МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К И. САТПАЕВА

Ш.Н. Кубекова

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОДЫ

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в
качестве учебного пособия

Алматы 2009

УДК 661.321 (075)
ББК 35.102 я73
К 88

К 88 **Кубекова Ш.Н.** Основные расчеты в производстве соды: Учеб пособие. – Алматы: КазНТУ, 2009. –120 с. Ил. 16. Табл. 10. Библиогр – 15 назв.

ISBN 978–601–228–082–1

В данном учебном пособии представлены основные технологические расчеты важнейших технологических отделений в производстве кальцинированной и каустической соды.

В первой главе рассматриваются физико-химические основы аппаратурное оформление и технологические схемы основных технологических процессов в производстве кальцинированной соды. Даны примеры расчетов материальных и тепловых балансов. В конце каждого раздела приводятся решения типовых задач в которых показаны расчеты основных технологических показателей производства: выхода продукта степени обжига степени абсорбции и т. д. даются вопросы для самоконтроля и задачи для самостоятельного решения.

Во второй главе рассмотрены физико-химические основы получения каустической соды (едкого натра) химическим в частности известковым способом даются примеры решения задач а также вопросы и задачи для самоподготовки.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по специальности 050720 – «Химическая технология неорганических веществ» и студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

УДК 661.321 (075)
ББК 35.102 я73

Рецензенты:
Р.А. Казова, КазНТУ им. К.И. Сатпаева, д-р хим. наук, проф.
Т.К. Чалов, КазНТУ им. К.И. Сатпаева, д-р хим. наук
В.А. Козлов, НЦ КПМС РК, д-р техн. наук, проф.

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2009 г.

$$K\frac{2802000000}{00(05)-09}$$

ISBN 978–601–228–082–1

© Ш.Н. Кубекова, 2009
© КазНТУ, 2009

Посвящается 75-летию
Казахского национального технического
университета имени К И Сатпаева

ВВЕДЕНИЕ

Среди продуктов основной химической промышленности важное место в быту и народном хозяйстве занимает кальцинированная сода и едкий натр (каустическая сода). Они производятся в огромных количествах и применяются почти во всех отраслях народного хозяйства. Основными потребителями кальцинированной соды в химической промышленности являются производства многих солей и некоторых минеральных удобрений, в цветной металлургии – производства алюминия, никеля, ванадия и др. В черной металлургии оиа используется для обессеривания чугуна; в нефтяной промышленности – для очистки нефтепродуктов: в стекольной промышленности – для производства стекла, хрусталя, эмаяей; в жировой промышленности – для очистки растительных масел, а также кальцинированная сода широко применяется в мыловаренной и текстильной промышленности, в производстве искусственного шелка.

В производстве кальцинированиой соды, кроме соды как товарного продукта, получают также хлорид кальция и хлорид аммония. Крупным потребителем хлорида аммония является сельское хозяйство, где он используется в качестве азотного удобрення. Зарубежом наиболее крупным потребителем хлорида кальция является дорожиое строительство и коммунальные хозяйства, где ои применяется для борьбы с гололедом, уборки снега в зимнее время и для обеспыливания дорог в летнее время. В строительстве его используют как добавку к бетоиу при бетонировании в зимиее время, в цементной промышленности для получения новых видов сортов цемента.

К содовым продуктам относятся также двууглекислая сода (очищенный гидрокарбонат натрия), плавленая сода, тяжелая сода. Двууглекислая сода применяется в медицине для изготовления различных лекарственных препаратов, в пищевой промышленности при приготовлении хлебных и кондитерских изделий (как разрыхлитель теста), в производстве безалкогольных напитков и искусственной минеральной воды, для изготовления жидких и пенных огнетушителей, в производстве микропористых резиновых изделий. Для обессеривания чугуна и стали применяют плавленую и тяжелую соду.

Таким образом, содовые продукты нашли широкое применение почти во всех отраслях промышленности и народного хозяйства, в частности, основные их виды – кальцинированная и каустическая соды, спрос на которые увеличивается с каждым годом.

Основными производителями кальцинированной соды в мире являются США и Китай, более мелкими, но значительными производителями являются также Россия, Япония и страны Западной Европы. Геологические запасы сырья для производства кальцинированной соды есть и в Казахстане. Однако, несмотря на наличие дешевого сырья (месторождение соли озера Сорколь Сарысуского района, Жамбылской области) в настоящий момент в Казахстане нет промышленных предприятий по производству кальцинированной соды. В перспективе рассматривается вопрос о создании АО «Казсода» с привлечением в уставной капитал 35–49 % средств АО «Инвестиционный фонд Казахстана» и государственного пакета акций ОАО «Сары-Тас» (51 %). Так, в Послании Президента РК Н.А. Назарбаева народу Казахстана в разделе «Индустриально-инновационное развитие» говорится о строительстве завода по выпуску кальцинированной соды в Жамбылской области.

В этой связи, встает необходимость детального изучения физико-химических основ всех стадий производства кальцинированной и других видов соды, основных аппаратов и реакторов станций производства, при этом будущий химик-технолог должен уметь составлять материальный и тепловой балансы основ-

ных стадий производства, находить первостепенные химико-технологические показатели как производства в целом, так и отдельных стадий, а также знать правила техники безопасности, соблюдаемые в различных цехах.

Данное учебное пособие освещает эти положения и предназначено для студентов химико-технологических специальностей вузов.

1. ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

1.1. Краткая история развития содового производства

Углекислая сода (карбонат натрия) была известна с древних времен. Она применялась в основном в стеклоделии, как стеклообразующий компонент и в качестве моющего средства для отбелки и стирки тканей. Так при раскопках в Египте были обнаружены образцы стекол, химический анализ которых показал, что для их изготовления применялись натриевые щелочи.

Соду получали простыми методами: либо из золы морских и солончаковых растений, которые усваивали поваренную соль, перерабатывая ее в натриевые соли органических кислот, либо извлечением ее из рапы естественных содовых озер в виде минералов натрона $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, термонатрита $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Поскольку сода, полученная из золы растений, была сильно загрязнена различными примесями, а ее очистка стоила очень дорого, то большую часть природной соды начали добывать из естественных озер. Первые сведения о получении соды путем упаривания воды содовых озер относятся к 64 году нашей эры.

К концу XVIII в. эти источники уже не могли удовлетворить возрастающую потребность в соде, возникла необходимость в нахождении новых способов ее получения. В 1775 г. французский фармацевт Никола Леблан предложил метод получения соды прокаливанием смеси сульфата натрия, угля и измельченного известняка (мела) согласно реакции:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2C = 2Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2\uparrow. \qquad (1.1)$$

Из полученного плава соду выщелачивали водой и раствор упаривали, выделяя Na_2CO_3 в твердом виде. Отходом производства являлся CaS, который оставался в шламе. Из него получали элементарную серу, для чего сначала CaS обрабатывали углекислотой в присутствии влаги по реакции: $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$, а полученный сероводород окисляли уже до серы в

цилиндрических шахтных печах. Пары серы далее конденсировались и использовались для получения серной кислоты [1].

В природе крупные заяежи сульфата натрия по сравнению с хлоридом натрия встречается реже, поэтому необходимый для производства Na_2SO_4 получали взанмодействием серной кислоты с хлоридом натрия: $H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$. Выделяющийся газообразный хлористый водород поглощали водой, полученная соляная кислота далее перерабатывалась на хлор и хлориые продукты: белильную известь и бертолетовую соль.

Таким образом. производство соды по способу Леблана сыграло большую роль в развитии химической промышленности, т. к. вокруг содовых заводов коицентрировались производства других продуктов (сериой, азотной, соляной кислот). В немалой степенн содовые заводы содействовали разработке сырьевых баз, г. к способствовали добыче таких видов сырья, как серный колчедан, мел, известняк, поваренная соль, сульфат натрия, чилийская селитра, из которой тогда готовили азотную кислоту.

Несмотря на то, что производство соды по способу Леблана явилось толчком для дальнейшего развития химической промышленности, этот способ в виду его больших недостатков постепенно стая вытесняться более совершенным аммиачным методом. К недостаткам можно отнести высокую температуру процесса (т. к. все вещества участвующие по основной реакции являются твердыми), периодичность процесса плавки и как следствие низкая производнтельность оборудования, неполное использование сырья и потери тепла. Кроме того. на обслуживанне печей затрачиваясь много физического труда, а условия труда были очень тяжелы. Наконец, качество производнмой соды было низким.

В 1890 г., когда во всем мире стал распространяться электрохимический способ получения хлора, производство соды по способу Леблана постепенно прекратилось. Соду стали получать по названному выше аммиачиому методу, разработанного в 1865 г. бельгийским инженером-химиком Эриестом Сольве

Этот метод отличался следующими преимуществами: более высоким качеством получаемого продукта; непрерывностью процесса, а значит и лучшими условиями труда, меньшим расходом рабочей силы, снижением расхода тепла, следовательно, и топлива; возможностью использования более дешевых растворов поваренной соли по сравнению со способом Леблана, где применялась твердая поваренная соль. Полученная по этому способу «аммиачная сода» получалась более дешевой и лучшего качества.

Внедренне способа Сольве в промышленность началось с изобретения им «карбонизационной колонны» колонного типа, где насыщенный аммиаком рассол поваренной соли обрабатывался углекислотой. В карбонизационной колонне достигалась высокая степень использования Na, поваренной соли и углекислого газа, в итоге получался Na_2CO_3 удовлетворительного качества. В отличие от способа Леблана, все реакции протекающие в методе Сольве, идут при невысоких температурах и в жидкой фазе, т. е. с гораздо большей скоростью [2].

В России первый завод, работавший по способу Леблана, был построен в 1864 г. в Сибири на базе природного Na_2SO_4 Попытка осуществить аммиачный способ на базе привозной поваренной соли была предпринята Иваном Лихачевым, построившим под руководством инженера-химика Тиса 1869 г. в Казанской губернии на берегу реки Камы небольшой (2,5 т/сут) завод, но из-за больших потерь соли и NH_3 при их высокой стоимости завод прекратил свое существование.

Аммиачный способ закрепился в России с 1883 г., когда был построен крупный содовый завод в Березниках на базе Соликамского месторождения поваренной соли, где выпускалось 20 тыс. т соды в год. Затем в 1892 г. был построен второй – Донецкий содовый завод, а в 1898 г. в г. Славянске был построен содовый завод, работавший по способу Гоиигмана с использованнем аммиачно-сульфатных растворов. В последствии на основе последнего была разработана новая форма аммиачио-содового процесса с применением в качестве исходного сырья сульфата натрия [2]. В этом процессе одновременно (вместо

хлористого аммония) получается сульфат аммония, широко используемый как азотное удобренне:

$$Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4. \quad (1.2)$$

Исходное сырье – сульфат натрия – в природе встречается в форме десятиводного сульфата мирабилита $Na_2SO_4\ 10H_2O$, безводного сульфата тенардита Na_2SO_4, двойной соли сернокислых натрия и магния – астраханита $Na_2SO_4–MgSO_4\ 4H_2O$. Особенно большие залежи мирабилита имеются в заливе Каспийского моря Кара-Богаз. Практически неисчерпаемыми источниками мирабнлита являются воды озера Балхаш и Аральского моря, в результате испарений которых образовалось Джаксы-Клычское месторождение.

Опыты карбонизации аммиачно-сульфатных растворов, проведенные в полузаводской установке в карбонаторах Гоиигмана, а затем и в карбонизациоиных колоннах, показали практическую возможность осуществления процесса с получением кристаллов бикарбоната натрия удовлетворительного качества. Недостатками метода являются: веденне процесса в очень узких интерваях температуры и коицентрации; большой расход пара на дистилляцию и выпарку; необходимость в холодильной установке для удаления Na_2SO_4 из маточиого раствора.

1.2. Современное состояние содового производства

В настоящее время промышленностью производится кальцинированная сода даух типов – натуральная, производнмая из природного сырья Na_2CO_3 и снитетическая сода, вырабатываемая из поваренной соли, аммиака, углерода и известняка. В настоящее время около 68 % мирового производства калыцинированной соды, из всех вышеперечисленных методов, вырабатывается снитетически по способу Сольве. На природную соду приходнтся менее 1/3 мирового производства кальцинированной соды, которое на 2003 г. оценнвалось в 38 млн. т, из них

11,2 млн. т приходится на природный продукт, а 26,8 млн. т – на синтетический.

В мире насчитывается 62 месторождения залежей карбоната натрия. Мировые запасы кальцинированной соды на конец 2003 г. оценивались геологической службой США в 24 млрд.т, соответственно 23 млрд. т сосредоточено в США. Крупные запасы данного сырья имеются также в следующих странах (млн. т): Мексика – 200, Турция – 200, Уганда – 20, Кения – 7. Геологические запасы сырья для производства натуральной кальцинированной соды имеются и в странах СНГ.

Крупнейшим производителем натуральной кальцинированной соды из-за своих гигантских запасов природного сырья является США, а лидером в производстве синтетической кальцинированной соды является Китай. Именно на эти две страны приходится практически 70 % всего производства кальцинированной соды, (для сравнения на страны ЕС приходится всего 16 %, Индию – 6 %, Россию – 5 %).

Основными потребителями соды, как отмечалось ранее, являются химическая, стекольная промышленности, цветная металлургия, пищевая, целлюлозно-бумажная, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленности, медицинская и др., кроме этого сода нашла широкое применение в быту (рис.1) Наибольшая доля в общем потреблении кальцинированной соды приходится на стекольную промышленность (табл. 1).

Суммарный годовой объем потребления кальцинированной соды в мире составляло на 2003 г около 44 млн.т в год (на сумму $ 6 млрд.), причем по прогнозам мировой спрос на нее должен расти в среднем на 2,5 % в год. Среднее потребление кальцинированной соды в развитых странах составляет 22–28 кг соды на человека.

В Казахстане потребителями кальцинированной соды являются 37 предприятий, среди которых ведущее место, как и в других индустриальных странах, занимает стекольное производство. В настоящий момент в республике существует 4 завода по производству стекла. Это стекольная компания «САФ», объединяющая три действующих завода по выпуску стеклотары в



Рис. 1. Важнейшие области применения кальцинированной соды и содовых продуктов

Таблица 1

Основные потребители и их доля в общем потреблении кальцинированной соды

№	Основные отрасли-потребители	Доля в общем потреблении, %
1	Стекольная промышленность	48
2	Химическая промышленность	24
3	Мыловаренная промышленность и производство чистящих средств	14
4	Целлюлозно-бумажная промышленность	4
5	Другие	10
6	Итого:	100

городах Щучинск, Тараз и Алматинской области, суммарной мощностью более 250 млн. бутылок в год, а также ТОО «Восток стекло», находящееся в Восточно-Казахстанской области. Планируется строительство завода по производству листового стекла и стеклянной тары в Актюбинской и Кзылординской областях. Из вышесказанного с учетом, что в Казахстане намечается также создание новых производств химической и нефтехимической промышленности на Мангышлаке, а также бурного развития издательского дела и целлюлозно-бумажной промышленности, можно заключить, что спрос на кальцинированную соду будет расти, а это должно привести к значительному росту самого производства соды.

1.3. Аммиачный способ производства кальцинированной соды

Как отмечалось ранее, около 68 % мирового производства кальцинированной соды вырабатывается по методу Сольве. В основе этого, так называемого аммиачного способа получения кальцинированной соды лежат следующие реакции:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3, \quad (1.3)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3. \quad (1.4)$$

Образовавшийся NH_4HCO_3 далее реагирует с раствором поваренной соли

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3. \quad (1.5)$$

Известно, что диоксид углерода плохо растворяется в воде в отсутствие аммиака. Поэтому раствор NaCl сначала насыщают аммиаком, а затем полученный аммонизированный рассол обрабатывают диоксидом углерода, т. е. процесс проводят в две ступени:

1) поглощение аммиака, которое идет в отделении абсорбции;

2) поглощение CO_2, которое протекает в отделении карбонизации.

Суммарно весь процесс можно записать в виде реакции

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3. \qquad (1.6)$$

Выпавший в процессе карбонизации осадок $NaHCO_3$ отфильтровывают и нагреванием (160–180 °С в зависимости от конструкции печи) переводят в Na_2CO_3: $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Эта операция протекает в отделении кальцинации. В заводских условиях гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ образуется с выходом 70–72 % (из-за обратимости процесса реакция не идет до конца), в таком же количестве соответственно используется NaCl. Хотя коэффициент использования основного сырья NaCl недостаточно велик, этот недостаток не имеет решающего значения, т. к. добыча естественных или получение искусственных рассолов обходится дешево, а потребляемое содовыми заводами количество поваренной соли ничтожно мало по сравнению с его запасами, которые считаются неисчерпаемыми [3].

Выделяющийся при кальцинации CO_2 возвращают на стадию карбонизации, а полученный хлорид аммония может выпускаться как дополнительный готовый продукт, однако, на содовых заводах его используют в основном для регенерации аммиака, который возвращают обратно в производство. Для этого оставшийся после фильтрации гидрокарбонатный маточник обрабатывают известковым молоком

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2. \qquad (1.7)$$

Образовавшийся аммиак, отгоняют из раствора и направляют обратно в отделении абсорбции. Данная операция регенерации аммиака проходит в отделении дистилляции.

Таким образом, в производстве кальцинированной соды аммиачным способом различают несколько основных отделений: абсорбции, карбонизации, фильтрации, кальцинации и дистилляции. Взаимная связь этих основных отделений показана на рис. 2. Как видно на рисунке, производство кальцинированной соды характеризуется замкнутым циклом. Технологическая

схема включает большое число стадий, в каждой из которых проводится определенная операция производственного процесса, поддержнвается свой технологический режим. На каждой стадии выпускается полупродукт определенного состава.

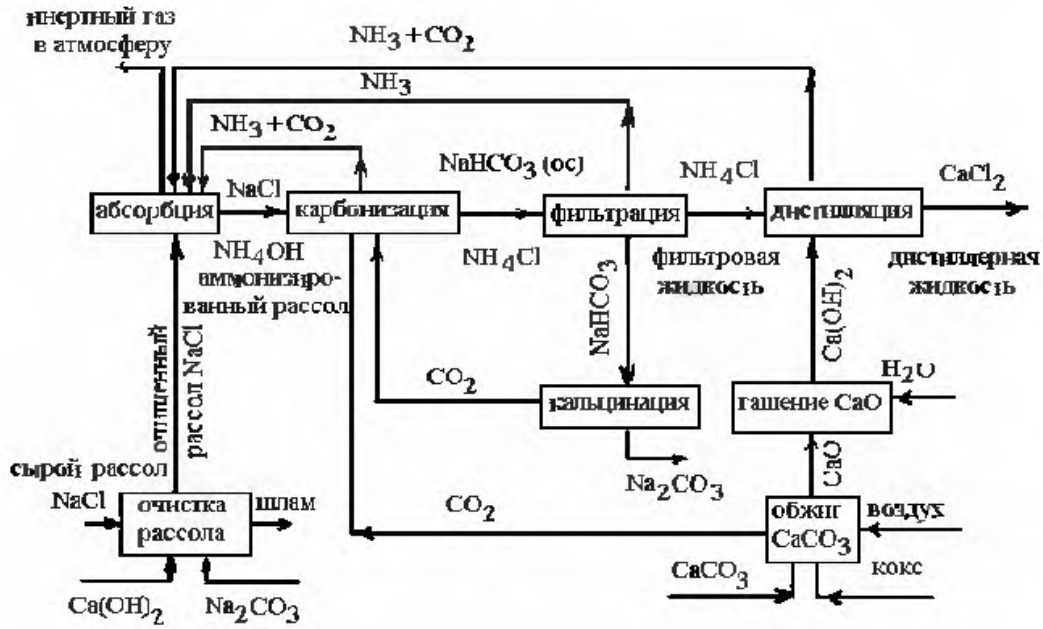


Рис. 2. Принципиальная схема производства кальцинированной соды методом Сольве

Основными стадиями производственного процесса получения кальцинированной соды являются:

– добыча рассола, проводимая путем выщелачивания водой естественных заяежей поваренной соли. Соляной рассол может быть получен также растворением твердой соли NaCl;

– очнстка рассола от содержащихся в нем примесей кальция и магния, проводимая для предотвращения возможности загрязнения аппаратуры содового производства на последующих стадиях;

– добыча известняка или мела;

– обжиг карбонатного сырья с целью получения углекислого газа и извести, из которой далее, гашением водой, получают известковое молоко;

– абсорбция NH_3 рассолом с получением аммонизнрованного рассола;

– карбонизация аммонизнрованного рассола диоксндом углерода с образованнем малорастворимого гидрокарбоната натрия;

– фильтрация для отделения осадка $NaHCO_3$ от маточного раствора;

– регенерация аммиака из маточного раствора;

– накоиец, кальцинация $NaHCO_3$ с образованием конечного продукта – кальцинированной соды и CO_2, возвращаемого в производственный цикл.

Основные и вспомогательные виды сырья. Производственный процесс получения соды начинается с подготовки раствора NaCl – рассола повареннои соли (раздел 1.5). *Поваренная соль* широко распространена в природе как в твердом виде – минерала галита (пласты каменной соли, самосадочная соль соляных озер), так и в виде растворов (морская вода, соляные озера и т. д.) [7]. В Казахстане колнчество известных соляных озер превосходит 2500. В Прикаспийской низменности насчнтывается до 2000 озер.

В производстве соды применяют естественный или искусственно приготовленный рассол. Естественные рассолы получаются растворением твердого остатка, образующего при испарении морской воды. Искусственный рассол обычно готовят путем выщелачнвания каменной соли водой через буровые скважины или в шахтах. При шахтном способе выщелачнвание соли производится в толще камениой соли в специальных подземных камерах. Стоимость добычи рассола путем подземного выщелачнвання соли во много раз ниже стоимости добычи твердой соли.

В настоящее время рассол получают наиболее совершенным способом, так называемым *методом гидровруба* (рис. 3) Сущность метода: вблизн подошвы соляного пласта. предварительно с помощью циркулирующей воды, размывается камера в

соляном пласте – гидровруб. Это горизонтальная выработка высотой 3.5–4.5 м. диаметром около 100 м [1].

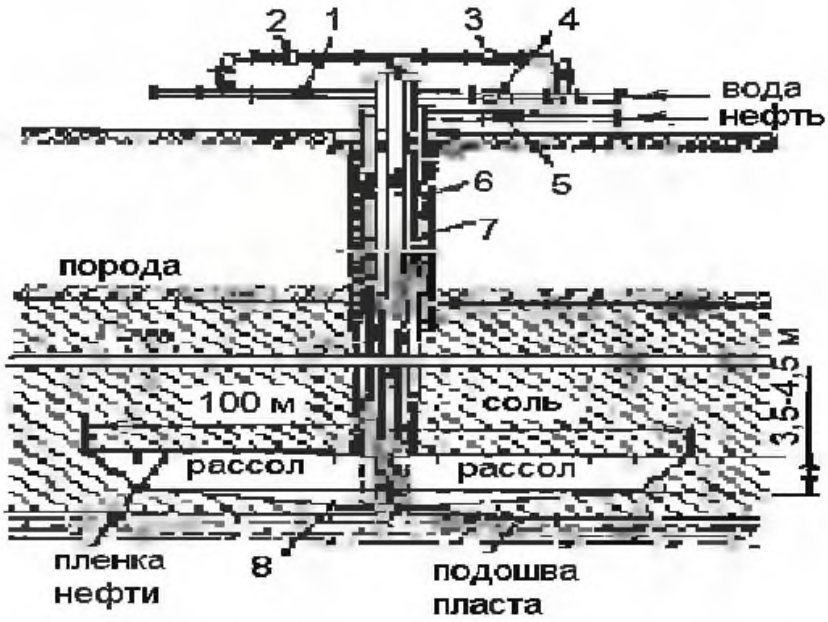


Рис. 3. Схема скважины для разработки соляного пласта методом гидровруба:
1-5 – вентили на трубопроводах для воды, нефти, рассола; 6 – первая обсадная труба; 7 – вторая обсадная труба; 8 – врубовая камера

Для предотвращения растворения пласта вширь и прочного соляного потолка камеры, в скважину вводят воздух или нефтяные продукты (дизельное топливо), которые образуют между потолком камеры и водой изолирующий слой (2–3 см), препятствующий растворению соли. Таким образом, соль растворяется только с боков камеры. Такая предварительная подготовка камеры занимает 1,5–2 года, после чего скважину переводят на эксплуатационный режим работы. Для этого защитный слой нефти (воздуха) убирают, и начинается растворение образовавшейся большой поверхности потолка камеры. Производительность скважины достаточно высокая – от 35 $м^3/ч$ рассола в

начале эксплуатации и до 70 м^3/ч в конце, при коэффициенте извлечения соли из недр в пределах 25–30 %.

Наружная обсадная труба *6* служит для предохранения от осыпания ствола скважины и от проникновения подпочвенных вод в пласт соли. Вторая труба *7*, диаметром 150 мм, входит в пласт соли. В нее вставляют концентрически трубу диаметром 75 мм. По кольцевым пространствам между трубами поступают вода и нефть, по центральной трубе выдавливается на поверхность земли рассол. Трубы соединены вне скважины системой вентилей *1–5*. Для промывки рассольной трубы водой закрывают вентили *2* и *4* и открывают – *1* и *3*. Для удаления нефти из скважины с помощью рассола открывают вентили *4* и 5 и закрывают – *1–3*.

На заводах рассол хранят в стальных резервуарах емкостью до 5500 м^3. На производство 1 т Na_2CO_3 расходуется около 1,6 т NaCl. Поэтому содовые заводы предпочтительно строить вблизи соляных месторождений.

Аммиак в производстве соды после регенерации в отделении дистилляции возвращают обратно в производственный цикл (рис. 2). Неизбежные при этом потери его компенсируются использованием аммиачной воды, которая поступает с заводов синтетического аммиака или с коксохимических предприятий. Последнее более предпочтительно, т. к. некоторая часть аммиачной воды связана с диоксидом углерода, что уменьшает летучесть аммиака и, как следствие, сокращаются потери его при транспортировке, перекачивании и хранении. Расход аммиачной воды при концентрации NH_3 в ней 25,5 % составляет 10–13 кг на 1 т соды [1].

Для получения CO_2 и извести на содовых заводах применяют *карбонатное сырье* – известняк или мел. Насыпная плотность известняка в виде кусков размером 60–150 мм составляет около 1,5 т/м^3, а мела – около 1 т/м^3. Плотность известняка равна 2400–2900 кг/м^3, сухого мела 1600–2000 кг/м^3. Поскольку мел является более пористой породой, а значит легко впитывает влагу, на испарение которой в известковой печи дополнительно расходуется топливо, то лучше всего использовать из-

вестняк. Кроме того, мел в значительной степени растрескивается при обжиге, образуя мелочь, наличие которой повышает сопротивление шихты. Мел и известняк, кроме влаги, содержат еще примеси полуторных оксидов, которые способствуют шлакообразованию в печи, следовательно, отрицательно влияют на процесс обжига и качество получаемой извести. Расход карбонатного сырья на 1 т соды в пересчете на 100 %-ный $CaCO_3$ составляет 1,55–1,75 т.

Добыча известняка и мела, как правило, ведется методом открытых разработок. Взорванную раздробленную породу грузят в вагонетки и направляют на дробильно-сортировочную установку, находящуюся при карьерах. Куски размером 30–120 мм отделяют и доставляют на завод.

При получении в известковых печах извести и при кальцинации гидрокарбоната натрия в содовых печах используется *топливо*. Для обжига карбонатного сырья в шахтных известковых печах требуется топливо с малым содержанием летучих примесей (кокс и антрацит). Наилучшим в этом отношении является кокс. По сравнению с коксом антрацит имеет более высокую плотность, поэтому сгорает медленнее пористого кокса, снижая производительность печи. Кроме того, в антраците содержится больше летучих веществ. Однако стоимость кокса выше, чем антрацита.

