

**УПАРКА ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА
КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ ООО СП «КУНГРАДСКИЙ СОДОВЫЙ ЗАВОД»**

Реймов Каржаубай Даулетбаевич – доктор философии технических наук, доцент

reymovk.d@mail.ru

Нукусский государственный педагогический институт имени Ажинияза

Эркаев Ақтам Улашевич – доктор технических наук, профессор

kafedranmkt@mail.ru

Ташкентский химико-технологический институт

Реймов Ахмед Мамбеткаримович – доктор технических наук, академик

Reymov@mail.ru

Каракалпакское отделение Академии наук Республики Узбекистан

Кучаров Бахрам Хайриевич – доктор технических наук, доцент

kafedranmkt@mail.ru

Ташкентский химико-технологический институт

**«ҚЎНҒИРОТ СОДА ЗАВОДИ» МЧЖ ҚҚда КАЛЦИЛАНГАН СОДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ
ЧИҚИНДИСИ ДИСТИЛЛЕР СУЎИҚЛИГИНИ БУЎЛАНТИРИШ**

Реймов Каржаубай Даулетбаевич – техника фанлари бўйича фалсафа доктори, доцент

Ажиниёз номидаги Нукус давлат педагогика институти

Эркаев Ақтам Улашевич – техника фанлари доктори, профессор

Тошкент кимё-технология институти

Реймов Ахмед Мамбеткаримович – техника фанлари доктори, академик

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Қорақалпоғистон бўлими

Кучаров Бахрам Хайриевич – техника фанлари доктори, доцент

Тошкент кимё-технология институти

**EVAPORATION OF DISTILLER LIQUOR, A WASTE PRODUCT FROM SODA
ASH PRODUCTION AT THE «KUNGRAD SODA PLANT» JV LLC**

Reymov Karjaubay Dauletbayevich – Doctor of Philosophy in Technical Sciences, Associate Professor

Nukus State Pedagogical Institute named after Ajiniyaz

Erkaev Aktam Ulashevich – Doctor of Technical Sciences, Professor

Tashkent Institute of Chemical Technology

Reymov Axmed Mambetkarimovich – Doctor of Technical Sciences, Academician

Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Kucharov Baxram Xayrievich – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor

Tashkent Institute of Chemical Technology

Таянч сўзлар: ресурсларни қайта ишлаш, босимни пасайтириш, бўғлатиш жараёни, суспензияни филтрлаш, таркибга эришиш.

Резюме. "Қўнғирот сода заводи" МЧЖ томонидан ушбу ишлаб чиқаришнинг иккиламчи энергия ресурсларидан фойдаланган ҳолда дистиллер суюқлигини қайта ишлашнинг комплекс технологияси ишлаб чиқилган бўлиб, чиқинди дистиллер суюқлиги мавжуд эмас ёки унинг миқдори минималлаштирилган, ишлаб чиқаришни сув билан таъминлаш муаммоси ҳал қилинган.

Ключевые слова: переработка ресурсов, снижение давления, процесса упарки, фильтрации суспензии, достижения содержания.

Резюме. ООО «Кунградский содовый завод» с использованием вторичных энергоресурсов данного производства разработана комплексная технология переработки дистиллерной жидкости, в которой отсутствует или минимализировано количество выбрасываемого отхода – дистиллерная жидкость, решается проблема обеспечения производства водой.

Key words: resource processing, pressure reduction, evaporation process, suspension filtration, achievement of content.

Summary. "Kungrad Soda Plant" LLC has developed a comprehensive technology for processing distillation fluid using secondary energy resources from this production, which eliminates or minimizes the amount of waste-distillation fluid – and solves the problem of supplying production with water.

На данном этапе испытывали возможность применения отхода производства (дистиллерная жидкость) ООО СП «Кунградский содовый завод». Как показали результаты исследования на первом и втором этапе данной работы, при регенерации НДЭГ из системы выделяется вода и выпадают кристаллы хлорида натрия.

