л спрямовують на контрольне фільтрування для відокремлення суспензії шламу, після чого отриманий розчин має містити не більше 0,01 г/л твердої фази.

Згущений червоний шлам змішують у репульпаторі *Є1* з промивною водою другого згущувача-промивача *ЗГП2* і передають до першого згущувача-промивача *ЗГП1*, де знову піддають згущенню. Згущений червоний шлам із першого згущувача-промивача *ЗГП1* спрямовують до другого згущувача-промивача *ЗГП2*, попередньо змішавши його у репульпаторі *Є2* із промовдою третього згущувача-промивача *ЗГП3* і так далі. До останнього згущувача-промивача *ЗГП n* подають червоний шлам із передостаннього згущувача-промивача, попередньо змішаний із гарячою водою у репульпаторі *Є n* . Промитий у ємності шламовидалення *ЄШ* шлам з останнього згущувача-промивача *ЗГП n* відкачують у відвал.

Червоний шлам після вилуговування бокситів способом за Байєра зазвичай скидають у шламонакопичувачі (шламові поля) поблизу глиноземних заводів. Це спричиняє забруднення довкілля і потребує великих земельних площ.

Зі скидним червоним шламом безповоротно втрачається орієнтовно від 10 до 20 % глинозему, що міститься у вихідному бокситі, і від 60 до 200 кг Na_2O на 1 т товарного глинозему. Щорічні втрати заліза з червоним шламом великого глиноземного заводу становлять близько 0,5 млн т. Тому червоні шлами слід розглядати як одне з потенційних джерел отримання глинозему, каустичного лугу, заліза і рідкоземельних елементів.

Червоний шлам виводиться з процесу у вигляді пульпи з $P : T = (3-10) : 1$. Рідка фаза шламу містить понад 15 г/л Na_2O .

Хімічний і мінералогічний склад шламу досить складний і визначається складом вихідного бокситу, а також умовами його вилуговування.

У різних країнах світу проводять широкі дослідження з використання червоного шламу як добавки для виробництва фарб, кольорового скла, у нафтовій

промисловості й особливо для отримання різних будівельних матеріалів (цегли, черепиці, керамічної плитки, цементу тощо). Можливе додавання від 10 до 15 % червоного шламу до доменної шихти при виплавці чавуну. У всіх цих випадках використовується шлам, відфільтрований від промивної води. Звісно, що часткове використання червоного шламу як додаткового матеріалу в різних галузях техніки не вирішує проблему переробки великих кількостей цього відвального продукту глиноземного виробництва. Тому останніми роками в багатьох країнах світу проводяться широкі дослідження з вилучення з червоних шламів цінних компонентів.

15.7. Контрольне фільтрування

Дрібні частинки червоного шламу, що містяться в зливі згущувачів, відокремлюють фільтруванням. Інші методи освітлення алюмінатних розчинів, наприклад флоатція або центрифугування, не набули промислового застосування.

Для контрольного фільтрування алюмінатних розчинів можливо застосовувати фільтри різних конструкцій, але при виробництві глинозему в Україні використовують листові вертикальні фільтри, які мають принципову конструкцію, наведену на рис. 15.20.

Фільтр являє собою герметично закриту вертикальну посудину, зварену з циліндричного корпусу 8 та конічного днища 7, в якій розміщені прямокутні фільтрувальні елементи – листи 10. Лист являє собою плоску металеву раму з каркасною сіткою, поверх якої укладають дрібнішу пружинну сітку і фільтрувальну тканину, що закріплюється в пазах рамки гумовим шнуром. Внутрішня порожнина кожного листа з'єднується трубкою з колектором відведення фільтрату 2.

Після заповнення посудини суспензією в ній створюється надлишковий тиск, під дією якого фільтрат проходить крізь тканину всередину листів, а потім – у колектор. Осад із зовнішньої поверхні листів після промивання і продування або змивається рідиною, що подається у внутрішні порожнини листів, або видаляється вібрацією, що створюється обертанням ексцентрикового вала (в разі на-

явності). Відкидна еліптична кришка фільтра 12 з'єднується з корпусом байонетним затвором 11, поворот кільця якого здійснюється штоками двох пневмоциліндрів, шарнірно закріплених на корпусі (не показані). Підйом і опускання кришки здійснює хитний пневмоциліндр 1. Осад видаляється через штуцер 4, який перекривається засувкою 6, яка керується гідроциліндром 5.

Промисловістю виробляються фільтри з поверхнею фільтрації 125 і 225 м². Продуктивність таких фільтрів становить від 0,7 до 1,5 м³/(м² · год) за фільтратом.

Фільтр із поверхнею фільтрації 125 м² має 38 фільтрувальних плит, розташованих у корпусі діаметром 3200 мм і заввишки 5400 мм. Робочий тиск при фільтрації й промиванні сягає 0,4 МПа, тиск води в трубі гідравлічного змиву осаду від 0,6 до 1 МПа.

Розчин алюмінатний після контрольного фільтрування передається на розкладання (декомпозицію).

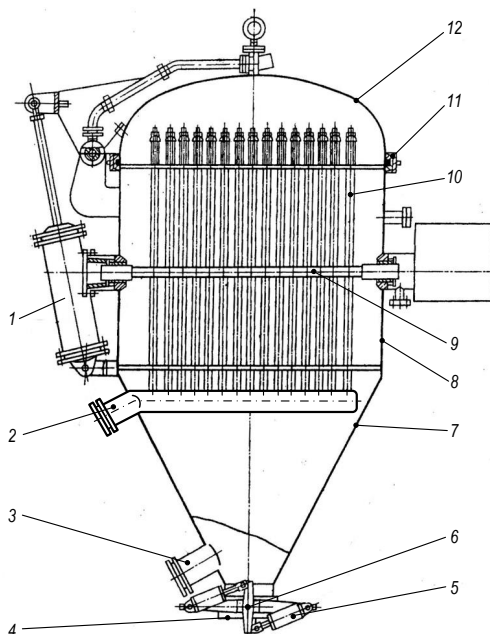


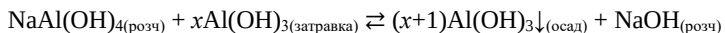
Рисунок 15.20 – Принципова конструкція листового вертикального фільтра: 1 – пневмоциліндр керування підйомом еліптичної кришки 12; 2 – колектор відведення фільтрату; 3 – штуцер вводу суспензії; 4 – штуцер вивантаження осаду; 5 – пневмоциліндр керування засувкою; 6 – засувка; 7 – конічне днище; 8 – корпус; 9 – труба гідравлічного змиву осаду; 10 – листи фільтрувальні; 11 – байонетний затвор; 12 – еліптична кришка

15.8. Розкладання алюмінатних розчинів (декомпозиція)

Алюмінатні розчини після контрольної фільтрації з концентрацією Al₂O₃

від 140 до 1560 г/л і каустичним модулем α_K від 1,45 до 1,75 охолоджують до температури від 50 до 75 °С і спрямовують на декомпозицію.

Декомпозиція – це процес кристалізації алюміній гідроксиду під час розкладання пересиченого алюмінатного розчину. Для прискорення процесу декомпозиції вводять свіжоосаджені кристали алюміній гідроксиду (затравковий гідроксид), і відбувається розкладання натрій алюмінату за реакцією



У результаті перебігу вказаної реакції натрій алюмінат розкладається, в осад випадає алюміній гідроксид, а в розчині підвищується вміст вільного каустичного лугу, і, відповідно, зростає модуль каустичний розчину. У промислових умовах обмежуються виділенням приблизно 50 % алюміній оксиду, тому що при зростанні вмісту NaOH реакція розкладання уповільнюється. Отримана пульпа складається з маточного розчину з каустичним модулем від 2,9 до 3,5 і алюміній гідроксиду.

У процесі декомпозиції отримують алюміній гідроксид і маточний розчин. Частину алюміній гідроксиду (найбільша фракція) використовують як продукційний продукт, який спрямовують на кальцинацію, іншу (більш дрібну фракцію) – повертають у технологічний процес як затравку. Освітлений маточний розчин спрямовують на упарювання і далі повертають на вилуговування бокситу.

Безумовною перевагою процесу декомпозиції є можливість збереження дорогого каустичного лугу. Недоліком – велика тривалість процесу (від 40 до 60 годин) і ступінь вилучення Al_2O_3 , що містився в алюмінатному розчині, який у промислових умовах становить лише 50–55 %.

Декомпозиція є найважливішою стадією під час виробництва глинозему за способом Байєра, оскільки від фізико-хімічних властивостей отриманого алюміній гідроксиду безпосередньо залежить якість глинозему, а продуктивність цієї стадії визначає економіку всього глиноземного виробництва.

Під час кристалізації гідроксиду алюмінію з пересиченого алюмінатного розчину в присутності зерен затравки відбуваються такі явища:

- 1) утворення центрів кристалізації (вторинне зародкоутворення);
- 2) агломерація кристалічних зерен затравки;
- 3) лінійне зростання кристалів та їх руйнування, кожне з яких домінує за певних умов ведення процесу.

Вторинним зародкоутворенням називають процес утворення нових кристалів, що відбувається в присутності затравкових зерен речовини, яка кристалізується. Агломерація – це зрощення кристалів при їх зближенні у процесах їхнього зародження і зростання. На відміну від процесів зародкоутворення, агломерації та зростання, процес руйнування кристалів є суто механічним і відбувається здебільшого через зіткнення кристалів алюміній гідроксиду у відцентрових насосах при транспортуванні пульпи і при кальцинації.

Кінетика кристалізації алюміній гідроксиду з пересичених алюмінатно-лужних розчинів і якість одержаного осаду визначаються багатьма чинниками. Найважливішими з них є ступінь пересичення і склад розчину. Значний вплив мають температура, кількість затравки (площа поверхні затравочних кристалів). Особливо слід відзначити вплив домішок (як розчинних, так і нерозчинних), який проявляється на всіх етапах кристалізації.

Для отримання крупнокристалічного осаду необхідно в процесі декомпозиції підтримувати невелике пересичення (тобто при політермічній кристалізації охолоджувати розчин повільно).

Ефективність процесу декомпозиції виробництва глинозему слід оцінювати наведеними нижче показниками:

1) ступенем розкладання алюмінатного розчину або виходом глинозему – відносним показником:

$$\varepsilon = \frac{(\alpha_K)_\tau - (\alpha_K)_0}{(\alpha_K)_\tau} \cdot 100 = 50\text{--}55 \text{ \%}.$$

У граничних випадках

$$(\alpha_K)_0 = (\alpha_K)_{\text{ас}},$$

$$(\alpha_K)_\tau = (\alpha_K)_\text{м},$$

де ε – ступінь розкладання алюмінатного розчину, %; $(\alpha_K)_\tau$ – модуль каустичний

розчину в момент часу τ ; $(\alpha_K)_0$ – модуль каустичний початкового розчину; $(\alpha_K)_a$ – модуль каустичний алюмінатного розчину; $(\alpha_K)_m$ – модуль каустичний маточного розчину.