Теплота сгорания антрацитов и кокса в зависимости от влажности и месторождения составляет 27200–29300 кДж/кг. При оценке качества топлива большое значение имеет его зольность. Зола, содержащая SiO_2 и полуторные оксиды, способствует шлакообразованию в печи. Поэтому не рекомендуется использовать топливо с содержанием свыше 10 % золы.

В этом плане перспективным топливом является природный газ, который является более дешевым, беззольным, высококалорийным топливом (теплота сгорания около 35700 кДж/кг). В содовых печах при кальцинации гидрокарбоната натрия можно использовать любые виды топлива: жидкое – мазут, твердое – каменный уголь и газообразное – природный газ. Расход условного топлива в содовых печах на 1 т соды составляет 120–130 кг.

Вода и водяной пар. Вода в содовом производстве в основном применяется для охлаждения жидкостей и газов, меньше расходуется ее на чисто технологические нужды, например, на приготовление рассола или известкового молока и т. д. Расход воды на 1 т соды в летнее время достигает 150 м^3. В настоящее время на заводах стараются использовать так называемую оборотную воду, получаемую охлаждением уже использованной в холодильниках воды, в специальных установках – градирнях, брызгальных бассейнах и др.

На 1 т соды расходуется примерно 1,3 т (5,02–5,44 ГДж) пара. Поэтому часто около содовых заводов строят ТЭЦ, отработанный пар которых после турбин используют сначала в турбокомпрессорах содового производства, а затем в отделении дистилляции для отгонки NH_3.

Другие виды сырья. К природным источникам соды относятся трона, содовые озера и содовые отложения. Содовые озера имеются на территории Западной Сибири, в Забайкалье и в Казахстане. Сода кристаллизуется в моноклинной системе, образуя белые зернистые или порошковые массы, на воздухе быстро теряет воду. Твердость по минералогической шкале составляет от 2,5 (трона) до 1,5, плотность 2110 (трона) – 1420 (сода) кг/м^3.

В последнее время для производства соды все большее значение приобрел *нефелин*. При комплексной переработке нефелина на глинозем и цемент остается раствор, содержащий карбонаты натрия и калия, используемый для получения соды и поташа. Залежи нефелиновых руд имеются на Урале, в Средней Азии, на Украине, в Армении и Казахстане.

Контрольные вопросы:

1. Сущность аммиачного способа производства кальцинированной соды, его преимущества.
2. Написать химические реакции лежащие в основе аммиачного способа.
3. Назвать основные стадии производства кальцинированной соды.
4. Основное сырье в пронзводстве кальцинированной соды.

5. Способы приготовлений искусственных и естественных рассолов.
6. Сущность метода гидровруба.
7. Вспомогательные виды сырья.
8. Какое сырье целесообразнее использовать: мел или известняк?
9. Назвать естественные источники соды.
10. Какое топливо рационально использовать в производстве соды?

1.4. Физико-химические основы обжига карбонатного сырья и гашения извести

Известь и диоксид углерода получают путем обжига карбонатного сырья при 900–1200 ^{0}C. В производстве кальцинированной соды, обожженную известь, содержащую 70–85 % CaO, применяют для приготовления известкового молока, которое используется для регенерации NH_3, содержащегося в маточной жидкости после отделения $NaHCO_3$, а также для очистки сырого рассола от содержащихся в нем ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. CO_2 используется для карбонизации аммонизированного рассола в колоннах. Диссоциация $CaCO_3$ идет по реакции

$$CaCO_{3(тв)} \rightleftarrows CaO_{(тв)} + CO_{2(г)} - 158{,}7 \text{ кДж} \qquad (1.8)$$

Это обратимая, гетерогениая, экзотермическая реакция. Теплота реакции при нормальном давлении и температуре 0 ^{0}C равна –178.0 кДж. Зависимость теплосодержания системы при постоянном давлении от температуры согласно закону Кирхгофа описывается уравнением

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT, \qquad (1.9)$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей конечных и начальных продуктов.

В соответствии с уравнением при нижнем пределе температуры в зоне обжига, равной 900 ^{0}C, тепловой эффект реакции диссоциации карбонатв кальция $CaCO_3$ $\Delta H^0_{1173} = +$ 163,9 кДж, а

при верхнем пределе, равном 1200 ^{0}C, $\Delta H^0_{1473} = +153{,}5$ кДж. В среднем тепловой эффект в зоне обжига принят равным + 158,7 кДж.

Процесс разложения карбонатного сырья зависит от многих факторов:

– равновесного парциального давления CO_2 в газовой фазе;

– избытка воздуха;

– скорости разложения карбоната кальция, которая в свою очередь влияет на продолжительность обжига, а значит и на производительность известково-обжигательной печи;

– золы и наличия примесей в карбонатном сырье;

– влаги, присутствующей в топливе и карбонатном сырье.

Коистанта равновесия реакции (1.8) определяется только концентрацией CO_2 в газе, т. е. $K_c = f\,C_{CO_2}$, или $K_P = fp^*_{CO_2}$. А равновесиое парциальное давление CO_2, согласио правилу фаз, определяется одной независимой переменной – температурой. Зависимость равновесного парциального давления CO_2 от температуры приведена в табл. 2.

На величину $p^*_{CO_2}$ также оказывает влияние твердость исходного сырья, степень дисперсности кристаллов $CaCO_3$ и CaO и другие факторы. Поэтому температура разложения природных карбонатов при одинаковом давлении CO_2 может быть различна. Так, температура разложения мела при $p^*_{CO_2} = 9{,}8 \cdot 10^4$ Па (760 мм рт. ст.) ниже температуры разложения мрамора почти на 30 ^{0}C [3]

Таблица 2

Равновесные давления CO_2 над $CaCO_3$

Температура, ^{0}C	$p^*_{CO_2}$		Температура, ^{0}C	$p^*_{CO_2}$	
	кПа	мм рт ст.		кПа	мм рт ст.
800	24,4	183	881	80,1	603
819	31,2	235	891	90,9	684
830	34,0	255	894	95,2	716
840	41,4	311	989	101,1	760
852	50,6	381	950	198,0	1490
871	71,5	537	1000	370,0	2710

В известково-обжигательной печи при обжиге максимальное $p^*_{CO_2}$ в печном газе достигает 40 кПа (300 мм рт. ст.), что соответствует температуре около 840 ^{0}С (табл. 2). Однако при такой начальной температуре разлагаются только поверхностные слои кусков мела, где выделяющийся CO_2 может уноситься потоком газов. Поэтому для полного удаления CO_2 из внутренней части куска мела и его полного разложения необходимо иметь давление CO_2 над поверхностью не разложениой части куска, равное примерно 101 кПа (750 мм рт. ст.), которой соответствует температура около 900 ^{0}С. Таким образом, в зоне обжига печи, нижний предел температуры равен 900 ^{0}С. Эту температуру принимают как минимальную на входе и выходе шихты из зоны обжига. Для того, чтобы процесс разложения $CaCO_3$ протекал интенсивно, $p^*_{CO_2}$ при данных условиях должно превышать давление CO_2 в газовой фазе.

В содовом производстве стремятся получать газ с максимально возможиой концентрацией CO_2. С этим связано небольшой избыток воздуха, подаваемого на горение топлнва, допускается не более 5 % избытка воздуха.

Скорость процесса разложения $CaCO_3$, (инымн словами скорость проникновения вглубь границы раздела разложенной и не разложенной частей куска) зависит от температуры процесса (рис 4). Зависимость скорости разложения $CaCO_3$ от температуры при обжиге можно выразить уравнением

$$\lg w = 0{,}003145t - 3{,}3085, \qquad (1.10)$$

где w – скорость продвижения границы разложения вглубь, см/ч,

t – температура, ^{0}С.

Продолжительность полного обжига куска мела при прочих одннаковых условиях зависит от его размеров (рис. 5). На продолжительность обжига куска мела оказывают также скорость подвода тепла к обжигаемому материалу (или скорость сгорания топлива), условия перемешивания продуктов сгорания, и как для любой гетерогенной системы – поверхность коитакта газо-

вой и твердой фаз. Повышение скорости движения газового потока в печи ускоряет обжиг, поскольку при этом ускоряются процессы теплопередачи и диффузионные процессы, которыми сопровождаются горение топлива и разложение $CaCO_3$. При использовании в качестве топлива вместо кокса антрацит продолжительность обжига увеличивается, т. к последний сгорает медленнее [4]

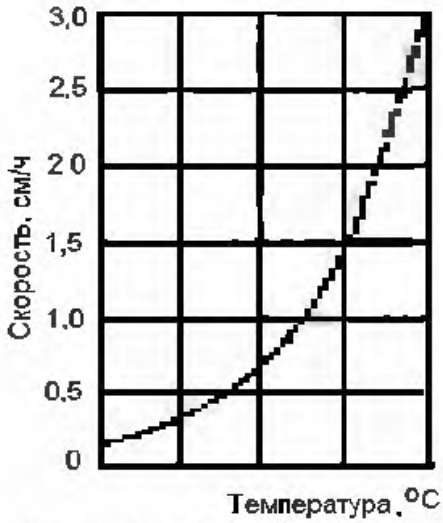


Рис. 4. Зависимость скорости разложения $CaCO_3$ от температуры среды

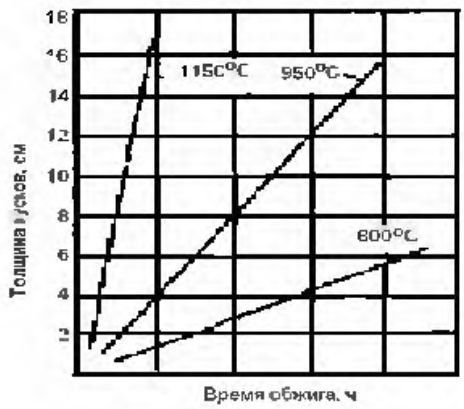


Рис. 5. Зависимость продолжительности полного обжига кусков известняка от их размеров

Таким образом, скорость разложения $CaCO_3$ зависит от многих факторов, главным из которых является температура обжигаемого материала.

Кристаллическая структура получаемой извести зависит от температуры и продолжительности воздействия этой температуры. В мягких условиях (температура 1150 °С), образуется пористая известь с большой удельной поверхностью, обладающая высокой реакционной активностью. Ее называют *активная известь*. При значительном действии высоких температур происходит рекристаллизация CaO, при этом возрастает плотность

CaO, уменьшаются удельная поверхность и реакционная способность извести. В результате такого продолжительного воздействия высокой температуры на CaO образуется плотная неактивная известь, называемая *перекалом* или *пережогом*. В связи с этим температуру в зоне обжига известково-обжигательной печи рекомендуется поддерживать не выше 1200 ^{0}C [1].

Как говорилось ранее, на процесс разложения мела влияют находящиеся в топливе примеси и влага. В золе топлива содержатся различные примеси (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3), в карбонатном сырье присутствуют еще и $MgCO_3$, $CaSO_4$, а иногда и NaCl. Все они при обжиге могут вступать в побочные вредные реакции. Вступая во взаимодействие друг с другом и с CaO, они образуют соединения, которые при рекомендуемой температуре обжига могут плавиться. Также могут образовываться более тугоплавкие соединения, например, силикаты, ферриты, алюминаты и алюмосиликаты кальция. Они все образуют вредный балласт, с которым безвозвратно теряется часть CaO.

Влага, содержащаяся в карбонатном сырье и в топливе, требует дополнительного расхода топлива на ее испарение. следовательно, дополнительный объем воздуха, азот которого, в свою очередь, понижает концентрацию получаемого в печи CO_2.

Из всего перечисленного следует, что в производстве соды на этой стадии технологического процесса необходимо обеспечивать возможно более высокую концентрацию CO_2 в газе известковых печей, и соответствующий ей удельный расход топлива, который зависит от потерь тепла печи, следовательно, необходимо обеспечивать минимальные потери тепла с уходящими газом и известью. Расход условного топлива колеблется в пределах 130–170 кг/т стандартной извести (в пересчете на 85 % CaO) или 90–120 кг/т соды. Этим требованиям в наибольшей степени отвечает известковая печь шахтного типа (раздел 1.4.1).

$$CaO_{(тв)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow Ca(OH)_{2\,(тв)} + 65,5\ кДж \qquad (1.11)$$

Полученная известь используется далее для приготовления известкового молока. При гашении ее водой, взятой в стехио-

метрическом соотношении образуется твердый рассыпчатый порошок, называемый *пушонкой*. $Ca(OH)_2$ плохо растворим в воде, поэтому при добавлении большого колнчества воды образует суспензию гидроксида кальция в воде, называемую *известковым молоком*. С повышением температуры его растворимость уменьшается. Так, при температуре 0 ^{0}C в 100 г воды растворяется 0,185 г $Ca(OH)_2$, а при 100 ^{0}C всего 0,077 г. Вследствие малой растворимости $Ca(OH)_2$ для разложения NH_4Cl в отделении дистилляции применяют известковое молоко. Поскольку реакция идет в растворе, то сиачала в реакцию с NH_4Cl вступает находящийся в растворе $Ca(OH)_2$:

$$Ca(OH)_{2\,(р)} + 2NH_4Cl_{(р)} \rightarrow$$
$$\rightarrow CaCl_{2\,(р)} + 2NH_{3\,(р)} + 2H_2O_{(ж)} + 13{,}1\ \text{кДж}. \qquad (1.12)$$

По мере расходования $Ca(OH)_2$ происходит его дальнейший переход в раствор из твердой фазы. Известно, что реакции в растворе протекают с большей скоростью, чем переход твердых частиц $Ca(OH_2)$ в раствор. Поэтому общая скорость реакции (1.12) определяется скоростью наиболее медленной стадии этого процесса, т. е. скоростью растворения $Ca(OH)_2$, при этом большое влияние оказывают гидродинамические условия процесса (интенсивность перемешивания, величина поверхности контакта фаз, которая в свою очередь, зависит от степени дисперсиости молока).

Дисперсиость суспензии $Ca(OH)_2$ зависит от свойств исходной извести (перепал гасится медленио, образуя молоко с крупнымн частицами извести) и от условий гашения CaO (чем больше скорость гашения, тем выше степень дисперсиости известкового молока). Скорость гашения извести зависит от ее состава и температуры обжига карбонатного сырья, температуры воды, подаваемой на гашение и ее колнчества. Она колеблется в пределах от нескольких минут до нескольких часов. Несмотря на то, что реакция (1.11) идет с выделением тепла, для получения тонкодисперсиой пушонки необходим предварительный подогрев воды, подаваемой на гашение. На содовых заводах начальная температура

подаваемой воды составляет 60–80 ^{0}С, при этом температура известкового молока зв счет тепла реакции достигает около 95 ^{0}С.

Качество известкового молока заметно зависит от качества извести. Примесн (особенно Al_2O_3) повышают вязкость молока На продолжительность гашения оказывает большое влияние $CaSO_4$, с увеличением содержания которого скорость гашения уменьшается. Большое зиачение имеет температура обжига сырья, чем оиа выше, тем медленнее гасится полученная известь, и тем менее дисперсным получается известковое молоко. Если температура обжига превышает 1350 ^{0}С, то полученная известь практически не гасится водой.

Примерный состав и свойства известкового молока показаны в табл. 3

Таблица 3

Состав и свойства известкового молока

Содержание	В н.д.	Содержание	г/л
CaO (общ.)	210–260	SiO_2 + нерастворимые в HCl примеси	20–30
CaO (своб.)	200–250	R_2O_3	5–8
$CaCO_3$	10–12	$Mg(OH)_2$	1–2
		Плотность (отн.)	1,25–1,30

На содовых заводах коицентрацию растворов выражают в «нормальных делениях» (сокращенно н.д., подробнее раздел 1.5). Таким образом, известковое молоко, применяемое в производстве кальцинированиой соды должно содержать частицы $Ca(OH_2)$ в тонкодисперсиой форме, приближающейся к коллоидной. К регламентируемым показателям стадии подготовки известкового молока являются сяедующие коицентрация $Ca(OH)_2$ или свободного CaO (титр молока), температура известкового молока (85–95 ^{0}С). В целом, на протекание таких стадий производства как обжиг карбонатного сырья и гашение полученной извести оказывают ряд факторов, главным из которых является температура процесса [2].

Контрольные вопросы:

1. Какие факторы влияют на равновесное парциальное давление CO_2?
2. Почему в содовом производстве стремятся получать газ с максимально возможной концентрацией CO_2?
3. Перечислите факторы, влияющие на разложение карбонатного сырья.
4. От чего зависит кристаллическая структура получаемой извести?
5. Что такое перекал? Перечислите причины образования перекала и меры предотвращения его образования.
6. Каково влияние вредных примесей и влаги топлива и карбонатного сырья на процесс разложения карбонатного сырья?
7. Какие меры предпринимают для снижения температуры отходящих газов?
8. Перечислите факторы, влияющие на степень дисперсности известкового молока.
9. Укажите состав известкового молока.
10. В каких единицах выражают концентрацию $Ca(OH)_2$ и почему?
11. Назвать регламентируемые показатели отделения гашения известн.

1.4.1. Аппаратурное оформление отделения обжига карбонатного сырья и гашения известн. Технологические схемы

Осиовной аппарат отделения известковых печей – *известково-обжигательная печь* (ИП), состоит из трех основных частей: шахты, загрузочного и выгрузочного механнзмов (рис. 6).

Вертнкальная шахтв различиых размеров, внутри выложена огнеупорным шамотным или хромомагиезитовым кирпичом Наибольший внутренний диаметр печей, применяемых на отечественных содовых заводах, составляет 6,2 м, а высота – 22,5 м. Форма шахты цилиндрическая.

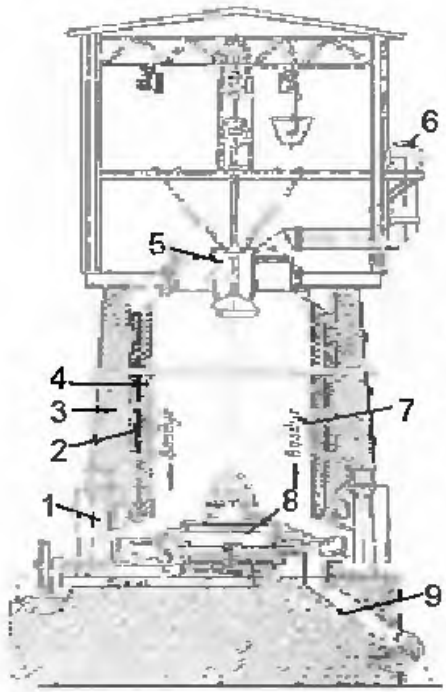


Рис. 6. Шахтная известково-обжигательная печь:
1 – опорная колонна; 2 – зазор с теплоизоляционной прослойкой; 3 – кладка кирпича; 4 – кладка огнеупорного кирпича; 5 – загрузочное устройство; 6 – общий коллектор; 7 – шахта печи; 8 – выгрузное устройство; 9 – фундамент

Производительность такой печи достигает 300–310 т/сут стандартной (85 % CaO) извести. С увеличением диаметра печи растет ее производительность, и вместе с тем затрудняется равномерное распределение шихты и воздуха по ее сечению. С увеличением высоты печи возрастает время контакта фаз, но снижаются потери тепла с уходящими известью и газом, что способствует снижению расхода топлива и повышению концентрации CO_2 в газе.

С другой стороны, с увеличением высоты печи растет сопротивление слоя шихты, а значит, увеличиваются затраты энергии на подачу воздуха. Возрастают также расходы на подъем карбонатного сырья и топлива на верх печи.

В вертикальную шахту сверху загружают смесь карбонатного сырья с топливом, а снизу подают воздух. Горячие газы, выходящие из зоны обжига с температурой примерно 900 ^{0}C, поднимаются вверх к выходу печи, нагревают загружаемую сверху шихту до температуры воспламенения, сами при этом охлаждаются на 100–150 ^{0}C.

Газы содержат пыль (0,6–2,5 г/м^3), летучие вещества из топлива, испарившуюся влагу, для очистки от них газ поступает в общий

коллектор, в промыватель газа известковых печей. Охлажденный до 30–35 ^{0}С газ поступает затем в скрубберную часть электрофильтра (рис. 7). Съем стандартной CaO с 1 м^3 сечения печи составляет 7–14 т/сут и зависит от качества сырья, размеров куска, конструкции и размеров печи, интенсивности обжига и от соблюдения норм режима.

Технологическая схема получения извести и CO_2 показана на рис. 7. Карбонатное сырье подается вагонетками *4* с помощью подъемных устройств в шихтное отделение (на рисунке не показано). В каждую вагонетку подается дозатором определенное количество топлива (расход условного топлива колеблется в пределах 130–170 кг/т стандартной извести или 90–120 кг/т соды), полученную шихту загружают в печь *6*, специальным загрузочным механизмом *5*. Известь выгружается из печи механизмом *9* и далее с помощью кольцевого ковшового транспортера подается в бункера *8*. В одном из бункеров хранят известь, из другого известь дозируется для приготовления молока.

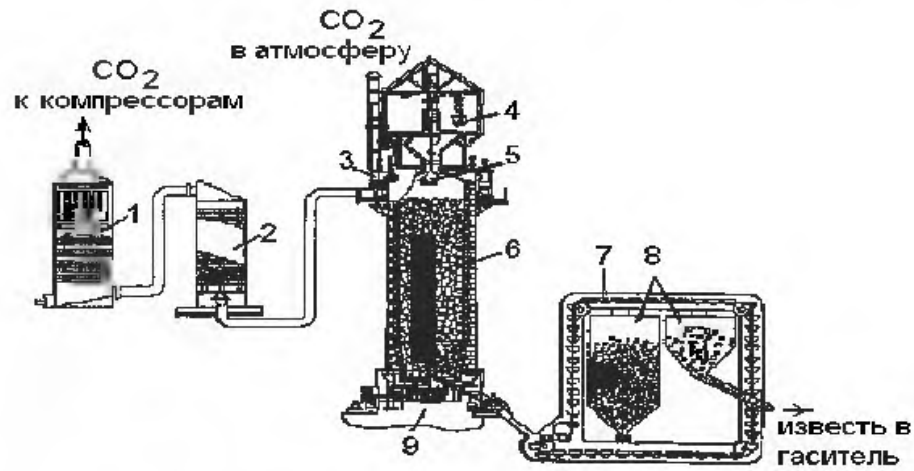


Рис. 7. Технологическая схема производства извести
1 – электрофильтр; 2 – промыватель газа; 3 – общий коллектор; 4 – вагонетка; 5 – загрузочный механизм; 6 – печь; 7 – ковшовый транспортер, 8 – бункер; 9 – выгружной механизм

Воздух для горения топлива подается вентилятором высокого давления. Образующийся в печи газ поступает в общий коллектор *3*, где оседают наиболее крупные частицы пыли. Далее для охлаждения и очистки от пыли газ поступает в промыватель газа ИП (ПГИП) *2* (снизу или сверху), а затем в скрубберную часть электрофильтра ЭФИП *1*. В ПГИП газ охлаждается и освобождается от грубой пыли и части водяных паров, которые конденсируются, а в ЭФИП идет тонкая очистка газа от пыли и мельчайших частиц влаги – тумана.

Расход карбонатного сырья (в пересчете на 100%-ный $CaCO_3$) составляет 1550–1750 кг/т стандартной извести при степени разложения $CaCO_3$, равной 92–94 %. Добиваться высокой степени разложения не рекомендуется, т. к. это связано с повышенным расходом топлива и увеличением продолжительности обжига, а значит, с уменьшением производительности печи и снижением концентрации CO_2 в газе.

Основными аппаратами отделения гашения извести являются *гаситель извести* и *сортировочный барабан для крупного недопала* [1]. Гаситель извести представляет собой стальной барабан диаметром 1,75–2,5 м и длиной 12–15 м, вращающийся со скоростью 3–6 об/мин. Барабан установлен с уклоном $0,5^0$ в сторону выхода известкового молока (рис. 8).

Сортировочный барабан для крупного недопала представляет собой цилиндрический грохот, прикрепленный к гасителю и потому вращающийся вместе с ним. Неразложившиеся куски размером более 40 мм – недопал – направляют на повторный обжиг. Для отделения мелкого перекала служит *сортировочный барабан для мелкого перекала*, представляющий собой вращающееся сито в форме усеченной шестигранной пирамиды. Тонкая очистка от взвешенных частиц осуществляется в классификаторах.

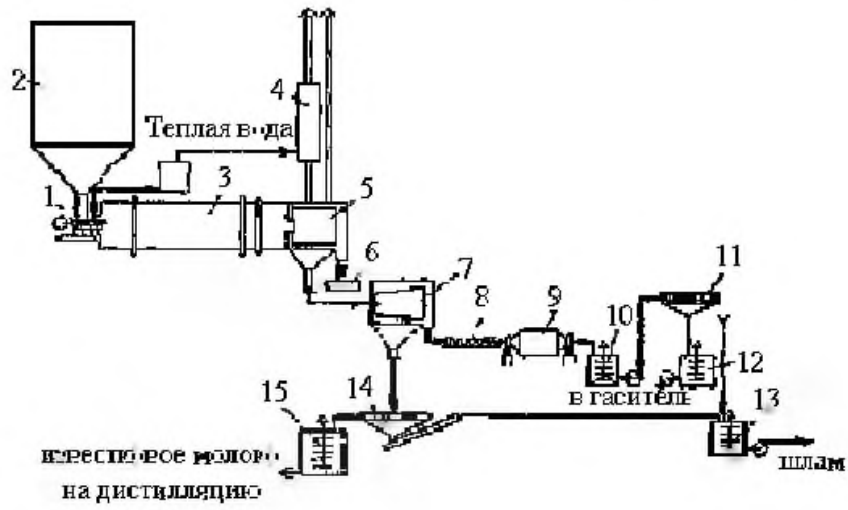


Рис. 8. Технологическая схема приготовления $Ca(OH)_2$:
1 – лотковый питатель; 2 – рабочий бункер; 3 – барабан-гаситель; 4 – конденсатор; 5 – сортировочный барабан для крупного недопала; 6 – транспортер; 7 – сортировочный барабан для мелкого недопала; 8 – шнек; 9 – шаровая мельница мокрого помола; 10 – мешалка неочищенного слабого известкового молока; 11 – виброгрохот; 12 – мешалка очищенного слабого известкового молока; 13 – мешалка отбросного шлама; 14 – классификатор; 15 – мешалка концентрированного известкового молока

Технологическая схема получения известкового молока включает две основные операции:

а) гашение извести горячей водой;

б) очистку известкового молока от крупных кусков необожженного карбонатного сырья, мелких зерен недопала, перекала и других нерастворимых примесей.

Количество отбросов колеблется в широких пределах (масс. % стандартной извести): крупные отбросы – 1,5–11,0, мелкие – 3,5–10,0 и шлам – 1,0–3. Масса шлама зависит от степени очистки известкового молока.

Охрана труда в отделении известковых печей и гашения извести. Неблагоприятные условия труда возникают в рабочем помещении в результате содержания CO_2 и особенно оксида уг-

лерода, запыленности воздуха известью и повышении его температуры. Следует помнить, что оксид углерода может вызывать сильное отравление и даже смерть. Предельно-допустимая концентрация CO в воздухе составляет всего лишь 3,0 мг/м^3. Поэтому все рабочие должны иметь противогазы марки CO (коробка белого цвета) и работать в респираторе и в спецодежде. Известь и известковое молоко разъедают кожу и могут привести к сильным ожогам. воздействие усиливается с повышением температуры. Работающие с $Ca(OH)_2$ должны иметь резиновые сапоги, брезентовые костюмы, защитные очки и рукавицы. В отделении все устройства обязательно должны быть герметичны, а помещения иметь хорошую вентиляцию.