Исследования начали с определения состава дистилляционной жидкости, выходящей из Кунградского содового завода, плотность раствора – 1,133 г/см³. Полученные результаты представлены в таблице 1 ниже.

Таблица 1. Химический состав дистилляционной жидкости, выходящей из Кунградского содового завода

П.н.	Компоненты	Среднее количество, масс. %
1	CaCl ₂	9,2-12
2	NaCl	5-6,5
3	Ca(OH) ₂	0,1-0,15
4	H ₂ O	80-82

Согласно данным таблицы, дистилляционная жидкость Кунградского содового завода наряду с хлоридом кальция содержит достаточное количество NaCl. Поваренная соль отрицательно влияет на образование хлорида кальция в чистом виде и на процесс фильтрации тоже.

Получение товарного хлорида кальция из дистиллерной жидкости путем выпаривания 9-10%-ного раствора CaCl_2 до 67% важно с точки зрения утилизации отхода и получения товарного продукта со снижением потребления таких исходных сырьевых материалов как вода и хлорид натрия.

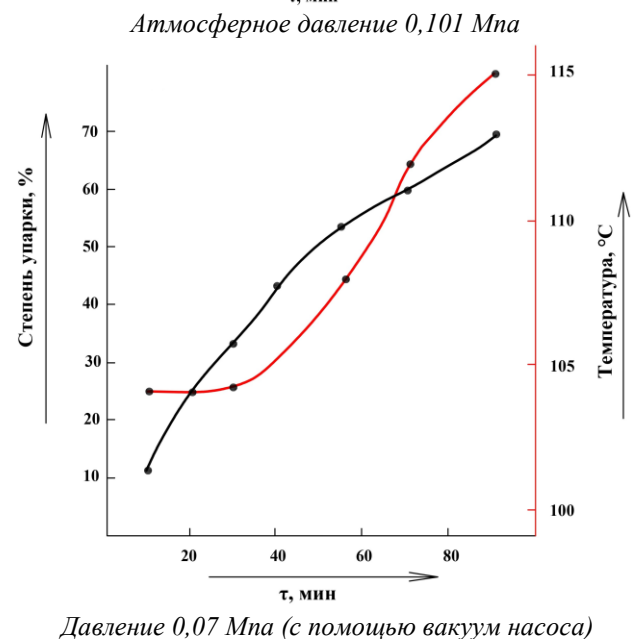
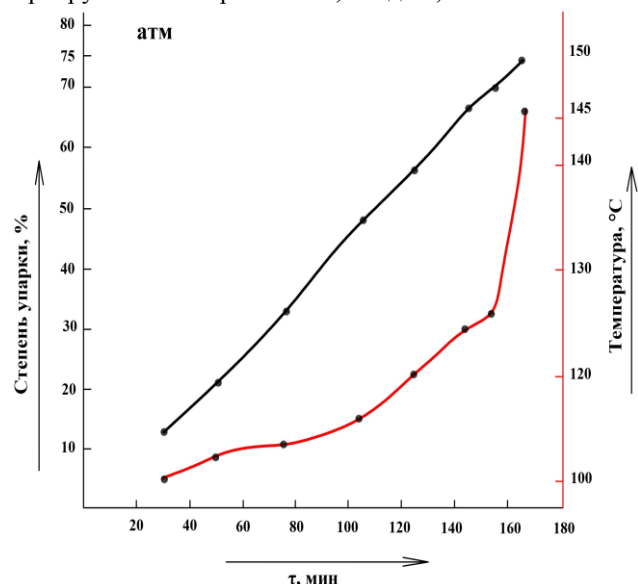
Анализом диаграммы было определено влияние степени упарки, pH упаренного раствора и количества образующегося хлорида натрия на тонну исходной дистиллерной жидкости (кг/т). Исследование проводили под вакуумом и изучали влияния давления на процесс выпаривания дистиллерной жидкости. Для изучения влияния остаточного давления (вакуума) на кинетику процесса упарки его изменяли в диапазоне от 0,030 до 0,101 МПа. Полученные данные представлены в таблице 2, а также на рисунках 4 и 5.

