

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ КУНГРАДСКОГО СОДОВОГО ЗАВОДА СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИМИ СОЛЯМИ КАРАКАЛПАКСТАНА

К.Д.Реймов – доктор философии технических наук, доцент

М.Б.Артиков – ассистент преподаватель

Л.Г.Базарбаева – студент

Нукусский государственный педагогический институт имени Ажиязия

Таянч сўзлар: аммиак, табиий сода, нефелин, натрий гидроксид, аммиак усули, дистиллаш, қайта ишлаш, гипс, бўр, технологик цикл, филтр, суспензия, еритма тайёрлаш, Караумбет шўр суви, эринмайдиган кальций сульфат, гипсомегний, стехиометрия.

Ключевые слова: аммиак, природная сода, нефелин, гидроксид натрия, аммиачный метод, дистилляция, переработка, гипс, мел, технологический цикл, филтр, суспензия, препарат, рассол Караумбета, сульфат кальция нерастворимый, гипс магний, стехиометрия.

Key words: ammonia, natural soda, nepheline, sodium, hydroxide, ammonia method, distillation, processing, gypsum, chalk, technological cycle, filter, suspension, solution preparation, Caraubet brine, insoluble calcium sulfate, hypsomagnesium, stoichiometry.

В настоящее время производство соды в мире основывается на четырёх способах её получения: аммиачном, из природной соды, нефелинов и карбонизации гидроксида натрия. На СП ООО «Кунградский содовый завод» (ООО КСЗ) производство кальцинированной соды основано на аммиачном способе. Аммиачному способу получения соды, однако, присущи и серьёзные недостатки, главными из которых являются: низкая степень использования исходного сырья (натрий используется примерно на 2/3, а хлор и кальций не используются совсем); большое количество жидких и твёрдых отходов, требующих утилизации, сброса и длительного хранения; значительный расход энергетических ресурсов; большие удельные капиталовложения для создания содового производства.

Основным способом снижения количества хлоридных отходов содового производства является их переработка с получением товарных продуктов. В настоящее время существуют следующие направления решения проблемы утилизации отходов: получение из дистиллерной жидкости хлоридов кальция и натрия; применение дистиллерной жидкости в нефтегазодобывающей промышленности; использование шлама для получения мелиоранта,

гидроксида кальция, безцементного вяжущего и других продуктов.

Однако расширение объёмов такого способа переработки дистиллерной жидкости сдерживается ограниченным потреблением данных продуктов в народном хозяйстве [1].

Целью данной работы является разработка технологии утилизации дистиллерной жидкости ООО КСЗ, в результате которого обратно возвращается в технологический цикл раствор хлорида натрия с одновременным получением таких полезных продуктов как гипс, мел и гидроксид магния. Сущность работы заключается в том, что дистиллерная жидкость обрабатывается сульфатсодержащими компонентами и в дальнейшем после отделения гипса из системы последовательно выделяются в осадок гидроксид магния и карбонат кальция (мел), а очищенная дистиллерная жидкость направляется обратно в процесс производства кальцинированной соды, что особо важно в таком регионе как Каракалпакия, где вода является дорогим сырьём. В качестве сульфатсодержащих компонентов использовали мирабилит Тумрюкского месторождения, рапы и твердые соли озера Барсакельмес, Караумбет и дистиллерная жидкость ООО КСЗ, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов

Наименование проб	Массовые доли, %					pH	ρ, г/см ³
	Анионы		Катионы				
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ расч		
Рапа озера месторождения Барсакельмес	16,14	1,94	0,039	1,87	7,74	7,8	1,21
Рапа озера месторождения Караумбет	13,72	7,07	отс	3,98	4,53	7,3	1,28
Самосадочная соль озера месторождения Барсакельмес	60,32	0,06	0,09	0,06	38,95	-	-
Соль озера месторождения Караумбет № 1	52,89	3,33	1,01	0,37	34,04	-	-
Соль озера месторождения Караумбет № 2	54,53	2,88	1,12	0,22	33,51	-	-
Соль озера месторождения Караумбет № 3	52,3	4,33	1,4	0,56	32,1	-	-
Мирабилит Тумрюкского месторождения	-	42,6	0,21	-	20,17	-	-
Дистиллерная жидкость ООО КСЗ	9,62	0,25	3,49	0,031	-	9,91	1,14

