

## Лекція 9

**Тема.** Підготовка розчинів для виробництва кальцинованої соди та натрій гідроксиду.

**Мета.** Розглянути хімічні процеси, що відбуваються при очищенні розчинів, які направляються на отримання кальцинованої соди.

### План

1. Очищення сольових розчинів для отримання карбонату натрію.
2. Способи отримання натрій гідроксиду (мембранний та діафрагмовий).
3. Маркування натрій гідроксиду.

#### 1. Очищення сольових розчинів для отримання карбонату натрію.

Карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , або кальцинована сода, — безбарвна кристалічна речовина. Добре розчиняється у воді. З водного розчину кристалізується у вигляді декагідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , який називають *кристалічною содою*. При прожарюванні вона втрачає кристалізаційну воду і перетворюється у безводну сіль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , яка поступає у продаж під назвою кальцинованої соди. Кальцинована сода належить до найважливіших хімічних продуктів. Вона у дуже великій кількості застосовується в склоробній, миловарній, текстильній і паперовій промисловості, а також у паро-силовому господарстві для пом'якшення води і в домашньому побуті.

Сировина, яка використовується у виробництві кальцинованої соди

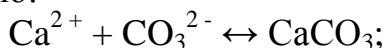
**Сіль (розсіл).** У аміачному способі виробництва соди застосовують не тверду сіль, а розсіл, що є великою перевагою, так як видобуток ропи шляхом підземного вилуговування солі водою значно дешевше видобутку твердої солі звичайним шахтним способом. Використання для приготування розсолу твердої солі, піднятої на поверхню землі, можливе лише у тих випадках, коли кухонна сіль є відходом виробництва. Розсіл при підземному вилуговуванні солі має температуру порядку  $15^\circ\text{C}$ . За такої температури насичений розчин містить близько 317 г/л  $\text{NaCl}$ . Проте отримувати насичений розчин досить важко. Для цього потрібен тривалий час, тому що з наближенням до стану насичення швидкість розчинення  $\text{NaCl}$  сильно зменшується. Практично можна отримувати розсіл з концентрацією 305 - 310 г/л.

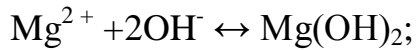
**Вапняк і крейда.** Другим основним сировинним матеріалом для виробництва соди служить вапняк або крейда. Кращою сировиною є вапняк. Недоліком крейди є її пориста порода, вона легко вбирає вологу, що порушує нормальний хід випалу у вапняних печах.

Зазвичай вважається, що найкращою сировиною є вапняк з вмістом від 92 %  $\text{CaCO}_3$ , вологи від 1 до 5 % і мінімальною кількістю силікатів, хоча можливі відступи від цих умов, в залежності від характеру виробництв.

Очищення розсолу. На содових заводах сирий розсіл очищають від домішок вапняно-содовим способом. У цьому випадку для осадження солей кальцію використовують соду, для осадження солей магнію - вапняну суспензію.

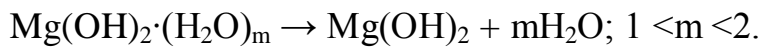
В основі вапняно-содового способу лежать реакції іонного обміну, що призводять до утворення важкорозчинних карбонату кальцію і гідроксиду магнію:





Повнота виділення іонів магнію та кальцію в осад, а отже, ступінь очищення, визначається розчинністю  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в розчині хлориду натрію. Непрямим параметром, що характеризує повноту виділення  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в осад, може служити величина рН, що важливо при створенні автоматичної системи управління процесом очищення.

Основними труднощами на першій стадії очищення розсолу є низька швидкість згущення суспензії гідроксиду магнію і незадовільна швидкість фільтрування згущеної суспензії. Встановлено, що в процесі осадження відбувається утворення аморфного (або близького до аморфному) продукту з досить високою розчинністю. Тривалість його існування залежить від складу маточного розчину, температури та властивостей використовуваного луку. Такий продукт є гідратованим гідроксидом магнію:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ . Відстань між площами спайності у такого гідроксиду більша довжини молекул води. Процес дозрівання осаду, який може тривати кілька діб, можна описати рівнянням:



У результаті утворюється гідроксид магнію, що має кристалічні ґратки типу бруситу.

Необхідно відзначити, що з підвищенням температури розсолу збільшуються швидкість відстоювання та ущільнення суспензії. З іншого боку, підвищення температури небажано для наступної стадії виробництва - абсорбції амоніаку. Тому на стадії очистки розсолу температуру розсолу підтримують не вище  $22^\circ\text{C}$  (при великому вмісті іонів магнію).

На рис.1 приведена технологічна схема очищення розсолу вапняно-содовим способом. У бак 1 подають содовий розчин, для готування якого використовуються кальцинована сода й очищений розсіл. З гасильного відділення цеху вапняних печей у бак 2 надходить вапняна суспензія. Для регулювання титру вапняної суспензії в мішалку-резервуар 2 підводять очищений розсіл. Далі реагенти надходять у змішувач 3. Процес очищення розсолу здійснюється безупинно. Сирий розсіл надходить з розсолوپромислу в резервуари – сховища сирого розсолу 9. Основний потік сирого розсолу відцентровим насосом 10 через розширник 4 направляється по трубопроводу в реактор. У разі потреби частину сирого розсолу нагрівають за рахунок охолодження газу содових печей, після чого змішують з основним потоком у розширнику. Труба, що підводить рідину в реактор, має U-подібну форму. Реактор не має мішалки. Необхідне перемішування досягається за рахунок великої швидкості надходження рідини з U-подібних труб реактора.