Вихід глинозему показує відношення кількості глинозему, що випав у осад із розчину, до кількості глинозему, що міститься у вихідному розчині;

2) гранулометричним (дисперсійним) складом алюміній гідроксиду. Від нього залежить гранулометричний склад і кінцевого продукту – глинозему. Добрим показником можна вважати склад із переважною (від 70 до 80 %) фракцією від 50 до 100 мкм.

Необхідність отримання алюміній гідроксиду певного гранулометричного складу викликана вимогами до крупності глинозему, що одержується з алюміній гідроксиду. При подальших операціях (транспортування, кальцинація) частинки схильні лише до подрібнення, тобто крупність глинозему, що отримується, головним чином визначається крупністю алюміній гідроксиду. Крім того, отримання тонкодисперсного алюміній гідроксиду погіршує відокремлення і відмивання його від маточного розчину (від луку). Дрібнодисперсний гідроксид зі зливом прямує на випарювання, де відбувається його розчинення, через це знижується $(\alpha_K)_m$.

Дрібний алюміній гідроксид (< 40 мкм) при кальцинації дає дрібний глинозем – збільшуються втрати при транспортуванні, завантаженні та розвантаженні за рахунок пилоутворення, зростає пиловинос у печах кальцинації до 60 % і більше;

3) питомою продуктивністю декомпозера, яка оцінюється так:

$$Q = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \eta}{\tau_p} = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{\tau_p} \cdot \frac{(\alpha_K)_m - (\alpha_K)_a}{(\alpha_K)_m}, \quad (15.1)$$

де Q – питома продуктивність декомпозера, кг/(м³ · добу); Al_2O_3 – вміст Al_2O_3 в алюмінатному розчині, кг/м³; η – вихід глинозему при декомпозиції, частки одиниці; τ_p – тривалість розкладання, год.

Під час кристалізації гідроксиду відбуваються такі процеси:

1) утворення центрів кристалізації;

2) формування нових кристалів із центрів кристалізації та руйнування кристалів;

3) зростання кристалів унаслідок виділення гідроксиду з пересичених алюмінатно-лужних розчинів;

4) укрупнення частинок агломерацією.

Кожен із цих процесів домінує в певних умовах.

Під час кристалізації відбувається перехід алюмінію з пересиченого розчину в тверду фазу. Утворення одиничного кристалу містить дві послідовні стадії:

1) виникнення в пересиченому розчині центру кристалізації – зародка майбутнього кристалу;

2) зростання кристалу на базі цього зародка.

Зародкоутворення може бути подано наступною схемою (рис. 15.21).

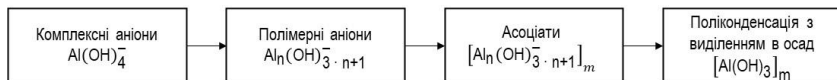


Рисунок 15.21 – Схема зародкоутворення при кристалізації алюміній гідроксиду

Стрімке зменшення величини індукційного періоду (тобто періоду, коли розчин залишається нерозкладеним) зі зростанням кількості затравки, мале значення енергії активації (< 35 кДж/моль), а також залежність швидкості розкладання від інтенсивності перемішування, свідчать про те, що лімітувальною стадією є зовнішня дифузія.

Утворенню зародків кристалів сприяють механічні та інші збурення всередині розчину, спричинені перемішуванням, струшуванням, накладенням ультразвукового, електричного або магнітного полів.

Основним етапом кристалізації алюміній гідроксиду є переважне лінійне зростання щойно утворених або введених затравкою його зерен.

Факторами, що впливають на процес декомпозиції, є:

1) температурний режим процесу;

2) каустичні модулі вихідного і кінцевого алюмінатного розчинів;

- 3) тривалість процесу декомпозиції;
- 4) концентрація вихідного алюмінатного розчину;
- 5) пересичення розчину;
- 6) кількість і якість затравки;
- 7) вторинне зародкоутворення;
- 8) розчинні домішки в алюмінатному розчині;
- 9) процес агломерації;
- 10) ефект модифікатора зростання кристалів (МЗК);
- 11) перемішування.

Температура процесу є головним фактором керування процесом розкладання алюмінатних розчинів. Температурний режим декомпозиції має великий вплив як на ступінь розкладання алюмінатного розчину, так і на дисперсійний склад одержуваного алюміній гідроксиду.

На глиноземних заводах розкладання алюмінатних розчинів проводять за температур, вищих за 40 °С ($t_{\text{поч}} = 55\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кін}} = 45\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$), з поступовим охолодженням (політермічний режим), що є вигіднішим за ізотермічний режим розкладання. За постійної температури (ізотермічний режим) спочатку відбувається високе пересичення розчину, яке різко зменшуватиметься під час розкладання. Тому на початковому етапі розчин розкладається швидко з виділенням великої кількості дрібнозернистої фракції. При політермічному розкладанні весь час підтримується невисоке і майже постійне пересичення. У цих умовах розчин розкладається повільніше спочатку і швидше наприкінці, що дає змогу отримувати крупніший алюміній гідроксид і вирівнювати гранулометричний склад за того ж виходу глинозему.

Зі зниженням як початкової, так і кінцевої температури розчинів зменшується середня крупність алюміній гідроксиду, а збільшення температури підвищує крупність. Зниження початкової температури спричиняє суттєвий негативний вплив на крупність алюміній гідроксиду.

При незмінних початковій і кінцевій температурах розчину швидкість його розкладання залежить від швидкості охолодження на початковому етапі. Швидке

оохолодження різко збільшує пересичення розчину, а з ним і швидкість його розкладання, але при цьому утворюється менш крупний алюміній гідроксид. Оохолодження розчинів при розкладанні має бути плавним. Різкі перепади температури зменшують крупність кристалів.

При зменшенні температури збільшується продуктивність розчину (продуктивність апаратури) і зменшуються розміри одержуваних частинок алюміній гідроксиду; більш крупний продукт отримується за високої температури декомпозиції. Тому для отримання крупнокристалічного алюміній гідроксиду і великої продуктивності процесу рекомендується висока початкова температура та глибоке оохолодження до завершення процесу.

Таким чином, температурні умови значною мірою визначають основні показники розкладання алюмінатних розчинів. Отже, необхідно підбирати відповідний графік зміни температури розчину під час декомпозиції.

Початковий модуль каустичний алюмінатного розчину визначає кількість алюміній гідроксиду, який може бути виділений з одиниці об'єму розчину. Нижня межа модуля каустичного визначається якістю бокситу, умовами вилугування й освітлення розчину.

Зі зниженням модуля каустичного зростає швидкість розкладання алюмінатного розчину і підвищується вихід Al_2O_3 під час декомпозиції, одночасно збільшується кількість дрібних фракцій алюміній гідроксиду. Тому зниження модуля каустичного алюмінатного розчину, як засіб прискорення розкладання без зменшення крупності кристалів алюміній гідроксиду, є допустимим лише за умови одночасного підвищення температури.

Слід враховувати, що зі зменшенням модуля каустичного алюмінатного розчину зростає загроза самочинного його розкладання під час згущення червоного шламу через зниження стійкості розчину, що є неприпустимим, оскільки це спричинить втрати Al_2O_3 з червоним шламом.

Збільшення модуля каустичного алюмінатного розчину спричиняє значне зниження ступеня його розкладання (тобто більш високомодульні розчини є і більш стійкими). Зниження ступеня розкладання алюмінатного розчину на 1 %

зменшує вироблення алюміній гідроксиду (продуктивність цеху) на 2 %. Тому часто для підвищення ступеня розкладання замість зменшення модуля каустичного алюмінатного розчину знижують загальну його концентрацію й одночасно підвищують температуру.

Максимальне виділення Al_2O_3 спостерігається в перші 24 години декомпозиції. Після 24 годин приріст виділеного алюміній гідроксиду суттєво знижується, і за тривалості декомпозиції понад 45 годин за кожен годину приріст виходу становить від 0,3 до 0,5 кг Al_2O_3 (кг/год). У промислових умовах тривалість декомпозиції може становити до 100 годин, але в більшості випадків вона становить від 50 до 70 годин.

Зі збільшенням вмісту лугу розчин алюмінатний стає більш стійким до розкладання, і вихід глинозему знижується. Низькоконцентровані розчини піддаються глибшому розкладанню, але при цьому питоме вилучення глинозему з 1 м³ розчину знижується. Концентрація алюмінатного розчину має забезпечувати прийнятний ступінь розкладання (не менше 50 %) і високе питоме вилучення Al_2O_3 з 1 м³ розчину (від 20 до 25 кг/добу). Оптимальний вміст загального лугу в байєрівських розчинах – Na_2O близько 150 г/л.

Підвищення вмісту загального лугу в алюмінатному розчині спричиняє зменшення швидкості розкладання розчину та зменшення швидкості зародкоутворення. Спостерігається тенденція до зменшення вмісту дрібної фракції в продукті до значного укрупнення утворюваних кристалів алюміній гідроксиду, що у підсумку може спричинити мимовільне подрібнення.

Зі зростанням вмісту Al_2O_3 в алюмінатному розчині швидкість і ступінь розкладання суттєво зменшуються.

Для одного і того самого значення модуля каустичного алюмінатного розчину вміст Al_2O_3 діє на продуктивність декомпозерів у двох напрямках (див. (15.1)). З одного боку, підвищення вмісту Al_2O_3 веде до зростання питомої продуктивності декомпозера Q, оскільки Al_2O_3 входить у чисельник. З іншого – підвищення вмісту Al_2O_3 спричиняє зниження виходу η .

Що нижчим є модуль каустичний вихідного алюмінатного розчину, то ви-

щою є оптимальний вміст Al_2O_3 , а також питоме вилучення його з 1 м^3 розчину на добу.

На швидкість і глибину розкладання алюмінатних розчинів вирішальний вплив має пересичення. Найбільш пересиченими є розчини середніх концентрацій – вони й розкладаються швидше і глибше, ніж розведені та концентровані.

Відомості про вплив концентрації на крупність алюміній гідроксиду є недостатніми. Можна лише помітити тенденцію до зменшення вмісту дрібної фракції в продукті з підвищенням концентрації вихідного розчину.