Для исследования влияния сульфата натрия на степень очистки дистиллерной жидкости норма сульфата из расчета на связывание СаО варьировали в пределах 80; 100; 120% от стехиометрии относительно хлорида кальция, содержащегося в дистиллерной жидкости [2].

Температура процесса менялась от 40 до 80°С. Продолжительность процесса составляла 30; 60; 90; мин.

Таблица 2. Первая стадия обработки дистиллерной жидкости мирабилитом Тумрюкского месторождения

№	Норма Na ₂ SO ₄ , %	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин.	Состав жидкой фазы, %			
				NaCl	CaCl ₂	MgO	Na ₂ SO ₄
1	80	60	60	13,9	2,52	0,021	0,04
2	100	60	60	16,36	0,58	0,031	0,06
3	120	60	60	18,41	0,45	0,043	0,73
4	100	40	60	16,09	0,64	0,008	0,09
5	100	80	60	15,42	0,79	0,03	0,1
6	100	60	30	15,12	0,7	0,037	0,07
7	100	60	90	16,52	0,5	0,011	0,05

При проведении опытов определенное количество дистиллерной жидкости и сульфата натрия (мирабилит) вносилось в 5 -литровый реактор, оборудованный механической мешалкой. Осаждение сульфата кальция протекало при комнатной температуре. Перемешивание суспензии имело турбулентный характер. После перемешивания суспензии в течении заданных температуры и времени отбиралась проба, которая фильтровалась через плотный бумажный фильтр.

Таблица 3. Первая стадия обработки дистиллерной жидкости Караумбетской рапой

№	Норма Na ₂ SO ₄ , %	Температура, °C	Состав жидкой фазы, масс. %				Скорость осаднения, м/ч
			NaCl	CaCl ₂	MgO	Na ₂ SO ₄	
1	80	30	18,42	1,86	3,47	0,22	0,08
2	80	60	19,89	1,99	3,67	0,06	0,08
3	100	30	22,28	0,53	4,40	0,23	0,09
4	100	60	22,79	0,39	4,33	0,18	0,24
5	120	30	22,42	0,31	4,81	0,36	0,52
6	120	60	22,80	0,36	4,60	0,29	0,40

Примечание: скорость осаднения рассчитана за первые 10 минут.

Из данных (табл. 3) видно, что при условиях, имеющих место в опытах, кальций полностью не осаждается даже при 20%-ном избытке осадителя и турбулентном перемешивании суспензии на протяжении 90 мин. Исследования показали, что при добавлении сульфата натрия к дистиллерной жидкости в количестве 80% по отношению к CaCl₂ при температуре 60 °C и времени перемешивании 60 мин. содержание NaCl в очищенной жидкости составляет 13,9%, а в очищенном растворе при тех же условиях количество очищаемого компонента достигает 0,04%. С увеличением нормы осадителя – Na₂SO₄ до 100 и 120% при сохранении других параметров неизменными количество CaCl₂ уменьшается до 0,58 и 0,45% соответственно, в то время как количество хлорида натрия увеличивается до 16,36 и 18,41% соответственно [3;4].

Результаты опытов показывают, что при температуре 30 °C с ростом (норма SO₄²⁻ рапы) содержание хлорида кальция в жидкой фазе резко уменьшается.