Технологічна схема відділення очищення сольового розчину наведена на рисунку 1.

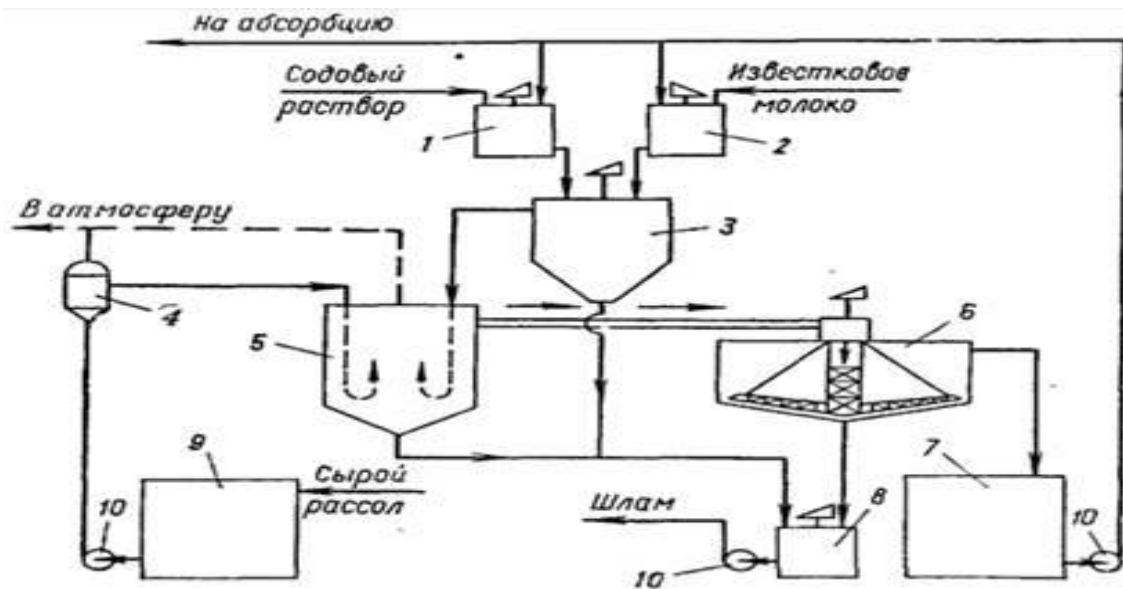


Рис. 1 Схема відділення очищення розсолу: 1 - бак содового розчину; 2 - бак вапняного молока; 3 - змішувач; 4 - розширювач, 5 - реактор; 6 - відстійник; 7 - резервуар очищеного розсолу; 8 - збірник шламу; 9 - збірник неочищеного розсолу ; 10 - насоси.

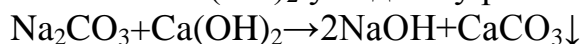
Для здійснення нормального перебігу процесу в реакторі температуру пульпи бажано підтримувати в межах  $17 \pm 3^\circ\text{C}$ . Реактор з'єднаний трубопроводом з відстійником 6. Суспензія надходить зверху у відстійник і по центральній трубі, не доходячи до дна, опускається вниз. Потім розсіл піднімається вгору, відділяючись від твердої фази. Освітлений розсіл видаляється з відстійника через переливний жолоб, розташований по периферії. Шлам з нижньої частини відстійника через спеціальні труби періодично спускається до збірки (шламову мішалку) 8; сюди ж надходить шлам з реактора 5. Освітлений розсіл з відстійника 6 направляє до збірки 7 і далі насосом 10 - на абсорбцію. У мішалці 8 шлам розбавляється водою і насосом 10 перекачується в шламопроводи дистильованої рідини.

### 1. Очищення розсолів для виробництва каустичної соди.

**Гідроксид натрію (каустична сода)** – це тверда біла речовина, що має вигляд гранул або плавленої маси, що володіє гігроскопічними властивостями. При розчиненні має властивість виділяти тепло. За рахунок сильної руйнівної дії на тканини, шкіру та інші органічні речовини каустична сода (формула  $\text{NaOH}$ ) має назву "їдкий луг" або "їдкий натр", а на виробничих підприємствах - "каустик". У рідкому стані, як правило, забарвлена або безбарвна рідина, в якій може утворюватися осад.

#### Виробництво каустичної соди.

Історично першим методом отримання гідроксиду натрію була взаємодія соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та гашеного вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у водному розчині:



Проведенню реакції сприяє перемішування та висока температура, тому її здійснювали у сталевих реакторах із мішалками. Після отримання продуктів, від продуктів відділяли малорозчинний карбонат кальцію та випарювали

залишковий розчин гідроксиду натрію при 180 °С у чавунних ємкостях без доступу повітря. Таким чином можна було отримати розчин концентрацією до 95 %.