Одним из технологических показателей процесса обжига карбонатного сырья является степень его обжига или разложения. *Степенью обжига* называют отношение количества разложившегося карбоната кальция ($CaCO_{3разл}$) к количеству загруженного в печь ($CaCO_{3загр}$). Другим количественным показателем производства является концентрация CO_2 в печном газе, которого стремятся поддерживать максимальным, поскольку от его концентрации зависит скорость разложения карбонатного сырья. Рассмотрим некоторые примеры на нахождение основных технологических показателей процесса обжига карбонатного сырья и гашения извести.

Решение типовых задач

Пример 1. Определить степень обжига известняка, если обожженная известь содержит 87 % CaO, 8 % $CaCO_3$ и 5 % примесей.

Решение: Молекулярная масса: $CaCO_3$ – 100, CaO – 56.

Расчет ведем на 100 кг извести, содержащей 87 кг CaO. Для образования 87 кг CaO требуется $CaCO_3$:

$$\overset{x}{CaCO_3} - \overset{87}{CaO},\ x = \frac{87 \cdot 100}{56} = 155{,}4 \text{ кг}$$
$$100 \qquad 56$$

Всего подверглось обжигу $CaCO_3$: 155,4 кг + 8 = 163,4 кг.

Тогда, степень обжига известняка равна $\frac{155,4}{163,4} \cdot 100 = 95,1$ %

Пример 2. При диссоциации $CaCO_3$ образуется газ, содержащий 100 % CO_2, а при сгорании углерода в теоретическом количестве воздуха образуется газ, содержащий 21 % CO_2. Вычислить концентрацию CO_2 в печном газе, образующемся при обжиге известняка с теоретическим расходом углерода:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 42,9 \text{ ккал/г-моль}$$

Решение: При обжиге 1 кг-моль $CaCO_3$, т. е. 100 кг $CaCO_3$, получится 22,4 м^3 CO_2. При этом расходуется тепла 42900 ккал.

Для получения такого количества тепла необходимо сжечь углерода (при его теплотворной способности 8100 ккал/кг)

$$\frac{42900}{8100} = 5,29 \text{ кг.}$$

При сжигании этого количества углерода образуется

$\frac{5,29 \cdot 22,4}{12} = 9,9$ м^3 CO_2 и используется для горения 9,9 м^3 O_2.

Этому количеству O_2 в воздухе соответствует объем N_2

$$\frac{9,9 \cdot 79}{21} = 37,2 \text{ м}^3$$

Таким образом, общее количество газов (CO_2, O_2 и N_2) равно:

$$22,4 + 9,9 + 37,2 = 69,5 \text{ м}^3.$$

Концентрация CO_2 в газе (объем.%): $\frac{22,4 + 9,9}{69,5} \cdot 100 = 46,5$

Пример 3. Вычислить теоретическое содержание CO_2 в печном газе при расходе в качестве топлива 6,5 кг углерода на обжиг 100 кг $CaCO_3$ и при использовании обогащенного кислородом воздуха, содержащего 28 % O_2.

Решение: Количество CO_2, выделяющегося при диссоциации 100 кг карбоната кальция, составляет 22,4 м^3.

Количество CO_2, образующегося в результате горения углерода равно:

$$\frac{6,5 \cdot 22,4}{12} = 12,1 \text{ м}^3.$$

Такой же объем будет занимать израсходованный кислород. Поэтому количество азота, перешедшего из воздуха в газ, составит:

$$\frac{12{,}1 \cdot 72}{28} = 31{,}1 \text{ м}^3,$$

где 72 и 28 – содержание азота и кислорода в воздухе, %.

Таким образом, всего образуется газа: 22,4 +12,1+31,1 = 65,5 м^3

Концентрация CO_2 в газе составит $\frac{(22{,}4 + 12{,}1) \cdot 100}{65{,}6} = 52{,}5$ %.

Пример 4. Определить до какой температуры нагреется гашеная известь, температура которой 50 ^{0}C, если для гашения 1 кг ее, содержащей 85 % CaO, взять на 50 % больше воды, чем требуется теоретически. Температура воды равна 20 ^{0}C. Температуру пара, выделяющегося при гашении, принять усяовно 100 ^{0}C.

Решение: При гашении 1 кг (перевести в гр) извести (85 % CaO) по реакции $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15{,}93$ ккал/г-моль выделяется тепла:

$$\frac{850 \cdot 15{,}93}{56} = 242 \text{ ккал}$$

Теоретически потребное количество воды для гашения равно

$$\frac{850 \cdot 18}{56} = 273 \text{ г}.$$

Избыток воды составляет 273 0,5 = 136,5 г.

Тепло, расходуемое на нагрев и испарение избыточного количества воды.

$$(639{,}4 - 20)\ \ 0{,}1365 = 84{,}5 \text{ ккал},$$

где 639,4 – энтальпия пара, ккал/кг;

20 – энтальпия поступающей воды, ккал/кг

Следовательно, на нагрев извести используется

$$242 - 84{,}5 = 157{,}5 \text{ ккал}.$$

Температура извести повысится на

$$\frac{157{,}5}{(1 + 0{,}273) \cdot 0{,}3} = 412^0 C,$$

где 0,3 – теплоемкость извести, ккал/(кг град)

Контрольные вопросы и задачи:

1. Устройство известково-обжигательной печи
2. Как влияет конструкция печи на показатели процесса обжига сырья?
3. От чего зависит технологический режим процесса обжига известняка?
4. Что влияет на температуру зоны обжига?
5. Объясните принцип работы электрофильтра, его устройство.
6. Для чего предназначен гаснтель извести, каково его устройство?
7. Назначение сортировочного барабана для крупного недопала.
8. Из каких операций состоит стадия приготовления $Ca(OH)_2$?
9. Каково содержание CaO в извести (%), если известняк содержал 95 % $CaCO_3$, 1 % влаги, 4 % прочих не изменяющихся при обжиге примесей, при степени разложения, равной 100 и 95 %?
10. Обожженная известь содержит 88,9 % CaO, 7,8 % $CaCO_3$ и 3,3 % примесей. Определите степень обжига известняка.

1.4.2. Нахождение теплового баланса процесса обжига известняка

Тепловой баланс какого-либо процесса составляется на основе закона сохранения энергии [11], его уравнение в общем виде выглядит следующим образом:

$$\sum Q_{пр} = \sum Q_{расх}, \qquad (1.13)$$

где $Q_{пр}$ – приход теплоты в данном аппарате;

$Q_{расх}$ – расход теплоты.

Для непрерывных процессов тепловой баланс составляется на единицу времени, а для периодических процессов - на время цикла или отдельного периода обработки.

Тепловой баланс рассчитывается по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов экзо- и эндотермических реакций, физнческих превращений, происходящих в реакторе (испарение, конденсация и др.), с учетом подвода извне или отвода тепла с продуктами реакции, а также через стенки аппаратуры. Поэтому уравнение теплового баланса (1.13) записывается следующим образом

$$Q_т + Q_ж + Q_г + Q_ф + Q_{х.р.} + Q_п = \\ = Q_т' + Q_ж' + Q_г' + Q_ф' + Q_{х.р}' + Q_п', \qquad (1.14)$$

где $Q_т$, $Q_ж$, $Q_г$ – тепло вноснмое в реактор твердыми, жидкими, газообразными веществами соответственно:

$Q_т'$, $Q_ж'$, $Q_г'$ – тепло, уноснмое из аппарата с продуктами, полупродуктами в тех же агрегатных состояниях;

$Q_ф$ и $Q_ф'$ – теплота физнческих процессов, идущих с выделением и поглощением теплоты соответственно;

$Q_{х.р}$ и $Q_{х.р}'$ – теплота экзо- и эндотермических реакций соответственио;

$Q_п$ – количество тепла, подводимое в аппарат извне,

$Q_п'$ – потери тепла в окружающую среду.

Величины $Q_т$, $Q_ж$, $Q_г$, $Q_т'$, $Q_ж'$ и $Q_г'$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него по формуле:

$$Q = G \ c \ t, \qquad (1.15)$$

где G – количества вещества;

c – средняя теплоемкость этого вещества;

t – температура.

Теплоемкости газов (Дж/моль К) находят по формуле

$$c = a_0 + a_1T + a_2T^2 \qquad (1.16)$$

Суммарная теплота физических процессов рассчитывается по формуле

$$Q_ф = G_1r_1 + G_2r_2 + G_3r_3, \qquad (1.17)$$

где G_1, G_2, G_3 – количества компонентов смесн, претерпевших фазовые переходы в данном реакторе;

r_1, r_2, r_3 – теплоты фазовых переходов (коиденсация, кристаллизация, растворение и т. д.).

Тепловые эффекты химических реакций рассчитываются по закону Гесса на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции. Тепловой эффект реакции это разность между теплотами образования всех продуктов реакции и теплотами образования всех реагентов. Изобарные теплоты образования приведены в справочниках физико-химических, термохимических или термодинамических величин [12].

Подвод теплоты в аппарат можно найти по потере количества теплоты теплоносителем:

– греющей воды $(G_в c_в)\, Q_п = G_в c_в\, (t_{нач} - t_{кон})$ (1.18)

– пара $Q_п = Gr$ (1.19)

или по формуле теплопередачи через греющую стенку

$$Q_п = k_т F\, (t_г - t_х)\tau, \qquad (1.20)$$

где $k_т$ – коэффициент теплопередачи:

F – поверхность теплообмена;

$t_г$ и $t_х$ – соответственно температура горячего (теплоноснтель) и холодного вещества в аппарате;

τ – время

Термическое разложение карбоната кальция осуществляют в смесн с коксом. За счет тепла сгорания последнего обеспечиваются необходимые температуры и компенснруется затрата тепла на диссоциацию карбонатв кальция [8]. При подсчете теплоты сгораиия топлива по его элементариому составу в технических расчетах (в кДж) используют формулу Менделеева

$$Q^н_р = 339{,}3\ C + 1256\ H - 109\ (O - S) - 25{,}2\ (9\ H + W), \qquad (1.21)$$

где C, H, O и S – содержание углерода, водорода, кислорода и серы, % (масс.);

W – содержание влаги в топливе (с учетом в ней золы и азота), % (масс.).

На основе элементарного состава топлива теоретнческий расход воздуха G (кг на 1 кг топлива) находят по формуле

$$G_{теор} = 0{,}116\ C + 0{,}348\ H + 0{,}0435\ (S - O). \qquad (1.22)$$

Количество теплоты, вносимое влажным воздухом, находят по формуле

$$I_{возд} = \alpha\ G_{теор}(1{,}02 + 1{,}95\ x)\ t_{возд}, \qquad (1.23)$$

где α – коэффициент избытка воздуха (для твердого топлива равен 1,3÷1,7; для жидкого – 1,1÷1,2; для газообразного – 1÷1,2);

1,02 и 1,95 – соответственно удельная теплоемкость воздуха и водяных паров, кДж/кг;

x – влагосодержание воздуха, кг на 1 кг сухого воздуха;

$t_{возд}$ – температура воздуха, поступающего на сгорание.

Решение типовых задач

Пример 1. В цех ИП поступает известняк состава: 89.9 % $CaCO_3$; 5,94 % $MgCO_3$; 4,16 % кремнеземистых веществ и кокс, содержащий 85,25 % С и 14,75 % золы. Расход топлива равен 7,5 кг на 100 кг извести. Температура в зоне реакции 1050 ^{0}С. Температура поступающего воздуха и извести 15 ^{0}С, выгружаемой извести 50 ^{0}С.

Углерод топлива сгорает полностью, оксид углерода в отходящих газах отсутствует, карбонаты разлагаются полностью Определить:

1) выход извести; 2) расход воздуха, необходимого для горения; 3) до какой температуры разогреется воздух за счет тепла извести; 4) количество образующихся газов; 5) температуру выходящих из печи газов после охлаждения их известняком и топливом

Решение: Расчет ведем на 100 кг известняка. Молекулярные массы

$CaCO_3$ – 100; $MgCO_3$ – 84,3; CaO – 56, MgO – 40,3.

1. Из 100 кг известняка образуется:

известн $\overset{89,9}{CaCO_3} - \overset{x}{CaO}$, $x = \dfrac{89,9 \cdot 56}{100} = 50{,}344$ кг;
$\quad\ 100 \quad\ 56$

$$\underset{84,3}{MgCO_3} - \underset{40,3}{MgO},\ x = \frac{5,94 \cdot 40,3}{84,3} = 2,84 \text{ кг};$$

кремнеземистых веществ 4,16 кг;

золы кокса 7,5 0,1475 = 1,106 кг.

Всего: 50,344 + 2,84 + 4,16 + 1,106 = 58,45 кг.

2 Рассчитываем расход воздуха для горения топлива. Количество углерода, вносимого топливом: 7,5 0,8525 = 6,39 кг.

Количество воздуха, необходимого для сжигания топлива:

$$\underset{12}{6,39 кг C_{топливо}} - \underset{32}{x кг O_2 воздух},\ x = \frac{6,39 \cdot 32}{12} = 17,04 \text{ кг } O_2,$$

где 12 и 32 – атомные веса углерода и кислорода.

Это количество кислорода в воздухе составляет в вес. %:

$$\frac{17,04 \cdot 100}{23,1} = 73,7,$$

где 23,1 - масса кислорода в воздухе, вес. %.

3. Температура воздуха после подогрева его за счет тепла извести определяется из уравнения теплового баланса охлаждения извести и нагревания воздуха: $G_{изв}\, c_{изв}\, (t_{изв} - t_{кон}) = G_{возд}\, c_{возд}\, (t'_{кон} - t'_{нач})$. Все величины этого уравнения известны, кроме конечной температуры воздуха $t'_{кон}$, которую и необходимо определить.

Приимая теплоемкость извести равной 0,19 ккал/кг град, а теплоемкость воздуха 0,24 ккал/кг град, получаем

$$58,4 \quad 0,19\ (1050–50) = 73,7 \quad 0,24\ (t'_{кон} – 15)$$

Отсюда находим температуру, до которой нагреется воздух

$$t'_{кон} = 640\ ^{\circ}C.$$

4 Весовое количество образующихся газов равно сумме количеств воздуха, углерода, топлива и диоксида углерода, получаемой из $CaCO_3$ и $MgCO_3$:

$$73,7 + 6,39 + 89,9 \cdot \frac{44}{100} + 5,94 \cdot \frac{44}{84,3} = 122,7 \text{ кг},$$

где 44 – молекулярная масса диоксида углерода.

5. Температуру отходящих газов определяем из уравнения теплового баланса нагреваиия известняка и топлива и охлаждения газа:

$$G_{изв} c_{изв} (t_{кон} - t_{нач}) + G_{топ} c_{топ} (t_{кон} - t_{нач}) = G_{газ} c_{газ} (t'_{нач} - t'_{кон}).$$

Принимая теплоемкость известняка равной 0,22 ккал/кг град и среднюю теплоемкость газов 0,23 ккал/кг град, а угля – 0,2 ккал/кг град, и, подставив эти значения в уравнение теплового баланса, получаем

$$100 \cdot 0{,}22 (1050 - 15) + 7{,}5 \cdot 0{,}2 (1050 - 15) = 122{,}7 \cdot 0{,}23 (1050 - t'_{кон}).$$

$$24322{,}5 = 28{,}2 (1050 - t'_{кон}).$$

Откуда находим гемпературу газов, уходящих из печи $t'_{кон} = 187{,}5^{0}$.

Пример 2. При обжиге шихты, содержащей 10 т известняка и кокса, определить 1) тепловой эффект реакции обжига; 2) расход кокса состава (масс.%) С – 91; золы – 7; влаги – 2; 3) состав обжиговых газов в процентах (по объему). Степень диссоциации при обжиге известняка 95 %. Воздух подается с избытком α = 1,4. Теплоты образования, кДж/кмоль: $CaCO_3$ – –1206000; CaO – 635100; CO_2 – 393510. Теплотворная способность чистого углерода 32784 кДж/кг. Термическое разложение идет по реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$.

Решение:

1. Тепловой эффект разложения 1 кмоль $CaCO_3$ (100 кг $CaCO_3$) находят по закону Гесса. 635100 + 393510 – 1206000 = = –177390 кДж/кмоль.

С учетом степени диссоциации –177390 · 0,95 = –168520 кДж/кмоль.

2. Для диссоциации 10 т $CaCO_3$ требуется чистого углерода (с учетом степени диссоциации) 168 520 · 10 000/(32 784 · 100) = = 514 кг, при условии полиого сгорания углерода до CO_2.

В коксе содержится 91 % С, тогда требуется кокса:

514 · 100/ 91 = 564 кг.

3. Определим состав отходящих газов. Образовалось CO_2:

а) в результате диссоциации 10 т известняка

10000 22,4/ 100 = 2240 м^3, с учетом степени диссоциации 2240 0,95 = 2128 м^3;

б) в результате сгорания кокса в печи по реакции

$C + O_2 = CO_2$

$$514 \cdot \frac{22,4}{12} = 959,5 \text{ кг, переводя в м}^3\text{, } 959500$$

Всего образовалось CO_2 : 2128 + 959500 = 961628 м^3

На сгорание кокса расходуется кислорода столько же, сколько образуется CO_2, т. е. 959500 м^3. Всего поступает кислорода с учетом α = 1,4 959500 1,4 = 1343300 м^3.

Осталось O_2 в отходящих газах: 1343300 – 959500 = 383800 м^3

Азот поступает с кислородом воздуха:

1343300 79/21 = 5050800 м^3.

Таким образом, состав печного газа следующий:

	м^3	% (об)
CO_2	961628	15,03
O_2	383800	6,0
Азот	5050800	78,97
Итого:	6396228	100

Пример 3. Определить состав и количество газов, выделяющихся из шахтной известково-обжигательной печи.

Рабочий состав топлива (%)

C^p	80,1
H^p	1,6
S^p	1,7
N^p	1,0
O^p	0,9
A^p	9,2
W^p	5,5
Всего:	100

Состав известняка (%)

$CaCO_3$	93,5
$MgCO_3$	0,5
$Me_2O_3 + SiO_2$	3,0
H_2O	3,0
Всего:	100

Температура наружного воздуха, известняка и топлива 15 °С.

Решение: Низшую теплотворную способность 1 кг топлива рассчитываем по формуле Менделеева

$$Q^{н}_{р} = 81\ C^{р} + 300\ H^{р} + 26\ (S^{р} - O^{р}) - 6\ (9\ H^{р} + W^{р}) =$$
$$= 8180{,}1 + 300\ 1{,}6 + + 26\ (1{,}7 - 0{,}9) - 6\ (9\ 1{,}6 + 5{,}5) = 6869{,}5 \text{ ккал/кг}.$$

Теоретический расход воздуха на полное сгорание 1 кг топлива составит

$$G_{теор} = 0{,}089\ C^{р} + 0{,}268\ H^{р} + 0{,}033\ (S^{р} - O^{р}) =$$
$$0{,}089\ \ 80{,}1 + 0{,}268\ \ 1{,}6 + 0{,}033\ (1{,}7 - 0{,}9) = 7{,}59 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Принимаем коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1{,}02$. Практическое количество воздуха составит

$$G_{прак} = 1{,}02\ \ 7{,}59 = 7{,}74 \text{ м}^3/\text{кг или } 7{,}74\ \ 1{,}293 = 10 \text{ кг/кг},$$

где 1,293 – плотность воздуха, кг/м^3.

Потери тепла от химической неполноты сгорания принимаем равными 2 % от тепла, внесенного топливом в шахту печи 6869,5 0,02 = 137,4 ккал/кг.

Количество углерода, сгорающего до CO: $\frac{137{,}4}{2452{,}6} = 0{,}056$ кг,

где 2452,6 – теплота сгорания углерода в CO, ккал/кг

Потери тепла от механической неполноты сгорания топлива принимаем равными 3 %: 6869,5 0,03 = 206 ккал/кг.

Количество несгоревшего углерода: $\frac{206}{8100} = 0{,}0255$ кг, где 8100 – теплота сгорания в CO_2, ккал/кг.

Количество углерода топлива, принимающего участие в горении

$$0{,}801 - 0{,}0255 = 0{,}7755 \text{ кг}.$$

При сгорании углерода топлива образуется CO

$$0{,}056 \ \frac{28}{12} = 0{,}131 \text{ кг или } 0{,}131 \ \frac{22{,}4}{28} = 0{,}105 \text{ м}^3,$$

где 28 и 12 – соответственно, молекулярные веса CO и C.

Образуется CO_2: $(0{,}7755 - 0{,}056) \ \frac{44}{12} = 2{,}638$ кг или $\frac{2{,}638 \cdot 22{,}4}{44} = 1{,}34 \text{ м}^3$.

При сгорании H_2 топлива образуется воды: $0{,}016 \ \frac{18}{2} = 0{,}144$ кг.

Общее содержание водяных паров в продуктах сгорания (с учегом испарения влаги топлива) равно

$$0{,}144 + 0{,}055 = 0{,}199 \text{ кг или } \frac{0{,}199 \cdot 22{,}4}{18} = 0{,}247 \text{ м}^3$$

При сгорании серы топлива образуется SO_2:

$$0{,}017 \ \frac{64}{32} = 0.034 \text{ кг или } \frac{0{,}034 \cdot 22{,}4}{64} = 0.012 \text{ м}^3$$

Количество азота, вносимое в продукты сгорания с воздухом:

10 0,77 = 7,7 кг, где 0,77 – содержание азота в воздухе, вес. доли.

Суммарное содержание азота в продуктах сгорания (с учетом азота из топлива) составит: 7,7 + 0,01 = 7,71 кг или

$$\frac{7{,}71 \cdot 22{,}4}{28} = 6{,}17 \text{ м}^3.$$

Вместе с воздухом в печь поступает кисяорода: 10 –7,7 = 2,3 кг.

Количество кислорода, затраченное на горение, составит:

а) при сгорании 0,056 кг C в CO: $0{,}056 \ \frac{16}{12} = 0{,}075$ кг;

б) при сгорании (0.7755 – 0.056) кг C в CO_2: (0.7755 – 0.056) $\frac{32}{12} = 1{,}92$;

в) при сгорании 0,016 кг H_2 в H_2O: $0{,}016 \ \frac{16}{2} = 0{,}128$ кг,

г) при сгорании 0,017 кг серы в SO_2. 0,017 $\frac{32}{32}$ = 0,017 кг.

Суммарное количество кислорода, затраченное на горение 1 кг топлива, равно 0,075 + 1,92 + 0,128 + 0,017 = 2,14 кг.

Количество избыточного кислорода в продуктах сгорания топлива:

$$2,3 - 2,14 = 0,16 \text{ кг или } 0,16 \frac{22,4}{32} = 0,122 \text{ м}^3.$$

Ниже приведен состав и количество продуктов сгорания 1 кг топлива

Компоненты	Количество	
	кг	м³
CO_2	2,638	1,34
CO	0,131	0,105
H_2O	0,199	0,247
SO_2	0,034	0,012
N_2	7,71	6,17
O_2	0,16	0,122
Всего:	10,872	7,996

Количество недопала при обжиге известняка принимаем 5 %. На 1 кг известняка это составит: 0,935 0,05 = 0,047 кг.

При обжиге 1 кг известняка выделится

$$CO_2 \text{ из } CaCO_3\text{: } (0,935 - 0,047) \frac{44}{100} = 0,391 \text{ кг;}$$

$$CO_2 \text{ из } MgCO_3\text{: } 0,005 \frac{44}{84,33} = 0,003 \text{ кг,}$$

где 44 и 100 – соответствующие молекулярные веса CO_2 и $CaCO_3$;

84,33 – молекулярный вес $MgCO_3$.

Исходя из условия, при обжиге 1 кг известняка выделится 0,03 кг воды.

Всего выделится CO_2 и воды при обжиге 1 кг известняка:

0,391 + 0,003 + 0,03 = 0,424 кг.

Расход известняка на 1 кг извести составит $\frac{1}{1-0{,}424} = 1{,}735$ кг.

Пример 4. Составить тепловой баланс печи обжига известняка, используя данные предыдущей задачи.

Решение: Обозначим расход топлива на 1 кг продукта через x кг. Количество газов, выделяющихся в процессе обжига известняка

CO_2 от сгорания топлива.....1,34 x м^3

CO_2 от разложения $CaCO_3$... 1,735 (0,391 + 0,003) 22,4 / 44 = 0,348 м^3

CO.....0,105 x м^3

H_2O от сгорания топлива.....0,246 x м^3

H_2O от нагрева известняка... 1,735 (0,03 22,4)/ 18 = 0,064 м^3

SO_2.....0,012 x м^3

N_2.....6,17 x м^3

O_2.....0,122 x м^3

Состав и количество отходящих газов на 1 кг извести

CO_2.....1,34 x + 0,348

CO.....0,105 x

H_2O.....0,246 x + 0,064

SO_2.....0,012 x

N_2.....6,17 x

O_2.....0,122 x

7,995 x + 0,412

Для определения расхода топлива на 1 кг извести составляем тепловой баланс обжига.

Приход тепла (ккал)

1) с топливом:

потенциальная энергия топлива 6869,5 x;

физическое тепло топлива: 0,2 15 x = 3,0 x,

где 0,2 – теплоемкость топлива, ккал/кг град;

2) с воздухом: 7,74 0,3 15 x = 3.48 x,

где 0,3 – теплоемкость воздуха, ккал/м^3 град:

3) с известняком: 1,735 15 0,209 = 5,45,

где 0,209 – теплоемкость известняка, ккал/кг град.

Всего приходит тепла: $6869{,}5x + 3x + 3{,}48x + 5{,}45 =$
$= 6875{,}98x + 5{,}45$ ккал.

Расход тепла (ккал)

1) за счет механической неполноты сгорания топлива: $206\,x$,
где 206 – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива, ккал/кг,

2) на испарение влаги из известняка: 0,03 1, 735 637 = 33,1 ккал,
где 637 – теплосодержание пара, ккал/кг;

1,735 – расход известняка на 1 кг извести, кг;

3) на разложение $CaCO_3$ и $MgCO_3$:
[(0,935 – 0,047) 425 + 0,005 340] 1,72 = 678,368 ккал,

где 425 и 340 – теплоты разложения $CaCO_3$ и $MgCO_3$, ккал/кг;

4) потери тепла с отходящими газами, нагретыми до 300 ^{0}C:

$$(V_{CO_2}c_{CO_2} + V_{CO}c_{CO} + V_{N_2}c_{N_2} + V_{H_2O}c_{H_2O} + V_{SO_2}c_{SO_2} + V_{O_2}c_{O_2}) \quad 300 =$$

$$= (1{,}34x + 0{,}348) \quad 0{,}449 \quad 300 + 0{,}105x \quad 0{,}312 \quad 300 + 6{,}17x \quad 0{,}312 \quad 300 + (0{,}246x + 0{,}064) \quad 0{,}367 \quad 300 + 0{,}012x \quad 0{,}45 \quad 300 + 0{,}122x \quad 0{,}324 \quad 300 = 808{,}31x + 54{,}05 \text{ ккал},$$

5) унос тепла с выгружаемой из печи известью, нагретой до 90 ^{0}C (известь, зола, несгоревшее топливо): $G_{изв} \quad c_{изв} \quad t + (G_{золы} + G_{тоши})\,xct = 1 \quad 0.188 \quad 80 + (0.092 + 0.0255)\,x \quad 0.2 \quad 80 = 15{,}04 + 1.88\,x$;

6) химическая неполнота сгорания топлива $137{,}4x$,
где 137,4 – потери тепла от химической неполноты сгорания топлива, ккал/кг;

7) потери тепла принимаем 6 % от тепла, внесенного с топливом:

$$0{,}06 \quad 6869{,}5x = 413\,x.$$

Всего расход тепла. $1566{,}59\,x + 780{,}558$ ккая

Приравнивая приход тепла расходу, находим

$$6875{,}98x + 5{,}45 = 1566{,}59x + 780{,}558$$

Из уравнения далее находим: $x = \dfrac{775{,}108}{5309{,}39} = 0{,}146$ кг

Расход воздуха $7{,}74x = 1{,}13$ м^3 или 1,13 1,293 = 1,46 кг,
где 1,293 – плотность воздуха, кг/м^3.