В разі зниження концентрації розчину кількість утворених зародків є нижчою. Мінімальну швидкість зростання ($< 1 \text{ мкм}$ на добу) мають частинки розміром менше ніж 15 мкм . Швидкість зростання є вищою за умови низького модуля каустичного алюмінатного розчину і меншого вмісту лугу.

Процес розкладання алюмінатного розчину йде дуже повільно через велику роботу утворення зародків критичного розміру внаслідок зусиль міжфазового натягу на межі $\text{Al}(\text{OH})_3$ – розчин.

Для полегшення (прискорення) цього процесу додатково вводять свіжо-осажені кристали у вигляді затравкового алюміній гідроксиду.

Частинки затравки відіграють роль центрів кристалізації для алюміній гідроксиду, що виділяється під час розкладання алюмінатного розчину. Отже, збільшення кількості затравки сприяє прискоренню процесу розкладання розчину. Кількість затравки оцінюється затравковим відношенням, що розуміють як відношення (за масою) кількості алюміній оксиду, що вводиться у вигляді затравки, до кількості Al_2O_3 в алюмінатному розчині.

Необхідно враховувати, що затравка діє не стільки своєю масою, скільки поверхнею, а саме: що більшою й активнішою є поверхня, то за інших однакових умов вищою буде швидкість розкладання алюмінатного розчину.

З цього випливає, що вплив затравкового відношення на швидкість розкладання алюмінатного розчину тісно пов'язаний з крупністю кристалів застосованої затравки. Розрахунки свідчать, що основну масу центрів кристалізації і поверхню у звичайній промисловій затравці забезпечують частинки малих роз-

мірів.

Затравка займає певний об'єм, а це зменшує частку алюмінатного розчину в суспензії, що подається на розкладання. Крім того, із затравкою надходить частина маточного розчину з високим каустичним модулем, що негативно позначається на процесі декомпозиції.

Найбільший ступінь розкладання алюмінатного розчину досягається за більшого затравкового відношення і меншої тривалості, зумовленої збільшенням потоку через об'єм, що займається затравкою і маточним розчином.

Збільшення величини затравкового відношення сприяє укрупненню алюміній гідроксиду. При малих значеннях затравкового відношення (особливо нижче 0,5) зростає кількість тонкодисперсного алюміній гідроксиду.

Швидкість осадження прямо пропорційна площі поверхні затравки. За однакової концентрації алюмінатного розчину підвищення кількості затравкового алюміній гідроксиду до 550 г/л позитивно впливає на вилучення Al_2O_3 з 1 м³ розчину. При збільшенні затравкового відношення на 0,1 ступінь розкладання алюмінатного розчину збільшується на 0,35–0,4 %. В умовах виробництва не можна безмежно збільшувати затравкове відношення, оскільки це спричинить збільшення навантаження на обладнання, ускладнить транспортування пульпи. Оптимальним значенням затравкового відношення можна вважати від 2–3 до 4–6. Подальше підвищення кількості затравки не чинить істотного впливу на декомпозицію, оскільки підвищення затравкової поверхні не забезпечується пересиченням розчину. Під час вибору затравкового відношення слід враховувати той факт, що за нижчих затравкових відношень утворюється більш крупнозернистий алюміній гідроксид. Велика кількість затравки схильна давати велику кількість дрібної фракції, яка обумовлює високу швидкість утворення зародків.

Якість затравки визначається питомою поверхнею алюміній гідроксиду, що залежить від його крупності та форми частинок. За інших рівних умов зі зменшенням розмірів частинок затравки зростає швидкість розкладання алюмінатних розчинів, що пов'язане зі збільшенням питомої поверхні затравки. Активність затравки змінюється в часі, і найбільшу активність має свіжовиготовлена тонко-

дисперсна затравка.

Кількість і якість затравки та температурний режим практично не залежать від роботи інших частин виробництва і є основними параметрами в керуванні процесом розкладання алюмінатного розчину та отримання алюміній гідроксиду заданого дисперсійного складу. У виробничих умовах, де процес ведеться в замкненому безперервному циклі, затравка, що застосовується на початку розкладання, є продуктом, отриманим наприкінці розкладання. У цих умовах вплив кількості та якості затравки є доволі складним. Розкладання розчинів із застосуванням великої затравкової поверхні спричиняє поступове укрупнення затравки, оскільки в цей момент не утворюються нові центри кристалізації. Крім того, з часом відбувається структурна зміна кристалів, забруднення затравки домішками, і в підсумку настає мимовільне випадання великої кількості нових центрів, що призводить до періодичних подрібнень.

Вторинним зародкоутворенням називають процес утворення нових кристалів, що відбувається в присутності затравкових зерен кристалізованої речовини.

Вторинне зародкоутворення відбувається за механізмом поверхневої нуклеації (зародкоутворення). Зародки алюміній гідроксиду утворюються на поверхні батьківських кристалів, а потім відбувається звільнення поверхні і поява вторинних зародків в об'ємі розчину. Вторинне зародкоутворення відбувається тоді, коли площа поверхні затравкових зерен нижча за величину, необхідну для забезпечення такої швидкості зростання кристалів, яку пересичення розчину може підтримувати.

Коли відбувається вторинне зародкоутворення, кількість новоутворених кристалів зазвичай у багато разів перевищує кількість зерен вихідної затравки, тому для ефективного регулювання крупності одержуваного алюміній гідроксиду необхідно контролювати й регулювати швидкість вторинного зародкоутворення, тобто є необхідним своєчасне коригування чинників, що впливають на кристалізацію: температури, концентрації розчину, крупності кристалічних зерен затравки, стану і величини затравкової поверхні.

Світовою практикою встановлено, що найбільш крупнокристалічний і міцний при прожарюванні алюміній гідроксид утворюється з низькомодульних алюмінатних розчинів при використанні режиму агломерації, коли відбувається зрощення кристалів при їх зближенні, у процесах їх зародження і зростання. Використання при декомпозиції процесу агломерації дає змогу швидко збільшувати розмір зерен алюміній гідроксиду.

Дрібнодисперсний алюміній гідроксид здатний агломерувати в розчинах з утворенням агрегатів, що мають діаметр, який у кілька разів перевищує діаметр вихідних зерен. Ступінь агломерації залежить від температури пульпи, кількості та якості затравки. Зі зростанням маси затравки ступінь агломерації знижується, а з підвищенням температури – підвищується. Ефективність процесу агломерації є більшою за невеликих розмірів затравочних зерен.

При кристалізації алюміній гідроксиду агломерація забезпечує найшвидше збільшення розмірів затравкових зерен до необхідної величини. Зростання кристалів алюміній гідроксиду в пересичених алюмінатно-лужних розчинах відбувається за всіх температур і є вкрай повільним процесом (швидкість зростання кристалів $\text{Al}(\text{OH})_3$ не перевищує декількох мікрон на добу). Встановлено, що швидкість зростання кристалів алюміній гідроксиду залежить від пересичення в другому ступені і зростає з підвищенням температури відповідно до енергії активації 50–80 кДж/моль.

Присутність домішок впливає на якість одержуваного алюміній гідроксиду і на показники процесу декомпозиції. Наявність кремнезему знижує швидкість розкладання алюмінатних розчинів. Однак після розведення пульпи автоклавної промводами кремнієвий модуль підвищується до значень від 250 до 300, за яких його вплив на декомпозицію не відзначається.

Наявність кремнезему і сульфідної сірки має відчутний вплив на продуктивність випарних батарей, знижується зносостійкість комунікацій і трубопроводів.

Органічні речовини уповільнюють розкладання алюмінатних розчинів, а також зростання кристалів алюміній гідроксиду. Їх дія виявляється не одразу, а

після накопичення до рівня так званої шкідливої межі, як таку беруть кількість органічних речовин, що вимагає для окиснення 1 % O_2 , рахуючи від вмісту загального луку ($Na_2O_{заг}$) у розчині. Досвід свідчить, що при досягненні шкідливої межі розкладання сповільнюється, а вихід Al_2O_3 різко зменшується. При вмісті органічних речовин, що вимагають для свого окиснення 3 % O_2 від $Na_2O_{заг}$ розкладання алюмінатних розчинів припиняється.

Дія органічних речовин під час розкладання алюмінатних розчинів пояснюється адсорбцією їх на поверхні зерен затравки, що спричиняє порушення контакту між кристалами алюміній гідроксиду і рідкою фазою, а відтак перешкоджає їхньому зростанню.

Смолисті органічні речовини зменшують поверхневий натяг алюмінатних розчинів і тим самим сприяють їхньому спінюванню під час транспортування та перемішування.

Найефективнішим методом боротьби з органічними сполуками є виділення їх разом із содою (у складі так званої рудої соди); також можуть застосовуватися інші методи.

Сода і натрій сульфат, що накопичуються в оборотному розчині, сприяють збільшенню в'язкості розчину, що спричиняє сповільнення розкладання й одночасно до укрупнення кристалів алюміній гідроксиду.

Сполуки сірки, феруму та цинку істотно не впливають на декомпозицію, але забруднюють алюміній гідроксид, а отже, і глинозем, знижуючи його якість.

Суперечливими є дані щодо впливу вмісту V_2O_5 і P_2O_5 в алюмінатних розчинах на швидкість розкладання і дисперсність одержуваного алюміній гідроксиду. Більшість дослідників вважає, що зі зростанням їхнього вмісту в розчинах збільшується кількість тонких фракцій. Однак істотного значення для практики глиноземного виробництва це мати не може, оскільки в схемах виробництва, що застосовуються, використовується додавання вапна у значній кількості (від 3 до 5 % від маси бокситу), що унеможливорює істотне накопичення V_2O_5 і P_2O_5 в оборотному розчині.

Додавання модифікатора зростання кристалів підвищує продуктивність

декомпозиції і не знижує кількість утворених зародків. Міцність частинок алюміній гідроксиду, що визначається за величиною індексу стирання, є у 2–3 рази вищою, ніж без модифікатора росту кристалів. Це свідчить про те, що модифікатор зростання кристалів сприяє утворенню більших і міцніших кристалів. Основна дія модифікатора ґрунтується, зокрема, на підвищенні активності затравкової поверхні алюміній гідроксиду, збільшенні метастабільного пересичення розчину і, відповідно, швидкості зростання кристалів, при цьому не підвищується швидкість утворення зародків. Як модифікатор зростання кристалів використовують поверхнево-активні речовини (ПАР), що знижують швидкість появи зародків, впливаючи на поверхневий натяг і на енергію активації їх утворення. Внаслідок адсорбції на поверхні кристалів збільшується кількість дислокацій зародків, що прискорює їхнє зростання.