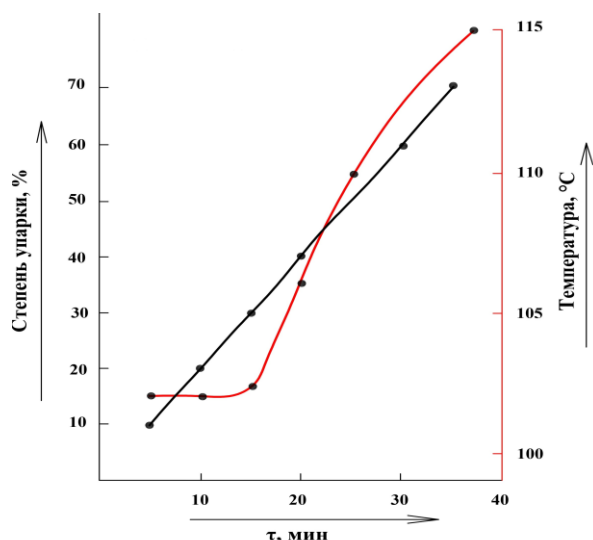
Таблица 2. Исследование влияния остаточного давления на процесс выпаривания дистиллерной жидкости

№	ΔP МПа	Степень упарки, %	Время, τ (мин)	t, °C	ρ _{фил} , г/см ³	Выход твердой фазы относительно исходному жидкости, %	Влага твердой фазы, %	Выход жидкой фазы относительно исходному жидкости, %
1	0,101	11,67	30	110				
		20	70	110				
		30	90	112				
		45,3	120	114				
		50	130	116				
		60	145	120	1,8131	3,07	27,9	32,67
2	0,101	15	28	110				
		33,3	60	114				
		50	72	118				
		66,67	120	124	1,9082	4,04	20,45	24,83
3	0,101	13,3	30	110				
		21,6	50	112				
		33,3	75	114				
		48,3	105	118				
		56,6	125	120				
		66,67	145	124				
		70	155	126				
		75	165	145	1,9906	10,48	7,89	5,94
4	0,07	10,7	10	104				
		25	20					
		33,3	30					
		43,3	40					
		54	55	108				
		60	65	112				
		70	85	115	1,9203	3,81	5,26	24,33

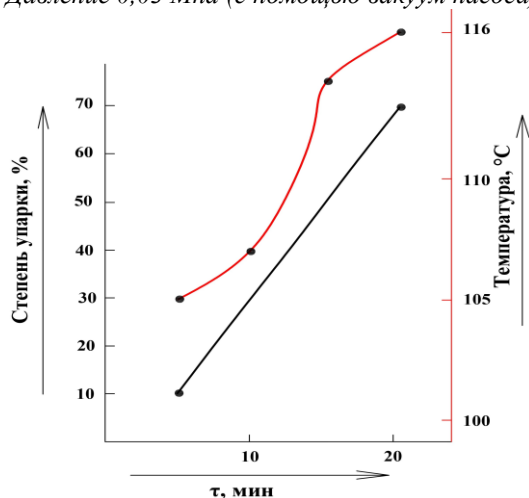
5	0,05	13,3	10	105				
		21,67	20					
		31,67	30					
		41,67	43					
		51,67	53					
		58,3	63		1,80824	2,91	29,17	36,04
6	0,03	10	5	102				
		20	10					
		30	15					
		40	20	106				
		50	25	110				
		60	30					
7	0,01	70	35	115	1,9175	5,82	6,52	20,97
		10	5	105				
		25	10	107				
			15	114				
		70	20	116	1,8946			25,29

Из таблицы 2 видно, что независимо от условий упарки, выход твёрдой фазы по отношению к массе исходной жидкости в зависимости от степени упарки составляет от 2,91 до 10,48 %. Плотность фильтрата варьируется в интервале от 1,808 до 1,991 кг/м³.





