

УДК:661.3

ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ - ОТ ПРОШЛЫХ К НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ШАТОВ А.А.

«Башкирский государственный университет», Стерлитамакский филиал, e-mail: aash.2011@yandex.ru

В обзорной статье рассмотрены способы получения кальцинированной соды, рассмотрены перспективы их использования и возможность создания новых технологий, с целью повышения эффективности производства и замены природного сырья – известняка, хлорида натрия - в условиях дефицита по его качеству и синтетического аммиака на амины. Подробно рассмотрена история получения первых образцов соды, вклад мировых и российских учёных, промышленников в создании новых технологий её получения. Описаны технологии получения соды: Николы Леблан, аммиачного способа, технология по методу Сольве, из природных месторождений, из нефелинового сырья, карбонизации каустической соды, хлораммониевым методом, из щелоков капролактама, из полуфабрикатов целлюлозно-бумажной промышленности, электролизным способом, из мирабилита, сильвинита, доломитового сырья. Рассмотрены перспективы модернизации аммиачного способа получения соды, его кооперации с хлорорганической технологией производства хлора и каустика. Освещены проблемы разложения хлористого аммония и хлористого амина, приведены способы и технологии переработки.

Ключевые слова: кальцинированная сода, химическая технология, производство, способ получения

THE PRODUCTION OF SODA ASH – FROM THE PAST TO NEW TECHNOLOGIES

SHATOV A.A.

Bashkir State University, branch, Sterlitamak, e-mail: aash.2011@yandex.ru

The author discusses methods of obtaining soda ash, and the prospects of their use and the possibility of creating new technologies, with the aim of increasing production efficiency and replacement of natural raw materials – limestone, sodium chloride - in conditions of deficiency in its quality and synthetic ammonia, amines . Detail the history of receiving the first samples of the soda, the contribution of the global and Russian scientists, industrialists in the creation of new technologies of its receipt. Describes the technology of soda: Nicholas Leblanc, the ammonia method, the technology according to the method of Solvay, from nepheline raw materials, carbonization and caustic soda, harmonium method, from liquor of caprolactam, from semi-finished products of pulp and paper industry, the use of salts, sylvite and dolomite raw materials. The prospects of modernization of the ammonia method of producing soda, its cooperation with organo - chlorine technology for the production of chlorine and caustic soda. The problems of decomposition of ammonium chloride and chloride amine, the methods and processing technology.

Keywords: soda ash, chime technology, production, a method producing

● **Введение.** Кальцинированная сода относится к важнейшей продукции химической промышленности. В советские времена в сводках ЦСУ СССР объём выпуска кальцинированной соды по годам в обязательном порядке печатался в центральных газетах в качестве приоритетных и важнейших показателей промышленности. В постсоветские времена этому показателю уделяется мало внимания, но значимость объёма выпуска соды также имеет большое значение, как для химической промышленности, так и для других отраслей, которые тесно связаны с потреблением соды. Трудно назвать какую-либо отрасль в нынешней реальности, которая могла бы обойтись без этой продукции. Назовём только некоторых, наиболее крупных потребителей, среди них на первом месте стоит стекольная промышленность ~50%, на втором месте сама химическая промышленность ~25%, на

третьем месте металлургическая промышленность ~15%, целлюлозно-бумажная промышленность и остальные отрасли ~10%. О чём говорят эти цифры? Взять для примера стекольную промышленность. Это не просто оконное стекло, это и автомобильное стекло, листовое стекло, тарное стекло, медицинское, электровакуумное, посудное, оптоволоконное, сувенирное и многое другое. Только один этот пример показывает значимость кальцинированной соды для любой страны мира, в т.ч. России. О многообразии использования соды свидетельствует её применение в производстве: каустической соды, синтетических моющих средств, соединений хрома, сульфитов, фторидов, фосфатов, многочисленных натриевых солей, алюминия, пищевой продукции и в других многочисленных отраслях промышленности. Поэтому производству соды придаётся особое значение на всех уровнях управления экономикой страны и в связи с этим возрастает актуальность отслеживания направления развития технологий содового производства, с учётом их прошлых и перспектив развития будущих. Для этого требуется подробный анализ – обзор бывших, существующих и перспективы создания новых с учётом имеющегося опыта и знаний.

В давние года минувших столетий о технологии производства соды естественно ничего не было известно и не могло быть известно в силу специфичности продукта и его состава. Прошли многие столетия, прежде чем учёные придумали первые методы получения искусственной или назовём её так - синтетической соды. Технологиям производства соды, особенно в начальный период их создания посвящены многочисленные публикации. Не имеет смысла их перечислять, цитировать, остановимся только на их основных моментах в хронологическом порядке, чтобы лучше понять основные этапы развития технологии производства кальцинированной соды от древних до наших времён и перспектив их развития в дальнейшем.

Нет сомнений, что многие умы с давних времён были озабочены вначале способами и методами получения соды из природных источников. Природная сода была известна в глубокой древности и использовалась для получения мыла и стекла. В широком масштабе она начала применяться для производства стекла в Египте в 1370 г. до нашей эры. Первые сведения о получении соды путем упаривания воды содовых озёр относятся к 64 году и приведены в сочинении римского врача Диоскорида Педания о лекарственных веществах. И ему, и алхимикам всех стран вплоть до 18 века сода представлялась неким веществом, которое шипело с выделением какого-то газа при действии на него известных к тому времени кислот – уксусной CH_3COOH и серной H_2SO_4 . Теперь - то известно, что шипение – это результат выделения газообразного диоксида углерода CO_2 в результате реакций: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Во времена Диоскорида Педания о составе соды никто не имел понятия, ведь и CO_2 открыл голландский химик Ян ван Гельмонт (назвавший его «лесным газом»), только через шестьсот лет.

До начала XIX века главным источником для добывания соды служила зола некоторых морских водорослей и прибрежных растений, а так же природная сода, которую добывали из содовых озёр нижнего Египта, из содусодержащих пород Венгерской низменности между Дунаем и Тиссой. В те времена название «сода» происходит от растения «солянка содоносная», из золы которого она добывалась.

При этом нельзя сказать, что данный метод подходил для промышленного производства. Растущее производство стекла, мыла, текстиля требовало все большего количества соды. Искусственную соду научились получать после долгих и мучительных поисков только в XVIII веке. Но сначала следовало определить состав этого вещества, выделив его в достаточно чистом виде. Поэтому многие химики начали искать способы получения больших количеств соды из легкодоступных природных сырьевых материалов. Среди этих химиков были Анри Луи Дюамель дю Монсо, Андреас Сигизмунд Маргграф, Карл Вильгельм Шееле, Малерб де ла Метри, Брайан Хиггинс, А. Фордис, Гитон де Морво, И. К. Фридрих Майер, И. А. Ц. Шапталь. Особенно важным было открытие Дюамеля, сделанное в 1736 году: в состав соды обязательно должны входить соединения натрия. Французский химик, врач и ботаник Анри Луи Дюамель впервые смог получить из воды содовых озер очень чистую соду. Ему удалось разделить «соду» на три разных вещества: гидроксид натрия - NaOH , собственно соду - Na_2CO_3 и поташ – K_2CO_3 . Годом позже Дюамель де Монсо и немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф пришли к выводу, что сода Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 – разные вещества, а не одно и то же, как считалось ранее и называли их тогда - «алкали», т.е. щёлочью.