Подставив значение x, находим состав и количество отходящих газов:

	$м^3$	объем.%
CO_2	$1{,}34x + 0{,}348 = 0{,}543$	34,4
CO	$0{,}105x = 0{,}0153$	0,97
H_2O	$46x + 0{,}064 = 0{,}1$	6,3
SO_2	$0{,}012x = 0{,}002$	0,12
N_2	$6{,}17x = 0{,}901$	57,07
O_2	$0{,}122x = 0{,}018$	1,14
Всего:	1,5793	100

Состав и количество сухого газа:	$м^3$	объем. %
CO_2	0,543	36,7
CO	0,0153	1,035
SO_2	0,002	0,135
N_2	0,901	60,91
O_2	0,018	1,22
Всего:	1,4793	100

Контрольные вопросы и задачи:

1. Как находится тепловой баланс процесса?
2. Какие процессы учитываются при составленни теплового баланса?
3. Какую формулу используют при подсчете теплоты сгорания топлива?
4. Как определяется суммарная теплота физнческих процессов?
5. Как находятся тепловые эффекты химических реакций?
6. Назовите законы Гесса, дайте им формулировку.
7. Как находится теоретическнй расход воздуха, необходимый для сгорания топлива? В каких единицах он выражаегся?
8. Определить количество тепла, выделяемого при гашенни 100 кг CaO.
9. Рассчитайте количество охлаждающей воды, подаваемой

на скруббер ИП на 1 т соды, если расход газа 800 м^3/т (при н.у.), начальная температура газа 120 ^{0}С, а конечная 20 ^{0}С. Вода поступает на скруббер с температурой 15 ^{0}С, вытекает из скруббера при 45 ^{0}С. Средняя теплоемкость газа 0,34 ккал/м^3 град

10. Сколько потребуется воздуха (в кг) для полного сжигания 1 кг углерода, если избыток воздуха сверх теоретически необходимого составляет 10 %. Сколько потребуется воздуха при том же его избытке, если 5 % углерода сгорает до оксида углерода?

1.5. Физико-химические основы очистки сырого рассола

На содовых заводах к рассолу предъявляются следующие осиовные требования: он должен быть насыщен или близким к насыщению NaCl (305–310 г/л), содержание примесей, в частности кальциевых и магниевых солей, должно быть минимальным. Искусственные и естественные рассолы содержат примеси Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2} и др. Обычно в сыром рассоле содержится около 0,5–2,3 г/л ионов Ca^{2+} и 0,02–2,1 г/л ионов Mg^{2+} [1]. Если их предварительно не удалять, то при поглощении NH_3 и CO_2 из рассола будут выпадать в осадок плохо растворимые соединения $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $2NaCl\ 2Na_2CO_3\ 2MgCO_3$ (нортупит) и др, которые могут вызвать следующие негативные последствия:

1) загрязнение продукта и засорение аппаратуры, трубопроводов, например. забивание этими осадками аппаратуры станции абсорбции приводит к остановке для чистки каждые 1–2 месяца,

2) установка 6–8 последовательно соединенных отстойников, где оседает шлам, для осветления аммонизированного рассола;

3) потеря аммонизированного рассола из-за уноса его вместе с шламом при откачивании на станцию дистилляции;

4) потеря части извести в смесителе в результате реакции между содержащимися в рассоле карбонатом аммония и $Ca(OH)_2$: $Ca(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4OH$;

5) понижение концентрации ионов натрия в аммонизированном рассоле, вследствие образования и выпадения в осадок нерастворимой тройной соли нортупита, что в свою очередь приводит к снижению коэффициента использования натрия U_{Na}.

В виду перечисленных причин сырой рассол перед подачей его в пронзводство очищают от примесей солей кальция и магния. Для осаждения ионов кальция применяют Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ и реже Na_2SO_4; ионы магния осаждаются известью, NaOH или NH_4OH. Соответственно различают следующие способы предварительной очистки сырого рассола: содовый, известково-содовый способ. содово-каустический, известково-сульфатно-содовый, известково-аммиачный. Наиболее распространенным является известково-содовый способ, который можно производить без подогрева рассола при 15–25 ^{0}C, однако повышение температуры рассола до 40–45 ^{0}C приводит к более быстрому отстаиванию осадков (время отстаивания сокращается на ~ 25 %). Очистка рассола известково-содовым способом заключается в следующем: для удаления солей кальция используют соду, а солей магния – известковое молоко, при этом ионы Ca^{2+} осаждаются в виде $CaCO_3$, а ионы Mg^{2+} – в виде Mg(OH), по реакциям:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2;$$
$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Mg(OH)_2;$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl;$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4. \qquad (1.24)$$

Чем больше солей кальция и магния содержится в рассоле, тем меньше их растворимость в концентрированном рассоле (310 г/л NaCl), тем больше требуется соды и извести для их осаждений. Это увеличивает стоимость самой операции очистки, что соответственно ведет к удорожанию продукта

Ионы SO_4^{2} остаются в растворе в виде хорошо растворимой соли Na_2SO_4, образующейся по реакции:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3. \qquad (1.25)$$

Его присутствие усложняет в дальнейшем регенерацию NH_3 в отделении дистилляции, в процессе которой на стенках дистиллера отлагается гипс. Для удаления SO_4^{2-}-ионов на стадии подземного выщелачивания предложено использовать ПАВ, избирательно адсорбирующиеся на поверхности частиц $CaSO_4$, препятствуя их растворению. К ним относятся некоторые сульфопроизводные алифатических и ароматических соединений, гексаметафосфат и триполифосфат натрия [3].

Осадки $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ оседают в специальных отстойниках. Осаждение твердых частиц из суспензии сопровождается рядом сложных физико-химических явлений. Сначала образуются высокодисперсные аморфные сильно гидратированные осадки, содержащие основные соли кальция и магния. Постепенно эти соли освобождаются от гидратных оболочек, после чего становится возможным образование карбоната кальция и гидроокиси магния. Параллельно идут процессы кристаллизации аморфных вначале осадков и укрупнение кристаллов в более крупные компактные агрегаты, имеющие вид хлопьев. Кристаллы $CaCO_3$ имеют обычно размер от 1 до 10 мк. тогда как размеры отдельных кристаллов $Mg(OH)_2$ составляют всего несколько сотых долей микрона, т. е. неразличимы даже под микроскопом. Поэтому если отдельные кристаллы $CaCO_3$ оседают со скоростью не более 0,1 м/ч. то отдельные кристаллы гидроокиси магния вообще не будут оседать. Поэтому при осаждении этих осадков не наблюдается четкой границы между осветленной жидкостью и суспензией, т. к. в составе суспензии обычно находятся очень мелкие частицы, осветляемая жидкость долгое время остается мутной. Быстрое оседание мелких частиц возможно лишь при совместном (консолидированном) осаждении, когда отдельные частицы (мелкие и крупные) объединяются в агрегаты-хлопья и оседают с одинаковой скоростью, что дает четкую границу осветленной части суспензии. В зависимости от условий осаждения скорость оседания хлопьев может изменяться в широких пределах от 1 до 4 м/ч

В связи с этим различают два вида осаждения – свободное (когда каждая частица оседает самостоятельно и скорость ее осаждения зависит от размера) и консолидированное. Консолидирован-

ное осаждение сопровождается изменениями микроструктуры осадков $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$: первичная аморфная структура постепенно переходит в кристаллическую. Хлопья гидроокиси магния образованы из мелких кристалликов, а чем мельче частицы, тем легче протекает их агрегирование. Крупные частицы $CaCO_3$ легче агрегируются в присутствии тонкодисперсного осадка $Mg(OH)_2$, который, адсорбируясь на поверхности $CaCO_3$, выполняет роль коагулянта Поэтому при консолидированном осаждении образуются смешанные агрегаты, состоящие из $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$.

При исследовании pH суспензии $CaCO_3$ в рассоле было установлено, что в рассол поступают ионы OH^- в результате перехода первично образовавшихся основных солей Ca^{2+} в средние и десорбции щелочи, адсорбированной хлопьями в начальный период осаждения. Поэтому щелочность раствора по мере старения суспензии $CaCO_3$ увеличивается. Осаждение $Mg(OH)_2$, наоборот, сопровождается уменьшением щелочности раствора, т. е. поглощением осадком OH^--ионов из раствора. Значит заряд свежеосажденного $Mg(OH)_2$ должен быть более положительным. Поскольку осадки $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ несут противоположные заряды ($CaCO_3$ имеет в рассоле небольшой отрицательный заряд, а $Mg(OH)_2$ – положительный заряд), совместное их присутствие и взаимодействие должно ускорять агретирование и осаждение осадка.

Таким образом, консолидированность отстоя является основным условием быстрого и полного осветления рассола, а процесс образования хлопьев зависит от ряда факторов, в частности зиака и величины заряда частиц суспензии. Для достижения высоких скоростей осаждения, как видио из табл. 4, содержание ионов Ca^{2+} в сыром рассоле должно быть в 3–9 раз больше содержания ионов Mg^{2+}. При этом достигается и высокая степень уплотиения осадка, что снижает потери очищениого рассола с удаляемым шламом. При увеличении содержания в рассоле солей магния образующиеся хлопья становятся более прочными и трудиее разрушаются, поэтому объем шлама, образованиого этими хлопьями, увеличивается. В связи с этим целесообразио применять известковое молоко при очистке рассолов, богатых магнием, т. к.

при очистке от Mg^{2+} ионы Ca^{2+} из известн переходят в $CaCO_3$, увеличивая тем самым соотношение Ca^{2+} : Mg^{2+} в суспензии [3].

Повышение температуры очищаемого рассола ускоряет процессы ионного обмена и дегидратации и сокращает продолжительность периода индукции. С повышением температуры уменьшается вязкость рассола, увеличивается скорость осаждения и уплотнения суспензии. Однако чрезмерное возрастание или колебания температуры рассола могут нарушать процесс консолидированного осаждения. Кроме того, для последующей стадии производства – абсорбции аммиака – повышение температуры нежелательно. Поэтому при очистке температуру рассола поддерживают в пределах 12–20 ^{0}C. При большом содержании Mg^{2+} очистку рассола ведут при температуре около 20 ^{0}C, а при малом – 12 ^{0}C.

На кинетику осаждения влияет также интенсивность перемешивания, так при увеличении скорости перемешивания сокращается период индукции. К началу образования хлопьев перемешивание должно быть закончено, иначе будет нарушаться процесс образования хлопьев и консолидированного осаждения.

На кинетику осаждения влияет и последовательность введения реагентов. Очередиость подачи реагентов определяется содержанием магния в рассоле. К рассолу, содержащему большие количества магния, например, 2,3 н.д. Mg^{2+} и 1,5 н.д. Ca^{2+}, вначале приливают известковое молоко, а затем соду. Рассол, содержащий меньшее количество магния, например 0,5 н.д. Mg^{2+} и 1,5 н.д. Ca^{2+}, вначале смешивают содой.

Иногда для ускорения протекающих в отстойниках процессов кристаллизации к суспензии добавляют готовые свежеосажденные кристаллы $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ – затравки, играющие роль центров кристаллизации, на которых пронсходит дальнейший рост кристаллов. Они ускоряют осаждение шлама и сокращают период индукции. Необходимое количество затравки зависит от температуры и определяется опытным путем: чем ниже температура, тем меньше должна быть масса затравки.

Таблица 4

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

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

В содовом производстве концентрацию растворов принято выражать в «нормальных делениях» (н.д.), т. е. числом миллилитров 1 н. раствора реактива, израсходованного на титрование 20 мл исследуемого раствора.. Одно нормальное деление отвечает концентрации $\frac{1}{20}$ г-экв вещества в 1 л. Для пересчета н.д. в г/л нужно число н.д. умножить на г-экв данного вещества и разделить на 20. Например. 190.5 н.д. CaO в известковом молоке отвечает концентрации, равной $190{,}5 \cdot \frac{56/2}{20} = 226{,}7$ г/л CaO. Для пересчета концентрации, выраженной в г/л на н.д., нужно число граммов умножить на 20 и разделить на величину г-экв вещества, например: концентрация раствора, содержащего 312 г/л NaCl, отвечает $\frac{312 \cdot 20}{58{,}5} =$ = 106,7 н.д. Следует иметь ввиду, что концентрации соединения и отдельных его ионов, выраженные в н.д., имеют одно и то же численное зиачение, а выраженные в г/л – разные зиачения. Для облегчения пересчетов можно пользоваться для отдельных веществ соответствующим коэффициентом, который представляет собой частное от деления г-экв вещества на 20 (табл. 5). Умножив число

н.д. на значение коэффициента, получают число г/л, и, наоборот, разделив число г/л на соответствующее значение коэффициента, получают число н.д. [8]

Таблица 5

Значения г-экв/20 для различных веществ в содовом производстве

Вещество	Значения величины коэффициента		Вещество	Значения величины коэффициента	
	г-экв	г-экв 20		г-экв	г-экв 20
NH_3	17,032	0,8516	$CaCl_2$	55,497	2,775
NaCl	58,454	2,923	NH_4OH	35,048	1,752
Na_2SO_4	71,03	3,551	$CaCO_3$	50,045	2,502
NH_4Cl	53,497	2,675	CO_2	22,005	1,100
$Ca(OH)_2$	37,048	1,852	$(NH_4)_2SO_4$	66,073	3,304
$NaHCO_3$	84,015	4,201	$(NH_4)_2CO_3$	48,045	2,402
$MgCl_2$	47,617	2,381	NH_4HCO_3	79,058	3,953
NaOH	40,005	2,0	$MgCO_3$	42,165	2,108

Решение типовых задач

Пример 1. Концентрация CaO в известковом молоке равна 189 н.д. Определить содержание CaO и $Ca(OH)_2$ в молоке, а также концентрацию ионов кальция и гидроксид ионов в г/л.

Решение: Находим содержание компонентов (в г/л)

$$1)\ CaO\ 189 \cdot \frac{56/2}{20} = 264;\ 2)\ Ca(OH)_2\ 189 \cdot \frac{74/2}{20} = 350;$$

$$3)\ Ca^{2+}\ 189 \cdot \frac{40/2}{20} = 189;\ 4)\ OH\ 189 \cdot \frac{17}{20} = 161.$$

Пример 2. Определить расход соды и гидроокиси кальция для очистки 1 $м^3$ рассола, содержащего 6,71 кг $CaSO_4$, 0,63 кг $MgCl_2$ и 0,33 кг $CaCl_2$

Решение: При известково-содовой очистке рассола протекают следующие реакции:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2;$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl;$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4;$$
$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH$$

1. Определяем расход известкового молока, необходимого на осаждение гидроокиси магния по 1-ой реакции: 0,63 74 / 95,2 = = 0,49 кг, где 74 и 95,2 – молекулярные массы $Ca(OH)_2$ и $MgCl_2$.

При 10 % избытке расход $Ca(OH)_2$ будет равен 0,49 1,1 = 0,54 кг.

2. Определяем расход соды:

– для перевода $CaCl_2$ по 1-ой реакции: 0,63 106 / 95,2 = 0,7 кг,

где 106 – молекулярный вес соды;

– для перевода $CaCl_2$ в исходном рассоле: 0,33 106 / 111 = 0,32 кг, где 111 – молекулярный вес $CaCl_2$;

– для перевода $CaSO_4$, содержащегося в рассоле: 6,71 106/ 136= = 5,22 кг,

где 136 – молекулярный вес сульфата кальция;

– для связывания избыточного $Ca(OH)_2$, введенного для осаждения гидроокиси магния: (0,54 – 0,49) 106 / 74 = 0,07 кг.

Общий расход соды составит:

$$0,7 + 0,32 + 5,22 + 0,07 = 6,31 \text{ кг}.$$

В пересчете на стандартную 95 %-ную соду расход ее для очистки 1 м^3 рассола составит: 6,31 100 / 95 = 6,64 кг.

Пример 3. Рассол содержит 1,7 н.д. Ca^{2+} и 0,5 н.д. Mg^{2+}. Содержание NaOH в очищенном рассоле 0,08 н.д., избыток соды 0,3 н.д. Определить расход соды и известн на очистку 1 м^3 рассола.

Решение: 1. Определяем расход извести:

– на осаждение ионов Mg^{2+}. по реакции $Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$, требуется эквивалентное количество извести, т е. 0,5 н.д.;

– на получение NaOH, содержащейся в очищенном рассоле по реакции:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaOH,$$

требуется эквивалентное количество извести, т.е. 0,08 н.д.;

– учитывая, что часть извести не вступает в реакцию и уходит в шлам, практически это количество составляет 0,1 н.д.

Таким образом, общий расход извести равен:

$$0,5 + 0,08 + 0,1 = 0,68 \text{ н.д.}$$

Следовательно, для очистки 1 м^3 рассола необходимо CaO:

$$0,68 \cdot 28 / 20 = 0,951 \text{ кг.}$$

Поскольку в извести содержится 85 % CaO, расход ее составит:

$$0,951 / 0,85 = 1,12 \text{ кг}$$

2. Сода расходуется:

– на осаждение ионов Ca^{2+}, по реакции $Ca^{2+} + Na_2CO_3 = 2Na^+ + CaCO_3$, требуется эквивалентное количество соды, т. е. 1,7 н.д.;

– на осаждение ионов Ca^{2+}, образующихся при осаждении ионов Mg^{2+} требуется 0,5 н.д. Na_2CO_3;

– на образование NaOH требуется 0,08 н.д. Na_2CO_3;

– на обеспечение избытка соды требуется 0,3 н.д. Na_2CO_3.

Всего потребуется соды:

1,7 + 0,5 + 0,08 + 0,3 = 2,58 н.д. или 53,0 · 2,58 / 20 = 6,84 г/л, или на 1 м^3 рассола 100%-ной соды составит 6,84 кг.

Так как в технической соде содержится 95 % Na_2CO_3, расход ее на 1 м^3 рассола будет 6,84 / 0,95 = 7,2 кг

Контрольные вопросы и задачи:

1. Значение предварительной очистки сырого рассола в производстве соды.
2. Какие реакции протекают при известково-содовой очистке рассола?
3. Для чего и как удаляют сульфат-ионы, находящиеся в сыром рассоле?
4. Сущность свободного и консолидированного осаждения.

5. Какие факторы влияют на консолидированное осаждение?
6. Какой заряд в рассоле несут частицы $CaCO_3$ и гидроксида магния?
7. Какую роль играет порядок введения осадительных реагентов в рассол?
8. Как влияет соотношение Ca^{2+} : Mg^{2+} на скорость осаждения?
9. Рассол содержит 1,9 н.д. Ca^{2+} и 0,75 н.д. Mg^{2+}, содержание NaOH в очищением рассоле 0,1 н.д., избыток соды 0,5 н.д. Найтн расход извести, соды.
10. Определить расход соды и гидроокиси кальция для очистки 1 $м^3$ рассола, содержащего 5.6 кг $CaSO_4$, 0.51 кг $MgCl_2$ и 0,22 кг $CaCl_2$.

1.5.1. Аппаратурное оформление отделения очистки рассола. Технологическая схема

Осиовным аппаратом отделения очистки рассола является *отстойник* (рис. 9). Это цилиндрический резерауар с коннческим дном. Диаметр аппарата 18 м, общая высота 7,9 м, высота цилиндрической части 6,7 м. Внутри аппарата имеются гребки. которые при вращении (5 об/ч) выводят шлам из отстойника через сетку с отверстиями диаметром 20 мм [2].

Существует *две технологические схемы* очистки сырого рассола в зависимости от соотношения Ca^{2+} : Mg^{2+}. На большинстве заводов используется рассол, в котором $Ca^{2+} > Mg^{2+}$. В этом случае применяется одиостадийная схема очнстки: рассон одиовременно очищается от солей кальция и магния (рис. 10)

Требуемые для очистки реактивы готовят в разных помещеннях. Раствор соды обычно готовят на складе соды или в отделенни кальцинации, а раствор известкового молока – в отделении гашения извести. Оба раствора затем поступают в отделение очнстки рассола. Содовый раствор с содержанием 100–110 н.д. из декарбонаторов Na_2CO_3 поступает в мешалку соцового раствора *1*. откуда далее направляется для разбавления очищенным рассолом до содержания 25–30 н.д. Na_2CO_3 в емкость *7*. Известковое

молоко из гасильного отделения поступает в мешалку известкового молока *9*, где оно разбавляется очищеным рассолом до концентрации 90 н.д. Разбавление необходимо для более точного регулирования подачи известкового молока, а также для его дополиительной очистки от примесей. Разбавленные растворы соды и известкового молока направляются затем в каустификатор *8*, где протекает реакция каустификации соды

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3. \qquad (1.26)$$

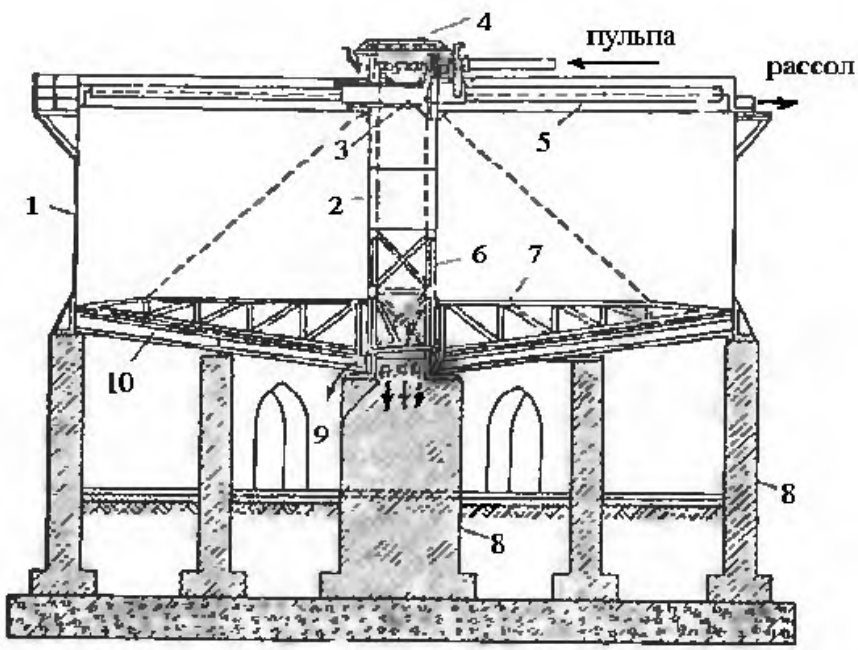


Рис. 9. Отстойник:
1 – резервуар; 2, 7 – фермы, 3 – чаша для суспензии; 4 – привод мешалки; 5 – кольцевой желоб; 6 – колонна; 8 – фундамент; 9 – труба для вывода шлама; 10 – балки

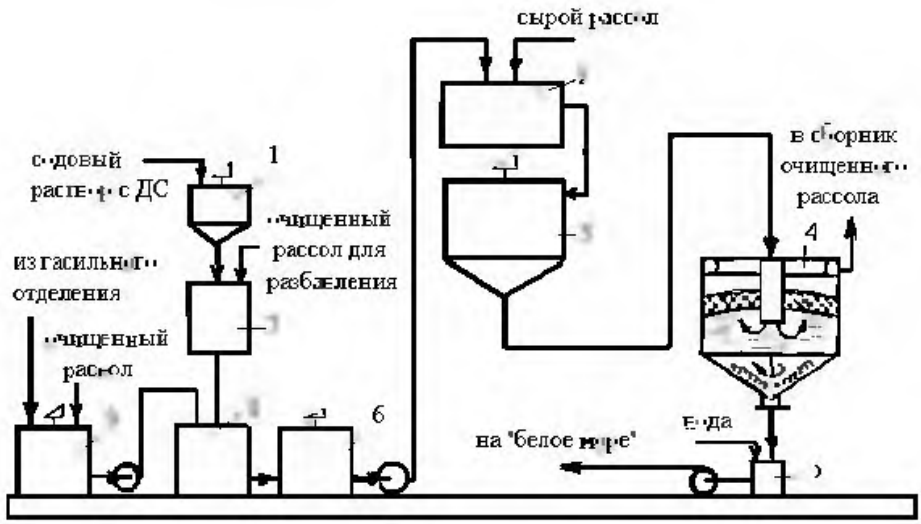


Рис. 10. Технологическая схема очистки сырого рассола известково-содовым способом:
1 – мешалка содового раствора; 2 – смеситель; 3 – реактор; 4 – отстойник; 5 – сборник шлама; 6 – емкость для хранения каустифицированного содового раствора; 7 – емкость для хранения разбавленного содового раствора; 8 – каустификатор; 9 – мешалка разбавленного известкового молока

Каустифицированный содовый раствор через емкость *6* поступает в смеситель *2*, куда подается сырой рассол, а затем в реактор *3*, где протекает процесс одновременной кристаллизации $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$. Заключительная стадия процесса – отделение однородных кристаллов от шлама протекает в отстойнике *4*.

Если очистка сырого рассола осуществляется без предварительной каустификации содового раствора, как в приведенной схеме, то реагенты и сырой рассол, минуя каустификатор *8*, одновременно подаются в смеситель *2*. При большом содержании в сыром рассоле ионов магния достичь консолидированного осаждения не удается, поэтому очистку рассола проводят в две стадии [2]. На первой стадии осаждают известковым молоком магний, отделяя его в отстойниках, а затем осветленную часть очищаемого рассола направляют на вторую стадию очистки, где из него содовым раствором осаждают Ca^{2+}. Технологическое оформление каждой сту-

пени аналогично схеме, показаниой на рис 10, за исключением того, что на 1 ступень подается только известковое молоко, а на 2 – содовый раствор Контроль очистки рассола приведен в табл. 6.

Таблица 6

Контроль очистки рассола

Объект контроля	Объект определения	Норма по технологическому режиму	Частота определения	
			Аппаратчик	Цеховая лаборатория
Содовый раствор	Cl Na_2CO_3 температура	96–97 н.д. 25–30 н.д. 50^0	через час -//- -//-	2 раза а смену
Известковое молоко	CaO	90 н.д.	-//-	2 раза в смену
Суспензия из реактора	Na_2CO_3 NaOH температура	0,25–0,35 н.д. 0,04–0,1 н.д. $22–23^0$	-//- -//- -//-	4 раза в смену
Очищенный рассол	Cl температура	104–105 н.д. $12–22^0$	-//- -//-	1 раз в смену в среднемесячной пробе
Шлам из отстойников	Прямой титр (щелочность) плотность (отн)	60–180 н.д. 1,6–1,8	-//- -//-	2 раза в смену

При соблюдении норм на 1 $м^3$ сырого рассола в зависимости от содержания в нем солей Ca и Mg расходуется 1,7–2,7 л известкового молока или 0,8–1,0 кг 85 %-ной извести, а также в среднем 4–6 кг Na_2CO_3. При очистке рассола должен строго соблюдаться следующий режим: четкая дозировка реагентов, порядок их прибавления, температура, продолжительность и интенсивность перемешивания

Решение типовых задач

Пример 1. Рассчитать отстойник непрерывного действия для очистки рассола. Производительность отстойнпка по рассолу 175 $м^3$/ч. Отстанвание осуществляется при 10–12 ^{0}С.

Скорость осаждения шлама в зависимости от температуры представлена на рис. 11.