Перемішування при декомпозиції помітно інтенсифікує процес і сприяє рівномірному зростанню кристалів алюміній гідроксиду. За його допомогою частинки затравки підтримуються у зваженому стані, і забезпечується найбільша поверхня зіткнення на межі твердої та рідкої фази, а також вирівнювання концентрацій алюмінатного розчину за всім об'ємом апарату. Але швидкість перемішування має бути оптимальною, оскільки за високих її значень спостерігається сильне переподрібнення частинок алюміній гідроксиду.

Відділення декомпозиції виробництва глинозему складається з таких технологічних вузлів:

- 1) охолодження алюмінатного розчину і нагрівання маточного розчину;
- 2) розкладання алюмінатного розчину з кристалізацією алюміній гідроксиду;
- 3) відокремлення кристалів алюміній гідроксиду від маточного розчину;
- 4) класифікація кристалічного алюміній гідроксиду;
- 5) приготування затравкової пульпи – дрібнодисперсного алюміній гідроксиду;
- 6) приготування продукційної пульпи алюміній гідроксиду.

Відфільтрований розчин алюмінатний з вилуговування ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{зар}} = 150\text{--}160$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 125\text{--}135$, $\alpha_K = 1,65\text{--}1,7$, $\mu_{\text{Si}} = 250\text{--}300$) насосами подають до вакуум-охолоджувальних установок та пластинчастих теплообмінників, де він

оохолоджується до температури від 60 до 75 °С і разом із затравковим алюміній гідроксидом подають на декомпозицію (розкладання) до батареї декомпозерів. Температура в останньому декомпозері батареї становить від 47 до 55 °С.

Після декомпозиції впродовж 40–100 годин, отримують пульпу, що складається з алюміній гідроксиду, що випав в осад, і маточного лужного розчину. Пульпу спрямовують на згущення, відокремлюють маточний розчин (злив), а згущений алюміній гідроксид після класифікації за крупністю (або без неї) поділяють на дві частини: одну частину (велика фракція в разі класифікації) ретельно відмивають від луку і спрямовують на кальцинацію (розкладання), а іншу частину (близько 3/4 всього алюміній гідроксиду) використовують як затравку. Іноді затравковий гідроксид також попередньо промивають, але менш ретельно, ніж товарний (для кальцинації).

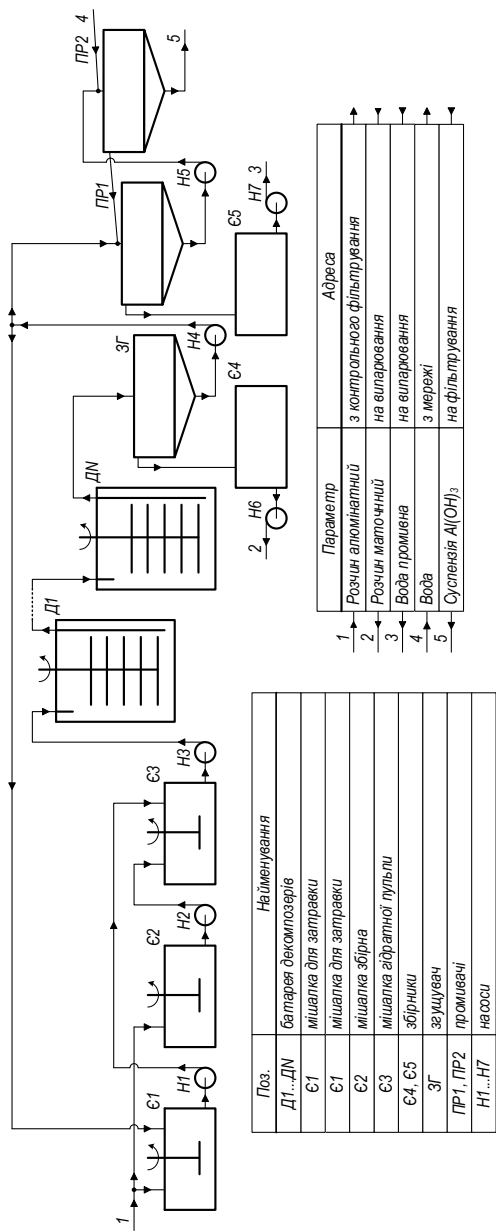
Маточний розчин алюмінатний з $\alpha_K = 3,4\text{--}3,65$ і $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}} = 155\text{--}165$ г/л і воду від промивання алюміній гідроксиду (промивну воду) спрямовують на випарювання у вакуумні багатокорпусні апарати для видалення зайвої води і підвищення вмісту Na_2O_K до 300 г/л.

Готовий алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ спрямовують на кальцинацію (розкладання), де прожарюють за температури близько 1200 °С в обертових барабанних печах або у печах киплячого шару за температури 1050 °С, топкові гази печей ретельно очищують від пилу глинозему.

Спрощену принципову схему наведено на рис. 15.22.

Розкладання розчинів зазвичай проводять у батареї, складеній із низки каскадно розташованих апаратів для розкладання $ДI - ДN$. Перетікання пульпи з одного апарату до іншого відбувається за допомогою сифонів.

Перш ніж спрямувати розчин, що підлягає розкладанню, на декомпозицію, його охолоджують і змішують із затравкою. Змішування відбувається в мішалках для приготування гідратної пульпи $Є3$, куди з одного боку через збірні мішалки $Є2$ надходить профільтрований і дещо охолоджений розчин алюмінатний, а з іншого боку з мішалок для затравки $Є1$ затравкова пульпа, що складається з алюміній гідроксиду і захопленого нею маточного розчину.



Гідратна пульпа з мішалок для приготування пульпи ЄЗ з відношенням $\text{Р} : \text{Т}$, що приблизно дорівнює $6 : 1$ (у разі затравкового відношення, що дорівнює одиниці), подається відцентровим насосом НЗ до головного декомпозера ДІ , а звідти за допомогою сифонів перетікає з одного апарату системи до іншого та з останнього (хвостового) декомпозера ДН із приблизним відношенням $\text{Р} : \text{Т}$, що дорівнює $4 : 1$, передається самопливом жолобом на ущільнення до згущувачів ЗГ .

Маточний розчин алюмінатний надходить зі згущувачів ЗГ у збірники Є4 , а звідси відцентровим насосом – у збірні баки маточного розчину. Алюміній гідроксид відстоюється у згущувачах ЗГ і в кількості приблизно 65% (за затравкового відношення, що дорівнює одиниці, та виходу, що дорівнює 50%) повертається у вигляді затравки назад на декомпозицію, а решта надходить до промивачів ПП1 , ПП2 . Промивання відбувається з дотриманням принципу протитечії. Промивні води з першого промивача ПП1 самопливом надходять у збірники Є4 і спільно з маточним розчином спрямовуються на випарювання.

Промитий продукт з останнього промивача ПП2 спрямовується до збірних мішалок, де зазвичай розводиться (для полегшення транспортування) гарячою водою ($75\text{--}80^\circ\text{C}$), і подається відцентровим насосом на барабанні або вакуум-фільтри іншої конструкції, які зазвичай розташовуються безпосередньо над печами кальцинації алюміній гідроксиду.

Слабка промивна вода, віджата на фільтрах, додається до свіжої води, що йде на промивання алюміній гідроксиду. Вологість віджатого на фільтрі алюміній гідроксиду не перевищує зазвичай 15% за масою.

У розглянутій схемі не передбачається спеціальна операція класифікації затравки. Тим часом у більш досконалих схемах алюміній гідроксид класифікують і як затравку використовують лише найдрібнішу частину отриманого в результаті декомозиції продукту. Класифікація здійснюється за методом скаламучування і здійснюється, зазвичай, в апаратах, які називаються гідросепараторами.

Для розкладання алюмінатного розчину використовують декомпозери різних типів, наприклад декомпозери з механічним перемішуванням (рис. 15.23).

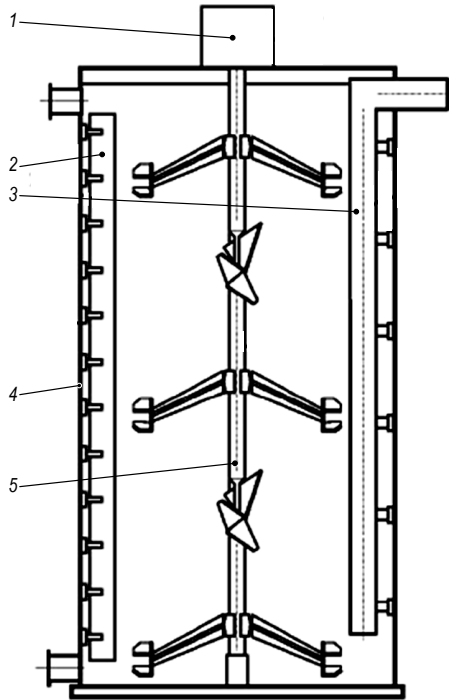


Рисунок 15.23 – Декомпозер із механічним перемішуванням об'ємом 3500 м³: 1 – механізм обертання (редуктор, електричний двигун); 2 – плоский розсікач; 3 – сифон для переливання пульпи; 4 – корпус; 5 – вал з лопатями для перемішування

15.9. Випарювання маточного розчину та каустифікація соди

Для підготовки маточного розчину після декомпозиції до вилуговування нової порції бокситу з процесу має бути виведена вода, додана раніше для розведення пульпи автоклавної.

Виведення води з матеріального потоку відбувається такими шляхами:

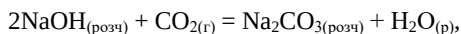
- 1) з парою самовипарювання при охолодженні пульпи автоклавної;
- 2) з червоним шламом, що надходить у відвал;
- 3) з алюміній гідроксидом, що надходить на кальцинацію;
- 4) під час випарювання.

Виведення води першими трьома шляхами є порівняно незначним і тому головна маса води, що вводиться в процес, підлягає видаленню за допомогою випарювання маточного розчину.

Кількість води, яку треба випарити, приблизно відповідає різниці між об'ємами алюмінатного та зворотного розчинів.

Крім зведення балансу за водою, під час процесу випарювання також вирішується завдання очищення алюмінатних розчинів від домішок: соди, органіки, кремнезему (натрій гідроалюмосилікату) і натрій сульфату.