В дальнейшем поиски новых технологий получения соды продолжались. Дюамель в 1736 году попытался превратить сульфат натрия, с помощью уксусной кислоты, действуя CH_3COOH на сульфат натрия Na_2SO_4 , в ацетат с последующим превращением его в соду при нагревании. С точки зрения современного химика, это было бессмысленно, но Дюамель не знал тогда состава ни того, ни другого из взятых им исходных веществ. Ему было также неизвестно, что сильную кислоту нельзя вытеснить из солей слабой кислотой.

Среди других примеров первых технологий соды приведём опыты Маргграфа, которому удалось получить в водном растворе нитрат натрия, а потом соду, по реакции: $4\text{NaNO}_3 + 5\text{C} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow + 2\text{N}_2\uparrow$; опыты Генриха Хагена, который в 1768 году осуществил реакцию обмена сульфата натрия с поташем; опыты Торберна Бергмана и К. Ф. Майера, которые получили соду путём взаимодействия поташа с поваренной солью.

Однако все эти методы были трудоемки, дороги и невыгодны для производства. В 1775 году Шееле удалось разработать метод получения соды через промежуточное образование едкого натра из поваренной соли и соединений свинца. Дальнейшее улучшение промышленного способа получения соды было осуществлено в 1777 году Малербом: исходным сырьем служили поваренная соль и серная кислота, а в процессе использовали также уголь и железо. Этот способ, запатентованный в 1787 году, был положен в основу технологии на предприятиях по производству соды, сооруженных в Англии и Франции.

Однако, первый промышленный способ получения соды зародился в России. В 1764 году российский химик, швед по происхождению академик Эрик Густав Лаксман сообщил, что соду можно получить спеканием природного сульфата натрия с древесным углем. При этом протекает реакция: $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{C} + 2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow$. Поскольку природный сульфат натрия часто содержит примесь карбоната кальция CaCO_3 , то этой реакции сопутствует вторая: $\text{CaCO}_3 + \text{C} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{CO}\uparrow + \text{CaS}\downarrow$. Последняя стадия процесса – выпаривание раствора, отфильтрованного от осадка CaS , и кристаллизация карбоната натрия. Лаксман реализовал получение соды по своему способу в 1784 году, на три года ранее, чем в Англии и Франции, на собственном стекольном заводе в Тальцинске недалеко от Иркутска. К сожалению, дальнейшего развития этот способ не получил и вскоре был забыт. А ведь еще Петр I в 1720 году, отвечая на вопрос князя Голицына, зачем нужна «зода», писал: «Зодою умягчают шерсть». В 1780 году российский академик Гильденштедт отмечал, что «зуду можно почесть важным товаром в российской торговле. Стекольщики и красильщики много ее издерживают, а впредь еще и больше оной расходиться будет, когда больше станут делать белых стекол». Напомним, что «зодой» или «зудой» называли в России соду. Несмотря на обилие собственного сырья для производства соды ее ввозили в Россию из-за границы вплоть до 1860 года.

Кратко остановимся на промышленных технологиях производства соды. Не будем рассматривать многие полуэкспериментальные способы получения соды, которые из-за их высокой стоимости и большой продолжительности процесса не могли быть использованы в производстве. Остановимся, вначале, на методе получения соды, разработанном в конце XVIII века Лебланом.

● **Технология соды по методу Николая Леблан.** Начало первого промышленного способа получения соды, получившего широкое распространение в мире, положил в 1791 году французский врач-фармацевт и химик-технолог Никола Леблан. Он, ничего не зная о способе Лаксмана, изобрел промышленный способ добычи соды, так называемый «сухой» и получил патент на «Способ превращения глауберовой соли в соду». Но заниматься технологией соды он начал раньше, в 1775 году, Леблан предложил получать соду

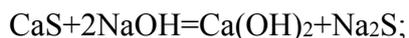
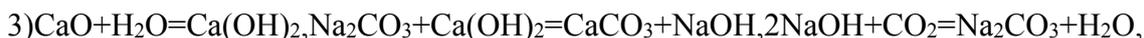
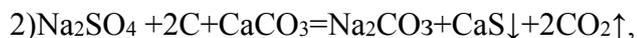
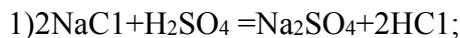
прокаливанием смеси сульфата натрия, измельченного мела или известняка и угля. Новшеством в данной технологии было в том, что добывали соду из каменной соли, смешивая вначале с серной кислотой, полученный сульфат натрия с известняком, древесным углем и нагревали в печи. Впрочем, эта технология была не лишена многих недостатков, возникли проблемы с производством. Один из самых больших недостатков нового метода – большое количество отходов, до 1 – 1,5 т/т соды, в частности сульфида кальция, углекислых солей натрия, железа и кальция, а также едкой извести, глинозёма, мышьяковистых соединений, песка, угля и хлороводорода. Несмотря на все минусы, которые были выявлены в методе Леблана, первые шаги были сделаны, и производимая в промышленных масштабах стала более востребована. Технологию производства соды по способу Леблана стали использовать во многих странах Европы.

В России этот метод также нашёл применение у промышленников. В реализации производства соды по методу Леблана занимает приоритетное место Барнаульский содовый завод Алтая — первый содовый завод в России, его построил в 1864 году художник и предприниматель М. Пранг на базе природного сульфата натрия. В 60-е годы того же века выпуск соды был невелик, продукцию еще плохо покупали, но Пранг организовал мыловаренный цех, где в производственном процессе применяли и соду. Опыт оказался удачным, и вскоре барнаульская сода стала находить сбыт по всей Сибири, ее покупали владельцы мыловаренных, стекольных и прочих предприятий. Уже в 60-е годы XIX века производство мыла и соды на заводе Пранга было в то время достаточно велико. Завод получил известность в промышленных кругах России. В 1870 году он был удостоен серебряной медали на Всероссийской мануфактурной выставке, а на Всероссийской промышленной и художественной выставке в Нижнем Новгороде в 1896 году ему был отведен целый стенд. Со строительством в начале XX века Транссибирской магистрали, Барнаул оказался на периферии транспортных путей, поэтому проигрывал по логистике другим предприятиям отрасли. Предприятие сначала законсервировали, а потом и вовсе закрыли. На этом заводе началась и закончилась история технологии соды в России по методу Леблана.

Получение соды по методу Леблана, стало основной отраслью химической промышленности XIX века. Этот процесс имел большое значение и для совершенствования химических знаний того времени. Его изучение поставило множество проблем перед химиками, которые приходилось решать. Оригинальность предложенного французским изобретателем метода состояла в нахождении оптимальных соотношений отдельных видов сырья и условий их взаимодействия, приводящих к образованию соды. Все это позволило получать соду проще и дешевле по сравнению с теми методами, которые предлагались ранее.

