

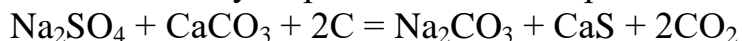
Лекція 4

Виробництво кальцинованої соди.

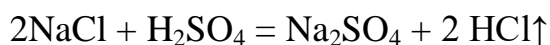
Кальцинована сода є основним матеріалом для одержання інших содових і хімічних продуктів таких як їдкий натр, двоуглекисла і кристалічна сода, а також для виробництва мила, скла, в нафтовій, металургійній, текстильній, шкіряній, харчовій, кондитерській, хіміко-фармацевтичній целюлозній, паперовій промисловості, виробництві лакофарбових матеріалів.

Кальцинована сода—це білий кристалічний порошок з густиною $2,533 \text{ г/см}^3$ і температурою плавлення 851°C . З водою натрій карбонат утворює ряд гідратів, наприклад $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Водні розчини соди володіють сильнолужними властивостями. Згідно діючого стандарту розрізняють три марки кальцинованої соди: 1-технічна; 2-фотографічна; 3-оптична.

Соду синтетичним способом почали виробляти у Франції методом Лемблана. За цим способом суміш Na_2SO_4 , вапняку і вугілля спікали в печах при $950\text{-}1000^\circ\text{C}$, внаслідок чого утворювалася сода за реакцією:

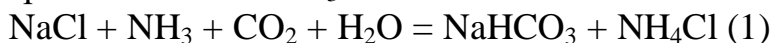


Карбонат натрію вилуговували водою, розчин фільтрували і фільтрат упарювали до випадання Na_2CO_3 , або моногідрату натрій карбонату, який зневоднювали і подрібнювали. Утворений продукт був недостатньої чистоти, спосіб потребував значних витрат палива і в процесі виробництва утворювалася велика кількість хлористого водню, який раніше не знаходив застосування:

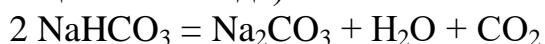


В наш час спосіб Лемблана може бути вигідним, якщо замість синтетичного використовувати природний Na_2SO_4 , поклади якого є досить значні.

Наприкінці XIX століття бельгійський інженер Е.Сольве запропонував аміачний спосіб виробництва соди. Суть його полягає в послідовній обробці насиченого розчину NaCl аміаком і вуглекислим газом, внаслідок чого утворюється малорозчинний NaHCO_3 :

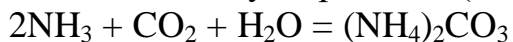


Внаслідок прожарювання (кальцинації) NaHCO_3 при $140\text{-}170^\circ\text{C}$ утворюється Na_2CO_3 (кальцинована сода)

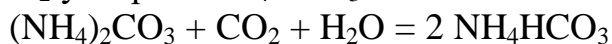


Основною стадією содового виробництва є карбонізація амонізованого розчину хлористого натрію. Утворення NaHCO_3 відбувається внаслідок складних хімічних процесів. При цьому відбуваються іонні реакції між розчиненими речовинами NaCl , NH_4Cl , NH_4HCO_3 і NaHCO_3 , що перебувають в динамічній рівновазі з недисоційованими молекулами твердої фази NaHCO_3 і газом. Кількість NaHCO_3 в осаді і розчині еквівалентна кількості NH_4Cl в розчині.

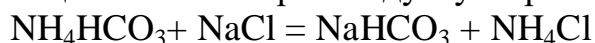
Сумарна реакція (1) має кілька стадій, які відбуваються при послідовному насиченні розчину NaCl аміаком (при амонізації) і вуглекислим газом (при карбонізації). У верхній частині колони утворюється $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



який з надлишком CO_2 утворює NH_4HCO_3



Внаслідок збільшення концентрації іонів HCO_3^- приблизно з середини колони починається реакція обмінного розкладу з утворенням NaHCO_3



Амонізація розчину здійснюється для введення в нього CO_2 , який не розчиняється у насиченому розчині NaCl, але добре взаємодіє з NH_3 .

Ступінь утворення NaHCO_3 згідно з законом діючих мас тим більший, чим більше співвідношення між кількістю NH_3 і NaCl в розчині і чим більша концентрація NaCl в розчині. Чим ближча ступінь насичення аміачно-соляного розчину вуглекислим газом до стехіометричного співвідношення CO_2 і NH_3 в молекулі NH_4HCO_3 , тим більше NaHCO_3 випадає в осад. Для кращого добору кількості вихідних речовин і забезпечення оптимального виходу NaHCO_3 треба знати сумісну розчинність солей в багатокомпонентній системі. Знаючи концентрацію кінцевих розчинів після насичення їх CO_2 , можна визначити коефіцієнт використання вихідних компонентів NaCl і NH_3 , а також вихідні концентрації цих компонентів, що зумовлює концентрацію кінцевих розчинів.