Сода надходить у процес Байєра в порівняно невеликих кількостях разом із натрій гідроксидом. Другим, також невеликим, джерелом надходження соди в процес є поглинання алюмінатно-лужним розчином карбон (IV) оксиду з повітря на різних стадіях процесу, головним же чином під час розкладання алюмінатних розчинів. Третім джерелом надходження соди в процес є реакція декаустифікації натрій гідроксиду кальцій карбонатом, часто присутнім у бокситі або у вапні, яке застосовують для активізації процесу вилугування; таку саму роль відіграють і магній та ферум карбонати



Виведення соди з процесу частково відбувається з механічними втратами розчинів, головним чином на випаровуванні. Усю виведену з процесу соду має бути піддано каустифікації і у вигляді каустичного лугу знову повернуто в процес.

Органічні сполуки надходять у процес насамперед разом із бокситом і з коагулянтном або флокулянтном, якщо такі застосовуються для поліпшення умов осадження червоного шламу. Деяка кількість органічних сполук надходить у процес також і з фільтрувального полотна, що вживається під час освітлення алюмінатних розчинів фільтруванням на фільтрах різної конструкції.

Виведення органічних сполук з процесу частково відбувається з червоним шламом і з алюміній гідроксидом, частково – з механічними втратами, передусім – разом із содою, що виділяється на випарюванні.

Випарюванням називають процес концентрування рідких розчинів шляхом часткового видалення розчинника (води) випаровуванням при кипінні рідини.

Для упарювання розчинів зазвичай використовують тепло водяної пари, яку називають первинною або «гострою» парою. Пара, що утворюється під час випарювання киплячого розчину називають вторинною або парою самовипарювання. Для процесу використовують апарати випарні різних конструкцій.

У процесі випарювання води з маточного розчину зі збільшенням концентрації луку в розчині з 155–165 до 300–305 г/л $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ кристалізується і виділяється в осад сода, органічні домішки та інші сполуки. Частина солей відкладається на теплообмінній поверхні, що значно погіршує теплопередачу. Солі, що виділилися на нагрівальних трубках періодично розчиняють у слабких маточних розчинах або промывах. Розчинність соди в лужно-алюмінатних розчинах різко знижується з підвищенням концентрації розчинів.

Органічні речовини відокремлюють від розчину разом із содою у складі так званої рудої соди – моногідрат соди ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), що містить залишки ферум оксиду та органічні речовини, які надають соді характерного рудого відтінку.

Частина органічних речовин виводиться з процесу з червоним шламом і під час кальцинації глинозему, більша ж частина їх видаляється під час випарювання, оскільки захоплюється з розчину з кристалами соди.

При переробці сірковмісних бокситів відбувається поступове збагачення оборотних розчинів натрій сульфатом Na_2SO_4 . Його розчинність близька до розчинності соди – зменшується зі зростанням концентрації луку; на заключній стадії випарювання створюються умови для кристалізації содосульфатної суміші з переважною кількістю натрій сульфату.

Під час випарювання також відбувається виділення кремнезему в осад у вигляді натрій гідроалюмосилікату, який, під час осідання на стінках трубок, знижує коефіцієнт теплопередачі випарних апаратів. Шкідливий вплив кремнезему може бути значною мірою зменшений знекремненням маточного розчину.

Випарювання маточних розчинів відбувається в багатокорпусних випар-

них батареях, що працюють під вакуумом і дають можливість багаторазово використовувати вторинну пару.

Випарювання розчинів під вакуумом має такі переваги:

1) можливість зменшення температури кипіння розчину, що збільшить ко-рисну різницю температур і кількість тепла, що йде від нагрівальної пари до розчину;

2) можливість використання вторинної пари, яку з апарату з підвищеним тиском можна використовувати як нагрівальну пару в апаратах з низьким тиском, що спричинить зменшення витрати свіжої пари;

3) можливість зменшення поверхні нагріву розчину, що дасть змогу застосовувати більш компактні і, відповідно, більш дешеві випарні апарати.

До недоліків можна віднести те, що застосування вакууму збільшує вартість випарної установки, тому що потребує додаткових витрат на пристрої, які забезпечують розрідження в системі: конденсатори, пастки, вакуум-насоси, пароежекторні установки, і відповідно збільшить експлуатаційні витрати. Якщо знехтувати втратами тепла в навколишнє середовище, витрата свіжої пари скорочується зі збільшенням числа корпусів (кратності випарювання) в батареї.

На процес упарювання маточних лужно-алюмінатних розчинів впливають такі фактори:

1) концентрація лугу в розчині. Дослідниками встановлено залежність розчинності соди від концентрації каустичного лугу в розчині. Зі збільшенням вмісту каустичного лугу в розчині, що випарюється, з 290 до 311 г/л Na_2O_K , вміст карбонатного лугу (соди) зменшується з 7,8 до 6,8 %. Зі зростанням концентрації Na_2O_K у розчині розчинність соди знижується;

2) в'язкість, крупність осаду, температура процесу. Випарювання лужних алюмінатних розчинів за низької температури підвищує в'язкість розчинів, при цьому утворюються дрібні кристали соди, що ускладнює їх осадження і відділення від розчину. За високої температури упарювання в'язкість розчину зменшується, утворюються великі кристали соди й осадження відбувається швидко. Виділення соди з розчину здебільшого відбувається за 280 г/л Na_2O_K у першому

корпусі випарної батареї, до якого подають «гостру» пару. Для зменшення інкрустації та усунення забивання кип'ятильних труб осадом розчин рекомендується випаровувати за температури нижче 150 °С, на практиці випарювання ведуть за температури від 120 до 135 °С;

3) домішки, присутні в лужному алюмінатному розчині. Основними домішками є сода (натрій карбонат), органічні речовини, сполуки кремнію (натрій гідроалюмосилікат) і сполуки сірки. Органічні домішки підвищують в'язкість розчинів і спричиняють подрібнення содового осаду. Надлишок органічних речовин поглинається (сорбується) содою. Шкідливий вплив органічних сполук усувають спіканням бокситу з оборотною содою або підвищенням дозування вапна. Пересичення розчину кремнеземом за високої температури в першому корпусі випарної батареї викликає швидку кристалізацію натрій гідроалюмосилікату. Швидкість заростання поверхні трубок прямо пропорційна температурі розчину і обернено пропорційна концентрації розчину. Осад відкладається на стінках нагрівальних труб у вигляді щільного накипу, що знижує коефіцієнт теплопередачі. Для його видалення проводять періодичне чищення батареї розчином із вмістом від 6 до 10 % H_2SO_4 з додаванням від 1 до 2 % розчину інгібітору корозії. Присутність сполук сірки в розчинах, що випарюються, знижує термін служби кип'ятильних труб за рахунок збільшення корозійного впливу.

Залежно від руху пари і розчину розрізняють три варіанти схеми установок для випарювання:

- 1) прямотечійні;
- 2) протитечійні;
- 3) зі змішаною течією.

У прямоточній схемі вихідний розчин відцентровим насосом подають у перший корпус; у трубчастий нагрівач (нагрівальну камеру) цього ж корпусу надходить і пара, яка віддає тепло менш нагрітій поверхні теплообмінних трубок; трубки віддають тепло розчину, що перебуває в них, який закипає і концентрується. Утворена пара використовується в наступному апараті.

З першого корпусу розчин самопливом проходить усі корпуси батареї, по-

ступово його концентрація зростає. Напрямок руху пари такий самий, як і розчину. Пара, що утворилася під час випарювання розчину в першому корпусі, вторинна пара, надходить у трубчастий нагрівач II корпусу. Вторинна пара останнього IV корпусу і холодна вода надходять у барометричний конденсатор. Під час конденсації цієї пари в системі створюється розрідження. Зменшення тиску по корпусах від I до останнього забезпечує кипіння розчину в кожному наступному корпусі за нижчої температури. Повітря і гази з розчину, що випарюється, відкачуються вакуумним насосом.

При досягненні масової концентрації розчину 250 г/л Na_2O_K з нього починає інтенсивно викристалізовуватися натрій сульфат Na_2SO_4 , а за концентрації 280 г/л Na_2O_K випадає основна маса соди Na_2CO_3 . Зрештою сода, що кристалізувалася, являє собою твердий розчин беркеїту ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) і моногідрату соди ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Перевагами прямотечійної схеми є: раціональне використання термічних параметрів нагрітого розчину (витрати пари, що гріє, на 5–10 % нижчі, ніж за протитечійної схеми); відсутність насосів для транспортування розчину з корпусу в корпус і, як наслідок, зниження капітальних та експлуатаційних витрат. Схема має такі недоліки: у головному корпусі в умовах низьких концентрацій і високих температур відбувається інтенсивне заростання нагрівальних трубок натрій гідроалюмосилікатом, в останньому корпусі в умовах низьких температур і високих концентрацій ускладнюється відділення дрібнодисперсної соди і сульфатів.

У протитечійній схемі вихідний розчин подається в останній IV корпус, а з нього послідовно транспортується через усі корпуси в I, куди надходить гріюча пара з ТЕЦ.

Перевагою протитечійної схеми є можливість роботи з розчинами, що містять більшу кількість домішок (і, як наслідок, є більш в'язкими), ніж за прямотечійною схемою, оскільки концентрація розчину зростає одночасно з підвищенням температури. Для цієї схеми також є характерним менше заростання нагрівальних трубок натрій гідроалюмосилікатом через збільшення роз-

чинності його зі зростанням концентрації розчину.

До недоліків цієї схеми належать великі капітальні та експлуатаційні витрати, пов'язані з використанням насосів, що транспортують розчин з корпусу в корпус, а також посилений корозійний знос кип'ятильних трубок останніх корпусів, що працюють в умовах високих температур і концентрацій.

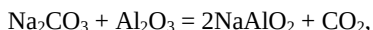
У схемі зі змішаною течією розчин надходить до корпусу II, що обігрівається вторинною парою, потім самопливом передається до наступних корпусів III і IV, а потім вже до корпусу I, куди надходить свіжа пара. Ця схема є компромісною між першими двома – з перевагами протитечійної, вона водночас дає змогу знизити капітальні та експлуатаційні витрати через зниження кількості насосів для транспортування розчинів. Вона підходить для упарювання розчинів з високим вмістом соди та органічних сполук.

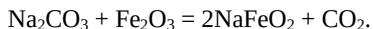
У глиноземному виробництві можна застосовувати апарати випарні з трубою частою теплообмінною поверхнею різного типу. Серед них – апарати плівкового типу, з природною і примусовою циркуляцією (рис. 15.24), з двоходовою нагрівальною камерою.

В результаті упарювання маточного розчину отримують пульпу, що складається з суміші оборотного розчину і кристалічної соди. Для розділення цих складових частин пульпи застосовують так звані содовідстійники, що являють собою згущувачі звичайного типу з гребковим механізмом. Оборотний розчин надходить через зливний жалоб у відповідні збірники, а ущільнену содову пульпу, що відкачується з конуса згущувача, спрямовують на фільтрацію, яка може здійснюватися як на вакуум-фільтрах, так і за допомогою центрифуг.