Открытие Леблана стало результатом длительного развития химико-технических исследований. Оно явилось одной из важнейших составных частей фазы наивысшего развития химии в XVIII веке.

Химизм технологии по методу Николы Леблан:



Способ Леблана постоянно совершенствовался, были разработаны способы переработки HCl на хлор и хлорсодержащие продукты, которые находили достаточно широкий спрос. В те годы содовые заводы, работающие по методу Леблана, были единственными поставщиками хлорных продуктов до того времени (1890 год), когда стал распространяться электрохимический способ получения хлора.

Но в это время на арену выступил новый, более прогрессивный процесс производства соды — аммиачный, ставший сильным конкурентом для леблановского производства и определивший последующий прогресс технологии соды до наших времён.

• **Технология соды по аммиачному способу Сольве.** Ученые, видя недостатки Леблановского метода, начали искать новый способ получения соды. В 1838-1840 годах английские инженеры Г.Грей-Дьюар и Д.Хемминг предложили аммиачный способ получения соды. Они ставили опыты по пропусканию через воду газообразные аммиак и диоксид углерода, которые при взаимодействии дают раствор гидрокарбоната аммония: $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$, а затем добавляли к этому раствору хлорид натрия NaCl, чтобы выделить малорастворимый на холоде гидрокарбонат натрия: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Гидрокарбонат натрия отфильтровывали и нагреванием превращали в соду: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Диоксид углерода, необходимый для проведения процесса, получали из карбоната кальция CaCO_3 - при прокаливании: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Тем не менее, основателем нового метода считается О.Ж.Френель, предложивший получать соду из каменной соли, пропуская через ее раствор аммиака и углекислый газ. Достигнутые значительные результаты, О.Ж. Френеля удовлетворили, однако увлеченный оптикой ученый решил не продвигать изобретение. Более того, в новом методе нашлись свои минусы, т.к. не нашлись пути регенерации аммиака, а стало быть, для промышленного производства новая разработка казалась нерентабельна.

В 1865 году, Э. Сольве, взяв за основу труды Френеля, Г.Грей - Дьюара и Д.Хемминга, доработал химизм аммиачной технологии соды и сумел найти способ для регенерации аммиака. Он предложил использовать оксид кальция, который после обработки водой давал гидроксид кальция: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, для получения аммиака NH_3 из хлорида аммония: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_3\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, аммиак все время находился в обращении и не расходовался, отходом производства оставался только хлорид кальция CaCl_2 . К 90-м годам XIX века были внесены важные усовершенствования в конструкцию основных аппаратов для дистилляции (утилизация аммиака), позволившие перейти на непрерывный технологический режим работы.

В 1865 году Сольве построил небольшой завод аммиачной соды в местечке Куйе (Бельгия), по своей компоновке оборудования и вслед за первым своим заводом в Куйе построил крупный содовый завод в Домбале (Франция) — одно из самых мощных предприятий того времени. В качестве сырья использовал хлористый натрий в виде каменной соли. Аммиак применяли в виде аммиачной воды или сульфата аммония. Для отделения аммиака первое время служили известь в твердом виде, а с 80-х годов XIX века известковое молоко. Продукция его завода экспонировалась в 1873 году на Всемирной выставке в Вене и принесла большую известность изобретателю.

Весь производственный процесс по технологии Сольве осуществляется в шести отделениях. Процесс начинается в отделении абсорбции, где соляной рассол, предварительно очищенный в отделении рассолоочистки, обрабатывают аммиаком. В отделении карбонизации через аммиачный рассол пропускают углекислый газ, поступающий из известковых и содовых печей. Затем следуют: отделение фильтрации (осаждение бикарбоната натрия из маточной жидкости); отделение кальцинации (разложение бикарбоната натрия, продуктом которого являются кальцинированная сода и углекислый газ, возвращаемый в процессе карбонизации); отделение дистилляции (регенерация аммиака из маточной жидкости паром и известью). Используемые, в аммиачно-содовом производстве, компоненты - известь и углекислый газ получают из известняка или мела, обжигая его в специальных печах. В отходах остается раствор хлористого кальция и твердые отходы карбоната кальция.

Процесс карбонизации аммиачного рассола сопровождается выделением большого количества тепла, карбонизационные колонны были устроены таким образом, что обеспечивали интенсивное охлаждение рассола. В нижней части колонны устанавливали холодильные бочки, снабженные горизонтально расположенными трубками, в которых циркулировала холодная вода. Бикарбонат натрия фильтровали вначале в аппаратах периодического действия (нутч - фильтрах), затем появились вращающиеся вакуум-

фильтры, дальнейшее развитие которых завершилось созданием барабанных вакуум-фильтров, получивших широкое распространение. Несмотря на это, вакуум-фильтр работал периодически, требуя остановки для промывки сукна. Дальнейшее их усовершенствование привело к созданию непрерывно действующего аппарата. Большие технические новшества были введены и на конечной операции — кальцинации. Среди известных кальцинировочных аппаратов широко распространен был запатентованный Э. Сольве в 1877 году аппарат, названный впоследствии «ростером», применявшийся для предварительной кальцинации. Он был выполнен в виде массивной чугунной чаши, закрытой крышкой. Внутри чаши находилась мешалка со скребками, с помощью которых перемешивался нагреваемый бикарбонат натрия, и полуготовая сода выбрасывалась из «ростера» через отверстие для выгрузки. Образующийся при кальцинации углекислый газ и пар отсасывались насосом. Окончательное разложение полученного полупродукта проводили обычно во вращающейся печи, которая представляли собой наклонный цилиндр с отверстиями с обоих концов, выложенный внутри огнеупорным материалом. Бикарбонат натрия, поданный по желобу в печь, перемешивался вращающимся цилиндром и одновременно прокаливался, соприкасаясь с топочными газами. В результате вращения и наклона цилиндра одновременно обрабатываемый бикарбонат натрия перемещалась к нижнему его отверстию, откуда готовая сода поступала в бункер. Применяли и другие устройства для окончательной обработки NaHCO_3 . С 80-х годов XIX века на содовых заводах стали применять для кальцинации печи Телена. Эти печи были несколько усовершенствованы и, работали по непрерывному режиму. Бикарбонат натрия в них разлагался в одну стадию. В эти же годы на многих аммиачно-содовых заводах для кальцинации была внедрена вращающаяся барабанная сушилка Э. Сольве непрерывного действия, которая в 2—3 раза превышало производительность печей Телена.

Наряду с Э. Сольве разработкой аммиачно-содового процесса занимались также специалисты ряда других стран. Наибольший успех в производстве кальцинированной соды путем аммиачного процесса выпал на М. Гонигмана, который удачно разрешил задачу насыщения аммиачного рассола не в колоннах, а в последовательно соединенных цилиндрических резервуарах. По способу немецкого инженера Гонигмана работали содовые заводы в Германии. Однако неблагоприятным отличием способа М. Гонигмана является периодичность процесса.

Совершенствованием аммиачного способа занимались ученые и инженеры ряда стран (Г. Дьюар, Дж. Хемминг, Д. Муспратт и др.), пытавшиеся поставить аммиачно-содовый процесс на промышленную основу. В 1854 году химики Шлезинг и Шварц создали в Путо, недалеко от Парижа, содовый завод, проработавший два года. Оригинальными в работах Т.