Давление 0,03 Мпа (с помощью вакуум насоса)



Давление 0,01 Мпа (с помощью вакуум насоса)

Рис.1. Выпарка дистиллированной жидкости при разных остаточных давлениях

Как видно из таблицы 2 и рисунка 1, при снижении остаточного давления уменьшаются продолжительность и температура процесса упарки, необходимая для достижения заданной степени упарки.

Например, при степени упарки 60 %, снижение давления от 0,101 до 0,070; 0,030 и 0,010 МПа приводит к уменьшению продолжительности процесса упарки с 139,146 до 75,112; 30,111 и 18 минут соответственно, а температура процесса составляет около 110 °С.

На основе полученных данных построена номограмма, позволяющая определить влияние уровня вакуума на продолжительность и температуру процесса упарки для достижения заданной степени упарки. Эта номограмма может использоваться для инженерных расчётов и предварительного определения входных параметров процесса упарки в зависимости от условий.

Пример расчёта: для определения продолжительности и температуры упарки при остаточном давлении 0,07 и 0,03 МПа до степени упарки 30 %, от соответствующих значений давления на оси абсцисс проводим перпендикуляры до пересечения с кривыми зависимости степени упарки от времени и температуры.

В результате: при 0,07 МПа – продолжительность упарки составляет 32 минуты, температура процесса – 104 °С; при 0,03 МПа – продолжительность составляет 18 минут, температура – 102 °С.

Аналогично можно определить параметры процесса упарки и для других заданных условий.

Необходимо отметить, что до достижения уровня вакуума в 0,07 МПа влияние разрежения на скорость и температуру процесса упарки существенно. Однако дальнейшее снижение давления (ниже 0,03 МПа) не даёт значительного эффекта, поэтому оптимальным значением остаточного давления является 0,03 МПа.

Как показано на рис. 6, при упарке раствора – дистиллянтной жидкости – при перепаде давления $\Delta P = 0,03$ МПа и температуре упарки 70 °С, в основном содержатся натрий, кальций и хлор в количествах 24,66; 5,44 и 41,19 соответственно.

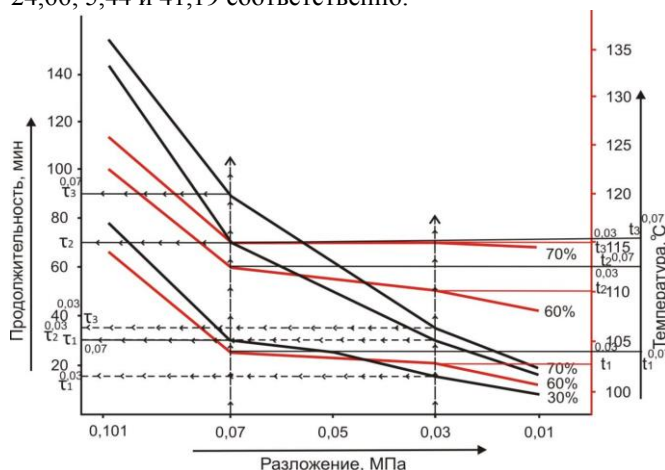


Рис. 6. Упарка раствора дистиллянтной жидкости в зависимости от перепада давления и температуры