Таблица 5. Вторая стадия обработки дистиллерной жидкости известковым молоком

№	Дистиллерная жидкость, мг	Ca (OH) ₂ , мг	pH	Состав жидкой фазы, масс. %				Скорость осаднения, м/ч
				NaCl	CaCl ₂	MgO	Na ₂ SO ₄	
1	200	7,35	9,20	24,12	0,94	4,86	0,13	0,076
2	200	14,71	9,20	23,86	1,27	4,56	0,19	0,066
3	100	14,70	9,00	20,99	1,49	3,41	0,071	0,012
4	100	14,70	9,20	20,34	1,49	3,21	0,037	0,018
5	200	29,41	9,30	19,66	1,47	3,16	0,24	0,035
6	200	58,81	9,30	12,56	3,22	0,71	0,076	0,0078
7	200	117,52	9,30	8,56	6,13	0,78	0,2	0,0034
8	200	117,52	9,50	8,49	5,85	0,83	0,21	0,0027
9	200	167,90	10,60	6,44	6,88	0,13	0,081	0,0049
10	200	167,90	11,30	8,37	7,96	0,23	0,18	0,0056
11	200	201,46	12,30	6,23	8,05	0,18	0,23	0,0033
12	200	201,46	12,40	7,17	8,05	0,11	0,12	0,0012

Примечание: скорость осаднения рассчитана за первые 10 минут.

Изучение влияния температуры на процесс очистки дистиллерной жидкости от ионов Mg в пределах 30; 60; 80 °C показало, что с ростом температуры наблюдается увеличение количества ионов магния в растворе [6].

Изменение соотношения CaO:MgO от 200:14,7 до 100:14,7 при температуре процесса 60 °C, которую можно считать оптимальной, позволило уменьшить содержание MgO в растворе от 4,56 % до 3,21%.

Так, если при использовании рапы с нормой 80% количество CaCl₂ в очищенном растворе составляет 1,86%, то увеличение нормы в процессе очистки до 100; 120% приводит к снижению CaCl₂ в очищенном растворе до 0,53 и 0,31%, причем содержание хлорида кальция уменьшается в 3,5 раза.

Увеличение температуры приводит к незначительному изменению содержания хлорида кальция в очищенном растворе. В тоже время с ростом температуры наблюдается незначительное уменьшение количества гипса – известковой смеси в шламе.

Для изучения второй стадии очистки дистиллерной жидкости от ионов Mg в оптимальных условиях (табл. 3, условие 3) приготовили 5 л раствора, химический состав которого приведен в табл. 4.

Таблица 4. Состав предварительно очищенной дистиллерной жидкости рапой

№	Масса дист. жидкости, г.	Масса рапы, г	Температура, °C	Продол. процесса, мин	pH	Состав жидкой фазы, масс. %			
						NaCl	CaCl ₂	MgO	Na ₂ SO ₄
1	2000	382,06	60	60	9,2	22,41	0,36	4,25	0,28

Как видно из таблицы 5, с увеличением массы известкового молока от 7,35 г до 14,7; 0,78; 117,52; 167,9; 201,46 в составе очищенной жидкости при температуре 60°C содержание MgO уменьшается до 4,86; 8,56; 0,78; 0,13; 0,11% соответственно. Одновременно в этих опытах наблюдается уменьшение хлорида натрия от 24,12 до 23,86; 8,49; 6,44 и 6,23% соответственно. Причем добавление Ca(OH)₂ в количестве 117,52 г резко уменьшало в дистиллерной жидкости содержание MgO до 0,78% и NaCl до 8,49%.

Содержание Na₂SO₄ в этих опытах незначительно изменяется в пределах 0,13 – 0,21%. Увеличение количества Ca(OH)₂ до 201,46 г не имеет смысла, поскольку содержание MgO в очищенном растворе уменьшается незначительно [5].

Результаты экспериментов показали, что с ростом количества Ca(OH)₂ от 7,35 до 58,8 г, содержание MgO в очищаемом растворе изменяется от 4,86 до 0,71%.