Шлезинга и К. Шварца были попытки осуществить в производственных условиях непрерывный процесс, а также улавливание аммиака на промежуточных стадиях. Однако как раз потери аммиака в связи с отсутствием эффективных методов его утилизации были одной из причин нерентабельности предприятия. Способ Шрайба был реализован в Германии и Австрии. Во Франции получил распространение способ Булювара. Каждый из названных процессов отличался один от другого в основном аппаратным оформлением и некоторыми технологическими особенностями. По сравнению со схемой Сольве все они имели существенный недостаток — периодичность работы. Работы упомянутых и некоторых других специалистов легли в основу последующих работ, обеспечивших широкое распространение аммиачно-содового производства в 70—80-х годах XIX века.

Процесс быстро прогрессировал. К нему был проявлен интерес в Англии, известной своей приверженностью к леблановскому производству. В 1873 году в Норвиче был пущен в эксплуатацию содовый завод, построенный фирмой «Бруннер, Монд и К°», а на следующий год еще одно предприятие в Сендбече той же фирмы. В 1880 году аммиачно-содовый завод появляется в Вилене и в 1883 году в Бернбурге в Германии, в 1884 году в США.

В России аммиачно-содовый процесс находился в поле зрения прогрессивных ученых и специалистов, интересовавшихся ходом работ в этой области внутри страны и за рубежом. Понимая огромное значение содового производства для развития химической промышленности, и учитывая «его жалкое состояние в России», несмотря на многие научные исследования того времени и опыт производства по другим технологиям, Д. И. Менделеев в брошюре, посвященной Всемирной выставке в Париже 1867 году, которую он посетил, большое внимание уделил и содовому производству. Он дал ряд ценных рекомендаций, связанных с развитием отечественного производства соды, и указал на перспективность этой отрасли для прогресса русской промышленности: «Ныне нельзя себе и представить развитие промышленности без потребления соды». Кроме Д. И. Менделеева, в поддержку всемерного развития содовой промышленности в 70-х годах XIX века выступало Русское техническое общество и ряд отечественных ученых. Огромная заслуга в разработке теоретических основ аммиачно-содового производства принадлежит известному русскому ученому П. П. Федотьеву. В 1903—1904 годах он опубликовал серию классических работ, объединенных общим названием — «Теория аммиачно-содового процесса», получивших всемирное признание.

На основе работ русских химиков в 1868 году промышленником Лихачёвым в г. Лаишеве Казанской губернии был построен аммиачно-содовый завод мощностью 2,5 т/сут, пущенный намного раньше подобных предприятий в европейских странах. Директор этого

завода инженер - химик И. Я. Тисс, учитывая отсутствие в России производства аммиака, разработал способ, в котором аммиак получали переработкой отходов кожевенного производства. Технологический процесс в общих чертах состоял в растворении сухой поваренной соли в аммиачной воде и пропускании в рассол углекислого газа в аппаратах периодического действия. Для уменьшения потерь аммиака при его выходе из аппарата была усовершенствована система поглотителей. Однако из-за больших потерь соли и аммиака при их высокой стоимости завод просуществовал только 4 года.

В 1883 году крупный аммиачно-содовый завод производительностью 6 тыс. т соды в год был построен в Березниках на базе Соликамского месторождения поваренной соли, окончательно похоронив производство соды в России по методу Леблана в Барнауле. Инициатор строительства завода — владелец солеварен в районе Березников И. И. Любимов, во время одной из своих поездок за границу заинтересовался аммиачно-содовым производством и заключил с фирмой Сольве договор на 20 лет. Общество Сольве брало на себя обязательство оказывать техническое содействие при сооружении предприятия. Содержание договора между Любимовым и обществом Сольве показывает, что по ряду экономических вопросов последнее находилось в более выгодном положении. Так, на все время существования товарищества (т. е. в течение 20 лет) Любимов не имел права сооружать аммиачно-содовых заводов в России или в любой другой стране. Вместе с тем на общество Сольве это распространялось лишь на 6 лет, до 31 декабря 1886 года. Своими правами общество Сольве не замедлило воспользоваться в дальнейшем. Однако завод стал давать убытки ввиду высокой себестоимости продукции и падения рыночных цен на соду. В результате Любимов вынужден был заключить новый договор, по которому фактическое руководство предприятием перешло к обществу Сольве. Фирма была переименована в акционерное общество «Любимов, Сольве и К^о». В этом акте экономических взаимоотношений проявилась далеко идущая политика общества Сольве, которое на основе выгодного для себя первоначального договора с Любимовым, обладая огромными возможностями технического и экономического давления, встала у руля предприятия. Данное предприятие работает в настоящее время и является третьим по мощности в России после содового производства в АО «Башкирская содовая компания» (БСК), г. Стерлитамак и в Крыму, «Крымский содовый завод».

В 1891-1892 годах в России был пущен второй крупный аммиачно-содовый завод — Донецкий, также принадлежащий акционерному обществу «Любимов, Сольве и К^о», который по механизации отдельных звеньев производства в начале XX века находился на более высоком уровне по сравнению с другими предприятиями общества Сольве, находящимися в других странах. Достаточно отметить, что здесь было применено подземное

растворение каменной соли, и рассол с места добычи передавался на завод по 38-километровому трубопроводу. Аммиачную воду получали при коксовании каменного угля утилизацией с коксовых печей Донбасса.

Содовый рынок России рос, и существовавшие предприятия уже не могли удовлетворить его спрос. В результате было образовано с участием германского капитала «Южно - Русское общество для выделки и продажи соды и других химических продуктов». Общество построило в 1898 году содовый завод в Славянске по аммиачной схеме Гонигмана.

Об огромных темпах развития аммиачного содового производства свидетельствует тот факт, что уже к концу 80-х годов XIX века почти во всех основных капиталистических странах — аммиачный процесс быстро занимал ведущие позиции. В 1882 году из общего количества выпускаемой соды на аммиачную соду приходилось в Англии 12% (52 тыс. т), во Франции 45% (57 тыс. т), в Германии 44% (44 тыс. т), в США 100% (11 тыс. т). Уже в 1886 году соотношение в пользу аммиачной соды меняется еще резче: Англия 22%, Франция 60%, Германия 75%, США 100%. В 1900 году в Англии произошел значительный перелом в пользу аммиачного способа, обеспечившего выпуск почти 55% всей изготавливаемой в этой стране соды.