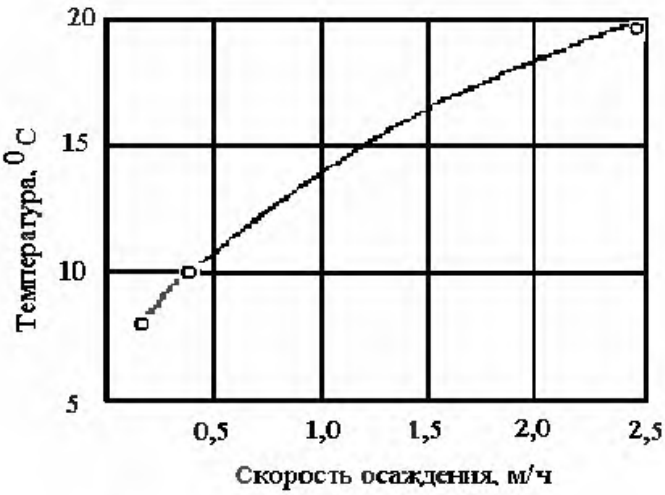


Рис. 11. Скорость осаждения шлама в зависимости от температуры

Решение: Поверхность осаждения ($м^2$) рассчитываем по формуле

$$F_0 = V_0 \frac{x_2 - x_0}{w_0 x_2},$$

где F_0 – поверхность осаждения или площадь отстойника, $м^2$;

V_0 – количество жидкой фазы в суспензии (приблизительно равно часовой производительности по сырому рассолу), $м^3/ч$;

x_0 – весовая концентрация твердых частиц в поступающей в отстойник суспензии;

x_2 – то же, в сгущенной суспензии;

w_0 – скорость осаждения твердой фазы, м/ч.

Значением x_0 можно пренебречь, т. к. оно является величиной очень малой по сравнению с x_2. В этом случае формула примет вид $F_0 = V_0 \frac{1}{w_0}$, учитывая неравномерность распределения потоков жидкости по всей площади аппарата. Путем введе-

ния практического коэффициента 1,33, получаем расчетную формулу

$$F_0 = 1{,}33\, V_0 \frac{1}{w_0}.$$

На рис. 11 находим, где скорость осаждения шлама при 10–12 ^{0}С равна 0,4–0,7 м/ч. Принимая скорость осаждения шлама в отстойнике равной 0,4 м/ч (по нижиему пределу), получим его площадь

$$F_0 = 1{,}33 \quad 175 \quad \frac{1}{0.4} = 582 \text{ м}^2.$$

Диаметр отстойника равен ориентировочно:

$$D = \sqrt{\frac{F_0}{0{,}785}} = \sqrt{\frac{582}{0{,}785}} = 27{,}2 \text{ м}.$$

Высоту цилиндрической части отстойника принимаем по конструктивным соображениям равной 6 м, высоту конусиой части 1,5 м. Полнал высота отстойника будет равна 7,5 м.

Пример 2. Рассчитать резервуары очищенного рассола для завода производительностью 18,7 т/ч соды, если удельный расход очищенного рассола 5,13 м^3/т соды, а его запас должен обеспечить работу в течение одной смены (8 ч).

Решение: Необходимый объем резервуаров при коэффициенте заполнения 0,9 равен: $\frac{18{,}7 \cdot 5{,}13 \cdot 8}{0{,}9} = 852 \text{ м}^3$

Принимая диаметр сборников 5 м, получим площадь их сечения:

$0{,}785 \quad 5^2 = 22{,}1$ м^2. Общал высота сборников равна:

$\frac{852}{22{,}1} = 38{,}5$ м.

Устанавливаем 5 сборников, каждый высотой по 8 м с диаметром 5 м.

Пример 3. Определить расход рассола, известняка (100 % $CaCO_3$) и аммиака (100 %) для получения 1 т соды, если содер-

жание хлорида натрия в рассоле 306,1 г/л, а степень превращения NaCl в соду составляет 66 %.

Решение: 1. Согласно уравнениям

$$2NaCl + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2NH_4Cl + 2NaHCO_3;$$
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

на образование 1 кг/моль соды расходуется 2 кг/моль NaCl, 1 кг/моль $CaCO_3$ и 2 кг/моль NH_3. Стехиометрический расход NaCl :

$$\frac{1000 \cdot 2 \cdot 58,5}{106} = 1104 \text{ кг}.$$

С учетом степени превращения для получения 1 т соды потребуется NaCl: $\frac{1104 \cdot 100}{66} = 1672,8$ кг.

Объем рассола, содержащего 306,1 г/л (или кг/м^3) NaCl, будет (на 1 т соды) равен: 1672,8/306,1 = 5,46 м^3.

С учетом неполноты реакции, загрязненности сырья, потерь, практический расход NaCl на 1 т соды составляет 1700 кг (или 5,5 м^3 рассола).

2. Теоретический расход $CaCO_3$: $\frac{1000 \cdot 100}{106} = 940$ кг.

Практический расход известняка с учетом содержания в нем примесей и неполноты диссоциации составляет 1300 кг.

3. Теоретический расход аммиака (без учета его регенерации) находят по уравнению $\frac{1000 \cdot 2 \cdot 17}{106} = 320$ кг.

Практический расход NH_3 определяется его потерями и составляет 1,3 кг/т соды.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Какой аппарат является основным в отделении очистки рассола?

2. Назначение и устройство отстойника.
3. Какие существуют технологические схемы очистки сырого рассола?
4. В чем отличие техиологической схемы очистки сырого рассола с предварительной каустификацией и без нее?
5. Для чего при очистке рассола содовый раствор и известковое молоко разбавляют очищенным рассолом?
6. Какие осиовные параметры должны строго соблюдаться в отделении очистки рассола?
7. Сколько литров известкового молока на 1 $м^3$ сырого рассола в зависимости от содержания в нем солей кальция и магния расходуется по технологическим нормам?
8. Сколько расходуется в срецнем кальцинированной соды на 1 $м^3$ сырого рассола по нормам?
9. На основе химических реакций, протекающих при очистке сырого рассола, рассчитать теоретический расход извести и соды на очистку 1 $м^3$ сырого рассола, содержащего 1,45 н.д. Ca^{2+} и 0,2 н.д. Mg^{2+}.
10. Рассчитать резервуар очищенного рассола для завода производительностью 20,5 т/ч соды, если удельный расход очищенного рассола 6,15 $м^3$/т соды, а его запас должен обеспечить работу в течение одной смены (8 ч).

1.6. Физико-химические основы процессов абсорбции и карбонизации

В производстве кальцинированиой соды. как было сказано в разделе 1.3, очищенный рассол первоначально насыщают аммиаком, затем углекислым газом CO_2. Поглощение аммиака проходит в отделении абсорбции. куда он поступает из отделения дистилляции (это осиовной поток аммиака, около 460 кг/т соды), из отделения карбонизации (около 75 кг/т соды) и с воздухом, отсасываемым из барабанных вакуум-фильтров (около 4 кг/т соды). Осветленный рассол после станции предварительной очистки насыщается аммиаком до содержания 85–100 г/л NH_3 и

частично углекислотой до содержания 40 г/л CO_2. При этом протекают реакции

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + 35{,}2 \text{ кДж};$$
$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3;$$
$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + 68{,}3 \text{ кДж}. \qquad (1.27)$$

Последняя соль – карбамат аммония – образована в результате взаимодействия слабой кислоты и основания и в растворе гидролизуется по реакции

$$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_3 - 27{,}6 \text{ кДж}. \qquad (1.28)$$

В результате растворенный CO_2 переходит в гидратированную форму HCO_3. Реакция гидролиза карбамата протекает медленнее, чем реакция его образования, в результате раствор оказывается пересыщенным по отношению к карбамату (карбаматное пересыщение). Однако с повышением температуры скорость гидролиза карбамата возрастает, что приводит к снятию карбаматного пересыщения [1].

Аммиак хорошо растворяется и в воде, и в рассоле. Один объем воды при 0 °С и 760 мм рт. ст. растворяет 1298 объемов NH_3, а при 20 °С – 710 объемов. При поглощении аммиака рассолом, как показано в табл. 7, плотность раствора и растворимость NaCl уменьшается, а объем увеличивается. Растворимость NH_3 увеличивается с понижением температуры и повышением давления, поэтому в производственных условиях температура газа, выходящего из холодильника газа дистилляции, обычно равна 60 °С, а давление около 93,1 кПа.

Конечная концентрация аммиака в аммонизированном рассоле определяется требованиями следующей стадии технологического процесса – стадии карбонизации. Эта концентрация аммиака должна соответствовать отношению NH_3 : NaCl = 1,1–1,15. Если концентрация NaCl в очищенном рассоле составляет 106 н.д., то в аммонизированном рассоле она обычно снижается

до 88–90 н.д., за счет уменьшения плотности жидкой фазы и конденсации водяного пара из газов дистилляции, т. е. концентрация аммиака в аммонизированном рассоле при отношении NH_3 : NaCl = 1,1–1,15 должна быть примерно 101–104 н.д., практически она колеблется в пределах 106 н.д.

Таблица 7

Плотность водных и насыщенных NaCl растворов аммиака

Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание NH_3, г/л	Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание, г/л		Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание NH_3, г/л	Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание, г/л	
			NH_3	NaCl				NH_3	NaCl
Водные растворы NH_3		Водные растворы NH_3, насыщенные NaCl			Водные растворы NH_3		Водные растворы NH_3, насыщенные NaCl		
998	4,18	1196	3,84	313,93	975	54,74	1157	47,88	284,96
993	12,68	1189	11,18	308,37	972	62,78	1150	52,23	280,56
989	20,95	1182	18,52	303,45	968	71,76	1146	63,96	275,30
986	29,33	1175	25,87	297,52	965	79,70	1139	70,60	270,60
982	37,86	1168	34,90	292,90	962	86,92	1134	77,44	267,10
979	46,10	1164	41,50	288,50	958	95,87	1129	85,64	262,86

В отделении карбонизации идет поглощение диоксида углерода. Для карбонизации используется газ известково-обжигательных печей (содержащий около 35–40 % CO_2) и газ содовых печей (содержащий 85–90 % CO_2). Сам диоксид углерода относится к плохо растворимым газам. Вот почему рассол сначала насыщают аммиаком, а затем CO_2. Абсорбция диоксида углерода аммонизированным рассолом представляет собой сложный хемосорбционный процесс. Активным компонентом, реагирующим с абсорбируемым CO_2, является аммиак. В процессе карбонизации аммонизированного рассола, при его обработке CO_2, образуется гидрокарбонат натрия, который выделя-

ется в твердую фазу. Этот процесс может быть описан следующей реакцией:

$$NaCl_{(р)} + NH_{3(г)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)} \rightleftarrows NaHCO_{3(тв)} + NH_4Cl_{(р)}. \quad (1.29)$$

Процесс карбонизации делят на две стадии: первая (начальная) протекает без выделения $NaHCO_3$ в осадок, вторая стадия осложняется кристаллизацией $NaHCO_3$. Возрастание скорости кристаллизации $NaHCO_3$, т. е. удаление из раствора ионов HCO_3^-, стимулирует протекание реакции (1.28) гидролиза карбамата с образованием свободного аммиака – активного компонента в процессе абсорбции CO_2. Количество CO_2, абсорбированного аммонизированным рассолом, характеризуется *степенью карбонизации системы* R_C, которая представляет собой отношение количества поглощенного диоксида углерода (включая содержание его в твердой фазе), т. е. $[CO_{2\ сопт}]$ к общему содержанию аммиака в жидкой фазе (общий титр или $[NH_{3\ общ}]$). Количество CO_2 в твердой фазе эквивалентно количеству осажденного гидрокарбоната натрия и определяется по содержанию в растворе связанного аммиака, т. е. по той части хлорида аммония, содержащегося в растворе, которая соответствует осажденному $NaHCO_3$. Количество связанного аммиака $[NH_{3\ связ}]$ находят по разности между общим содержанием аммиака и прямым титром. Прямым титром называют содержание свободного и полусвязанного аммиака, т. е. содержание в растворе NH_3, NH_4OH и углеаммонийных солей. Находят прямой титр титрованием пробы анализируемого раствора соляной кислотой. При этом титруются присутствующие в растворе NH_4HCO_3 (*а*), $(NH_4)_2CO_3$ (*б*), $NaHCO_3$ (*в*) и Na_2CO_3 (*г*). NH_4Cl, содержание которого обозначают через *д*, HCl не титруется [1].

В результате титрования находящийся в растворе так называемый полусвязанный аммиак (*а* + *б*) переходит в хлорид аммония

$$NH_4HCO_3 + HCl = NH_4Cl + H_2O + CO_2;$$
$$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2O + CO_2. \quad (1.30)$$

Содержание в растворе общего аммиака определяют одним из трех известных методов – методом отгонки, обратного титрования, формальдегидным методом $[NH_{3\,общ}] = (а + б + д)$. Тогда, количество связанного аммиака $[NH_{3\,связ}]$ равно $(а + б + д) - (а + б + в + г)$. решая его получаем $д - (в + г)$, т. е. содержание NH_4Cl, эквивалентное осажденному $NaHCO_3$.

Таким образом, степень карбонизации системы равна (%):

$$R_C = [CO_{2\,общ}]\ 100 / [NH_{3\,общ}] = ([CO_2\,р] + [CO_2\,осад])\ 100 / [NH_{3\,общ}] = ([CO_2\,р] + 2[NH_{3\,связ}])\ 100/ [NH_{3\,общ}]. \quad (1.31)$$

В пронзводстве кальцинированной соды определяют также *степень использования натрия* и *степень использования аммиака*. Степень использования натрия (%) представляет собой соотношение количеств $NaHCO_3$, выпавшего в твердую фазу и исходного NaCl (Cl -ионов) в экв/л (н.д.), ее вычисляют по формуле

$$U_{Na} = [NaHCO_{3\,ос}]/ [Cl_{общ}]\ 100 = [NH_{3\,связ.}]/ [Cl_{общ.}]\ 100. \quad (1.32)$$

Степень использования натрия при фильтрации определяют по формуле

$$U_{Na}^{'} = [NH_{3\,связ}]\ 100 / [Cl^-] + [SO_4^{2-}], \quad (1.33)$$

где $[NH_{3\,связ}]$, $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$ – концентрации связаниого аммиака, ионов хлора и сульфата в фильтровой жидкости, н.д.

Потери $NaHCO_3$ при фильтрации вычисляют по степени использования натрия при карбонизации и при фильтрации $(U_{Na} - U_{Na}^{'})\ 100 / U_{Na}$.

Аналогичио находят степень использования аммиака

$$U_{NH_3} = [NH_{3\,связ}]\ 100 /[NH_{3\,общ}] \quad (1.34)$$

Теоретически при получении соды аммиачным способом степень использования натрия можно достичь около 84 %

В пронзводственных условиях U_{Na} не превышает 75 %, что объясияется насыщением конечного раствора только $NaHCO_3$ (система является неравновесной – метастабильной и далека от оптимального состава). Поэтому для достижения максимального зиачения U_{Na} и получения оптимальных растворов, к рассолу добавляют NH_3 и твердую поварениую соль. Повышение концентрации аммиака в растворе ограничено выделением в осадок из карбонизированного раствора NH_4HCO_3. Отиошение $[NH_{3\ общ}] : [Cl_{\ общ}]$ в аммонизированиом рассоле примерно равно единице, а с учетом, что около 15 % NH_3 выдувается из раствора карбонизующим газом, это отиошение в аммонизированиом рассоле, поступающем на карбонизацию, поддерживается равным 1,10–1,15. Все потери CO_2 компенсируются подачей газа ИП.

Для увеличения выхода осажденного $NaHCO_3$ требуется снизить температуру карбонизованиого раствора, т. к. при снижении температуры растворимость $NaHCO_3$ уменьшается, в результате увеличивается его выход.

Равновесный состав системы в целом, т. е. состав жидкой и газовой фаз, был определен И Н. Шокиным, с использованием правила фаз. константы равновесня реакций и закона Генри [2]. Для определения равновесного давления аммиака над раствором, он использовал закон Генри, который полностью справедлив и для диоксида углерода $[NH_3] = H\,p^*(NH_3)$ и уравнение константы равновесня реакции гидролиза карбамата (реакция 1.28):

$$K = [NH_3]\ [HCO_3^-] / [NH_2CO_2^-] \qquad (1.35)$$

Объединля константы H и K в коэффициент пропорциональности M, получилось следующее уравнение

$$p^*(NH_3) = M\,[NH_2CO_2^-] / [HCO_3^-]. \qquad (1.36)$$

Аналогичио используя для диоксида углерода уравнение Генри $[CO_2] = p^*(CO_2)$ и уравнение констант реакций

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O, \qquad (1.37)$$

$$CO_2 + OH \rightleftarrows HCO_3^- , \qquad (1.38)$$

и также решая их совместно, объединив константы в постоянную N, он получил уравнение для определения равновесиого давления CO_2:

$$p^*(CO_2) = N\,[HCO_3^-]^2 / [CO_3^{2-}]. \qquad (1.39)$$

Из представленных уравнений следует, что для расчета состава газовой фазы нужио зиать концентрации зависимых компонентов – $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[NH_2CO_2^-]$, а также концентрацию NH_3 (своб.), т. е. NH_3 не связаниого с CO_2 и Cl, а для определения равновесного состава жидкой фазы надо зиать 8 переменных: 4 независимых – [Cl общ.], [NH_3 общ.], [CO_2 общ.], [NH_3 связ.] и 4 зависимых переменных – $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[NH_2CO_2^-]$ и [NH_3 своб.].

Для расчета системы при данной температуре, согласио правилу фаз, должны быть известны концентрации трех независимых переменных. Следовательно, для расчета остальных пяти надо иметь 5 уравнений. Одним из таких уравнений является уравнение константы равновесия реакции гидролиза карбамата (1.35), в котором вместо негидратированного NH_3 можно подставить пропорциональную ей концентрацию всего NH_3 (своб.), тогда уравнение примет вид

$$K_1 = [NH_3\ \text{своб.}]\ [HCO_3^-] / [NH_2CO_2^-]. \qquad (1.40)$$

Вторым уравнением является уравнение константы равновесня реакции нейтрализации гидрокарбоната аммония:

$$K = [NH_4OH]\ [NH_4HCO_3] / [(NH_4)_2CO_3], \qquad (1.41)$$

где концентрацию гидратированного аммиака $[NH_4OH]$ можио заменить на пропорциональную ей величину – [NH_3 своб.], тогда

$$K_2 = [NH_3\ \text{своб.}]\ [HCO_3^-] / [CO_3^{2-}]. \qquad (1.42)$$

Третье уравнение – уравнение произведения растворимости $NaHCO_3$

$$L = [Na^+]\ [HCO_3^-] = ([Cl\ общ.] - [NH_3\ связ.])\ [HCO_3^-]. \quad (1.43)$$

В этом уравнении разность [Cl общ.] – [NH_3 связ.] равна концентрации ионов Na^+, куда входят и ионы из находящегося в растворе $NaHCO_3$; [HCO_3^-] – концентрация ионов HCO_3^-, куда входят и ионы HCO_3^-, растворенного гидрокарбоната натрия.

Наконец, в качестве четвертого и пятого уравнений можно использовать уравнения материальных балансов диоксида углерода и аммиака:

$$[CO_2\ общ.] = [NH_2CO_2^-] + [CO_3^{2-}] + 2[HCO_3^-],$$
$$[NH_3\ общ.] = [NH_3\ своб.] + [CO_3\ общ.] - [HCO_3^-]. \quad (1.44)$$

Во всех приведенных уравнениях концентрации выражены в н.д. Значения констант, входящих в уравнения (1.36), (1.39), (1.40), (1.42) и (1.43), можно рассчитать по уравнениям:

$$\lg M = -2064/T + 7{,}38; \quad (1.45)$$
$$\lg N = -1248/T + 4{,}24; \quad (1.46)$$
$$\lg K_1 = -395/T + 1{,}67; \quad (1.47)$$
$$\lg K_2 = -1717/T + 6{,}96, \quad (1.48)$$
$$\lg L = -679/T + 4{,}87, \quad (1.49)$$

где T – температура, К.

Решение типовых задач

Пример 1. Определить U_{Na} при карбонизации, если концентрация NH_4Cl в маточной жидкости 187 г/л, а концентрация Cl 177,5 г/л.

Решение: Используя коэффициент пересчета (табл. 4) находим концентрацию веществ в н.д.;

1) NH_4Cl 187/2,675 = 70 н.д.,

2) Cl 177,5 $\frac{20}{35,5}$ = 100 н.д. Отсюда $U_{Na} = \frac{70}{100} \cdot 100$ – 70 %.

Пример 2. Определить количество рассола (м^3), необходимое для получения 1 т стандартной 95 % соды, если концентрация NaCl в рассоле 106 н.д., а U_{Na} составляет 67 %.

Решение: 1. Переводим н.д. NaCl в г/л: 106 $\frac{58,5}{20}$ = 106 2,925= = 310,05.

С учетом U_{Na} это составит $\frac{310,05 \cdot 67}{100}$ = 207,7 кг.

2. Из 207,7 кг NaCl получают соды: $\frac{207,7 \cdot 53}{58,5}$ = 188,2 кг,

где 53 и 58,5 – эквивалентные массы Na_2CO_3 и NaCl.

3. На полученне 1 т стандартной (95%-ой) соды необходимо рассола

$$\frac{95 \cdot 1000}{100 \cdot 188,2} = 5,05 \text{ м}^3.$$

Пример 3. В карбонизационную колоину подается смесь печного газа, содержащего 35 % CO_2, и газа сушилок, содержащего 80 % CO_2. Весовая доля CO_2, поступающей с печным газом, составляет 60 %, а с газом сушилок 40 %. Рассчитать содержание CO_2 в газовой смеси в объем. %.

Решение: Расчет ведем на 100 кг CO_2, поступающей в колоину.

Объем печного газа, содержащего 60 % CO_2 занимает:

$$x = \frac{60 \cdot 22,4}{44} = 30,5 \text{ м}^3,$$

где 44 – молекулярная масса CO_2.

От этого объема печной газ, содержащий 35 % CO_2 занимает:

$$x = \frac{30,5 \cdot 100}{35} = 87,3 \text{ м}^3.$$

V газа сушилок, содержащего 80 % CO_2: $\frac{40}{44} \cdot 22{,}4 \cdot \frac{100}{80} = 25{,}5$ м^3.

Общий V газа равен 87,3 + 25,5 = 112,8 м^3.

Средняя объемная концентрация CO_2 в газе:

$$0{,}35\ \frac{87{,}3}{112{,}8} + 0{,}8\ \frac{25{,}5}{112{,}8} = 27{,}1 + 18{,}1 = 45{,}2\ \%$$ или

$$\frac{\frac{100}{44} \cdot 22{,}4}{112{,}8} = 45{,}2\ \%.$$

Пример 4. Определить время пребывания жидкости в карбонизационной колонне соды в 1 ч, если объем жидкости в колонне составляет 50 м^3, а для получения 1 т соды расходуется 6,3 м^3 рассола

Решение: Часовой расход жидкости составляет 3 6,3 = 18,9 м^3.

Время пребывания жидкости в колонне равно 50/18,9 = 2,6 ч.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Какую роль выполияет аммиак в произаодстве соды?
2. От чего зависит растворимость аммиака в рассоле?
3. Изменяется ли концентрация NaCl при аммонизации рассола?
4. Зачем в процессе аммонизации следует охлаждать рассол?
5. Какую роль играет CO_2 при получении аммонизнрованного рассола?
6. По какой формуле определяется равновесное давление аммиака и CO_2?
7. Как в % изменнтся объем жидкости в процессе карбонизации, если начальная концентрация хлорид-ионов 90 н.д., а конечная – 96 н.д.?
8. Рассчитать степень карбонизации суспензии, если в результате анализа в жидкости установлено содержание связанного CO_2 – 35 н.д., общего аммиака – 95 н.д., прямой титр – 25 н.д.

9. Рассчитайте U_{Na}, если в выходящей КЛ жидкости содержание связанного аммиака равно 70 н.д., а ионов Cl – 97 н.д
10. Рассчитайте степень использования CO_2 в КЛ, если средняя концентрация CO_2 в поступающем газе – 52 , а в выходящем газе – 10 % (об.).
11. Рассчитайте расход рассола на производство 1 т стандартной 98 % соды, если концентрация NaCl в исходном рассоле 104 н.д. и величина U_{Na} = 70 %.

1.6.1. Аппаратурное оформление отделения абсорбции и карбонизации. Технологические схемы

В отделении абсорбции рассол должен содержать 100–106 н.д аммиака. Основное требование в данном технологическом процессе является высокая степень очистки отходящих газов от аммиака. Для чего отводят тепло, выделяющееся при растворении NH_3 и CO_2 и их взаимодействии, а также при конденсации водяных паров [2].

В зависимости от способа отвода тепла различают несколько технологических схем отделения абсорбции. Различают схемы с охлаждением только жидкой фазы и схемы, где осуществляется одновременно охлаждение обеих фаз – жидкой и газовой. На рис. 12 показана схема абсорбции с одновременным охлаждением двух фаз. Очищенный рассол подают в напорный бак *1*, откуда он направляется в промыватели. Во второй промыватель газа колонн (ПГКЛ-2) *3* поступает 75 % всего рассола, здесь поглощается аммиак из отходящих газов отделения карбонизации (около 10 % аммиака), остальные 25 % поступают в промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ) *2*. Далее из ПВФЛ и ПГКЛ-2 рассол двумя потоками поступает в промыватель газа абсорбции (ПГАБ) *4*, где поглощается оставшийся после абсорберов аммиак [3].

Из ПГАБ рассол поступает в первый абсорбер (АБ-1) *5*, затем во второй (АБ-2) *6*. Противотоком ему с температурой 75 ^{0}C движется газ из отделения дистилляции, который перед поступлением в АБ-2 охлаждается до 58 ^{0}C в холодильнике газа дистилляции (ХГДС) *7*

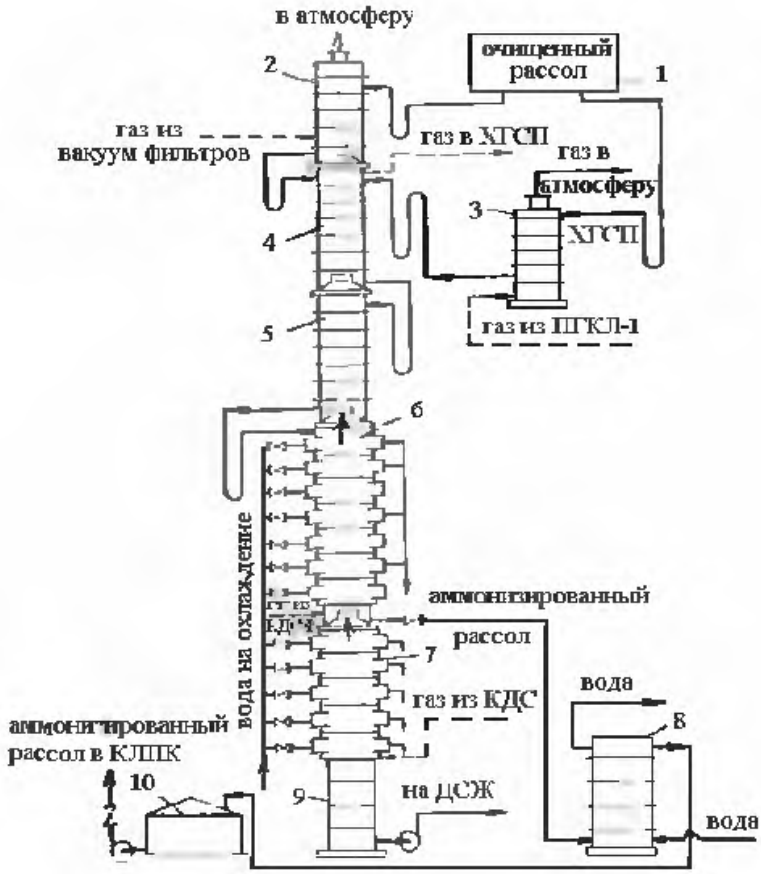


Рис. 12. Технологическая схема отделения абсорбции.
1 – напорный бак; 2 – промыватель воздуха фильтров; 3 – второй промыватель газа колонн, 4 – промыватель газа абсорбции; 5, 6 – абсорберы; 7 – холодильник газа дистилляции; 8 – холодильник аммонизированного рассола; 9 – сборник конденсата; 10 – сборник оммонизированного рассола

В результате поглощения аммиака и части диоксида углерода температура рассола в АБ-1 повышается до 60–63 ^{0}С. Из АБ-2 рассол (с концентрацией NaCl 88–90 н.д.) выходит с температурой 65 ^{0}С, он охлаждается в холодильнике *8* и с температурой не более 40 ^{0}С поступает в сборник аммонизнрованного рассола (САР) *10*. Конденсат, образовавшийся в ХГДС подается далее в дистиллер слабой жидкости (ДСЖ) для отгоики аммиака и CO_2.