Однако при данных соотношениях происходит незначительное увеличение CaCl₂ от 1,27 до 1,49%. Увеличение количества Ca(OH)₂ от 29,4 г до 58,8 г при температуре 30 °C позволило уменьшить содержание MgO от 3,16% до 0,71%, в то время как содержание CaCl₂ увеличивается от 1,47 до 3,22%. Поэтому при применении рапы необходимо изучить третью стадию очистки раствора от ионов Ca²⁺ с применением сульфатных и/или карбонатных солей натрия и /или аммония.

Данные показывают, что в условиях, имеющих место в опытах, скорость оседания твердой фазы составляет 0,006 - 0,012 м/час, а конечный объема шлама равен 84-92% от начального объема суспензии. Исследование влияния соотношения сульфат натрия: хлорид кальция в дистиллерной жидкости; температуры процесса очистки; продолжительности очистки на скорость осаждения показало, что увеличение количества Na_2SO_4 уменьшает скорость осаждения от 0,012 м/ч до 0,009 м/ч при соотношении $\text{CaCl}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4$ равном 1,0:0,80 и 1,0:1,0 соответственно.

Из табл. 5 следует, что в условиях, имеющих место в опытах, для полного осаждения магнезии достаточно 10% избытка извести и перемешивания суспензии в течение 40-60 минут. Скорость очистки твердой фазы при работе на заводской извести, отсутствии перемешивания отстаивающейся суспензии и без добавки флокулянтов составляет 0,001- 0,076 м/час, а конечный объем шлама равен 4 – 96% от первоначального [7].

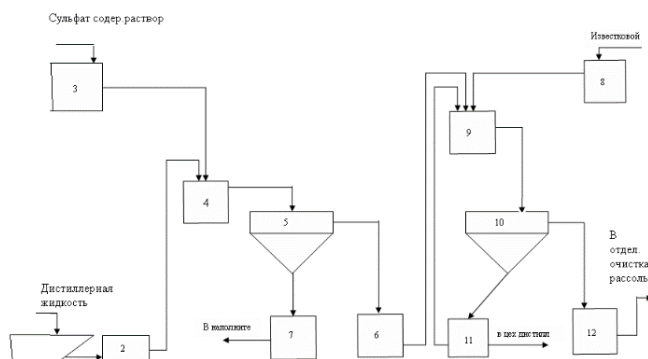


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки дистиллерной жидкости сульфатсодержащими компонентами

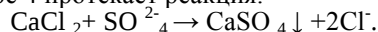
1-шламонакопитель; 2-ёмкость дистиллерной жидкости; 3-ёмкость для сульфатсодержащих растворов; 4,9-реакторы; 5,10-отстойники; 6-ёмкость очищенной от кальция дистиллерной жидкости; 7-приёмник шлама; 8-ёмкость известкового молока; 11-приёмник шлама; 12-ёмкость очищенной дистиллерной жидкости от кальция.

Процесс утилизации дистиллерной жидкости сульфато – известковым способом состоит из следующих стадий (операций):

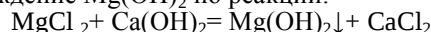
1. Приготовление сульфатсодержащего раствора.
2. Очистка дистиллерной жидкости от ионов кальция (1-ая ступень очистки).
3. Очистка предварительного очищенной дистиллерной жидкости (при проведения первой ступени очистки с помощью Караумбетской рапы) от магнезии (2-я ступень очистки).
4. Отделение нерастворимой части сульфата кальция (первая стадия очистки) или гипсомагнезиальной массы (ГММ) (3-я ступень очистки).

На рис 1 изображена принципиальная технологическая схема. Дистиллерная жидкость из бака насосом 1 подается в реактор 4 через резервуар 2 и сюда же подается сульфатсодержащий раствор из резервуара 3 с избытком 5% сверх стехиометрии.