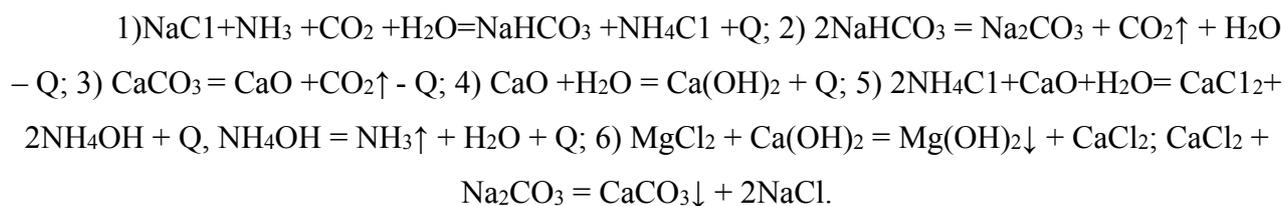
В настоящее время фирма Solvay — мировой лидер по производству кальцинированной соды. Ежегодно производится свыше 9 млн тонн безводного карбоната натрия Soda Solvay® с применением двух различных процессов: традиционного аммиачного процесса Solvay и рафинирования первичного источника карбоната натрия Trona. Сегодня фирма поставляет соду на рынки более 90 стран. В зависимости от технических условий заказчика доступны 2 марки кальцинированной соды Soda Solvay® - тяжелая и легкая.

Аммиачный процесс Сольве дошел в своей основе и до наших дней, причем сохранилась в общих чертах последовательность технологических операций и несмотря на значительный прогресс технологии соды, её основы остаются до сих пор. Примером может служить новый содовый завод в Узбекистане. В Кунградском содовом заводе кальцинированная сода производится по методу Сольве. Мощность производства составляет 100 тыс.т/год кальцинированной соды. Отличительной особенностью технологии соды на Кунградском содовом заводе от традиционного метода Сольве является обжиг известняка не коксом, а природным газом с получением печного газа с содержанием 26% CO₂ (вместо 40% по методу Сольве) с дальнейшим концентрированием углекислого газа до 40% адсорбционным методом на установке PSA. Установка PSA является ноу-хау компании «Ситик» КНР. Все основные виды сырья для производства добываются на территории Узбекистана. Хлористый натрий - на месторождении «Барсакельмес», расположенном в 53

км от Кунградского содового завода; известняк - на Джамансайском месторождении известняков, разрабатываемого в 250 км от промышленной площадки завода.

Намного менее распространенный способ компании AkzoNobel (метод сухой извести). Основное его отличие от традиционного метода Solvay – применение сухой извести CaO, вместо известкового молока, для регенерации аммиака из фильтровой жидкости. В 1958 - 2009 годах данный способ использовался в Нидерландах, применяется в КНР и на двух индийских предприятиях. Этот способ положен в основу проекта содового завода, строящегося в Бразилии.

Химизм технологии по методу Сольве:



В то же время, следует отметить, что технология по методу Сольве имеет целый ряд существенных недостатков: малая степень использования натрия 68-72%; наличия большого объёма жидких и твёрдых отходов, на аккумуляцию которых отчуждаются большие площади земельных угодий; загрязнение высокоминерализованными стоками открытых водоёмов и подземных вод; большое водопотребление, необходимость использования высококачественного природного сырья карбоната кальция CaCO₃ и NaCl и ряд других недостатков. Часть указанных недостатков можно устранить или ослабить их воздействие, что на ряде содовых заводов и делается. Это закачка дистиллерной жидкости в нефтяные горизонты, производство хлорида кальция, переработка твёрдых отходов на цемент, строительные материалы, мелиорант, кормовые добавки и т.д. Однако все эти мероприятия связаны с большими капитальными вложениями и дополнительным потреблением энергии. Проблему замены природного сырья – карбоната кальция решить, оказалось, значительно труднее. Проблема у производителей соды по аммиачному методу стали обостряться и по другой причине – возросшей конкуренции со стороны производителей природной соды.

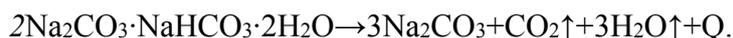
•**Технология соды из природных месторождений.** Данный способ относительно молодой, его дату возникновения относят к 1940 году, и он стал основным конкурентом аммиачному способу производства соды. Это связано с его высокой экономической эффективностью, наименьшими материальными и энергетическими затратами, с пониженным содержанием хлоридов и повышенной насыпной плотностью и справедливо относится к «зелёной химии». В настоящее время около 30 % производимой в мире соды получают из природных месторождений - минерала троны, встречающегося в природе в виде пластовых залежей или озёр на поверхности.

Сода встречается в природе в больших количествах, главным образом в соляных пластах в виде подземных грунтовых рассолов, рапы в соляных озерах в виде следующих минералов: трона - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; натрон (сода) - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; термонатрит - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На Земле известны более 60 природных месторождений соды. Крупные запасы соды сосредоточены в США, Канаде, Кении, Мексике, ЮАР и др. Большой известностью пользуется озеро Натрон в Танзании, озеро Магади в Кении и озеро Сёрлс в Калифорнии. Трона, имеющая промышленное значение, открыта в 1938 году в составе эоценовой толщи Грин - Ривер (Вайоминг, США). Вместе с тронной в этой осадочной толще обнаружено много ранее считавшихся редкими минералов, в том числе давсонит $[\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2]$, который рассматривается как сырьё для получения соды и глинозёма. В США природная сода удовлетворяет более 40% потребности страны в этом полезном ископаемом.

Современные содовые озёра известны и в России: в Забайкалье - Доронинское озеро, около г. Чита и в Западной Сибири - группа озёр в Кулундинской степи (Тантар и Петуховские) Алтайского края. Заинтересованность к ним проявляют представители Solvay S.A. В 2012 году они провели встречу с руководством Алтайского края, посвященную перспективам совместного сотрудничества в сфере разработки месторождений природной соды в данном регионе. Одним из ключевых для компании вопросов стало обсуждение перспектив сотрудничества с предприятием ООО «Алтайсода» по развитию и разработке месторождений природной соды. Представители компании отметили, что компания заинтересована в сотрудничестве с производителями Алтайского края. Визит представителей Solvay S.A. в регион имел цель изучить перспективность разработки местных месторождений природной соды. Усиливающаяся мировая тенденция по экологической безопасности отражена в политике компании, которая сегодня уделяет центральное внимание «зеленой» химии, натуральным продуктам, в частности, «зеленой» соде. Поэтому интерес к алтайской соде не случаен, поскольку она является природной. Компанию привлекает и то, что в Алтайском крае добычу природной соды производят естественным способом, что не наносит ущерб окружающей среде. В регионе в процессе разработки большого числа месторождений отдаётся предпочтение технологиям, не наносящим ущерба окружающей среде. По оценке некоторых видных учёных, очевидно, что в этих условиях аммиачно – содовый процесс обречён на постепенное вымирание.

Технология соды по данному методу довольно простая и состоит, в основном, из процесса кальцинации природной соды (трона), с целью получения высококачественного продукта.

Химизм технологии по методу природной соды:



Тем не менее, в условиях России есть и другой метод производства соды на основе уникальных запасов другого природного сырья – нефелиновых концентратов.

● **Технология соды из нефелинового сырья.** Нефелиновый способ получения кальцинированной соды применяется только в России, и он стал третьим по значимости способом производства соды, который разработан в Российской Федерации, позволяет экономить до 15% капитальных вложений. Для переработки нефелинового сырья $[\text{n}(\text{Na} \cdot \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{mSiO}_2]$ в зависимости от его состава и свойств могут, применены различные способы, например, производство глинозема с получением в качестве побочных продуктов содопоташного раствора, нефелинового шлама и дальнейшее производство соды и поташа из содопоташного раствора, а также цемента.