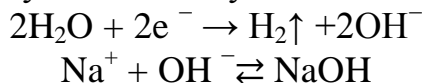
У 1892 році незалежно один від одного американський вчений Гамільтон Кастнер та австрієць Карл Кельнер відкрили спосіб отримання гідроксиду електролізом хлориду натрію, який широко розповсюджений у промисловості. Перебіг реакцій можна описати сумарним рівнянням:



Цей метод і донині є основним промисловим способом добування NaOH, однак деякі умови проведення синтезу зазнавали модифікацій. Зокрема, для запобігання протіканню реакцій між продуктами та вихідними речовинами різні етапи взаємодії проводять в окремих реакторах або ж розмежовуються. За цим критерієм розрізняють три основні методи: ртутний, діафрагмовий та мембранний.

**Діафрагмовий процес.** У діафрагмовому методі простір між катодом та анодом розмежований перегородкою, яка не пропускає розчини і гази, однак не перешкоджає проходженню електричного струму та міграції іонів. Зазвичай, як такі перегородки використовується азбестова тканина, пористі цемнти, порцеляна тощо.

В анодний простір подається розчин NaCl: на аноді (графітовому або титановому з оксидними покриттями або покриттям платиновими металами (магнетитові мають завеликий опір та перенапругу виділення хлору, тому в промисловості широко не використовуються) відновлюються хлорид-іони, а катіони  $\text{Na}^+$  (та, частково, аніони  $\text{Cl}^-$ ) мігрують крізь діафрагму до катодного простору. Там катіони не сполучаються із гідроксид-іонами, утвореними відновленням води на залізному або мідному катоді:



З катодного простору в результаті виділяється суміш гідроксиду та хлориду натрію із вмістом NaOH 10—15 % (та близько 18 % NaCl). Шляхом випаровування вдається збільшити концентрацію гідроксиду до 50 %, але вміст хлориду все одно залишається суттєвим. Для виділення хлориду з суміші, її обробляють рідким аміаком із утворенням хлориду амонію, який легко відділяється (однак, цей спосіб є малопоширеним через високу вартість його проведення). Також застосовується метод, який полягає в охолодженні суміші та виділенні кристалів гідрату  $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , які в майбутньому додатково дегідратують.

**Мембранний процес.** Цей спосіб був розроблений у 1970-х роках компанією «DuPont» і вважається найбільш досконалим з існуючих. У мембранному процесі в реакторі встановлюється катіонообмінна мембрана, яка є проникною для іонів  $\text{Na}^+$ , що рухаються у катодний простір, і пригнічує міграцію гідроксид-іонів, які мігрують у зворотньому напрямку — таким чином у катодному просторі збільшується концентрація складових NaOH. Економічно вигідною для синтезу вважається концентрація 30—35%, а новітні мембрани дозволяють збільшити це значення до 50%.

За цим методом хлорид натрію теоретично не утворюється, але проникнення хлорид-іонів крізь мембрану усе ж може мати місце.

## 2. Маркування натрій гідроксиду.

Гідроксид натрію випускається двох видів: твердого та рідкого. Тверда гранульована каустична сода - це біла тверда маса з розміром лусочок 0,5-2 см. Рідкий розчин каустичної соди — безбарвний. Комерційно важливими є розчини гідроксиду натрію із концентрацією у 50 %.

Технічний їдкий натр випускають таких марок:

ТР — твердий ртутний;

ТД — твердий діафрагмовий (плавлений);

РР — розчин ртутний;

РХ — розчин хімічний;

РД — розчин діафрагмовий;

Схема очищення розсолу за допомогою катіонітів надзвичайно проста і складається з попереднього фільтрування розсолу і подальшого пропуску його через один або кілька шарів катіоніту, в цей час катіоніт в іншій системі може бути піддано регенерації. Для підвищення надійності схеми очищення розсолу і підвищення якості очищеного розсолу схему пропонується оснастити фінішною фільтрацією на фільтрах з допоміжним шаром. В даний час ведуться роботи по підбору допоміжних фільтрів для листових фільтрів типу ЛЗР-ІОО.

Каустична сода використовується в металургії, хімічній, медичній, нафтовій і целюлозно-паперовій промисловості. Каустична сода, отримана за мембранною технологією, як і ртутним каустиком застосовується в атомній енергетиці. Каустична сода, яка отримана за мембранним методом електролізу, має високі конкурентоспроможні показники не тільки через більш низьку ціну, але й завдяки її більш високій якості, що відповідає ртутному каустику. Реалізація проекту дозволить повністю закрити потребу внутрішнього ринку України в якісному каустику.

При використанні твердої природної солі у виробництві хлору і каустичної соди за методом електролізу з ртутним катодом змінюється схема очищення розсолу. Весь аналіт після його насичення твердою сіллю повинен підлягати очищенню від домішок кальцію, магнію і сульфатів.

## Література

1. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
2. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с.
3. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
4. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.