Відтиснуту на фільтрі або на центрифугі кристалічну соду необхідно повернути в процес у вигляді їдкого лугу. Для цього її піддають каустифікації, яка може здійснюватися такими двома основними методами:

1) методом спікання соди з ферум (III) оксидом або, що є більш доцільним, з бокситом і перетворенням глинозему і ферум (III) оксиду, що містяться в бокситі, на натрій алюмінат і ферит за реакціями:





У результаті вилугування спеку водою отримують лужний розчин натрій алюмінату, який повертають у виробництво;

2) методом вапняної каустифікації за реакцією

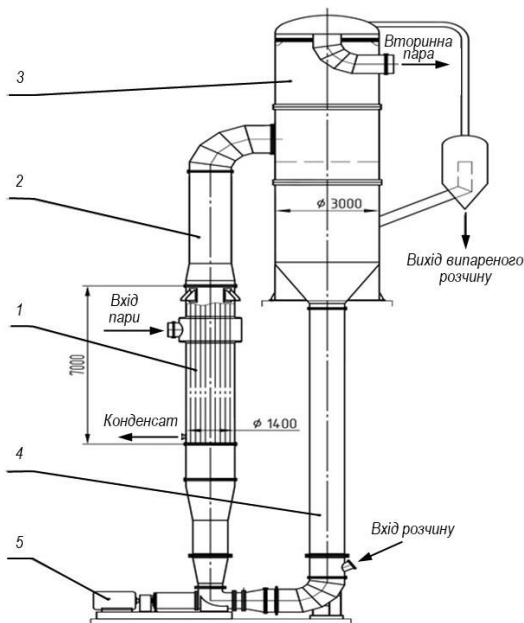
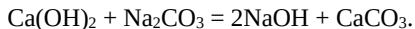


Рисунок 15.24 – Апарат випарний із примусовою циркуляцією: 1 – нагрівальна камера; 2 – труба закипання; 3 – сепаратор; 4 – циркуляційна труба; 5 – циркуляційний насос

Для цієї реакції рівноважне відношення концентрації карбонатного лугу до каустичного в кінцевому розчині залежить від концентрації загального лугу в початковому розчині, а саме: чим вища ця концентрація, тим вищим є зазначене відношення. Тому повну каустифікацію соди можна забезпечити лише за дуже низьких концентрацій розчину. Для розчину ж, що містить, наприклад, 100 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$, каустифікацію можна здійснити не більше, ніж на 90 %.

Технологія вапняної каустифікації зводиться до таких основних операцій:

- 1) розчинення відтиснутої соди у воді;
- 2) приготування вапняного молока з вапна і води на спеціальній установці;
- 3) власне каустифікація соди, що відбувається за температури 100 °С у баках з мішалками;
- 4) відокремлення розчину після каустифікації від вапняного (білого) шламу у звичайних згущувачах з гребковими механізмами;

5) промивання шламу, зазвичай протитечійним методом у системі згущувачів (для цієї операції можна застосовувати і барабанні вакуум-фільтри).

Відтиснута сода завжди містить деяку кількість оборотного розчину. Це призводить до зменшення продуктивності стадії каустифікації та до збільшення повернення соди, що не каустифікувалася, у процес, оскільки наявність у розчині вільного лугу та натрій алюмінату підвищує рівноважну концентрацію соди в лужному розчині та зменшує ступінь каустифікації.

Для успіху операції каустифікації вельми важливим є найповніше розділення кристалічної соди та оборотного розчину, тобто одержання відтиснутої соди з мінімальною вологістю.

15.10. Кальцинація алюміній гідроксиду

Процес кальцинації полягає в термічному впливі на алюміній гідроксид, внаслідок чого послідовно перебігають такі процеси (рис. 15.25).

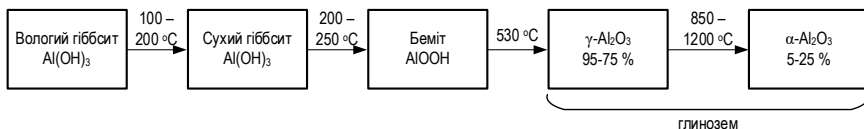


Рисунок 15.25 – Схема процесів при кальцинації алюміній гідроксиду

Зі схеми видно, що вже за температури понад 550 °С закінчується зневоднення алюміній гідроксиду. Проте отриманий за цієї температури безводний глинозем не придатний для використання з метою електролітичного отримання алю-

мінію через гігроскопічність отриманого за низьких температур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Гігроскопічність зменшується з підвищенням температури нагріву, що є наслідком зростання зерен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і зменшенням через це активної поверхні матеріалу. За температури близько 950 °С прожарений продукт значною мірою втрачає свою здатність поглинати вологу. Однак достатня для практичних цілей негігроскопічність глинозему досягається у виробничих умовах лише за температури близько 1200 °С і вище, коли основна маса $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ виявляється перетвореною на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Принципову схему стадії кальцинації алюміній гідроксиду наведено на рис. 15.26.

У більшості випадків кальцинацію алюміній гідроксиду здійснюють у трубчастих обертових печах (рис. 15.27), а охолодження прожареного глинозему – у барабанних холодильниках або холодильниках киплячого шару.

Алюміній гідроксид з вакуум-фільтрів подається через бункер *Б* до шнекового змішувача *ЗШ*, туди ж одночасно надходить також і пил з пристроїв, призначених для очищення газів після кальцинації – пилової камери *КП*, циклонів *Ц*, електрофільтрів *Ф*.

Перемішаний із пилом у змішувачі *ЗШ* алюміній гідроксид надходить у піч *ПТ*, під час просування матеріалу по довжині печі відбувається його кальцинація.

Пройшовши через піч *ПТ*, прожарений продукт надходить до барабанного холодильника *ХБ* і далі пневмотранспортом передається до бункерів готової продукції. Продукти горіння палива, пройшовши пиловловлювальні пристрої, викидаються до атмосфери вентилятором *В*.

Для кальцинації алюміній гідроксиду можна використовувати трубчасті обертові печі завдовжки від 35 000 до 185 000 мм і діаметром від 2500 до 5 000 мм.

Піч являє собою сталевий барабан (див. рис. 15.27) з листової сталі завтовшки від 20 до 70 мм, футерований зсередини вогнетривкою цеглою. Основним матеріалом для футерування печей глиноземних заводів є шамот. Високотемпературні зони печей викладають хромомагнетитовою, магнезитовою

або періклазошпінельною вогнетривкою цеглою. Товщина футерування становить від 230 до 350 мм.

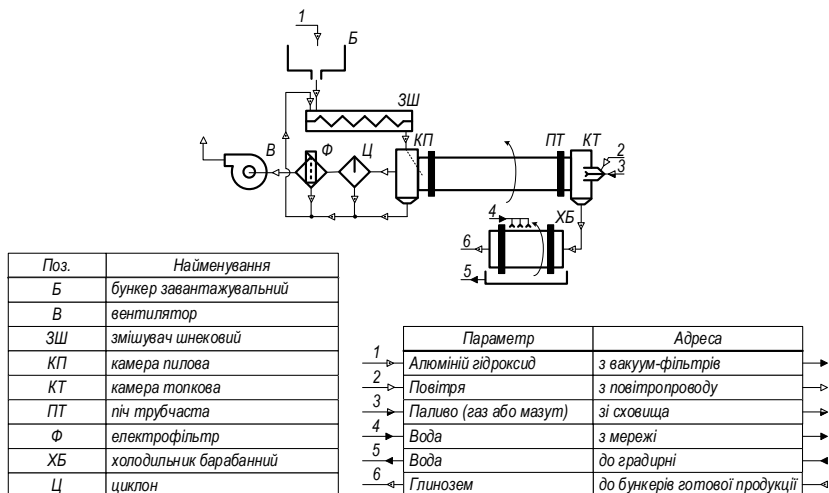


Рисунок 15.26 – Схема принципова стадії кальцинації алюміній гідроксиду

Як правило, діаметр барабана за всією довжиною печі є однаковим, але в деяких печах для зміни швидкості переміщення матеріалів (для збільшення тривалості перебування глинозему) в зоні високих температур за незмінного нахилу печі діаметр барабана змінюють. Ухил барабана до горизонту становить від 1 до 5°.

На корпусі печі укріплені бандажі (сталеві обточені кільця), якими він спирається на опорні ролики. Вал кожного ролика встановлений у підшипниках, укріплених у сталевій рамі, яка міцно пов'язана з масивним залізобетонним фундаментом (опорою печі).

Піч приводиться в обертання від електродвигуна через редуктор. Швидкість обертання барабана становить від 1 до 2 хв⁻¹. Крім головного приводу, піч має допоміжний, який застосовується для повертання печі під час монтажних, ремонтних та аварійних робіт.

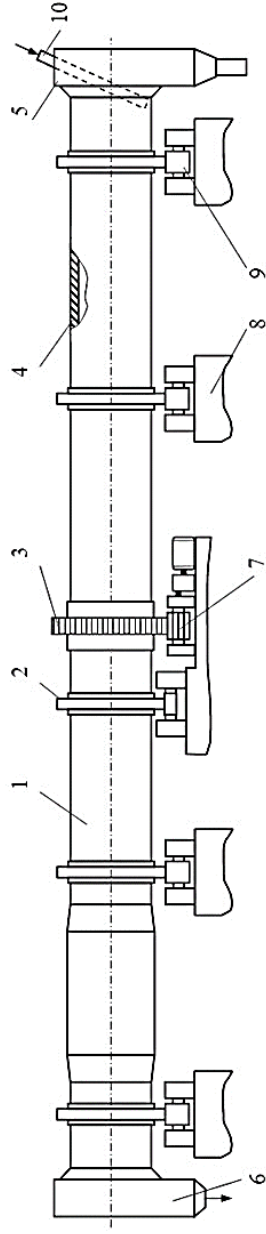


Рисунок 15.27 – Трубчаста обертова піч: 1 – сталевий барабан; 2 – бандаж; 3 – зубчастий вінець; 4 – футерування печі; 5 – камера пилу; 6 – камера топки; 7 – привідна шестірня; 8 – фундамент; 9 – опорні ролики; 10 – труба введення алюміній гідроксиду

Нижнім гарячим кінцем пічний барабан входить у паливну камеру печі, верхнім холодним кінцем – у пилову (завантажувальну) камеру.