В технологической схеме, где идет охлажденне только жидкости, холодильник находится вне абсорбера. Поглощение NH_3 идет в две ступени: после АБ-1 рассол охлаждается в оросительном холодильнике до 28–32 ^{0}С и поступает в АБ-2, где нагревается до 65–68 ^{0}С и вновь охлаждается в оросительном холодильнике, а затем подается в САР. На 1 т соды поглощается около 0,5 т аммиака. Рассол, поступающий из САР в отделение карбонизации, обычно содержит: 98–102 н.д. NH_3, 35–37 н.д. CO_3^2 и 88–90 н.д. Cl.

В отделении абсорбции аппараты – ПВФЛ, ПГКЛ-2, ПГАБ, АБ-1 и АБ-2 относятся к барботажным аппаратам, оии имеют диаметр 2,8 м и отличаются числом барботажных тарелок. ПВФЛ и ПГАБ имеют по 4 барботажных тарелок и 6 царг: ПГКЛ-2 – 6 барботажных тарелок и 8 царг; АБ-1 – 5 тарелок и 7 царг; АБ-2 – 3 тарелки и 7 царг [1].

В последнее время на содовых заводах внедрен новый тнп абсорбера с трубно-решетчатыми тарелками, в которых за счет повышенння скорости взаимодействующих потоков и интенсивного отвода тепла из зоны газожндкостного контакта достнгается интенсификация процесса абсорбции, растет даижущая сила абсорбции и повышается скорость массопередачн.

Осиовным аппаратом отделения карбонизации является *карбонизационная колонна* (КЛ) – цилиндрический аппарат диаметром до 3 м и высотой 27 м, состоящий из ряда чугунных царг. В режиме работы колоина заполнена раствором до определенного уровня, противотоком ей в колоину поступает газ, который должен преодолеть сопротивленне столба жидкости. Давленне газа зависит от этого сопротнвленння, т. е. от высоты столба и плотности жидкости. Пузырьки газа занимают 30–35 % рабочего объема колоины.

В процессе карбонизацин внутренняя поверхность колонны покрывается коркой $NaHCO_3$, которая с течением времени увеличнвается. В результате свободное сечение аппарата уменьшается, увеличиваются линейная скорость движения газа в суженных местах и сопротивление жидкости, кроме того, снижается теплопроводность поверхности. Для растворения корки $NaHCO_3$ КЛ периодически

промывают аммонизированным рассолом, поступающим из отделения абсорбции. При этом протекает реакция

$$2NaHCO_{3(тв)} + 2NH_4OH_{(р)} = Na_2CO_{3(р)} + (NH_4)_2CO_{3(р)} + H_2O. \quad (1.50)$$

В итоге гидрокарбонат переходит в хорошо растворимый карбонат натрия. Без промывки колоина работает 3–4 сут. Промывка длится около 16–20 ч. На период, когда колониа находится в режиме промывки, ее называют колоиной предварительной карбонизации (КЛПК). Для обеспечения непрерывности процесса карбонизации, устанавливают несколько КЛ, а для лучшего перемешивания жидкости, снизу из ИП подают газ, содержащий 35–40 % CO_2.

Таким образом, промывка КЛ сопровождается предаарительной карбонизацией аммонизнрованного рассола. Содержание CO_2 в жидкости после КЛПК не превышает 60 н.д. Более глубокая карбонизация осуществляется в первом промывателе газа осадительных колоин (ПГКЛ-1), где поглощается CO_2 до содержания в жидкости 65–72 н.д. В целом в отделенни карбонизации поглощается 820–840 кг CO_2, из них 77–80 % в КЛ, около 15 % в КЛПК, примерно 2–6 % в ПГКЛ-1 и 2 % в ПГКЛ-2, достигая степени использования CO_2 около 85 %.

Технологическая схема отделения карбонизации показана на рис. 13. Аммонизнрованный рассол с содержанием Cl-ионов не ниже 89 н.д. из САР подается в верхнюю часть КЛПК *1*, в нижиюю часть которой подается газ изаестковых печей. В колонне рассол растворяет осевший на стенках гидрокарбоиат натрия и поглощает CO_2 из газа и далее поступает в ПГКЛ-1 *2*, в нижиюю часть которого подается газ из осадительных колони *3* и КЛПК. За счет дополнительного поглощения CO_2 концентрация его в растворе повышается до 70 н.д., при этом возрастает и температура, поэтому для охлаждення жидкости устанавливают холодильник *5*. Газ из ПГКЛ-1 направляется в отделенне абсорбции и ПГКЛ-2 для улавливания аммиака.

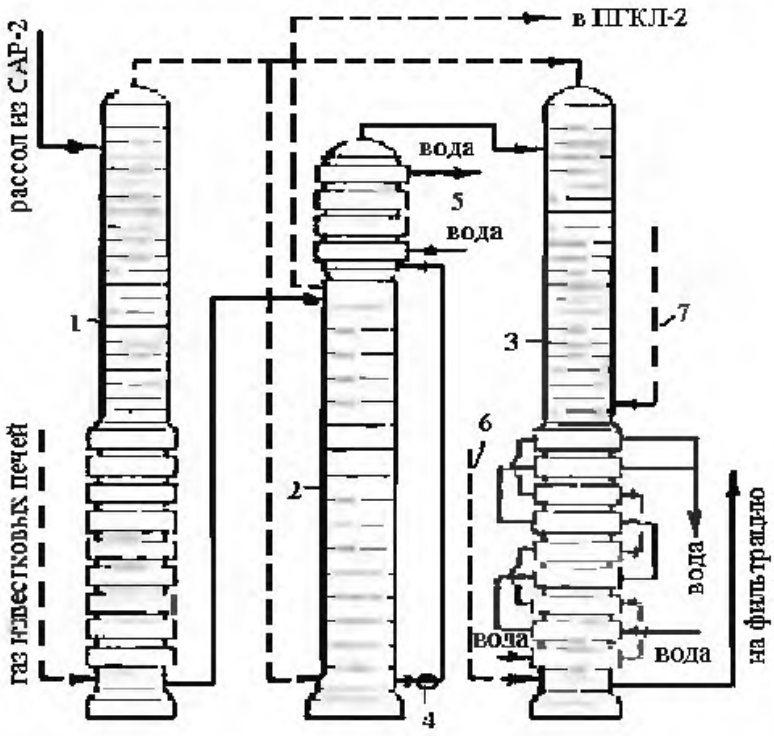


Рис. 13. Технологическая схема отделения карбонизации
1 – колонна предварительной карбонизации; 2 – первый промыватель газа колонн; 3 – осадительная карбонизационная колонна; 4 – насос; 5 – холодильник; 6 – трубопровод для подачи смешанного газа; 7 – трубопровод для подачи газа известковых печей

По мере поглощения CO_2 концентрация его в газе уменьшается, для поддержания на высоком уровне движущей силы абсорбции в нижнюю часть осадительных колонн подают смешанный газ (70–70 % CO_2), который получают смешением газа содовых печей (87–91 % CO_2) с газом ИП (35–40 % CO_2).

Охрана труда в отделении абсорбции и карбонизации. При нарушении герметичности аппаратов и трубопроводов возможно загрязнение воздуха аммиаком, присутствие которого в количестве 20 мг/м^3 вызывает удушье, а при длительном пребывании в такой атмосфере – смерть. Для защиты от действия аммиака все аппаратчики должны применять противогазы с коробкой марки КД. Цех абсорбции должен иметь хорошую вентиля-

цию. Для отделения карбонизации специфичным являются повышенное давление в КЛ, работа с газом известковых печей. При нарушении технологического режима возможно выделение CO_2 и NH_3. Поэтому один раз в смену необходимо проверять исправность клапанов для выпуска газа в атмосферу, систематически проверять содержание оксида углерода и H_2S в воздухе. В сильно загазованных местах персонал должен иметь кислородные изолирующие или шланговые противогазы.

Решение типовых задач

Пример 1. Газ со станции дистилляции поступает на абсорбцию при температуре 55 ^{0}C и P = 754 мм рт. ст. Полученный рассол содержит 80.7 г/л NH_3 и 49.1 г/л CO_2. Определить количество водяного пара, содержащегося в газе на 1000 кг NH_3, если NH_3 и CO_2 полностью поглощаются при абсорбции.

Решение: Давление насыщенного водяного пара при 55 ^{0}C равно 118 мм рт. ст. Поэтому $p(NH_3) + p(CO_2) = P - p(H_2O) = 754 - 118 = 636$ мм рт. ст. Соотношение между NH_3 и CO_2 определяем по анализу жидкости, учитывая, что парциальные давления компонентов газа пропорциональны их молярным концентрациям

$$p(NH_3) : p(CO_2) = \frac{80,7}{17} : \frac{49,1}{44} = 4,25.$$

Отсюда $p(NH_3) = \dfrac{636 \cdot 4,25}{1 + 4,25} = 515$ мм рт. ст., $p(CO_2) =$

$$= \frac{636}{5,25} = 121 \text{ мм рт. ст.}$$

В 1 м^3 газа при н.у. содержится: аммиака: $\dfrac{515}{754} \cdot \dfrac{17}{22,4} = 0,520$ кг;

водяного пара... $\dfrac{118}{754} \cdot \dfrac{18}{22,4} = 0,126$ кг.

Количество водяного пара на 1000 кг NH_3: $1000 \dfrac{0,126}{0,52} = 242$ кг.

Пример 2. Определить коэффициент абсорбции NH_3 в ПГКЛ, работающего при условиях: 1) содержание NH_3 на входе в колоину 15,7 объем.%, на выходе 0,12 объем.%. Давление газа на входе 910 мм рт. ст., на выходе 790 мм рт. ст.; 2) содержание NH_3 в жидкости на входе – 0,2 н.д., на выходе – 19,3 н.д. Количество жидкости, орошающей колоину равно 5,46 м^3 на 1 т соды, 3) произаодительность аппарата 14,5 т/ч соды. Объем аппарата 59,8 м^3; 4) $p(NH_3)$ над жидкостью, выходящей из колоины составляет 20 мм рт. ст, а $p(NH_3)$ над жидкостью, входящей в колониу можно пренебречь.

Решение: Коэффициент абсорбции K находим по формуле

$$K = G / V\Delta P, \text{ [в кг/(м}^3 \text{ ч атм)]},$$

где G – количество поглощенного аммиака, кг/ч,

V – абсорбциоиный объем, м^3:

ΔP – движущая сила абсорбции, атм.

Количество аммиака, поглощенного в аппарате:

$$G = (19,3 - 0,12)\ 0,85\ \ 5,46\ \ 14,5 = 1290 \text{ кг/ч},$$

где 0,85 – коэффициент пересчета н.д. в г/л или кг/м^3.

Движущая сила абсорбции находится по формуле

$$\Delta P = \frac{(0,157 \cdot 910 - 20) - (0,0012 \cdot 790 - 0)}{2,3 \lg \dfrac{0,158 \cdot 910 - 20}{0,0012 \cdot 790 - 0}} = 25,4 \text{ мм рт. ст.}$$

или 25,4/760 = 0,0334 атм.

Тогда коэффициент абсорбции равен: $K = \dfrac{1290}{0,0334 \cdot 59,8} = 645.$

Пример 3. Определить коэффициент абсорбции CO_2 в ПГКЛ в условиях предыдущего примера, если концентрация CO_2 в газе, входящем в аппарат – 6 объем. %, в выходящем газе – 5 объем. %. Объем газа, поступающего в аппарат равен 750 м^3/т соды (при н.у.), на выходе 640 м^3/т соды. Количество

CO_2 в рассоле, поступающем из ПВФЛ равно 0,5 н.д., в рассоле из промывателя газа – 4,8 н.д.; $p^*(CO_2)$ над входящим и выходящим рассолом можно пренебречь.

Решение: Определяем часовое количество CO_2 в ПГКЛ по составу газа

$$G = (750 \cdot 0{,}06 - 640 \cdot 0{,}05)\frac{44}{22{,}4} \cdot 14{,}5 = 370 \text{ кг/ч}.$$

Определяем эту же величину по составу жидкости (рассола)

$$G = (4{,}8 - 0{,}5) \cdot 1{,}1 \cdot 5{,}46 \cdot 14{,}5 = 374 \text{ кг/ч},$$

где 1,1 – коэффициент пересчета н.д. в г/л или кг/м^3.

Движущая сила процесса

$$\Delta P = \frac{(0{,}06 \cdot 910 - 0) - (0{,}05 \cdot 790 - 0)}{2{,}3 \lg \frac{0{,}06 \cdot 910 - 0}{0{,}05 \cdot 790 - 0}} = 46{,}89 \text{ мм рт. ст.}$$

или 0,062 атм.

Коэффициент абсорбции: $K = \frac{370}{0{,}062 \cdot 59{,}8} = 99{,}79$ кг/(м^3 ч атм).

Пример 4. Определить количество тепла, выделяющееся в КЛПК и в ПГКЛ, если объем аммонизированной жидкости на 1 т соды составляет 6 м^3 и изменение состава жидкости по CO_2 (н.д.) в колонне происходит в пределах 45,5–56,9, а в ПГКЛ концентрация жидкости увеличивается еще на 8 н.д. CO_2.

Решение: Концентрация жидкости в колонне предварительной карбонизации увеличивается на 56,9 – 45,5 = 11,4 н.д. Следовательно, каждый литр жидкости поглощает CO_2: $\frac{11{,}4}{40}$ г/моль. В расчете на 1 т соды это составит $\frac{11{,}4}{40} \cdot 6000$ г/моль.

В соответствии с карбаматной теорией карбонизации поглощенный CO_2 образует карбамат аммония по уравнению

$$2\,NH_4OH_{р} + CO_{2\,г} = NH_2COONH_{4\,р} + 2H_2O_{ж} + 26{,}17 \text{ ккал}.$$

т. е. при поглощении 1 г-моль CO_2 выделяется 26,17 ккал.

Отсюда количество тепла, выделяющееся в колонне предварительной карбонизации в пересчете на 1 т соды равно

$$26,17 \ \frac{11,4 \cdot 6000}{40} = 44750 \text{ ккал.}$$

Количество тепла, выделяющееся в промывателе колонн, составит

$$26,17 \ \frac{8}{40} \cdot 6000 = 31\,404 \text{ ккал.}$$

Контрольные вопросы и задачи:

1. Объяснить устройство аппаратов барботажного типа.
2. Объяснить устройство аппаратов скрубберного типа.
3. Каковы нормы технологического режима отделения абсорбции?
4. Почему содержание CO_2 в жидкости после КЛПК должно быть 60 н.д.?
5. Для чего в осадительную колонну подают смешанный газ?
6. Аммонизированный рассол содержит 105 н.д NH_3 и 35 н.д. CO_3^2. Рассчитать давление аммиака над этим раствором при температуре 60^0, 65^0, $70\ ^0C$.
7. Рассчитайте давление аммиака над раствором (состав которого приведен в примере 7) при тех же температурах в отсутствие CO_3^2.
8. На 1 т соды расходуется 5,1 $м^3$ рассола, содержащего 310 г/л NaCl. Определите объем аммонизированного рассола, выходящего из АБ-2, если концентрация NaCl в нем 90 н.д.
9. Рассчитвть сборники аммонизированного рассола для завода производительностью 450 т/сут соды. Объем аммонизированного рассола 5,5 $м^3$/т соды. Сборники должны вмещать часовой запас жидкости.

1.6.2. Составление материального баланса абсорбера

Основой химико-технологических расчетов является составление материального баланса [8]. В осиове матернального баланса лежат законы сохранения массы вещества и стехиомегрических соотношений. Материальный баланс составляют по уравнению основной реакции с учетом побочных реакций, согласно закону сохранения массы вещества: общая масса всех видов сырья и материалов, поступающих в аппарат, т. е. приход равна общей массе выходящих из него материалов, т. е. расходу. Обычно материальный баланс составляют на единицу массы осиовного продукта (кг, т) или на единицу времени (ч, сут), при этом определение массы реагентов или продуктов производят для всех существующих в данном процессе фаз согласно уравнению

$$G_г + G_ж + G_т = G_г' + G_ж' + G_т', \qquad (1.51)$$

где $G_г$, $G_ж$, $G_т$ – количество поступающих в аппарат веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях;

$G_г'$, $G_ж'$, $G_т'$ – количество выходящих из аппарата веществ в тех же агрегатных состояниях.

В правой части уравнения учитываются также производственные потери сырья и готового продукта.

Различают два типа материальных балансов: теоретический и практический. *Теоретический* материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрнческого уравнения реакции, его иногда называют материальным балансом при химическом превращении [13]. Достаточно знать уравнение реакции и молекуляриые массы компонентов. *Практический* материальный баланс учитывает состав исходиого сырья и готовой продукции, избыток одиого из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и продукта и т. д. [9]

В отделении абсорбции осиовная абсорбция аммиака протекает в АБ-1 и АБ-2. В АБ-1 поглощается примерно половина аммиака, поступающего из отделения дистилляции. Прн пере-

ходе рассола из одиого аппарата в другой его объем изменяется в результате поглощения аммиака (при поглощении 1 н.д. аммиака объем рассола увеличивается на 0,13 % своего первоначального объема), что учитывается при проведении расчетов.

Решение типовых задач

Пример 1. Составить материальный баланс АБ-1, если известны:

1) состав поступающей жидкости (н.д.): Cl – 102,5; NH_3 – 19,2, CO_2 – 7,9; плотиость рассола 1,197 т/м^3;

2) количество жидкости, орошающей АБ-1, 5,19 м^3 на 1 т соды. В этом количестве жидкости содержится 36,2 кг Na_2SO_4 и 4,7 кг прнмесей;

3) состав выходящей жидкости (н.д.): Cl – 95,4, NH_3 – 61,2, CO_2 – 27.1: плотность рассола 1.179 т/м^3:

4) количество и состав газовой смеси, поступающей из АБ-2 и АБ-1 (кг на 1 т соды) 206,9 NH_3; 122,3 CO_2; 41,98 воды, 10 воздуха.

Решение: Расчет ведем на 1 т соды.

1. Используя данные табл. 5, рассчитаем солевой состав жидкости входящей в АБ-1 в кг/м^3: NaCl..... 102,5 2,923 = 300

$(NH_4)_2CO_3$..... 7,9 2,402 = 18,97

NH_4OH ..... (19,2 -7,9) 1,752 = 19,8

Состав жидкости, входящей в АБ-1 в кг: NaCl... 300 5,19 = 1557

Na_2SO_4..... 36,2

Примеси..... 4,7

$(NH_4)_2CO_3$..18,97 5,19 = 98,4

NH_4OH..... 19,8 5,19 = 102,8

Всего: 1799,1

Количество H_2O в поступающей жидкости

5.19 1.197 1000 – 1799.1 = 4413,33 кг,

где 1,197 – плотность рассола, т/м^3.

Объем жидкости, выходящей из АБ-1:

$$V_{АБ\,1} = V_{вх}\frac{[Cl^-_{ВХ}]}{[Cl^-_{АБ-1}]} = 5.19\,\frac{102,5}{95,4} = 5.58\ м^3$$

Количество $(NH_4)_2CO_3$, выходящего с жидкостью из АБ-1:

27,1 2,402 5,58 = 363,2 кг,

где 2,402 – коэффициент пересчета н.д. в кг/м^3 (табл. 5).

Образовалось $(NH_4)_2CO_3$ в АБ-1:

363,2 – 98,4 = 264,8 кг.

Количество NH_4OH, выходящего с жидкостью из АБ-1:

(61,2 - 27,1) 1,752 5,58 = 333,4 кг,

где 1,752 – коэффициент пересчета н.д. в кг/м^3 (табл. 5).

Образовалось NH_4OH в АБ-1: 333,4 – 102,8 = 230,6 кг.

Для образования 264,8 кг $(NH_4)_2CO_3$ израсходовалось:

NH_3	264,8 34/96 =	92,68 кг
CO_2	264,8 44/96 =	121,3 кг
H_2O	264,8 18/96 =	49,65 кг
Всего:		263,63 кг,

где 96, 34, 44, 18 – молекулярные веса $(NH_4)_2CO_3$, NH_3, CO_2 и H_2O.

Для образования 230,6 кг NH_4OH израсходовалось:

NH_3	230,6 17/35 =	112,1 кг
H_2O	230,6 18/35 =	118,5 кг
Всего:		230,6 кг,

где 35 – молекулярный вес NH_4OH.

Всего на образование $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4OH израсходовано в кг:

NH_3	92,68 + 112,1 = 204,78
CO_2	121,3
H_2O	49,65 + 118,5 = 168,15

Состав жидкости в кг, выходящей из АБ-1:

NaCl	1557
Na_2SO_4	36,2
Примеси	4,7
$(NH_4)_2CO_3$	363,2
NH_4OH	333,4
Всего:	2294,5

Количество воды в жидкости, выходящей из АБ-1:

1,179 5,58 1000 – 2294,5 = 4284,32 кг.

2. Определим количество жидкости, уходящее с газом.

В первый абсорбер вода поступает с исходным раствором (4413,33 кг) и газом из второго абсорбера (41,98 кг).

Часть воды (4284,32 кг) подается вместе с раствором во второй абсорбер и часть (168,15 кг) расходуется на образование карбоната аммония и аммиачной воды.

Остальная вода уносится с газом, выходящим из первого абсорбера, ее количество равно

$$(4413,33 + 41,98) - (4284,32 + 168,15) = 2,84 \text{ кг}$$

Составляем баланс газовой смеси в АБ-1, в кг на 1 т соды:

	приходит	расходуется на реакции	уходит с газом
NH_3	206,9	204,78	2,12
CO_2	122,3	121,3	1,0
H_2O	41,98	168,15	2,84
Воздух	10	-	10

Ниже приведен материальный баланс абсорбера АБ-1, в кг на 1 т соды

Приход	кг	Расход	кг
1) жидкость из ПГКЛ-2 и ПГАБ		1) жидкость в АБ-2:	
NaCl	1557	NaCl	1557
$(NH_4)_2CO_3$	98,4	$(NH_4)_2CO_3$	363,2
NH_4OH	102,8	NH_4OH	333,4
Na_2SO_4	36,2	Na_2SO_4	36,2
H_2O	4413,33	H_2O	4284,32
Примеси	4,7	Примеси	4,7
Всего	6212,43	Всего	6578,82
2) газ из АБ-2?·		2) газ из ПГАБ.	
CO_2	122,3	CO_2	1,0
NH_3	206,9	NH_3	2,12
воздух	10	воздух	10
H_2O	41,98	H_2O	2,84
Всего	381,18	Всего	6,96
Итого	6593,61	Итого	6585,78

Пример 2. Составить материальный баланс АБ-2, исходя из условий 1 примера. Состав жидкости, вытекающей из АБ-2 (н.д.): Cl – 88, NH_3 – 98,3; CO_2 – 39,8; плотность 1,168 т/м^3. Состав газа, поступающего в АБ-2 (кг/т соды) NH_3 – 422,1, CO_2 – 220,8, воды – 212,98; воздуха – 10.

Решение: Расчет ведем на 1 т соды.

Состав жидкости поступающей в АБ-2 рассчитан в примере 1. Объем жидкости, выходящей из АБ-2:

$$V_{АБ\,2} = V_{АБ\,1}\,\frac{[Cl^-_{АБ-1}]}{[Cl^-_{АБ-2}]} = 5{,}58\;\frac{95{,}4}{88} = 6{,}05\ м^3.$$

Количество $(NH_4)_2CO_3$, выходящего с жидкостью из АБ-2:

$$39{,}8 \cdot 2{,}402 \cdot 6{,}05 = 578{,}4\ кг,$$

где 2,402 – коэффициент пересчета (табл. 5).

Образовалось $(NH_4)_2CO_3$ в АБ-2: 578,4 – 363,2 = 215,2 кг.

Количество NH_4OH, выходящего с жидкостью из АБ-2:

$$(98{,}3 - 39{,}8) \cdot 1{,}752 \cdot 6{,}05 = 620\ кг,$$

Образовалось NH_4OH в АБ-2: 620 – 333,4 = 286,6 кг.

На образование 214,7 кг $(NH_4)_2CO_3$ израсходовано:

NH_3: 15,2 · 34/96 = 76,2 кг

CO_2: 15,2 · 44/96 = 98,6 кг

H_2O: 215,2 · 18/96 = 40,35 кг

Всего: 215,15 кг

Для образования 286,6 кг NH_4OH израсходовалось NH_3: 286,6 · 17/35 = 139,2 кг; H_2O: 286,6 · 18/35 = 147,4 кг.

Всего: 286,6 кг

Всего на образование $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4OH израсходовано в кг:

NH_3..... 76,2 + 139,2 = 215,4

CO_2..... 98,6

H_2O..... 40,35 + 147,4 = 187,75

Состав жидкости в кг, выходящей из АБ-2:

NaCl..... 1557

Na_2SO_4..... 36,2

Примеси..... 4,7
$(NH_4)_2CO_3$..... 578,4
NH_4OH 620
Всего: 2796,3

Количество воды в жидкости, выходящей из АБ-2

1,168 6,05 1000 – 2796,3 = 4270,09 кг

Количество воды в жидкости, уходящей с газом в АБ-1 равно:

4284,32 + 212,98 – 4270,09 – 187,75 = 39,46 кг.

Составляем баланс газовой смеси в АБ-2, в кг на 1 т соды:

приходит	расходуется на реакции	уходит с газом в АБ-1
NH_3..... 422,1	215,4	206,7
CO_2..... 220,8	98,6	122,2
H_2O..... 212,98	187,75	39,46
Воздух..... 10	-	10

Ниже прнведен материальный баланс абсорбера АБ-2, в кг на 1 т соды.

Приход	кг	Расход	кг
1) жидкость из АБ-1:		1) жидкость в САР:	
NaCl	1557	NaCl	1557
$(NH_4)_2CO_3$	363,2	$(NH_4)_2CO_3$	578,4
NH_4OH	333,4	NH_4OH	620
Na_2SO_4	36,2	Na_2SO_4	36,2
H_2O	4284,32	H_2O	4270,09
Примеси	4,7	Примеси	4,7
Всего	6578,82	Всего:	7066,39
2) газ из ХГДС:		2) газ из АБ-1	
CO_2	220,8	CO_2	122,2
NH_3	422,1	NH_3	206,7
воздух	10	воздух	10
H_2O	212,98	H_2O	39,46
	865,88		378,36
Всего:	7444,7	Всего	7444,75

Контрольные вопросы:

1. Какие законы лежат в осиове материального баланса?
2. Как определяется теоретический материальный баланс?
3. Как находят практический материальный баланс?
4. Каковы типовые нормы технологического режима аппаратов отделения абсорбции?
5. Почему меняется объем рассола при переходе из одного аппарата в другой?