Найбільший вихід NaHCO_3 (84%) спостерігається в інтервалі 30-32⁰С. Це фактично та межа, до якої можна підвищувати температуру у цьому процесі. У виробничих умовах степінь використання Na в процесі карбонізації не досягає теоретично можливого і здебільшого не перевищує 75-76%.

Складний процес виробництва кальцинованої соди здійснюється послідовно в таких цехах содового заводу, які прийнято називати станціями:

- попередньої очистки аміачно-содового розчину від солей Ca і Mg;
- абсорбції;
- карбонізації;
- фільтрації;
- дистиляції;
- кальцинації.

Важливими відділами заводів є також:

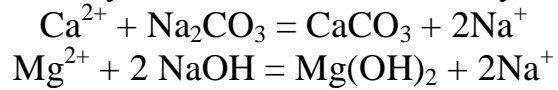
- вапняково випалювальний;
- гашення вапна
- склад готової продукції і ін.

Основні процеси і апарати у виробництві кальцинованої соди

Станція попередньої очистки натрій хлориду від солей кальцію і магнію.

У виробництві соди аміачним способом використовується водний розчин кухонної солі (розсіл), який добувають з природних джерел або

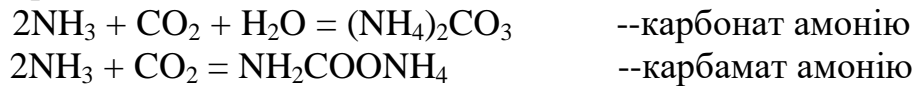
виготовляють, розчиняючи у воді тверду кам'яну сіль. Сирий розсіл з різними домішками і розчиненими солями кальцію і магнію очищають розчинами кальцинованої і каустичної соди, які осаджують іони Ca^{2+} і Mg^{2+}



Утворений осад відфільтровують, і очищений розчин NaCl іде далі у виробництво. На виробництво 1 т Na_2CO_3 витрачається близько 5 м^3 сирого розсолу, тому содові заводи будують переважно в місцевостях, де є природні поклади кухонної солі.

Станція абсорбції.

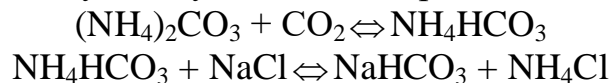
Призначення станції абсорбції—виготовляти потрібний для карбонізації аміачно-содовий розчин відповідної концентрації. Оскільки насичений розчин NaCl погано розчиняє вуглекислий газ, то спочатку проводять амонізацію розчину, а потім вводять вуглекислий газ. При цьому відбуваються реакції



При цьому виділяється велика кількість тепла, що нагріває розсіл до $80\text{--}90^\circ\text{C}$ і знижує ефект абсорбції, тому абсорбцію проводять з проміжним охолодженням рідини в холодильниках.

Станція карбонізації.

Карбонізація—одна із найважливіших стадій в аміачно-содовому виробництві. За допомогою карбонізації здійснюється перетворення вихідної сировини—харчової солі і вуглекислого газу—у двоухвуглекислий натрій. Реакція відбувається зі значним виділенням тепла, внаслідок чого температура рідини в середній частині карбонізаційної колони підвищується до температури $60\text{--}65^\circ\text{C}$. Тут відбуваються такі реакції:



Швидке утворення бікарбонату залежить від вмісту NH_3 і NaCl в соляному розчині, від вмісту CO_2 у газі, який поступає на карбонізацію і від температури процесу. Чим вищий вміст NH_3 і NaCl у рідині і CO_2 у газі і чим нижча температура в нижній частині колони, тим вищий коефіцієнт використання Na , тобто тим більший вихід бікарбонату.

Час перебування рідини в карбонізаційній колоні складає $2\text{--}2,5$ год. Для карбонізації використовують пічний газ, що містить $38\text{--}40\%$ CO_2 і змішаний газ, що містить $60\text{--}68\%$ CO_2 . Вміст CO_2 у газі, що виходить з карбонізаційної колони не повинен перевищувати $6\text{--}7\%$. Температура поступаючої в карбонізаційну колону рідини $28\text{--}30^\circ\text{C}$, а тієї, що виходить— $26\text{--}28^\circ\text{C}$; при такій температурі утворюються крупні, в подальшому добре фільтруючі кристали бікарбонату. Отже під час карбонізації для утворення NaHCO_3 потрібно охолоджувати рідину.