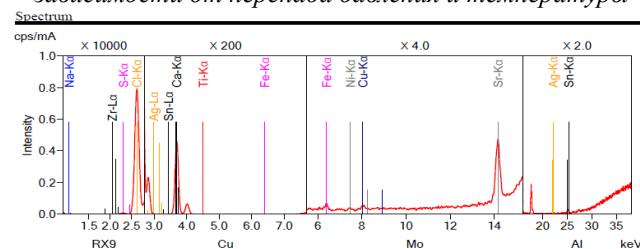


Рис. 7. Рентгеновская флуоресценция твердой фазы при давлении 0,03 МПа

Таблица 3. Химический состав непромытой твердой фазы

№	Компоненты (в виде оксидов)	При разных величин давления		
		0,07 МПа	0,03 МПа	0,01 МПа
		Массовая доля, %		
1	Cl	24,1	26,3	30
2	Na ₂ O	39,7	44,5	46
3	SO ₃	1,29	1,01	1,28
4	CaO	7,18	4,85	5,39
5	TiO ₂	-	0,0028	-
6	Fe ₂ O ₃	-	0,0044	-
7	NiO	-	0,0009	-
8	CuO	0,0011	0,0011	0,0013
9	SrO	0,0023	0,0026	0,0024
10	ZrO ₂	0,118	0,118	0,117
11	Ag ₂ O	0,0007	0,0005	0,0005
12	SnO ₂	0,0015	0,0018	-
13	K ₂ O	0,0217	-	0,0254

Из рисунка 7 и таблицы 3 видно, что непромытый осадок в основном состоит из ионов хлора и оксидов натрия, суммарное содержание которых составляет 70,88–76,0 %. Остальная часть приходится на сульфаты и оксид кальция, доля которых варьируется в зависимости от условий и составляет 1,01–1,29 % и 4,85–7,18 % соответственно. Суммарное содержание прочих оксидов не превышает 0,15 %.

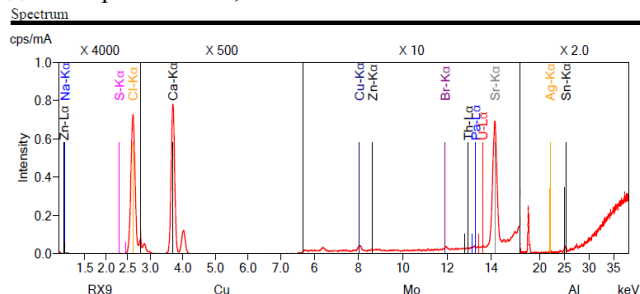


Рис. 8. Рентгеновская флуоресценция фильтра при давлении 0,03 МПа

Таблица 4. Химический состав жидкой фазы

№	Компоненты (в виде оксидов)	При разных величин давления			
		0,101 МПа	0,07 МПа	0,03 МПа	0,01 МПа
		Массовая доля, %			
1	Cl	26,2	25,16	25,7	24,4
2	H ₂ O	51,9	53,1	52,9	55,8
3	SO ₃	0,105	0,0853	0,106	0,115
4	CaO	21,7	21,0	21,1	19,5
5	Fe ₂ O ₃	-	0,0068	-	-
6	CuO	0,0033	0,0042	0,0029	0,0043
7	ZnO	0,0010	0,0009	0,0009	-
8	ZrO ₂	0,0161	0,184	0,181	0,182
9	Ag ₂ O	0,0008	-	0,0010	0,0013
10	U ₃ O ₈	0,0008	0,0004	0,0004	0,0005
11	ThO ₂	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004
12	Br	0,0003	-	0,0004	0,0003
13	SrO	0,0101	0,0096	0,0096	0,0090

Таким образом, можно заключить, что непромытый осадок преимущественно представлен солями хлоридов и сульфатов натрия и кальция.

Из рисунка 8 и таблицы 7 видно, что полученный фильтрат в основном состоит из воды, хлора и оксида кальция, совокупное содержание которых превышает 99 %. Суммарное содержание остальных оксидов не превышает 1 %.