С разработкой и внедрением способа спекания в промышленности впервые была решена проблема комплексной переработки нефелиновых концентратов, получаемых при обогащении апатитнефелиновых пород Кольского полуострова. Природным минералом, содержащим натриевую щёлочь, является нефелиновый концентрат обогатительных фабрик Кировского апатитового комбината Мурманской области, на базе которого работают глинозёмно-содовые предприятия – Волховский и Пикалёвский. Подобное производство имеется также, в Ачинске на глинозёмном заводе и он выпускает нефелиновую соду.

Однако значение способа спекания не ограничивается переработкой только Кольских нефелиновых концентратов. В России этот способ успешно применяется также для переработки киялтырских уртитов без предварительного обогащения, а также может быть применен для переработки других видов нефелинового сырья. Например, Кия-Шалтырское месторождение уртитов расположенного в северной части Кузнецкого Алатау Кемеровской области. Основными пороодообразующими минералами уртитов являются нефелин (около 85 %) и титанистый авгит. На Кия-Шалтырском месторождении преобладают горные породы уртиты, содержащие от 75 до 90 % нефелина (в среднем 85 % от руды), 10 - 25 % эгирин-авгита, иногда в сростании с титан-авгитом. Химический состав колеблется незначительно. По качеству эти руды близки к нефелиновому концентрату Кировской обогатительной фабрики. При переработке Кольского нефелинового концентрата и руды Кия-Шалтырского месторождения содержание хлоридов в щелоках не превышает 0,1 %. Состав содопоташных растворов, получаемых при переработке Кольского нефелинового концентрата и нефелиновой руды Кия-Шалтырского месторождения на глинозем, цемент и содопродукты, зависит главным образом от состава сырья.

Технологический процесс переработки содопоташного раствора состоит из следующих основных стадий. Нефелин смешивают с известняком, измельчают и подвергают спеканию во вращающихся печах. Спек, охлаждается, дробится и выщелачивается. При получении окиси алюминия (глинозёма) из нефелина образуются отходы – щелока. Шлам после промывки идёт на производство портландцемента, а алюминатный раствор после обескремнивания в автоклавах подвергается карбонизации, вследствие чего из него выделяется осадок гидроокиси алюминия. Оставшийся маточный раствор, содержащий 10-15% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2-5% K_2CO_3 , 0-3% K_2SO_4 перерабатывается на содопродукты путём выпаривания, кристаллизации и кальцинации. Упариванием щелоков при различной температуре можно получить отдельно соду и поташ.

Химизм технологии способа: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + Q$.

Преимущества данной технологии объясняются упрощённой технологической схемой, значительно меньшей себестоимостью глинозёма, соды, поташа и цемента по сравнению с производством их на специализированных предприятиях; практически полное отсутствие отходов и вредных выбросов производства, что позволяет размещать эти предприятия в густонаселённых и давно освоенных районах страны; наличие практически неограниченных запасов сырья. Неслучайно, в 70-80-х годах прошлого столетия было разработано технико-экономическое обоснование модернизации крупнейшего в мире производства соды ОАО «Сода» (Стерлитамак), имеющего в то время цементное производство, с переходом на нефелиновое сырьё, ввиду дефицита природного известняка для аммиачного способа производства соды и цемента.

Сравнительные технико-экономические показатели процесса получения содопродуктов при комплексной переработке нефелинового сырья и производства кальцинированной соды аммиачным методом выглядят следующим образом. На 1 тонну продукции, в пересчёте на твёрдые соединения, в случае получения содопродуктов при комплексной переработке сырья расход нефелинового сырья составляет около 1 т тонны, а при производстве соды аммиачным методом – 4,7 тонны сырья, используемого по данному способу. Однако, данный способ получения соды до сих пор не нашёл широкого применения и исследователи ищут другие, более эффективные способы. Среди них – метод карбонизации каустической соды.

•Технология соды методом карбонизации каустика. Карбонизация углекислым газом CO_2 гидроксида натрия NaOH , как промышленный метод производства, получила развитие в конце 1960-х — начале 1970-х годах. Спрос на кальцинированную соду был достаточно высок, а каустическая сода имелась в избытке. На сегодняшний день данный способ получения кальцинированной соды потерял практическое значение. Однако, этот

метод производства соды, не потерял своего значения и может быть востребован и конкурировать с вышеперечисленными способами производства соды по мере того, как будет расти потребление хлор - газа для хлорорганических продуктов и материалов.

Химизм технологии способа: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Содовая промышленность может перерабатывать значительное количество едкого натра. Это, однако, целесообразно только при отсутствии других областей применения каустической соды. В случае необходимости, использование не нашедшего сбыта NaOH, этот способ может найти применение в содовой промышленности. Так, например, в США на самом крупном электролизном заводе в 1967 году мощность его по хлору составляла 1,5 млн. т/год, производимый хлор потреблялся в основном на самом комбинате. Когда со сбытом каустической соды возникли трудности, было создано производство кальцинированной соды из каустической соды. Во всем мире в настоящее время действует лишь несколько небольших установок по получению соды из каустической соды, и доля этого способа в мировом производстве соды составляет менее 1,0%.

Проблема поиска новых способов получения соды продолжалась, и значительный вклад в дальнейшее развитие технологии соды внёс китайский химик Хоу.

•Технология соды комбинированным или хлораммониевым методом. Данный метод предусматривает одновременное получение кальцинированной соды и товарного тукового хлористого аммония из фильтровой жидкости (комбинированный содово – нашатырный процесс). Иногда его называют - способ Хоу - разработан китайским химиком Хоу (Hou Debang) в 1930-х годах. Этот способ широко применяется в КНР, по некоторым оценкам 45% мощностей по производству соды работают по технологии Хоу, соотношение производства кальцинированной соды и хлорида аммония 1:1, и рост цен на хлористый аммоний подтолкнул ранее убыточных производителей соды в прибыль, в то время, как 48% выпуска соды пришлось на метод Сольве. Частично используется метод Хоу компанией Central Glass в Японии. Небольшое производство имеется в Индии (японский проект), а также в Германии (концерн BASF). По данному способу в 1995 году построен завод в Индонезии (китайский проект). Отличается от известного процесса тем, что не использует гидроксид кальция - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, для разложения хлорида аммония - NH_4Cl . Полученный в качестве побочного продукта хлорид аммония используется как азотное удобрение в рисоводстве, зерноводстве. Этим путём, по разным оценкам, в отдельных странах может быть использовано по прогнозной оценке до 15% общего количества хлоридных отходов. По способу Хоу в раствор хлорида натрия при температуре 40°C подается диоксид углерода и аммиак. Гидрокарбонат натрия, менее растворимый в ходе реакции, выпадает в осадок (как

и в методе Сольве). Затем раствор охлаждают до 10⁰С. При этом выпадает в осадок хлорид аммония, а раствор используют повторно для производства следующих порций соды.