Станція фільтрації.

На станції фільтрації NaHCO_3 відокремлюють від маточного розчину і промивають його на вакуум-фільтрах.

При фільтрації на вакуум-фільтрах— NaHCO_3 містить до 14-15% вологи

При фільтрації на центрифугах— NaHCO_3 містить 7-8% вологи.

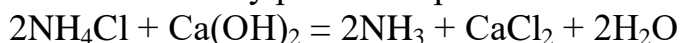
Тому спочатку проводять фільтрацію на вакуум-фільтрах, а потім на центрифугах в результаті чого досягають вологості – до 4%. Це значно полегшує роботу содових печей, але у цьому випадку збільшується розхід енергії.

Станція дистиляції.

На станції дистиляції NH_3 регенерують з розчинів, які надходять із вакуум-фільтрів. У них аміак міститься у зв'язаному $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ і напівзв'язаному $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{NH}_4\text{HCO}_3]$ станах. Аміак, який перебуває у напівзв'язаному стані, виділяється при нагріванні розчину до 80°C



Для виділення зв'язаного аміаку розчин обробляють вапняним молоком



Для видалення NH_3 розчин продувають водяною парою.

Розчин, який складається з невикористаного NaCl і утвореного CaCl_2 направляється у відходи, або використовується як флотаційний агент.

Станція кальцинації.

Вона призначена для розкладу (при $140-170^\circ\text{C}$) сирого NaHCO_3 з утворенням Na_2CO_3 .



NH_3 і CO_2 повертаються у голову процесу.

Одержання бікарбонату натрію

Бікарбонат натрію широко застосовується в харчовій промисловості, медицині і т.п., тому до нього пред'являються дуже високі вимоги у відношенні чистоти. Готова двоуглекисла сода повинна містити (у ваг.%):

NaHCO_3 не менше 98

Na_2CO_3 не більше 1,4

NaCl не більше 0,5

Волога не більше 1,0

В готовому продукті повинні бути відсутні солі амонію, важкі метали і миш'як.

Вихідною сировиною для виробництва бікарбонату натрію є содовий розчин, який готують двома способами:

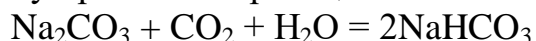
1. із готової кальцинованої соди;

2. із сирого бікарбонату натрію, який одержується на фільтрах в якості проміжного продукту при виробництві кальцинованої соди.

По першому способу кальциновану соду розчиняють у воді і у розчин вводять двооксид вуглецю для одержання чистого двоуглекислого натрію

вільного від по сторонніх домішок, які містяться у вихідній кальцинованій соді.

Утворення бікарбонату протікає по реакції



При приготуванні розчину по другому способу бікарбонат повинен бути ретельно відділений від розчину хлористого амонію і добре промитий. Сирий бікарбонат розмішують у воді. Пульпу подають у декарбонізатор, де під дією водяної пари відбувається розклад бікарбонату:



При дії водяної пари, амонійні солі, які містяться у осаді, розпадаються; аміак видаляється разом з CO_2 і уловлюється водою. Одержаний таким чином вільний від NH_3 розчин соди після фільтрації піддається карбонізації. При цьому утворюється чистий NaHCO_3 , який випадає в осад.

Бікарбонат натрію одержаний по любому зі способів відфільтровують, сушать гарячим повітрям, подрібнюють і пакують.

Виробництво їдкого натрію

Їдкий натр (каустична сода) широко застосовується у виробництві штучного шовку, мила, органічних барвників, паперу, у текстильному виробництві, для очистки мінеральних масел, у виробництві оксиду алюмінію, синтетичного фенолу і в багатьох інших галузях промисловості.

Їдкий натр одержують у промисловості електрохімічним і хімічним методами. В даний час найбільше значення має електрохімічний спосіб виробництва каустичної соди електролізом насиченого розчину натрій хлориду.

Хімічних способів одержання каустичної соди існує два:

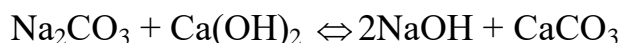
- вапняний;
- феритний.

Вони відрізняються один від другого тільки методами одержання розбавлених розчинів їдкого натру. Подальша їх переробка в більш концентровані і у твердий їдкий натр у всіх способах (включаючи і електрохімічний) однакові.

В хімічних способах виробництва NaOH вихідним продуктом є кальцинована сода, при електрохімічному—водні розчини харчової солі.

Вапняний спосіб виробництва NaOH .