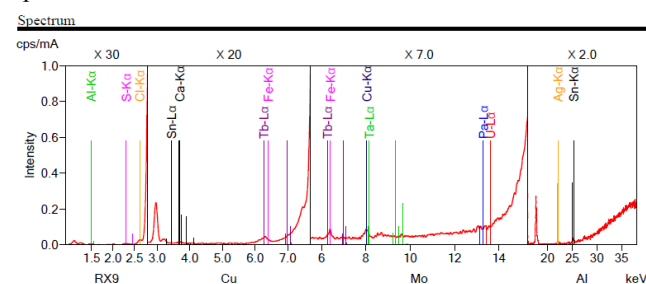


Рис. 9. Рентгеновская флуоресценция конденсата при давлении 0,03 МПа

Таблица 5. Химический состав конденсата

№	Компоненты (в виде оксидов)	При разных величин давления			
		0,101 МПа	0,07 МПа	0,03 МПа	0,01 МПа
		Массовая доля, %			
1	Cl	-	0,0021	0,0031	0,0061
2	H ₂ O	99,8	99,6	99,8	99,7
3	Pa	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
4	Al ₂ O ₃	0,149	0,140	0,174	0,186
5	SiO ₂	-	0,179	-	0,0166
6	SO ₃	0,0071	0,0117	0,0060	0,0095
7	CaO	-	0,0023	0,0038	0,0047
8	Fe ₂ O ₃	0,0017	0,0022	0,0016	0,0021
9	CuO	0,0007	0,0008	0,0005	0,0007
10	ZnO	0,0002	0,0003	-	0,0003
11	ZrO ₂	0,0546	0,0382	0,0439	0,0547
12	Ag ₂ O	0,0005	0,0002	0,0003	0,0004
13	SnO ₂	0,0015	-	0,0009	0,0016

Таким образом, можно сделать вывод, что фильтрат представляет собой раствор хлорида кальция.

Из рисунка 9 и таблицы 5 видно, что полученный конденсат, независимо от условий упарки, на 99,6–99,8 % состоит из воды. Содержание оксидов и других элементов не превышает 0,2–0,4 %, а кальций и магний практически отсутствуют.

Таким образом, полученный конденсат по составу относится к категории дистиллированной воды.

Также, из физико-химических анализов видно, что при выпаривании дистиллированной жидкости под вакуумом в конденсат выходит чистая вода, которую в дальнейшем можно использовать в технологическом процессе производства кальцинированной соды. Также важно отметить, что в регионе, где расположен содовый завод, наблюдается нехватка воды и использование отходящих жидкостей является актуальным решением данной проблемы. Жидкая фаза с концентрацией 30 и 40 % перерабатывается на закрепитель засоленных песков и/или продолжается вторая стадия упарки с получением плавяного хлорида кальция.

Для разработки стадии разделения образующихся солевых осадков изучали процессы седиментации осадков и фильтрации суспензии в зависимости от температуры и соотношения Ж:Т. Упарку раствора продолжали до достижения содержания CaCl₂ 40–45%, поскольку дальнейшее повышение концентрации не влияет на содержание хлорида натрия в жидкой фазе. С повышением концентрации CaCl₂ раствор становится более вязким, что затрудняет осаждение и фильтрацию кристаллов хлорида натрия. Поэтому предлагаем проводить процесс упарки в две стадии. Первая стадия продолжается до содержания хлорида кальция не более 45% и после отделения кристаллов хлорида натрия начинается вторая стадия. Поэтому процесс седиментации и фильтрации проводили при 80°C.

Как показал седиментационный анализ, при отстаивании могут образоваться соляные суспензии с Ж:Т=1:1– 5:1 в течении 10 мин.

Поэтому нами был изучен процесс фильтрации при Ж:Т=1:1, 2:1, 4:1, 5:1 в интервале температуры 20–80°C.

Как показали исследования, с повышением Ж:Т от 1:1 до 5:1 плотность суспензии снижается от 1,59 и 1,57 до 1,40 и 1,38 г/см³ соответственно при 20 и 80°C.