Наиболее широкое применение получил в Японии, правда, по модифицированному методу Сольве – Дуаль (по данным НИИЭТХИМ, Украина). Отличие этого метода от способа Хоу в том, что фильтрат не обрабатывается для регенерации аммиака. Фильтровая жидкость после отделения от бикарбоната натрия целиком идёт на получение твёрдого хлористого аммония, который применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения, для выращивания риса и других культур. Там таким способом вырабатывалось в разные годы более половины общего количества кальцинированной соды, причём в 60-х годах прошлого столетия выпуск хлористого аммония возрос более чем вдвое.

Сравним способы производства. По методу Хоу в качестве побочного продукта образуется NH₄Cl вместо CaCl₂ по методу Сольве. Способ Сольве был разработан до появления процесса Габера. Процесс Габера - промышленный процесс, в котором атмосферный азот «связывается» путём синтеза аммиака, смесь азота и водорода пропускается через нагретый катализатор под высоким давлением. В то время аммиак был в дефиците, поэтому регенерировать его из NH₄Cl было необходимо. Метод Хоу появился позже, необходимость регенерации аммиака уже не стояла так остро, соответственно, аммиак можно было не извлекать, а использовать его как азотное удобрение в виде соединения NH₄Cl.

Исследователи и производственники искали другие, менее известные, технологии получения соды. Сейчас они обеспечивают в сумме около 1,5 % мирового производства кальцинированной соды. Рассмотрим эти технологии.

● **Технология соды из щелочных отходов производства капролактама.** Известно, что огневая переработка отходов предназначена в первую очередь для обезвреживания жидких отходов, шламов и некоторых твердых отходов с целью их ликвидации и получения одного или нескольких побочных продуктов.

Примерами огневой переработки отходов являются обезвреживание щелочного отхода производства капролактама в циклонных реакторах с получением товарной кальцинированной соды. Щелочные отходы содержат в своём составе 16-47% натриевых солей низших дикарбоновых кислот, в основном адипината натрия (CH₂)₄(COONa)₂ и 0,5-2% NaOH. При огневой переработке этих отходов в циклонных реакторах на предприятиях получают побочный продукт с высоким содержанием Na₂CO₃.

Химизм процесса термического обезвреживания щелочного стока может быть выражен следующими уравнениями реакций: 2NaOOC-(CH₂)₄-COONa + 13O₂ → 12CO₂ + 2Na₂O + 8H₂O; Na₂O + CO₂ ↔ Na₂CO₃; Na₂O + H₂O ↔ 2NaOH; 2NaOH + CO₂ ↔ Na₂CO₃ + H₂O.

Установки огневой переработки щелочных отходов с получением карбоната натрия разработаны японской фирмой «Nittetu» и эксплуатируются на химических заводах во многих странах. Например, ПАО «КуйбышевАзот» производит соду в результате термической переработки щелочного стока производства капролактама. Получаемая сода может использоваться в чёрной металлургии, в качестве щёлочесодержащего сырья для производства стеклоизделий, в химической промышленности как нейтрализующий агент кислых стоков и для каустификации, в стройиндустрии для изготовления шлакощелочных вяжущих и бетонов, в нефтедобывающей промышленности как многофункциональный реагент, в целлюлозно-бумажной промышленности в производстве целлюлозы.

• **Технология соды на целлюлозно-бумажных предприятиях.**

При производстве целлюлозы по крафт – процессу образуется плав, который состоит главным образом, из карбоната натрия (сода), в который превращается в процессе сжигания весь свободный и связанный едкий натр, и сульфида натрия, образовавшегося восстановлением сульфата натрия окисью углерода.

Эти химические процессы можно представить уравнениями: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CO} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}_2$.

От каустизационного шлама белый щелок отделяется на вакуум-фильтрах и собирается в баке. Шлам скапливается в бункере шлама, промывается горячей водой на вакуум-фильтрах и поступает на регенерацию. Фильтрат представляет собой слабый белый щелок, который используется для растворения плава. Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaOH}$ достигает 90%.

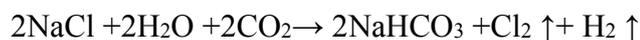
Известен также другой способ варки, так называемый содовый процесс. В этом процессе варочная жидкость состоит в основном из водного раствора гидроксида натрия. Отработанный варочный раствор подвергают обработке в системе выделения и регенерации таким же образом, как и в крафт - процессе. В этом случае остаток, образующийся после сжигания раствора в печи, состоит в основном из карбоната натрия, который после перевода в водный раствор обрабатывают каустиком для регенерации раствора гидроксида натрия, используемого в качестве свежего варочного раствора.

Есть способ, разработанный Дж. А. Льюксом. Сточные воды со стадии отбеливания бумаги добавляют к отработанному варочному раствору, обрабатываемому в системе выделения и регенерации. Таким образом, эти сточные воды не сбрасываются, а остаются в производственном цикле. Согласно данному процессу, остаток от сжигания растворов содержит карбонат и хлорид натрия, а также другие компоненты, состав которых зависит от технологии варки. Твердый остаток растворяют в горячей воде, упаривают, охлаждают,

получая при этом осадок кристаллогидрата карбоната натрия, хлорид натрия при этом остается в водном растворе.

При сжигании растворов в печи образуются твердый остаток, содержащий карбонат натрия, а также непрореагировавшие компоненты, главным образом хлорид натрия. В случае необходимости можно в воде растворять не весь твердый остаток, а обрабатывать его так, чтобы растворить основное количество хлорида натрия и часть карбоната натрия, оставляя в твердом виде карбонат натрия достаточной степени чистоты. Проведение процесса, таким образом, позволяет уменьшить потребление воды и сократить выпариваемые объемы.

● **Технология соды электролизным способом.** Суть способа состоит в следующем: водяной пар и диоксид углерода запускаются в катодное отделение установки с камерой диафрагменного типа для электролиза растворов солей поваренной соли, где, взаимодействуя с едким натром, они превращают его в бикарбонат или карбонат натрия. *Упрощенно химический процесс можно представить в виде такой реакции:*



Этот процесс был предложен в начале развития электрохимического метода производства хлора и каустической соды, частично применялся в промышленности, но не нашёл широкого применения, так как замена каустической соды более дешёвым продуктом, в то время, - кальцинированной содой – экономически не оправдывалась и считалась нецелесообразной.

При размещении производства хлора на содовом заводе электролитические щелока могут быть направлены для карбонизации на производство кальцинированной соды или для регенерации аммиака из фильтровой жидкости. И в том и другом случае взамен каустической соды получают более дешёвую кальцинированную соду. Пока эти методы не нашли широкого применения в мировой содовой промышленности. Однако, в России есть уникальная возможность данную технологию испытать на Стерлитамакском ОАО «Башкирская содовая компания», которая испытывает проблемы с обеспечением качественным сырьём – известняком. Выделяющийся при процессе хлор может найти применение в производстве винилхлорида, которое существует на ОАО «Башкирская содовая компания».

Имеются сообщения о применении этих методов получения кальцинированной соды в США, Бельгии и Японии в небольших количествах. Например, завод фирмы Дау во Фрикорте, мощностью 295 т/сут., был закрыт в 1971 году вследствие нерентабельности.