Вапняний спосіб виробництва каустичної соди полягає у обробці 10-12%-ного розчину кальцинованої соди негашеним вапном при перемішуванні і нагріванні (каустифікація). В розчині соди негашене вапно гаситься, переходячи в гідрат оксиду кальцію. Останній реагуючи з содою, утворює їдкий натр:



Розчини, які одержуються після відділення осаду CaCO_3 , містять від 90 до 120 г/л NaOH . Подальша переробка цих розчинів у готовий продукт полягає в їх концентруванні шляхом випарювання і плавлення.

Реакція утворення NaOH зворотна, і при певних умовах (концентрація і температура) настає стан рівноваги. З підвищенням вмісту соди в реакційному розчині значна частина її залишається непрореагованою. Навпаки, при роботі з розбавленими вихідними розчинами соди досягається більш повне перетворення соди в їдкий натр, але при цьому утворюються менш концентровані розчини лугу.

Дані про перетворення соди в NaOH в залежності від початкового вмісту соди в розчині приведені нижче:

Вміст Na ₂ CO ₃ у розчині, %	4,8	9,0	10,3	13,2	15,0	18,8
Перетворення Na ₂ CO ₃ у NaOH, %	99,1	97,2	95,0	93,7	91,2	84,8

Зниження степені перетворення зі збільшенням вмісту Na₂CO₃ у розчині пояснюється тим, що сумісна розчинність CaCO₃ і Ca(OH)₂ в лужному розчині не дає можливості довести реакцію до кінця.

Оскільки розчинність Ca(OH)₂ і CaCO₃ залежить від вмісту у розчині іонів OH⁻ і CO₃²⁻, відношення OH⁻/CO₃²⁻ визначає вихід NaOH. По мірі збільшення вмісту іонів CO₃²⁻, тобто зі збільшенням початкового вмісту Na₂CO₃ вихід зменшується.

Підвищення температури також знижує вихід NaOH, так як при цьому зменшується розчинність вапна. Тому деякі заводи здійснюють реакцію одержання NaOH при 60-70⁰C. Однак цю реакцію вигідніше проводити при температурі біля 100⁰C, так як в цих умовах одночасно збільшується швидкість реакції і швидкість осадження шламу (CaCO₃ і інші домішки) внаслідок зниження в'язкості розчину.

Хоча випарювання більш концентрованих розчинів (до 12% NaOH) потребує меншого розходу палива, на деяких заводах для одержання їдкого натру застосовують розбавлені содові розчини (10%-ні). Степінь перетворення соди у NaOH у цьому випадку досягає 94-95%.

Технологічний процес виробництва по вапняному способу складається з наступних основних операцій:

1. Приготування содового розчину і вапняного молока;
2. Взаємодія содового розчину з гідроксидом кальцію (каустифікація);
3. Відділення утвореного кальцій карбонату від розчину.

Основна операція—утворення їдкого натру—здійснюється у каустифіка - торах, представляючи собою циліндричні сталеві резервуари висотою 2,7 м і діаметром 4 м; каустифікатори обладнані мішалкою. По закінченню реакції розчин декантують і осад промивають в безперервно діючих протитечійних згущувачах. Одержаний розчин направляють на випарку, а твердий осад CaCO₃ видаляється, або в окремих випадках після сушки і випалювання знову повертається в процес для приготування вапняного молока.

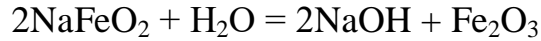
Феритний спосіб виробництва NaOH.

Для одержання їдкого натру по феритному способу суху кальциновану соду (або суміш, яка складається з 50% кальцинованої соди і 50% сирого бікарбонату), змішують з подрібненим оксидом заліза у відношенні 1:3 і

прокалюють в горизонтальних обертаючих печах при температурі біля 1000⁰С; при цьому утворюється плав—ферит натрію:



При дії гарячої води ферит натрію розкладається з утворенням розчину їдкого натру і оксиду заліза:



Утворений оксид заліза відділяється від розчину і знову повертається у виробничий процес. Одержаний при вилуговуванні плаву фериту натрію розчин, який містить 360-380 г/л NaOH, поступає на випарювання і далі направляється споживачу у рідкому вигляді або підлягає плавці для одержання твердого продукту.

Технологічний процес одержання NaOH по феритному способу складається з наступних основних операцій:

1. Підготовка шихти (змішування соди і оксиду заліза);
2. Прокалювання шихти для одержання фериту;
3. Розклад фериту гарячою водою з утворенням розчину їдкого натру і одночасною регенерацією оксиду заліза.