Пилова камера має пристрій для завантаження алюміній гідроксиду та отвір для виходу топкових газів. Паливна камера зсередини футерована шамотом, спереду вона має отвори для форсунок або пальників, а також оглядові та робочі вікна. У нижній частині паливної камери розташована спеціальна течка, через яку прожарений глинозем пересипається до холодильника. Як паливо для печей кальцинації використовують мазут або природний газ. Мазут подається в піч нагрітим до температури від 90 до 110 °С під тиском від 1,5 до 2,5 МПа.

Невелика ділянка пічного барабана, що безпосередньо примикає до завантажувальної камери, не має футерування. Тут встановлені теплообмінні пристрої у вигляді металевих полиць, які створюють завісу з вологого алюміній гідроксиду для газів, що виходять із печі.

На зовнішній поверхні барабана закріплюють сталеві опорні бандажі у вигляді нерозривних кілець завширшки від 400 до 800 мм. Опорні бандажі сприймають усе навантаження від маси барабана, що становить від 70 до 400 т. Для великих печей застосовують ковані бандажі прямокутного перерізу, які розміщують на корпусі вільно, з невеликим зазором, з урахуванням подальшого теплового розширення барабана. Кожен бандаж обпирається на два ролики, що обертаються під час роботи печі. Ширина роликів зазвичай на 50–100 мм більша за ширину бандажа.

Між опорами барабан обертової печі відчуває напругу на згин. Величина прольоту між опорами залежить від діаметра барабана, його сумарної маси, товщини кожуха тощо і становить від 26 000 до 30 000 мм. Іноді кожух печей додатково підсилюють кільцями жорсткості.

Барабан обертається навколо своєї осі зі швидкістю від 0,6 до 2,0 хв⁻¹. Регулювання числа обертів барабана здійснюють спеціальним пристроєм. Привід складається з електричного двигуна потужністю до 250 кВт, спеціального редуктора і відкритої зубчастої передачі, що закінчується великою вінцевою шестірнею, закріпленою на барабані. Для того щоб барабан міг під час нагрівання

вільно розширюватися, вінцеву шестірню прикріплюють до барабана за допомогою пружин.

Під час обертання печі бандажі «котяться» по опорних роликах. Щоб утримати похило розташовану піч від зісковзування з опорних роликів, осі їх встановлюють під невеликим кутом щодо поздовжньої осі печі (від $0^{\circ} 10'$ до $0^{\circ} 45'$). Під впливом такого розвороту піч дуже повільно піднімається вгору в напрямку осі печі. Сила цього зсуву має бути розрахована таким чином, щоб при середньому коефіцієнті тертя між опорними роликами і бандажем корпус печі підтримувався в середньому положенні. Величина кута розвороту опорних роликів залежить від маси печі, кута нахилу барабана і його діаметра.

Існують конструкції опорних роликів, де їх встановлюють паралельно поздовжній осі печі, що усуває нерівномірність зносу роликів і бандажів і виключає небезпеку їх руйнування.

Положення печі в поздовжньому напрямку фіксується автоматично за допомогою спеціальних упорних роликів із демпферами (пристосування для поступового зменшення механічних коливань шляхом поглинання частини енергії коливної системи) або гідроприводами, які надають печі зворотно-поступальний рух з подвійним ходом на 50–100 мм за 24 год. По обидва боки бандажа найближчої до приводу опори, а в потужних печей додатково ще у двох-трьох бандажів встановлені упорні ролики, що обертаються на вертикальних осях. Ці ролики фіксують положення печі вздовж її осі і, отже, зачеплення вінцевої шестірні. Упорні ролики можна переміщати вздовж осі печі, а потім укріплювати в потрібному положенні.

Для зупинки обертання печі в будь-якому положенні передбачене електромагнітне фрикційне гальмо, через обмотку якого під час роботи печі постійно пропускається електричний струм. В разі, коли подача струму припиняється, електромагніт вимикається і відпускає колодки гальма, які і затискають привідний вал.

Для запобігання налипанню вологої шихти на стінки барабана й утворенню настилу в холодному кінці печі встановлюють ланцюгові завіси. Їх прикріп-

люють до барабана за всім перерізом печі, з урахуванням довжини зони таким чином, щоб температура газів у ній не перевищувала 700 °С. Завіси зазвичай виконують із ланцюгів із великими, найчастіше круглими ланками. Частина ланцюгів перебуває в потоці газів, а частина занурена в матеріал і під час обертання печі тягне його за собою, збільшуючи при цьому поверхню зіткнення матеріалу та газів. Отже, ланцюгова завіса впливає не тільки на утворення настилу, а й на теплообмін між газами і шихтою. Замість завіс може бути використаний відбійний пристрій, що являє собою зв'язки рейок завдовжки до 12 000 мм, прикріплені ланцюгом до торцевої частини печі.

Піч кальцинації працює за принципом протитечії. Матеріал, що нагрівається, внаслідок нахилу пічного барабана і його обертання рухається назустріч гарячим топковим газам, які при цьому охолоджуються.

Умовно в печі розрізняють чотири температурні зони.

Перша зона, яку називають зоною сушіння, характеризується повним випаровуванням гігроскопічної вологи алюміній гідроксиду, причому температура матеріалу тут не перевищує 200 °С. Температура газів у межах зони сушіння знижується з 600 до 300 °С.

У другій зоні – зоні кальцинації, видаляється хімічно зв'язана волога, і алюміній гідроксид перетворюється на безводний $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для цього матеріал необхідно нагріти до температури 950 °С. Потік газів, що рухається у цій зоні, охолоджується на 450 °С – з 1050 до 600 °С.

Третя зона – зона прожарювання, розташовується в зоні факела палива, що горить, і це забезпечує максимально високу температуру газів – 1400 °С. Це дає змогу нагріти шихту до температури 1250 °С, що забезпечує перехід $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Щоб гарантувати повне завершення процесу кальцинації, час перебування матеріалу в цій зоні прагнуть збільшити через більший, ніж в інших зонах, діаметр пічного барабана.

Четверта зона – зона охолодження, тут відбувається охолодження готового глинозему до 1 000 °С. За нормальної роботи печі кальцинації температура газів, що залишають її, не має бути вищою за 300 °С, що служить надійним критерієм

забезпечення оптимальної температури матеріалу в зоні прожарювання – близько 1250 °С. За якісного спалювання палива і відсутності зайвих підсмоктувань повітря в системі у відхідних газах зазвичай міститься від 13 до 15 % CO₂. Вміст СО не повинен перевищувати 0,8 %.

Якість готового продукту, що отримується в обертових печах, визначається не тільки кінетикою, а й рухом матеріалу, тобто часом його перебування в печі. Залежно від того, наскільки миттєві швидкості окремих частинок відрізняються від середньої швидкості руху матеріалу (за постійного розподілу температури по довжині печі), змінюється ступінь перетворення кожної частинки і, отже, фазовий склад глинозему. Так, якщо довжина печі 110 000 мм, то середній час перебування матеріалу в печі дорівнює 18 хв. Найшвидші та найповільніші частинки проходять її відповідно за 8 і 45 хв. Наявність частинок із високими швидкостями зумовлює те, що втрати під час прожарювання виявляються вищими за 1 % через недостатній час для переходу алюміній гідроксиду у негігроскопічні форми алюміній оксидів.

Водночас від 30 до 40 % частинок із повільними швидкостями руху перетворюються на α -Al₂O₃. Наявність у печі частинок із різними швидкостями руху та невизначеність співвідношення таких частинок у промислових умовах через технологічні збурення, що порушують усталений режим, ускладнює надійний контроль і регулювання теплової роботи печей. Одним із головних завдань оперативного управління є підтримання всіх параметрів на заданому рівні, що можливе тільки за умови своєчасного та безперервного аналізу інформації про якість цільового продукту.

У загальному випадку розв'язання таких завдань є можливим під час розроблення та реалізації за допомогою обчислювальної техніки математичної моделі, що дає змогу отримувати необхідну інформацію безпосередньо з агрегату в режимі реального часу. Нині існують надійні методи розрахування параметрів теплового і температурного режимів роботи обертових печей, засновані на використанні обчислювальної техніки. Однак через велику складність і недостатню вивченість механізму теплопереносу, аналіз теплової роботи конкретних техно-

логічних агрегатів поки що базується переважно на вивченні емпіричних даних та оцінюванні теплових балансів печей.

Контрольні запитання до розділу 15

1. Назвіть основні етапи процесу Байєра.
2. В чому полягає сутність процесу Байєра?
3. Назвіть основні регіони у світі, що мають найбільші ресурси бокситів.
4. Назвіть основні етапи процесу Ле Шательє в отриманні глинозему з бокситів.
5. Назвіть недоліки процесу Байєра.
6. В яких мінералах присутній алюміній?
7. Чим визначається якість бокситу?
8. Що таке глинозем?
9. Навіщо потрібно кондиціонування і збагачення бокситів?
10. Які існують методи збагачення бокситів?
11. Які позитивні наслідки має принцип Чечотта?
12. Що таке вилуговування? Яка мета вилуговування?
13. Чим характеризуються алюмінатні розчини?
14. Яка мета згущення пульпи та відділення червоного шламу?
15. Які домішки негативно впливають на процес осадження червоних шла-мів?
16. Як класифікуються суспензії за дисперсним складом?
17. Агрегати якої структури утворюють дисперсні частинки червоного шламу при відстоюванні?
18. Що таке флокулянти? Опишіть механізм їх дії.
19. З яких технологічних операцій складається відокремлення алюмі-натного розчину від твердої фази?
20. Які чинники впливають на процес осадження твердої фази шламової пульпи?
21. Назвіть основні складові елементи листового вертикального фільтра.

22. Що таке декомпозиція і як її можна прискорити?
23. Якими показниками оцінюється ефективність процесу декомпозиції?
24. Які процеси відбуваються під час кристалізації алюміній гідроксиду?
25. Які фактори впливають на процес декомпозиції?
26. Що таке вторинне зародкоутворення і за яким механізмом воно відбувається?
27. З чого складається відділення декомпозиції виробництва глинозему?
28. Які переваги і недоліки має випарювання розчинів під вакуумом?
29. Які бувають схеми установок для випарювання? Наведіть їх опис.
30. З яких основних операцій складається технологія вапняної каустифікації?
31. Наведіть схему процесів при кальцинації алюміній гідроксиду.
32. Чим визначається якість готового продукту, що отримується в обортових печах?