1.7. Физико-химические оеновы отделения кальпинапии и дистилляпии

Заключительной стадией в пронзводстве кальцинированной соды является калыцинация – термическое разложение гидрокарбоната натрня. Сырой гидрокарбонат натрня, полученый после отделения маточного раствора (фильтровой жидкости), прокаливают во вращающихся сушильных печах. В результате получается готовый продукт – кальцинированная сода.

Выделяющийся при этом диоксид углерода охлаждают для конденсации водяного пара и после очистки от содовой пыли направляют в колонны карбонизации аммонизированного рассола. Образующийся при охлаждении газа раствор (слабая жидкость) содержит некоторое количество соды и аммиака. Из него выделяют аммиак на станции дистилляции и оставшийся разбавленный содовый раствор используют для промывки гидрокарбоната натрия, гашения извести или в процессе получения едкого натра [5].

Сухой гидрокарбонат натрня прн нагреванни разлагается по реакции

$$2\,NaHCO_{3(тв)} \rightleftarrows Na_2CO_{3(тв)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(п)} - 125{,}6\ кДж. \quad (1.52)$$

Прн суммарном давлении CO_2 + H_2O равном 100 кПа (1 атм) разложение идет при температуре 120 ^{0}С. Согласно правилу фаз, этв система имеет 1 степень саободы, т. е. равновесное

давление паровой фазы будет зависеть только от температуры. Действительно, с повышением температуры равновесие реакции сдвигается вправо и скорость реакции возрастает. Влажный $NaHCO_3$ может разлагаться при температуре 110 °С и при более низких температурах в присутствии воздуха или другого газа, снижающего суммарное давление $p(CO_2) + p(H_2O)$ над осадком. На практике процесс терморазложения осложняется наличием в $NaHCO_3$ примесей и большого количества влаги.

Влажный гидрокарбонат натрия обычно содержит (масс. %):

$NaHCO_3$ 76–80	$(NH_4)_2CO_3$ ... 1
Na_2CO_3 2–3	NaCl 0,2–0,4
NH_4HCO_3 1–2	H_2O 14–20

Наличие влаги усложняет аппаратурное оформление процесса кальцинации. Влажный $NaHCO_3$ малосыпуч, комкуется и налипает на стенки аппаратуры, причем при контакте с горячей поверхностью содовой печи, он образует твердую фазу, которая плотно прилипает к поверхности и формирует корку [3]. Последняя, обладая низкой теплопроводностью, ухудшает теплопередачу, в результате происходит перегрев и прогорание стенки содовой печи. Для устранения негативного влияния влаги, в содовом производстве сырой $NaHCO_3$ смешивают с горячей содой (ретуром), при этом образуется новая твердая фаза, называемая троной ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$). В результате свободная (гигроскопическая) влага связывается в кристаллизационную воду и продукт становится сыпучим.

$$NaHCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O = NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O + 21{,}9\ кДж. \qquad (1.53)$$

Образовавшаяся трона, при температуре 111 °С, начинает терять кристаллизационную воду

$$3(Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O)_{(тв)} \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_{3(тв)} + 6H_2O_{(г)} + 2Na_2CO_{3(тв)} - 320{,}3\ кДж, \qquad (1.54)$$

а затем при температуре 127 °С происходит разложение двойной соли

$$2(Na_2CO_3\ \ 3NaHCO_{3\,(тв)} = 5Na_2CO_{3(тв)} + 3H_2O_{(г)} + \\ + 3CO_{2(г)} - 472{,}6\ кДж. \qquad (1.55)$$

Реакция (1.55) является наиболее медленной, т. е. лимитирующей процесс кальцинации в целом.

Сырой $NaHCO_3$ помимо влаги содержит небольшие количества, кристаллизующегося совместно с ним, карбамата натрия, а также карбонат и хлорид аммония. Кристаллы карбамата натрия включаются в кристаллическую решетку $NaHCO_3$, поэтому его нельзя отмыть путем промывки осадка. Он легко разрушается в присутствии водяного пара по реакции

$$2NH_2CO_2Na_{(тв)} + H_2O_{(п)} \rightarrow Na_2CO_{3(тв)} + 2NH_{3(г)} + \\ + CO_{2(г)} - 102{,}4\ кДж. \qquad (1.56)$$

При этом выделяется примерно половина общего количества NH_3, остальной NH_3 выделяется при разложении $NaHCO_3$, превращенного в трону.

Карбонат аммония легко разлагается при нагревании

$$(NH_4)_2CO_{3(тв)} \rightarrow 2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(г)} - 178{,}2\ кДж. \qquad (1.57)$$

Хлорид аммония реагирует с гидрокарбонатом натрия

$$NH_4Cl_{(тв)} + NaHCO_{3\,(тв)} \rightarrow NaCl_{\,(тв)} + NH_{3(г)} + \\ + H_2O_{(г)} + CO_{2(г)}. \qquad (1.58)$$

Таким образом, основным назначением отделения кальцинации является образование кальцинированной соды из троны и гидрокарбоната натрия. При этом соотношение количеств троны и $NaHCO_3$ в смеси, поступающей на кальцинацию, определяется влажностью $NaHCO_3$ и качеством смешения [1].

В табл. 8 приведены требования, предъявляемые к кальцинированной соде в соответствии с ГОСТ 5100-85.

В процессе дистилляции регенерируют NH_3 из жидкостей содового производства и возвращают его на аммоинизацию рассола. Дистилляции подвергаются фильтровая жидкость, которая содержит связаниый и полусвязанный NH_3, а также слабые жидкости, образующиеся в процессе охлаждения и очистки от содовой пыли газв содовых печей, и содержащие в основном свободиый и полусвязанный аммиак Процесс осуществляется в подогревателях для разложения соединений полусвязанного NH_3, в смеснтеле для регенерации связаниого NH_3 известковым молоком и в дистиллере – для отгоики паром растворениого NH_3 (раздел 1.6.1).

Для регенерации аммиака из хлоридв аммония в содовом производстве используют известковое молоко:

$$2NH_4Cl_{(р)} + Ca(OH)_{2\,(тв)} \rightleftarrows CaCl_{2\,(р)} + 2NH_{3(р)} + \\ +2H_2O_{(ж)} + 24{,}4\ кДж. \qquad (1.59)$$

Реакция протекает достаточно быстро (в течение 3–5 мин), но для ликвидации пересыщения раствора по $CaSO_4$ и $CaCO_3$, пребывание жидкости в аппарате увеличивают до 30–40 мин Скорость этой реакции определяется скоростью растворения $Ca(OH)_2$, т. е. зависнт от степени дисперсности известкового молока. Образующийся в результате данной реакции NH_3 отгоияется путем дистилляции при нагревании жидкости до 95–115 ^{0}С острым паром [2].

Перед подвчей $Ca(OH)_2$ нужио разложить $(NH_4)_2CO_3$ и удалить из раствора CO_2, иначе он будет взанмодействовать с известковым молоком, что приведет к потере диоксидв углеродв CO_2 и перерасходу известкового молока.

$$(NH_4)_2CO_{3\,(р)} + Ca(OH)_{2\,(тв)} \rightleftarrows CaCO_{3\,(тв)} + 2NH_{3\,(р)} + \\ + 2H_2O_{\,(ж)} - 8\ кДж. \qquad (1.60)$$

Таблица 8

Показатели качества кальцинированной соды

Показатель	Марка А – высшей категории качества	Марка Б – первой категории качества	
		первый сорт	второй сорт
Внешний вид	Гранулы белого цвета	Мелкокристаллический порошок белого цвета	
Содержание, %			
Na_2CO_3, не менее	99,4	99,2	99,0
Na_2CO_3 в непрокаленном продукте, не менее	98,7	98,4	97,5
хлоридов в пересчете на (NaCl), не более	0.2	0.5	0.8
Потери при прокаливании (270–300 ^{0}C), %, не более	0.7	0,8	1.5

В фильтровой жидкости может присутствовать Na_2SO_4, образующийся еще при очистке сырого рассола, который при наличии в растворе ионов Ca^{2+} вступает в реакцию

$$Na_2SO_{4(р)} + CaCl_{2(р)} \rightleftarrows CaSO_{4(тв)} + 2NaCl_{(р)} - 13{,}8 \text{ кДж}. \qquad (1.61)$$

Сульфат кальция, отлагаясь на внутренних стенках аппаратов и трубопроводов, снижает пропускную способность, производительность, увеличивает гидравлическое сопротивление

Решение типовых задач

Пример 1. Определить содержание Na_2CO_3 в прокаленном остатке технической соды, если содержание общей щелочности (в пересчете на Na_2CO_3) в технической соде не менее 95 %. Потеря в весе при прокаливании 3,5 %.

Решение: Из 100 вес.ч. технической кальцинированной соды после прокаливания осталось 100 – 3,5 = 96,5 вес.ч., в котором содержится 95 вес.ч. Na_2CO_3. Следовательно, содержание Na_2CO_3 в прокаленном остатке равно

$$95 \frac{100}{96,5} = 98,45\ \%.$$

Пример 2. Определить выход стандартной соды, если завод произвел 10000 т технической соды с содержанием 97,8 % Na_2CO_3.

Решение: Общее количество выработанного 100%-ного Na_2CO_3 равно

$$10000 \quad 0,978 = 9780 \text{ кг}.$$

В пересчете на стандартный продукт, содержащий 95 % Na_2CO_3, количество выработанной соды равно: $10000 \frac{0,0978}{0,95} =$ = 10295 т.

Пример 3. Завод выпускает в сутки 1200 т соды с содержанием 97 % Na_2CO_3. Определить месячную экономию в ж/д вагонах, по сравнению с транспортировкой стандартной соды, если вместимость одного вагона 50 т.

Решение: Общее количество 100 %-ной соды, выпускаемой в сутки равно

$$1200 \frac{97}{100} = 1164 \text{ т}.$$

В пересчете на стандартную соду это составит: $1164 \frac{100}{95} =$ = 1125,3 кг.

Месячная экономия вагоиов составит: $(1225,3 - 1200) \frac{30}{50}$ = 15 ваг.

Пример 4. Определить выход Na_2CO_3 (%) из 100 кг чистого (100 %-ного) и технического гидрокарбоната натрия, содержащего 86,5 % $NaHCO_3$.

Решение: Молекулярная масса $NaHCO_3$ равна 168. молекулярная масса Na_2CO_3 равна 106. Выход соды из 100 кг чистого гидрокарбоната натрия, согласно уравнению $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ равен

$$100 \ \frac{106}{168} = 64 \text{ кг, т. е. } 64\ \%.$$

Выход соды из 100 кг технического гидрокарбоиата натрия составит:

$$86{,}5 \ \frac{106}{168} = 55{,}5 \text{ кг, т. е } 55{,}5\ \%.$$

Контрольные вопросы и задачи:

1. Для чего промывают гидрокарбонат натрия?
2. От каких факторов зависнт влажность гидрокарбоната натрия?
3. Как влияет влажность технического гидрокарбоната натрия на процесс кальцинации?
4. Опишите химические процессы, протекающие при смешении сырого гидрокарбоната натрия с ретуром.
5. Какая реакция является наиболее медленной и лимитирующей процесс кальцинации?
6. Как влияет добавление ретурной соды на пропесс кальцинации технического гидрокарбоната натрия?
7. Какие основные реакции протекают в отделении дистилляции?
8. От каких факторов зависнт десорбция CO_2 и NH_3 из фильтровой жидкости?
9. Как связано отделение дистилляции с другими отделениями?
10. Объем выходящей из дистиллера жидкости равен 8 $м^3$. Какое количество CaO и аммиака теряется с этой жидкостью при избытках извести 0,5; 1 и 2 н.д. и содержании аммиака, равном 0,1 и 0,2 н.д.?

1.7.1. Аппаратурное оформление отделения кальцинации и дистилляпии. Технологические схемы

Основной аппаратурой отделения кальцинации является *содовая печь* (СП), состоящая из трех частей: отдела загрузки.

выгрузки и собственной печи. На рис. 14 показана огневая содовая печь с безретурным питанием [2].

Топочные газы, получаемые в топке *1* при сгорании жидкого или газообразного топлива, обогревают вращающийся барабан содовой печи *2*. Барабан печи с помощью венцовой шестерни *12* вращается с частотой 5 об/мин от электродвигателя. Загрузка гидрокарбоната натрия осуществляется с помощью забрасывателя *7*. Загрузочная камера *6* имеет штуцер для отвода образующихся при кальцинации газов [3]

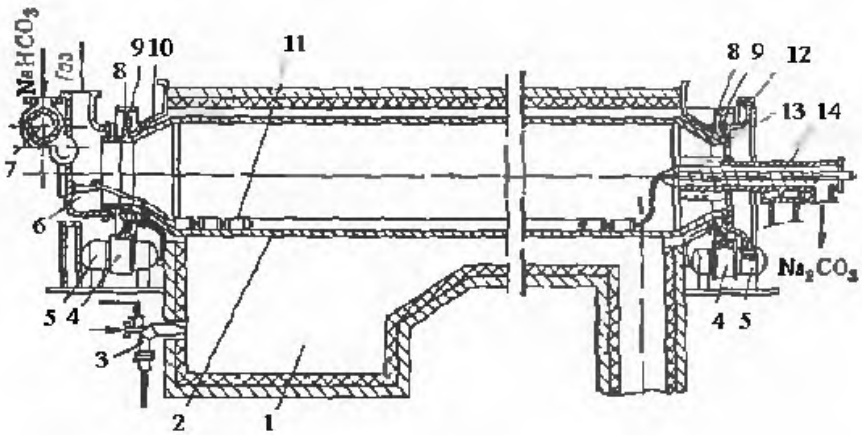


Рис. 14. Безретурная содовая печь:
1 – топка; 2 – барабан печи; 3 – горелка, 4 – стальные ролики; 5 – подшипники; 6 – загрузочная камера; 7 – забрасыватель, 8 – ободы; 9 – опорные бандажи, 10 – коническая царга, 11 – цепь 12 – венцовая шестерня, 13 – цилиндрическая горловина; 14 – выгрузной шнек

В печах с ретурным питанием к фронтальной стенке загрузочной камеры крепятся смеснтель и питатель. Одним из недостатков огневого обогрева является высокая температура (350–550 ^{0}C) наружной поверхности барабана, изготовленного из углеродистой стали и неравномерный обогрев, который может приводить к местному перегреву и, как следствие, к деформации стенок барабана и образованию трещин. Для равномерного обогрева печи применяют беспламенные панельные горелки с

керамической насадкой, температура ее излучающей поверхности 900–950 ^{0}С. Такие горелки позволяют сжигать природный газ с небольшим избытком воздуха (α = 1,05–1,1), что снижает потери тепла с отходящими газами. Сами отходящие газы при температуре 400–500 ^{0}С можно использовать в рекуператоре тепла для подогрева воздуха, поступающего на сжигание топлива или в котле-утилизаторе для получения пара.

В последнее время для кальцинации вместо огневого обогрева барабана СП стали применять в качестве теплоносителя пар высокого давления, что позволило увеличить поверхность теплообмена, которая в *паровых кальцинаторах* (ПК) достигает 2800–3000 м^2 (для сравнения в СП – 150–200 м^2). Благодаря использованию пара, производительность аппаратов возросла почти в 2 раза, при этом повысился коэффициент использования тепла и снизились эксплуатационные затраты. Недостатком парового обогрева является более высокая стоимость пара по сравнению с жидким и газообразным топливом.

Технологическая схема отделения кальцинации, характеристика парового кальцинатора и других аппаратов, применяемых в отделении кальцинации, рассмотрены в УМК «Технология соды» (стр. 33–35).

В отделении дистилляции аммиак регенерируется из фильтровой жидкости по так называемой схеме «большой дистилляции» (УМК «Технологня соды», стр. 39) Кроме фильтровой жидкости, в данном отделении аммиак регенерируется из коиденсатов (образующихся при охлаждении газа в коиденсаторе дистилляции – КДС, в холодильнике газа дистилляции – ХГДС), а также из так называемой «слабой жидкости». которая образуется при охлаждении газв содовых печей. Переработку аммиачных конденсатов и слабой жидкости желательно проводить отдельно от фильтровой жидкости, при этом нагрузка на основные аппараты отделения дистилляции снижаются на 10–15 %, уменьшается количество отбросной жидкости, снижаются потери NH_3 и извести с этой жидкостью и расход пара.

Поскольку в слабой жидкости содержится некоторое количество $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, которых нет в коиденсатах, а в кои-

денсатах присутствуют хлориды аммония и натрия, образующиеся зв счет брузгоуноса фильтровой жидкости из теплообменника дистилляции (ТДС), то слабую жидкость и конденсвты целесообразно также перерабатывать раздельно. Технологическая схема «малой дистилляции» с раздельной переработкой слабой жидкости и конденсвтов показана на рис. 15. При переработке слабой жидкости и отгонке из нее NH_3 и CO_2, получают содовый раствор, который далее может быть использован для промывки осадка $NaHCO_3$ на фильтрах, для получения NaOH известковым способом или содового раствора при производстве очищениого $NaHCO_3$. А горячие конденсвты из КДС и ХГДС после отгонки из них CO_2 и NH_3 могут быть использованы для гашения извести.

Слабая жидкость из ХГСП поступает в первый дистиллер слабой жидкости (ДСЖ-1) *1*, в нижиюю часть которого подается острый пар из первого испарителя (ИС-1) и второго (ИС-2). В результате из жидкости отгоняется CO_2 и NH_3. Далее парогазовая смесь поступает в холодильник газа дистилляции сяабой жидкости (ХГДСЖ) *2* и затем в отделение абсорбции в АБ-1.

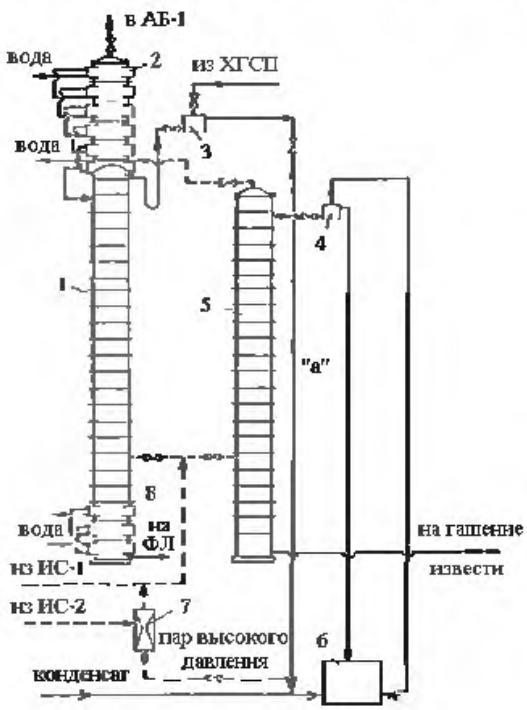


Рис. 15. Технологическая схема «малой дистилляции»:
1 – первый дистиллер слабой жидкости, 2 – холодильник газа дистилляции слабой жидкости, 3 – мерник слабой жидкости; 4 – мерник конденсата; 5 – второй дистиллер слабой жидкости; 6 – сборник аммиачных конденсатов; 7 – термокампрессор; 8 – холодильник слабой жидкости

Содовый раствор поступает из ДСЖ-1 в холодильник слабой жидкости (ХСЖ) *8* и далее в отделении СП на промывку $NaHCO_3$. Аналогичио перерабатываются конденсвты во втором дистиллере слабой жидкости (ДСЖ-2) *5*, кудв они поступают из сборника аммиачных конденсатов *6* через мерник *4*. Парогазовая смесь из ДСЖ-2 поступает в ХГДСЖ и вместе с газом из ДСЖ-1 направляется в отделение абсорбции. А горячий конденсвт из ДСЖ-2 после отгонки CO_2 и NH_3 подается на гашение извести.

Охрана труда в отделении кальцинации и дистилляции

В отделении кальцинации для предотвращения выделения содовой пыли устанавливают мощную приточно-вытяжную вентиляцию и герметизнруют аппаратуру. Рабочие места должны быть укомплектованы противогазами для защиты от аммиака и противопожарными средствами, все рабочие должны работать в спецодежде и спецобуви. В отделении дистилляции часть аппаратов работают под давлением и при высоких температурах. По коммуникациям проходят горячие газы CO_2 и NH_3 и известковое молоко, которые при прорывах могут вызвать снльные ожоги. Во избежание термических ожогов при отборе проб, измерении давления необходимо иметь защитные очки и рукавицы. Предельно-допустимое содержание гоксичных газов по нормам промышленной санитарии Н-101-51 составляет CO – 0,03; NH_3 – 0,02; H_2S – 0,01 г/м^3 [1].

Решение типовых задач

Пример 1. Составить материальный баланс дистиллера, если жидкость, поступающая из смесителя, имеет состав (вес.%): NaCl – 4,51; $CaSO_4$ – 0,09; NH_3 – 4,08; $Ca(OH)_2$ – 0,05; $CaCl_2$ – 10,9; H_2O – 80,34.

Плотность раствора 1,104 т/м^3, количество рассола поступающего в дистиллер на 1 т соды равно 8,83 м^3. Вместе с жидкостью из смесителя поступают взвешенные частицы (% от веса жидкости): $Ca(OH)_2$ – 1,180 и $CaCO_3$ – 1,525. В нижнюю часть дистиллера подают водяной пар (P = 1,7 атм.) в количестве 159,5 кг на 1 т раствора.

Жидкость, выходящая из дистиллера, уносит 1 кг NH_3 на 1 т соды. Содержание NH_3 в газе, выходящем из дистиллера, 29,4 вес.%.

Решение: Расчет ведем на 1 т соды. Количество раствора, поступающего в дистиллер из смесителя: 8,83 1,104 1000 = 9759 кг

Содержание в растворе солей (кг):

$NaCl$..... 9759 0,0451 = 440
$CaSO_4$..... ...9759 0,0009 = 9
NH_3..... 9759 0,0408 = 398
$Ca(OH)_2$..... ..9759 0,0005 = 5
$CaCl_2$ .....9759 0,109 = 1064
Всего: 1916

Количество воды в растворе 9759 – 1916 = 7843 кг.

Количество осадка, поступающего с раствором (кг):

$Ca(OH)_2$.....9759 0,0118 = 115
$CaCO_3$.....9759 0,01525 = 149
Всего: 264

Количество пара, поступающего в дистиллер: $159{,}5 \frac{9759}{1000} =$ = 1557 кг.

Количество аммиака, выходящего из дистиллера: 398 – 1 = 397 кг.

С аммиаком уходит пара: $397 \frac{100-29{,}4}{29{,}4} = 953$ кг

Количество жидкости, выходящей из дистиляера в испаритель:

$$9759 + 1557 - 397 - 953 = 9966 \text{ кг}$$

В ней содержится воды 7843 + (1557 – 953) = 8447 кг и растворенных веществ (кг): $NaCl$ – 440, $CaSO_4$ – 9, NH_3 – 1, $Ca(OH)_2$ – 5, $CaCl_2$ – 1064

Ниже приведен материальный баланс дистиллера на 1 т соды

Приход	кг	Расход	кг
1) раствор из смесителя: NaCl	440	1) раствор в испаритель. NaCl	440
$CaCl_2$	1064	$CaCl_2$	1064
$CaSO_4$	9	$CaSO_4$	9
$Ca(OH)_2$	5	$Ca(OH)_2$	5
NH_3	398	NH_3	1
H_2O	7843	H_2O	8447
Всего	9759	Всего	9966
2) осадок в жидкости смесителя: $Ca(OH)_2$	115	2) осадок в жидкости из дистиллера: $Ca(OH)_2$	115
$CaCO_3$	149	$CaCO_3$	149
Всего:	264	Всего	264
3) пар	1557	3) газ в теплообменник NH_3	397
		H_2O	953
Всего:	1557	Всего	1350
Итого:	11580	Итого	11580

Пример 2. Исходя из условий примера 1. составить тепловой баланс дистиллера на 1 т соды. Температура жидкости, поступающей из смесителя 89 ^{0}C, теплоемкость 0,814 ккал/кг град. Теплоемкость осадка 0.25 ккал/кг град. Температура газа, выходящего из дистиллера, 97 ^{0}C. Теплоемкость аммиака равна 0,52 ккал/кг град. Потери тепла 0,4 %.

Решение: *Приход тепла:*

– с жидкостью из смесителя $Q_1 = 9759 \cdot 89 \cdot 0{,}814 = 705000$ ккал;

– с осадком в жидкости из смесителя $Q_2 = 264 \cdot 89 \cdot 0{,}25 = 5900$ ккал;

– с паром $Q_3 = 1557 \cdot 644{,}5 = 1004000$ ккал,

где 644,5 – теплосодержание водяного пара (Р = 1,7 атм), ккал/кг.

Расход тепла:

– с жидкостью $Q'_1 = 9968 \cdot 0{,}814\, t_ж = 8110\, t_ж$ ккал;

– с осадком $Q'_2 = 264 \cdot 0{,}25\, t_ж = 66\, t_ж$ ккал;

– с газами в теплообменник: с аммиаком…397 · 97 · 0,52 = 20200

с паром……951 · 638,2 = 607500

$Q'_3 = 627700$ ккал.

где 638,2 – теплосодержание пара при 97 ^{0}C, ккал/кг.

Расход тепла на отгонку аммиака $Q'_4 = \frac{397}{17}$ 8,43 1000 – = 197000 ккал,

где 8,43 – теплота испарения аммиака, ккал/г-моль.

Потери тепла $Q'_5 = (Q_1 + Q_2 + Q_3)$ 0,004 = (705000 + 5900 + +1004000) 0,004 = 6870 ккал.

Температура жидкости, выходящей из дистиллера:

$$t_ж = \frac{(Q_1 + Q_2 + Q_3) - (Q_3 + Q_4 + Q_5)}{8110 + 66} =$$

$$= \frac{(705000 + 5900 + 1004000) - (627700 + 197000 + 6870)}{8176} = 108\ ^0\text{C}.$$

Ниже приведен сводный тепловой баланс дистиллера на 1 т соды

Приход	ккал	Расход	ккал
1) с жидкостью из смесителя	705000	1) с жидкостью в испаритель	876200
2) с осадком	5900	2) с осадком	7130
3) с паром	1004000	3) с газами	627700
		4) на отгонку аммиака	197000
		5) потери тепла	6870
Всего:	1714900	Всего	1714900

Пример 3. В смеситель поступает с жидкостью из ТДС на 1 т соды в кг:

NH_4Cl ..... 4,51 $(NH_4)_2SO_4$ 30

$NaCl$ ..... 4,08 NH_4OH 375

$(NH_4)_2CO_3$ ..... 10,9 H_2O 7128

Всего 9343 кг. Объем дистиллериой жидкости равен 10 м^3. Определить расход известкового молока и 85%-ной извести. Концентрация $Ca(OH)_2$ 200 н.д.

Решение: 1. Находим количество $Ca(OH)_2$, необходимое для разложения NH_4Cl, согласно реакции $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH$ равно: $\frac{990 \cdot 74}{2 \cdot 53,5} = 685$ кг.

2. Количество $Ca(OH)_2$, необходимое для разложения $(NH_4)_2SO_4$, согласно реакции $(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2NH_4OH$, равно $\frac{30 \cdot 74}{132} = 17$ кг.

3. Количество $Ca(OH)_2$, расходуемое на реакцию $(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_4OH$, равно $\frac{60 \cdot 74}{96} = 46$ кг.

Всего на химические реакции требуется $Ca(OH)_2$: 685 + 17 + + 46 = 748 кг.