В реакторе 4 протекает реакция:



Из реактора 4 суспензия (гипсовая масса при применении раствора сульфата натрия) и гипсомагнезиальная масса (ГММ) самотеком через отстойник 5 поступают в приемники 7, откуда гипсовый шлам подается в накопитель («белое море»). Слив отстойника 5, содержащего около 87-97% Ca^{2+} и не содержащего Mg^{2+} поступает в резервуар 6 и далее направляется на солерастворение (при применении раствора сульфатных и хлоридных солей натрия месторождения Тумрюк и озера Караумбет) или вместе с известковым молоком из резервуара 8 направляется на смешивание в реактор 9 (при применении рапы), в котором происходит осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по реакции:



В реактор 9 подается также ретурный шлам в количестве 50 ÷ 60 л и предварительно очищенная дистиллерная жидкость из резервуара 11. Перемешивание ингредиентов в реакторе 9 должно продолжаться не менее двух часов. Суспензия $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из отстойника 10 поступает в приемник 11, откуда часть его (ретур) направляется в реактор 9, а остальное количество подается в смесители отделения дистилляции производства кальцинированной соды.

Литература

1. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. - М.: Химия, 1986. –С. 312.
2. Крашенинников С.А. Технология соды. - М.: Химия, 1988. –С. 304.
3. Зеликин М.Б. Производство кальцинированной соды. - М.: Химия, 1959. – С. 422.
4. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. –Харьков: ХГПУ, 1998. –С. 429.
5. Патент № 100943 Польша. Переработка дистиллерной жидкости / Krizala Josef, Danek Rostislav. // РЖХим. 1979, 21 Л. – С. 188.
6. Турсунова Д.А., Реймов К.Д., Искендеров А.И. Утилизации дистиллерной суспензии Кунградского содового завода с использованием сульфат содержащих солей Каракалпакстана // Научно - техническая конференция магистрантов ТХТИ «Умидли кимёгарлар». Сборник трудов. –Ташкент: 2016. –С. 24-26.
7. Реймов К.Д., Эркаев А.У. Исследование процесса утилизации дистиллерной жидкости – отхода производства ООО «Кунградский содовый завод» // Научно - техническая конференция магистрантов ТХТИ «Умидли кимёгарлар». Сборник трудов. –Ташкент, 2017. –С.12-16.

РЕЗЮМЕ. Караумбет рапаси ва Тумрук кони мирабилити билан калсинатсияланган сода заводининг чиқиндисиди – дистиллар суюкликни тозалаш оптимал параметрлари аниқланган: сульфат тузларининг нормаси – 100% калсий микдорига нисбатан, жараён 1,5 – 2 соат давом этади, ҳарорат – 60 °С. Тозалаш жараёнининг принципіал технологик схемаси тузилган. Жараён уч босқичдан иборат: таркибиди сульфат тузлари бо'лган эритмани таёрлаш, дистиллар суюкликни уч босқичда тозалаш.

РЕЗЮМЕ. Установлены оптимальные технологические параметры очистки Караумбетской сульфатсодержащей рапой и мирабилитом Тумрюкского месторождения дистиллерной жидкости – отхода производства кальцинированной соды СП ООО «Кунградский содовый завод»: норма сульфатных солей – 100% относительно содержания кальция, продолжительность процесса – 1,5-2 часа и температура процесса не более 60°С. Разработана принципиальная технологическая схема процесса, состоящая из стадии приготовления сульфатсодержащего раствора и трех ступеней очистки дистиллерной жидкости.

SUMMARY. Following optimum technological parameters the are established clearing by Karaumbetsky rapa and mirabilit the Tumryuksky deposit of distillar liquids-a manufacture withdrawal carbonatium soda «Kungradsky soda factory»: norm of sulphatic salts-100 % on concerning the calcium maintenance, during of process - 1,5-2 hours and temperature of process no more 60°С. The basic technological scheme is developed the process consisting of a stage of preparation sulfat of a solution and three steps of clearing distillar of a liquid.