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Мельник Т. В. З історії розвитку основної хімічної технології: виробництво соди. Питання історії науки і техніки. 2011. № 4. С. 47–53.
2. Территориальная целостность Украины. Резолюция Генеральной Ассамблеи Организации Объединенных Наций A/RES/68/262 от 24.03.2014 года. URL: <https://documents.un.org/doc/undoc/gen/n13/455/19/pdf/n1345519.pdf?token=ozBx2LoJHeO4Rf2d1P&fe=true> (дата звернення 07.11.2024).
3. 2018 Minerals Yearbook. Soda ash [advance release]. U.S. Department of the Interior. U. S. Geological Survey. January 2022. 11 p. URL: <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-soda-ash.pdf> (дата звернення 07.11.2024).
4. Mineralogy Database. Trona Mineral Data. URL: <http://webmineral.com/data/Trona.shtml#.Xypr6ZYzbIU> (дата звернення 07.11.2024).
5. Mineralogy Database. Nepheline Mineral Data. <http://www.webmineral.com/data/Nepheline.shtml#.XypnJ5YzbIU>. (дата звернення 07.11.2024).
6. U.S. Department of the Interior. U. S. Geological Survey. Salt statistics and information 2023. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-salt.pdf> (дата звернення 07.11.2024).
7. Ткач Г. А., Шапорев В. П., Титов В. М. Производство соды по малоотходной технологии : монография. Харьков : ХГПУ, 1998. 429 с.
8. Иванченко Л. В., Кожухар В. Я., Брем В. В., Шаповал І. В. Технологія соди та лугів : навчальний посібник. Одеса : ОП, 2021. 207 с.
9. Бобух А. А., Дзевочко А. М., Подустов М. А. Автоматизированное управление технологическими процессами отрасли на примере производства кальцинированной соды по аммиачному способу : текст лекций. Харьков : Изд-во «Підручник НТУ «ХПІ», 2015. 88 с.
10. Павленко А. А., Компанец В. В., Литинский Е. Б. Экология и промышленность. 2013. №3. С. 81–89.
11. Oates J. A. H. Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses. Wiley, 2008. 472 p. (ISBN: 9783527612017).

12. Rongjia Zhu, Liangyu Fu, Qian Liu, Jiaqiang E, Haoyu Zhou. Model and Parameter Study of Limestone Decomposition Reaction. Processes. 2024. 12. 150. (DOI: <https://doi.org/10.3390/pr12010150/>)
13. ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація. Чинний від 01.08.2016. Вид. офіц. Київ, 2015. 8 с.
14. Hassibi M. An overview of lime slaking and factors that affect the process. Chemco Systems, L.P. Rev. 2015. 19 p.
15. Stork M., Meindersma W., Oweragaag M., Neelis M. A competitive and efficient lime industry. Technical report. The European Lime Association, 2014. 70 p.
16. Райко В. Ф., Цейтлин М. А., Панасенко В. А. Эффективность энергопотребления и потенциал использования вторичной теплоты стадии кальцинации содового производства. Химия и технология производств основной химической промышленности. 2016. Т. 78. С. 64–71.
17. Бухкало С. И., Гут В. М., Бурин В. Л. Кальцинация технического гидрокарбоната натрия в аппарате с импульсно-кипящим слоем. Вестник Национального технического университета «ХПИ». Харьков: НТУ «ХПИ». 2005. Вып. 52: Химия, химическая технология и экология. С. 20–24.
18. Oosterhof H., De Graauw J., Witkamp G., Van Rosmalen G. M. Continuous double recrystallization of light soda ash into super dense soda ash. Crystal Growth & Design. 2002. Vol. 2. № 2. P. 151–157 (DOI: <https://doi.org/10.1021/cg0100336>).
19. S&P Global Commodity Insights. Sodium Bicarbonate. Chemical economic handbook. 23/08/2023. URL: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/sodium-bicarbonate-chemical-economics-handbook.html> (дата звернення 07.11.2024).
20. Stephen H., Stephen T. Solubilities of inorganic and organic compounds. Vol. 1: Binary systems: part 1. Pergamon Press, 1963. 963 p. (ISBN: 9780080235998; DOI: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01712-4>).
21. Habashi F. A hundred ears of the Bayer Process. CIM Bulletin and Light Metals. 1988. Vol. 81. № 909. P. 70–74.
22. Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat: pat.

DE43977C: C01F7/02, C01F7/142, C01F7/144, C01F7/147; заявл. 17.07.1887; опубл. 03.08.1888. 4 с.

23. Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat: pat. DE65604C: C01F7/02, C01F7/142, C01F7/144, C01F7/147; заявл. 31.01.1892; опубл. 03.11.1892. 2 с.

24. Process of obtaining alumina: pat. US382505A: C01F3/00 (EP,US). №247258; заявл. 18.08.1887; опубл. 08.05.1888. 3 с.

25. U.S. Department of the Interior. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2024. P. 43. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf> (дата звернення 07.11.2024).

26. Игнатьев В. С., Поляков Г. А., Трегубенко Г. Н., Подгорный С. Н. Использование алюминийсодержащего сырья Украины в металлургии алюминия. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2017. № 2. С. 41–44.

27. ГОСТ 30558-98. Глинозем металлургический. Технические условия (Межгосударственный стандарт) [Дата введения в Украине: 01.09.2000]. Вид. офіц. 1998. 7 с.

28. Насекан Ю. П. Виробництво глинозему : навчальний посібник для студентів Запорізької державної інженерної академії спеціальності 07.090402 «Металургія кольорових металів». Запоріжжя, 2004. 152 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Абсорбер 105
Амоніак
– вимоги 41
Антрацит 42, 44
Апарат випарний 243, 244

В

Вакуум-фільтр барабанний 126
Вапно
– сильногідралічне 39
– слабогідралічне 39
Вапняк
– чистий доломітизований 38
– чистий кальцієвий 38
– чистий слабодоломітизований 38
Вапняки
– визначення 38
– домішки 40
– забарвлення 37
– запах 37
– землясті 38
– зернисто-кристалічні 37
– класифікація 37
– мергелісті 39
– оолітові 39
– склад 37
– слабомергелісті 39
Відділення
– амонізації очищеного розсолу 97
– випалу карбонатної сировини 72
– кальцинації натрій
– гідрогенкарбонату 129
– карбонізації амонізованого розсолу 107
– попереднього очищення сирого розсолу 63
– регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду (дистиляції) 138
– фільтрації суспензії натрій
– гідрогенкарбонату 122
Відстійник Дорра 69–70
Відходи

– виробництва соди кальцинованої 46–48
– попереднього очищення сирого розсолу 69
Вугілля кам'яне 44

Г

Гасник вапна 93–96
Глинозем
– сировина 192
– показники якості 194
– історія виробництва 181–191

Д

Декарбонатор 177–179
Декарбонізація
– вапняку 89
– розчину технічного натрій
– гідрогенкарбонату 165–168
Декомпозер 224, 228, 234, 236, 237
Декомпозиція 221
Дистилер 147, 148
Дистилер слабкої рідини 149
Доломіт 36

Е

Електрофільтр 83–85

З

Згущувач 213–216

К

Кальцинатор паровий 135, 136
Кальцинація
– алюміній гідроксиду 223, 245, 246
– натрій гідрогенкарбонату 129, 150
Кальцит 36
Коагулянти 212, 213
Колона карбонізаційна 116–120, 179
Конденсатор-холодильник газу
– дистиляції 145, 146
Крейда 35, 38, 39

Кремнезем

М

Магнезит 36

Мармур 37

Матеріали допоміжні 35, 41

Мергель 37

Модуль

- каустичний 203, 206, 221, 223, 228
- кремнієвий 193, 232

Н

Норми технологічного режиму

- амонізації очищеного розсолу 103
- випалу карбонатної сировини 80
- виробництва соди кальцинованої важкої 156, 157
- кальцинації натрій гідрогенкарбонату 134, 135
- карбонізації амонізованого розсолу 116, 117
- карбонізації содового розчину з виділенням NaHCO_3 у тверду фазу, центрифугування та сушіння NaHCO_3 174, 175
- попереднього очищення сирого розсолу 68, 69
- приготування содового розчину декарбонізацією технічного натрій гідрогенкарбонату («мокрый» спосіб) 173, 174
- регенерації амоніаку і карбон (IV) оксиду (дистиляції) 145
- фільтрації суспензії натрій гідрогенкарбонату 125, 126

П

Паливо

- зольність 44, 45
- леткі речовини 44, 76
- теплота згоряння 43–45, 51
- теплотворна здатність 43
- умовне 44, 51

Піч

- вапняна 80–83
- трубчаста 247–252

Принцип

- Ле Шательє 182
- Чечотта 199

Процес

- Байєра 182, 183, 185, 238
 - Ле Шательє 181
- Пульпа автоклавна 203, 205

Р

Ракушняк 38

Розсіл

- амонізований 55, 98, 109, 113
- видобування 59–62
- очищення 63–71
- сирий 33, 63, 66, 90, 93

Розчин алюмінієвий 202, 203, 206, 213, 218, 221, 227, 234, 236

С

Сировина

- алюмінієвмісна 191–193
- для виробництва соди кальцинованої 35–41

Сода

- важка 50, 53, 54, 150–157
- харчова 159–180

Сода кальцинована

- вимоги 51
- галузі використання 33, 34
- історія виробництва 11–25
- світове споживання 34
- способи виробництва 35, 36

Т

Тарілка барботажна ковпачкова 104

Теплообмінник дистиляції 146

Туф вапняковий 39

Ф

Фільтр листовий вертикальний 219, 220

Флокулянти 212, 213

Ш

Шлам червоний 206–219

Навчальне видання

КОБЗЄВ Олександр Вікторович
ПАНАСЕНКО Володимир Олексійович
ДЕЙНЕКА Дмитро Миколайович
ЛОБОЙКО Вячеслав Олексійович

ВИРОБНИЦТВА СОДИ ТА ГЛИНОЗЕМУ

Підручник
для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»
усіх форм навчання

ISBN 978-617-8130-67-1



Відповідальний за випуск
доц. Кобзєв О. В.

Роботу до видання рекомендувала
проф. Близнюк О. М.
В авторській редакції

План 2024 р., поз. 166

Підписано до друку 30.12.24.
Формат 60×84 ¹/₁₆. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 15,11. Гарнітура Таймс.
Наклад 50 прим.

Видавець: Мірошніченко Олег Анатолійович
61002, м. Харків, вул. Дарвіна, 16, кв. 25.
Свідоцтво Державного комітету телебачення
і радіомовлення України
серія ДК № 5818 від 28.11.2017 р.
ел. пошта: merash@i.ua

Надруковано у друкарні «Impress»
61002, Харків, вул. Григорія Сковороди, 56
Тел.: (057) 714-42-11, 752-08-38
www.impress.biz.ua