С учетом небольшого избытка $Ca(OH)_2$, соответствующего 2 н.д. в жидкости вытекающей из дистиллера или 2 1,85 = 3,72 г/л, где 1,85 = коэффициент пересчета н.д. в г/л или кг/м^3.

Для обеспечения этого избытка в смеситель нужно дополнительно подать $Ca(OH)_2$: 3,72 10 = 37,2 кг.

Следовательно, общий расход $Ca(OH)_2$ на дистилляцию составит:

$$748 + 37,2 = 785,2 \text{ кг}$$

Расход известкового молока равен $\frac{785,2}{200 \cdot 1,85} = 2,12$ м^3.

Расход извести (100% CaO) составит $\frac{785,2 \cdot 56}{74} = 594$ кг.

Расход извести, содержащей 85 % CaO: $\frac{594}{0,85} = 700$ кг.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Назначение и устройство содовой печи.
2. Рассказать о режиме печей работающих с ретуром и без него.
3. Как регулируют тепловую нагрузку содовой печи?
4. В чем преимущества парового калыцинатора?

5. Из каких жидкостей регенерируют аммиак в отделении дистилляции?
6. Почему целесообразно перерабатывать фильтровую жидкость и слабые жидкости с конденсатами раздельно?
7. Почему аммиачные конденсаты перерабатывают отдельно от слабой жидкости?
8. Пояснить технологическую схему «малой дистилляции».
9. Основные аппараты и реакторы схемы «малой дистилляции».
10. Каков состав слабой жидкости и где ее используют?
11. От чего зависит расход $Ca(OH)_2$ в отделении дистилляции?
12. На получение 1 т соды расходуется 1 т NH_4Cl Определить теоретически требуемое для разложения его количество известкового молока. Сколько требуется воды для растворения этого количества при 100 ^0C?

2. ПРОИЗВОДСТВО КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

2.1. Краткая история развития производства каустической соды

Гидроксид натрия или каустическая сода, каустик или едкий натр, или, как ее еще называют, едкая щелочь - самая распространенная щелочь. Последнее название обусловлено свойством разъедать кожу, бумагу, стекло и вызывать сильные ожоги. До XVIII в. щелочами назывались также карбонаты натрия и калия. В 1736 г. французский ученый А.Л. Дюамель дю Монсо впервые различил эти вещества: гидроксид натрия стали называть каустической содой, а карбонат натрия – кальцинированной содой (карбонат калия стали называть поташем). В настоящее время содой принято называть натриевые соли угольной кислоты (по растению Salsola Soda, из золы которой она добывалась).

В начале XIX в. развитие производства каустической соды было тесно связано с развитием производства кальцинированной соды, поскольку для получения NaOH использовался содовый раствор, который подвергался каустификации известковым молоком. Это так называемый известковый способ получения NaOH. В 1882 г. был разработан и осуществлен в промышленности ферритный способ получения NaOH, также основанный на применении кальцинированной соды. В настоящее время этот способ в промышленности не применяется из-за технологической сложности и больших затрат ручного труда. Оба способа - известковый и ферритный – относят к химическим способам получения гидроксида натрия, которые применяются в основном в лаборатории.

В конце XIX в. стали бурно развиваться электрохимические методы получения NaOH электролизом водных растворов NaCl. В этом способе одновременно с NaOH получается хлор, который находит широкое применение в промышленности тяжелого органического синтеза, обороной промышленности и других областях. Все это обусловило быстрое развитие электрохимического производства NaOH. В 1980 г. доля NaOH, выпускаемого

методом электролиза составляла 96,8 %, а NaOH, получаемого химическим способом – 3.2 % [1].

Первый патент на электрохимический метод пронзводства каустической соды и хлора был получен русскими изобретателями Н. Глуховым и Ф. Вацуком в 1879 г., а в 1880 г. метод был внедрен в промышленность.

В настоящее время каустическая сода имеет огромный рынок сбыта. Она применяется в металлургической, химической, пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности (рис. 1, табл. 9). Она нашла применение в пронзводстве искусственного волокна и пленки, при рафинировании растительного масла, регенерации резины. Каустик широко применяется для очистки промышленных выбросов от кислотных газов, например, сернистого газа и диоксида углерода, переводя их в средние соли. В гражданской обороне каустик применяется в качестве дегазирующего вещества, например, он нейтрализует отравляющие вещества типа зврина. Каустическая содв применяется также для омыления жиров при производстве хозяйственного и туалетного мыла. В основе получения мыла лежит необратимая реакция

$$CH_2\text{-}OOC\text{-}R - CH\text{-}OOC\text{-}R - CH_2\text{-}OOC\text{-}R + 3NaOH \rightarrow CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 3R\text{-}CO_2\text{-}Na \,. \qquad (2.1)$$

Мыло полученное в результате взаимодействия жиров с гидроксндом натрия твердое, а с гидроксидом калия жидкое, оно может быть использовано для приготовления шампуней и моющих средств.

Таблица 9

Основные потребители и их доля в общем потреблении каустической соды

№	Основные отрасли-потребители	Доля в общем потреблении, %
1	Химическая промышленность	76
2	Нефтехимическая промышленность	12
3	Целлюлозно-бумажная промышленность	3
4	Металлургия и др	9

Едкий натр выпускается промышленностью в твердом и жидком виде. Твердый натр выпускается двух марок: ТХ-1 – твердый, плавленый; ТХ-2 – твердый, чешуированный. Качество этих марок должно соответствовать требованиям, показанных в табл. 10. NaOH марки ТХ-1 транспортируют в стальных барабанах емкостью 50–170 л, а ТХ-2 – в полиэтиленовых мешках, вложенных в стальные барабаны емкостью 25–100 л со съемным верхним днищем [2].

Таблица 10

Требования, предъявляемые к маркам ТХ-1 и ТХ-2

№	Содержание, %	ТХ-1	ТХ-2
1	NaOH, не менее	97,0	96,0
2	Примесн (в пересчете на 100 %-ный продукт) не более:		
	Na_2CO_3	1,5	1,9
	NaCl	0,7	0,9
	Fe_2O_3	0,01	0,02
	SiO_2	0,5	0,5
	Na_2SO_4	0,6	0,9

Жидкий едкий натр выпускается шести марок: РР – раствор ртутный; РХ-1 и РХ-2 – растворы химические; РДУ, РД-1 и РД-2 – растворы диафрагменные. Транспортируют их в железнодорожных цистернах. Содержание основного вещества колеблется (масс. %, не менее) от 42 (для РР и РД-2) до 50 (для РДУ).

В Казахстане каустическую соду выпускали в г. Павлодаре электрохимическим способом. Однако в связи с изношенностью оборудования, большим расходом электроэнергии, экологической вредностью и содержанием в продукте такого специфического вещества как хлор выпуск каустической соды был прекращен. Становление Республики Казахстан как суверенного государства и развитие новых рыночных отношений заставили пересмотреть существовавшие технологии.

Основными поставщиками едкого натра в республику являются Россия и Украина. С экономической точки зрения, целе-

сообразно вырабатывать каустическую соду на основе местных натрийсодержащих солей, запасы которых имеются в республике в достаточном количестве. По данным Министерства геологии в Казахстане насчитывается более 1 млрд. т галита, сульфата натрия – около 10,0 млн. т, что дает возможность организовать пронзводство каустической соды.

2.2. Физико-химические основы известкового способа получения каустической соды

В основе известкового способа получения лежит реакция каустификации карбоната натрия известковым молоком или 10–12 % раствором известью

$$Na_2CO_{3(р)} + Ca(OH)_{2(тв)} \rightleftarrows 2NaOH_{(р)} + CaCO_{3(тв)} + 0{,}84\ кДж \qquad (2.2)$$

Этот процесс обратим. Условия равновесня определяются соотношением между растворимостями $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. В начале процесса направление реакции (2.2) сдвинуто вправо, т. к. растворимость $CaCO_3$ меньше растворимости $Ca(OH)_2$. По мере каустификации в растворе накапливаются ионы OH^- и уменьшается количество ионов CO_3^{2-}, поэтому растворимость $CaCO_3$ начинает увеличиваться , а растворимость $Ca(OH)_2$ уменьшаться Константа равновесня реакции выражается соотношением:

$$K = \frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}. \qquad (2.3)$$

На растворимость $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ влияет температура и константа равновесия должна тоже зависеть от температуры. Но малый температурный эффект реакции (2.2) показывает, что температура мало влияет на степень каустификации, поэтому на практике эта зависимость не учитывается и процесс ведут при 98–100 °С. Кроме того, увеличенне температуры процесса способствует образованию крупнокристаллического осадка$CaCO_3$, что улучшает отделение шлама от щелочных растворов и повышает скорость осажденя $CaCO_3$ за счет снижения вязкости раствора.

Подача на каустификацию извести вместо известкового молока позволяет использовать теплоту гашения CaO. При этом образуется более концентрированный раствор едкого натра за счет вывода из процесса воды, поступающей с известковым молоком.

В содовом растворе и извести, как правило, присутствуют различные примеси, влияющие на процесс каустификации. Например, содержание от 3 до 10 н.д. сульфата натрия в так называемом «нормальном» содовом растворе понижает равновесную степень каустификации на 0,004–0,014, а присутствие в извести SiO_2 приводит к дополнительному расходу соды

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2SiO_3 + CO_2. \qquad (2.4)$$

С учетом примесей действительная степень каустификации ниже теоретической на 0,015–0,03.

«Нормальный» содовый раствор – это раствор карбоната натрия, подаваемого на каустификацию после смешения концентрированного исходного содового раствора с промывными водами, образующимися в процессе фильтрации $CaCO_3$ и при растворении солей выпарки слабых щелоков [1].

Важной характеристикой процесса каустификации является равновесная *степень каустификации* η, равная

$$\eta = \frac{[OH^-]}{[OH^-]+[CO_3^{2-}]} \cdot 100. \qquad (2.5)$$

Выразив концентрацию ионов $[OH^-]$ через константу равновесия K и концентрацию ионов $[CO_3^{2-}]$, получаем

$$\eta = \frac{\sqrt{K[CO_3^{2-}]}}{\sqrt{K[CO_3^{2-}]}+[CO_3^{2-}]} \cdot 100. \qquad (2.6)$$

Из выражения следует, что равновесная степень каустификации при прочих равных условиях повышается при уменьшении содержания соды в исходном растворе.

Решение типовых задач

Пример 1. Определить расход соды на получение 1 т каустической соды, содержащей 95 % NaOH. Потери NaOH при выпарке, плавке и разливке в барабаны составляют 4,5 % от общего количества NaOH. Потеря соды с отбросным шламом из последнего отстойника – 2 % от общего ее расхода.

Решение: В процессе каустификации из 1 г-моль Na_2CO_3 образуется 2 г-моль NaOH, т. е. из 106 г Na_2CO_3 получается 2 · 40 = 80 г NaOH.

Расход Na_2CO_3 на получение 1 т продукта, содержащего 95 % NaOH, без учета потерь равен

$$1000 \cdot 0{,}95 \cdot \frac{106}{80} = 1258{,}75 \text{ кг}.$$

От этого количества 4,5 % составляют потери при выпарке и плавке или в кг: $x = \frac{1258{,}75 \cdot 4{,}5}{100} = 56{,}644$ кг, а 2 % потери с отбросным шламом или в кг: $x = \frac{1258{,}75 \cdot 2}{1000} = 25{,}175$ кг.

Тогда общее количество потерь составляет: 56,644 + 25,175 = = 81,819 кг.

Общий расход Na_2CO_3 на 1 т продукта составит:

$$1258{,}75 + 81{,}819 = 1340{,}57 \text{ кг}.$$

Пример 2. Определить на сколько уменьшится расход пара для подогрева жидкости на 1 т 95 % каустической соды, если для каустификации применять вместо известкового молока негашеную известь. Энтальпию пара принять 650 ккл/кг.

Решение: Тепловой эффект реакции составляет:

$$CaO + H_2O + Na_2CO_3 = 2NaOH_{(р)} + CaCO_3 + 15{,}01 \text{ ккал/г-моль}.$$

Для реакции каустификации известковым молоком тепловой эффект отрицательный: $Na_2CO_{3\,(р)} + Ca(OH)_{2\,(тв)} \rightleftarrows 2NaOH_{(р)} + CaCO_{3\,(тв)} - 0{,}98$ ккал/г-моль.

Таким образом, экономия тепла на 1 г-моль NaOH составит:

$$15{,}01 + 0{,}98 = 15{,}99 \text{ ккал.}$$

Этого количества на 1 т 95 %-ного каустика составит:

$$\frac{1000 \cdot 0{,}95}{40} \quad 15{,}99 \quad 1000 = 38000 \text{ ккал.}$$

Экономия пара равна $\frac{380000}{650} = 585$ кг на 1 т каустика.

Контрольные вопросы и задачи:

1. Из чего получают содовый раствор в пронзводстве каустической соды?
2. Почему выгоднее для каустификации содового раствора использовать известь вместо известкового молока?
3. Почему каустификацию содового раствора проводят при повышенных температурах?
4. Что показывает степень каустификации?
5. Чем определяется концентрация «нормального» содового раствора?
6. Рассчитайте выход едкого натра (в пересчете на 100 %) при равновесной степенн каустификации, равной 86 %.
7. Рассчитать потребное количество рассола для завода производительностью 600 т/сут 97 %-ной кальцинированной соды, если рассол, плотность которого 1,21 т/м^3, содержит 312 г/л NaCl, а часть соды идет на приготовление 50000 т/год едкого натра при расходе 1,335 т Na_2CO_3 на 1 т каустической соды.

2.3. Аппаратурное оформление производства каустической соды известковым способом

Основными стадиями пронзводства каустической соды известковым способом являются:

– приготовление содового раствора и известкового молока или извести;

– обработка содового раствора известью (каустификация), идущая в отделении каустификации;

– отделение шлама и промывка шлама,

– концентрирование слабых щелоков, идущее в отделенни выпарки;

– плавка каустической соды.

Для приготовления исходиого содового раствора применяют кальцинированную соду или технический гидрокарбонат натрия, который получается в качестве полупродукта в пронзводстве кальцинированной соды. При использованни твердой кальцинированной соды ее растворяют в воде или слабых жидкостях, а при использовании технического $NaHCO_3$ готовят его суспензию в воде или слабой жидкости, которую затем обрабатывают паром в аппаратах – декарбонаторах (колонных аппаратах барботажного с колпачковыми тарелками или барботажно-скрубберного типа, рис. 16), поэтому этот способ получення содового раствора получил названне *декарбонизации* или мокрой кальцинации. В его основе лежит реакция

$$2NaHCO_{3(р)} \rightleftarrows Na_2CO_{3(р)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)} - 18\ кДж. \quad (2.7)$$

Получение содового раствора способом декарбонизации экономически более выгодно, т. к. расход тепла почти в 2,5 раза меньше, чем на разложенне $NaHCO_3$ в содовых печах [3].

Технический гидрокарбонат натрия имеет следующий состав (%):

$NaHCO_3$..... 78–80	Углекислые соли аммония.....3,5–4
NaCl.....0,3–0,4	Вода..... 16–18

Процесс разложения $NaHCO_3$ идет не до конца, в растворе всегда остается некоторое количество неразложившегося гидрокарбоната натрия. Полиота, показывающая процесс превращения $NaHCO_3$ в Na_2CO_3, называется *степенью декарбонизации* Раствор имеет общую щелочность 105–110 н д. (Na_2CO_3 и неразложившийся $NaHCO_3$). При данной общей щелочности рас-

твора и температуре процесса (95–105 °С) скорость реакции разложения $NaHCO_3$ определяется уравнением

$$w = k c^2, \qquad (2.8)$$

где w – скорость разложения $NaHCO_3$;

k – коэффициент пропорциональности,

c – содержание $NaHCO_3$ в растворе в данный момент времени.

Из этого уравнения видно, что разложенне $NaHCO_3$ является реакцией второго порядка. Влияние температуры на скорость реакции и значение энергии активации (171,8 кДж/моль) говорят об определяющей роли в этом процессе скорости реакции. Поэтому при аппаратурном оформлении процесса декарбонизации нужно обеспечивать длительное время пребывання в декарбонаторе. Степень декарбонизации практически всегда ниже теоретически возможной (90–93 %) и составляет 85–87 %, поэтому для ее повышення необходимо длительное время обрабатывать суспензию $NaHCO_3$ паром, что в пронзводственных процессах в аппаратах колонного типа, каким является декарбонатор, не удается осуществить.

В производстве каустической соды стремятся достичь как можно более высокой степени декарбонизации еще и потому, что $NaHCO_3$ в содовом растворе взанмодействует в промывных водах с едким натром по реакции

$$NaHCO_3 + NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O$$

или

$$NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + NaOH + H_2O. \qquad (2.9)$$

В результате расходный коэффициент извести на 1 т NaOH возрастает пропорционально содержанню в содовом растворе $NaHCO_3$.

Образовавшийся в результате реакции каустификации (раздел 2.2) карбонат кальция отделяют от слабого щелока, который содержит до 130 г/л NaOH, 30 г/л Na_2CO_3 и 11,3 г/л Na_2SO_4 при степени каустификации 84 %. Скорость и полнота отделения шлама от слабого щелока зависят от качества обжигаемого известняка, условий обжига, избытка извести и других факторов.

С повышением содержанння в известняке таких примесей, как SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 заметно снижает скорость осветления сяабого щелока. Прн повышении температуры обжига и увеличении времени пребывания материала в зоне обжига скорость осветления щелока возрастает [2].

На скорость осветлення также влияет избыток извести в растворе. Например, при 7 %-ным недостатком извести скорость отстанвання шлама составляет 1,6 м/ч, а при 1 %-ном избытке извести скорость отстаивания шлама снижается до 0,9 м/ч за счет медленного осаждення частиц $Ca(OH)_2$ и образования более мелких частиц $CaCO_3$.

В пронзводственном процессе стремятся получать концентрнрованные щелоки, поэтому большое зиачение приобретает операция промывки шлама. Для этого предусмотрена схема противоточной многоступенчатой декантации шлама с последующей его фильтрацией, а также повторная каустификация шлама свежим содовым раствором. Прн концентрировании слабого щелока в процессе выпаривання в твердую фазу выделяется карбонат и сульфат натрия, полиота выделения которых обеспечивается высокой концентрацией NaOH и длительностью выдерживания раствора NaOH. Максимальная концентрация едкого натра в выпарных аппаратах достигает 70 %. Для получення более концентрированных растворов NaOH применяются плавильные котлы (горшки).

Таким образом, цех каустической соды, выпускающая твердый NaOH состоит из трех отделений: каустификации, выпарки слабого щелока и ето плавки.

Основной аппаратурой отделения цеха известковой каустической соды является *гаситель-каустификатор* (рис. 16), применяемый на первой стадии каустификации – это цилиндрический барабан *4*, диаметром 2,5 м, длиной 15 м, вращающийся с частотой 1,6 об/мин. Внутрн барабана имеется спираль *7*. Через торцевые крышки *3*, с одиой стороны, в барабан с помощью лоткового питателя *2* поступает «нормальный» содовый раствор и жженая известь, с другой – выгружают образующуюся суспен-

зию едкого натра с помощью сифонной трубы *8*. Производительность данного аппарата составляет свыше 150 т/сут.

Один конец сифонной трубы опущен в сифонное корыто (на рисунке не показан) с сеткой размером 4 х 4 мм, ею задерживаются мелкие куски непогашенной извести и несгоревшего топлива, которые периодически выгружаются из него. А для выгрузки крупных кусков к барабану приклепаны ковши *9*, которые эти куски передают через выгрузную головку *10*, в горловину *11* и далее в бункер недопала.

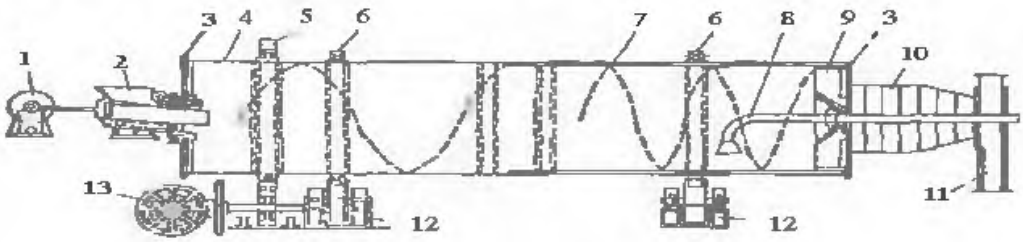


Рис. 16. Гаситель-каустификатор:
1 – привод лоткового питателя; 2 – лотковый питатель; 3 – торцевые крышки барабана; 4 – барабан; 5 – венцовая шестерня; 6 – бандаж; 7 – спираль; 8 – сифонная труба; 9 – выгрузные ковши, 10 – выгрузная головка барабана, 11 – горловина; 12 – опорно-упорные ролики, 13 – привод

Охрана труда в цехе каустической соды. Едкий натр – белая непрозрачная масса, жадно поглощающая из воздуха водяные пары и CO_2, весьма токсичное вещество. При попадании на кожу вызывает долго не заживающие ожоги. Попадание NaOH в глаза может привести к потере зрения, поэтому все работы с каустической содой должны проводиться в спецодежде и в защитных очках. Предельно-допустимая концентрация аэрозоля NaOH в воздухе производственных помещений составляет 0,5 мг/дм^3 [6].

Контрольные вопросы и задачи:

1. Назовите основные стадии пронзводства каустической соды.
2. В чем сущность способа декарбонизации или мокрой кальцинации?
3. Что показывает степень декарбонизации?
4. Какой состав имеет технический гидрокарбонат натрия?
5. Каково устройство декарбонатора?
6. Какие операции проводят для получения концентрированных щелоков?
7. Из каких отделенний состонт цех каустической соды, выпускающий твердый NaOH?
8. Каково устройство гаснтеля-каустификатора?
9. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать в цехе каустической соды?
10. Рассчнтать степень декарбонизации раствора, общая щелочность которого 100 н.д., а содержание гидрокарбоната натрия 15 н.д.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Крашенинников С.А.* Технология соды. М.: Химия, 1988. 304 с.
2. *Шокин И.Н., Крашенинников С.А.* Технология соды. М.: Химия, 1975. 283 с.
3. *Крашенинников С.А.* Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия. М.: Высш. шк., 1985. 287 с.
4. *Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д.* Пронзводство соды. М.: Химия, 1986. 311 с.
5. *Микулин Г.И., Поляков Н.К.* Дистилляция в пронзводстве соды. М.-Л.: Госхимиздат, 1956. 348 с.
6. *Якименко Л.М.* Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М.: Химия, 1974. 247 с.
7. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) Часть 1. Л.: Химия, 1974. 792 с.
8. Расчеты по технологии неорганических веществ /*М.Е. Позин.* М.-Л.: Химия, 1977. 496 с.
9. *Крашенинников С.А., Греф Т.С.* Материальные, тепловые и технологические расчеты в пронзводстве кальцинированной соды. 1984. 144 с.: Деп. в ВИНИТИ. М. № 5482Б–84.
10. *Позин М.Е.* Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1980. 463 с.
11. *Бесков С.Д.* Технико-химические расчеты. М.: Высш. шк., 1966. 520 с.
12. Расчеты химико-технологических процессов /*И.П. Мухленов.* Л.: Химия, 1982. 248 с.
13. *Игнатенков В.И., Бесков В.С.* Примеры и задачи по общей химической технологии. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 198 с.
14. *Соколов Р.С.* Практические работы по химической технологии. М.: Владос, 2004. 271 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / *Н.М. Барон, А.А. Пономарева* и *др.* Л.: Химия, 1983. 232 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
1. ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ..... 6
1.1. Краткая история развития содового пронзводства..... 6
1.2. Современное состояние содового пронзводства..... 9
1.3. Аммиачный способ пронзводства кальцинированной соды 12
1.4. Физико-химические основы обжига карбонатного сырья и гашения извести 20
1.4.1. Аппаратурное оформление отделения обжига карбонатного сырья и гашения извести. Технологические схемы 27
1.4.2. Нахождение теплового баланса процесса обжига известняка 35
1.5. Физико-химические основы очистки сырого рассола..... 48
1.5.1. Аппаратурное оформление отделения очистки рассола. Технологическая схема 57
1.6. Физико-химические основы процессов абсорбции и карбонизации 64
1.6.1. Аппаратурное оформление отделения абсорбции и карбонизации. Технологические схемы 74
1.6.2. Составление материального баланса абсорбера..... 83
1.7. Физико-химические основы отделення кальцинации и дистилляции 89
1.7.1. Аппаратурное оформленне отделення кальцинации и дистилляции. Технологические схемы ... 95
2. ПРОИЗВОДСТВО КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ 105
2.1. Краткая история развития производства каустической соды 105
2.2. Физико-химические основы известкового способа получення каустической соды 108
2.3. Аппаратурное оформление пронзводства каустической соды известковым способом 111
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 117

Учебное издание

Кубекова Шолпан Накишбековна

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОДЫ

Учебное пособие

Нач. РО НТИЦ *З.А. Губайдулина*
Редактор *Ш.Т. Касымбекова*
Компьютерный набор
и верстка *А Н. Оразалиева*

Подписано в печать 30. 10. 2009 г.
Тираж 500 экз. Формат 60x84 1/16 Бумага типогр. № 1.
Объем 7,5 п.л. Заказ №603. Цена договорная

Издание Казахского национального технического университета
имени К.И Сатпаева
Научно-технический издательский центр КазНТУ
Алматы, ул. Ладыгина, 32

ISBN 978-601-[illegible]-1



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

^0C – градус Цельсия

T – температура

$Q^н_р$ – теплота сгорания топлива по элементарному составу, ккал/кг

W – содержанне влаги в топливе. % масс.

н.д. – нормальное деленне

$\Delta C_р$ – теплоемкость

C – концентрация вещества, моль/л

D – диаметр, м

F – поверхность, $м^2$

G – количество вещества. кг

ΔH – тепловой эффект реакции, ккал

K – константа равновесня, коэффициент абсорбции, кг/($м^3$ ч атм)

P – общее давленне, атм

ΔP – даижущая снла процесса, атм

Q – тепловой эффект реакции, ккал

Rс – степень карбонизации снстемы, %

V – объем, $м^3$

U_{Na} – степень использования натрия. %

U_{NH_3} – степень использования аммония. %

c_P – удельная теплоемкость, ккал/кг град

$k_т$ – коэффициент теплопередачи, ккал/($м^2$ ч град)

k – коэффициент пропорциональности

p^* – равновесное парциальное давленне, атм

w – скорость, м/ч

α – коэффициент избытка воздуха, $м^3$

τ – время. ч

η – степень каустификации, %

Аннотация

В данном учебном пособии представлены основные технологические расчеты важнейших технологических отделений в производстве кальцинированной и каустической соды. Рассмотрена краткая история развития кальцинированной и каустической соды.

В первой главе рассматриваются физико-химические основы. аппаратурное оформление и технологические схемы основных технологических отделений в производстве кальцинированной соды. Даны примеры расчетов материальных и тепловых балансов таких стадий производства, как обжига карбонатного сырья, абсорбции, кальцинации и дистилляции, уделено вниманне охране труда, соблюдаемые в них. В ней содержатся теоретический матернал и решение типовых задач, в которых показаны расчеты основных технологических показателей производства: выхода продукта, степени обжига, степени абсорбции и г.п.; а также специальные задания, предназиаченные для его активного изучения и развития у будущего специалиста как навыков самостоятельной работы с литературой, так и развития технического склада мышления.

Во второй главе рассмотрены физико-химические основы получения каустической соды (едкого натра) химическим, в частности известковым способом, а также вопросы и задачи для самоподготовки.

Учебное пособне предназиачено для бакалавров, обучающихся по специальности 050720 – химическая технология неорганических веществ и студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.