Такая же картина наблюдается с вязкостью суспензии, которая снижается от 1,59 и 1,29 до 0,21 и 0,15 сПз. Из данных вытекает, что при одинаковых условиях с повышением температуры от 20 до 80⁰С плотность и вязкость снижаются на 0,02-0,03г/см³ и 0,06-0,3 сПз соответственно. С повышением Ж:Т от 1:1 до 5:1 скорость фильтрации образующейся суспензии увеличивается с 233 и 360,9 до 938,5 и 1207,5 кг/м² *см по жидкой фазе и снижается с 240,0 и 426,3 до 191,8 и 225,84 кг/м²*час по твердой фазе соответственно при 20 и 80⁰С. С повышением температуры скорость фильтрации увеличивается в 1,18-1,77 и 1,286-1,5481 раза соответственно по твердой и жидкой фазе.

Таким образом, солевая суспензия, образующаяся при упарке дистиллерной жидкости до 45%, быстро декантируется и легко фильтруется (таблица 6).

Таблица 6. Скорость фильтрации суспензии, образующейся при упарке дистиллерной жидкости

№ опытов	Соотношение Ж:Т	При 20 ⁰ С			
		скорость фильтрации, кг/м ² час		ρ, г/см	η, мПа с
		по твердому осадку	по жидкой фазе		
1	5:1	191,8	938,5	1,40	210,0
2	4:1	205,11	825,28	1,42	220,5
3	2:1	239,4	483,01	1,48	410,4
4	1:1	240	233	1,59	1590,1

№ опытов	Соотношение Ж:Т	При 80 ⁰ С			
		скорость фильтрации, кг/м ² час		ρ, г/см	η, мПа с
		по твердому осадку	по жидкой фазе		
1	5:1	225,89	1207,5	1,38	150,0
2	4:1	315,05	1431,0	1,39	180,4
3	2:1	347,92	747,40	1,460	210,1
4	1:1	426,3	360,9	1,570	1290

Таким образом, мы получили растворы с концентрацией 30, 40 и 50% и плавленые таблетированные продукты хлорида кальция с диаметром частиц

-4 ÷ +3; -3 ÷ +1; -1 ÷ +0,5 пригодных для применения осушки природного газа фотография которых представлены на рисунке 10.

Растворы хлористого кальция представляют собой эффективное и экономичное средство для абсорбции водяного пара в различных промышленных процессах. Их высокая гигроскопичность, доступность и простота регенерации делают их незаменимыми в системах осушки. Однако для достижения максимальной эффективности требуется учитывать такие факторы, как концентрация раствора, температура процесса и возможные риски коррозии.

Литература

1. Авт. св. Франция № 2232494. Удаление сточных вод сатурационного процесса при производстве кальцинированной соды / Solvay&Cie.// РЖХим 15Л08П.-Б.И-1976. № 73.
2. Авт. св. Япония № 56 - 45824. Переработка отходов производства кальцинированной соды / Такэясу-Хироаки, УтидаАкира, Имада Кадзутоси. //РЖХ 5Л46П. 1979.
3. Асиров С.К., Искендеров А.М., Атакузиев Т.А. Свойства портландцемента с добавками дистиллерной жидкости // «Умидли кимёгарлар – 2013». Илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. –Ташкент: 2016. I-том, 17-18-б.
4. Искендеров А.М., Тоиров З.К., Бобокулов А.Н. Влияние оксида кремния на скорость осаждения дистиллерногошлама. // «Умидли кимёгарлар – 2017». Илмий техникавий анжуманидаги мақолалар тўплами. –Ташкент: 2017. 39-40-б.
5. Сабырбаева М., Реймов К., Искендеров А.М., Султанмуратова Э. Исследование процесса осаждения ионов кальция дистиллерной жидкости сульфатом натрия. // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. –Ташкент: №1, 2017. -С.69-70.
6. Iskenderov A.M. The influence of additives of distilled liquids, containing NaCl and CaCl₂ on the process of mineralformation at roasting of sulphate containing blend // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.-Austria, Vienna, 2020.- P.18-21.