● **Технология соды из природного сернокислого натрия – мирабилита.** В поисках новых путей производства кальцинированной соды разрабатывались способы производства соды из мирабилита - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберовой соли). После первых исследований,

проделанных в этом направлении Федотьевым и Колосовым, была поставлена в 1930 г. в Научно – исследовательском институте удобрений и инсектофунгисидов под руководством Вольфковича и Белопольского серия работ по систематическому изучению технологических путей переработки сульфата натрия на соду и сульфат аммония. Была предложена схема использования сульфата натрия, которая сводится к взаимному обмену между сульфатом натрия и бикарбонатом аммония.

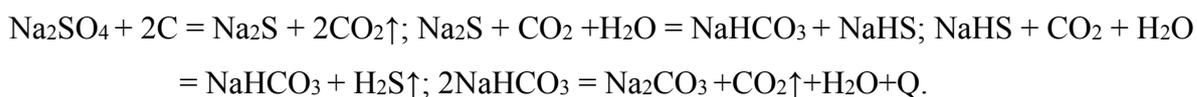
Химизм технологии способа:



Наряду с карбонатом натрия возможно производство сульфата аммония, используемое в качестве удобрения.

● **Технология соды из мирабилита восстановлением его углём.** Процесс идёт с последующей двойной карбонизацией раствора сернистого натрия.

Химизм технологии способа:



● **Технология соды из сильвинита $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$.** Известен способ получения хлористого калия и кальцинированной соды из сильвинитов путем их выщелачивания, упаривания щелоков, отделения хлористого натрия, вакуум - выпарки маточного раствора, его аммонизации газообразным аммиаком, охлаждения, отделения хлористого калия, подогревания маточника хлористого калия и его карбонизации с последующим отделением, кристаллов бикарбоната натрия его кальцинацией до получения кальцинированной соды. Маточник после отделения кристаллов NaHCO_3 дистиллируют путем нагревания, разложения хлорида аммония известью и отгонки газообразной смеси аммиака и углекислого газа, которую используют для аммонизации упаренного маточного раствора хлористого натрия. Данный способ исследователи совершенствуют до сих пор, он позволяет получать соду и азотнокалийное удобрение $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Недостатки описанного способа заключаются в низкой степени использования сырья, низком выходе хлористого калия, сложности процесса из-за повышенного содержания аммиака на стадии получения хлористого калия и больших общих потерях аммиака в процессе.

● **Технология соды с использованием доломитого сырья.** Доломит относится к одному из самых распространённых минералов – карбонатов в мире и находит широкое применение в изготовлении строительных материалов и другой продукции, в т.ч. химической.

При наличии источников доломитового сырья, может найти применение видоизменённый аммиачно-содовый процесс с использованием для дистилляции не известкового, а доломитового молока и с получением наряду с кальцинированной содой окиси магния. Применение в качестве источника CO_2 доломита - $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, позволит при переработке фильтровой жидкости выделять из неё аммиак, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (сырьё для получения магния) и CaCO_3 (сырьё для получения цемента и др. строительных материалов).

● **Технология нитратного способа производства соды.** Его суть состоит в том, что в качестве сырья используют хлорид нитрата, вместо хлорида натрия. Образующийся фильтрат – раствор нитратов натрия и аммония можно переработать в содово-аммиачную селитру, предназначенную для удобрения полей в сельском хозяйстве. Среди трудностей данного метода отмечается высокая стоимость оборудования из-за коррозионно-стойких материалов.

● **Технология соды по способу Томсена.** Среди других редких методов получения соды можно отметить способ датского химика Юлиуса Томсена (1826–1909г.г.), изобретившего процесс производства соды из криолита Na_3AlFe , что подтверждает вывод о том, что соду можно получить из любого вещества, где есть соединения натрия. Всё дело в эффективности и конкурентоспособности. Со временем можно ожидать появление новых технологий получения соды, был бы в сырье элемент натрия.

В тоже время, нельзя не отметить следующий факт: в соду кроме катиона Na^+ входит анион CO_3^{2-} , который получают при обжиге известняка по известной реакции. Поэтому, в научной литературе появляются публикации и патенты о технологии получения кальцинированной соды из промышленных выбросов газа CO_2 . В свете борьбы с выбросами парниковых газов, это направление стоит приветствовать и можно ожидать, что количество новых патентов и предложений по использованию выбросов CO_2 в содовой технологии будет возрастать.

● **Баланс существующих технологий соды.** Баланс мощностей по выпуску кальцинированной соды в мире оценивается на уровне 65-67 миллионов тонн/год. В зависимости от масштабов, наличия сырья, сбыта продукции и технологически доступных решений, каждый производитель кальцинированной соды подбирает наиболее оптимальную технологию изготовления этого продукта.

Следует отметить, что себестоимость синтетической соды более высока для производства, по сравнению с природной содой, имея при этом экологически вредные отходы и выбросы, потребляет больше энергетических ресурсов и выделяет большое количество углекислого газа. Последний фактор нельзя сбрасывать со счетов, т.к. Россия

твёрдо намерена выполнять Киотское и Парижское соглашение о сокращении выбросов в атмосферу, с целью предотвращения глобального потепления на Земле. А, как известно, главным поставщиком создания парникового эффекта является углекислый газ. Так что перед производителями соды по методу Сольве могут ожидать проблемы и этого характера. При этом, по мнению некоторых специалистов, преимущество данного метода состоит в неограниченных запасах сырьевых ресурсов – известняка и соли, но с этим нельзя согласиться, т.к. в ряде стран, в т.ч. в России на Стерлитамакском производстве соды АО «БСК» эти проблемы всё более и более возрастают, и в большинстве своём из-за экологических и природоохранных проблем.

Мировые запасы природной кальцинированной соды по данным на 2016 год оцениваются в ~24 млрд. тонн, причём из них ~23 млрд. тонн в США. В этом же году в мире общий объём производства соды оценивается ~ 54 млн. тонн, из них ~ 40 млн. тонн синтетической соды и ~14 млн. тонн природной соды. Добыча природной кальцинированной соды в основном сконцентрирована в США (11,8 млн. т из 14,2 млн. т мирового производства), а производство синтетической соды – в Китае, хотя повышается производство соды из природного материала на месторождении троны в Монголии. В КНР существует еще один популярный метод производства кальцинированной соды – электролизный, о котором говорилось выше. В целом КНР производит 48% (более 25 млн. т) мирового производства соды. В процентном отношении мировые объёмы производства соды по технологии способов производства выражаются следующим образом: аммиачная сода - 69%, в т.ч.: метод Сольве - 48%, метод Хоу - 21%; природная сода - 28%, в т.ч. в США 21%; нефелиновая сода, другие методы синтетической соды - 3%.

Объём производства кальцинированной соды российскими предприятиями в 2016 году, в тыс. т, удельный вес в %: АО «Башкирская содовая компания» (Стерлитамак), 1572 - 48,6%, крупнейшее содовое предприятие в Европе, установило в 1986 году рекорд России и Европы по выпуску кальцинированной соды – 2089410 тонн; 2) ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» (Красноярский край) 435 - 13,5 %; 3) ОАО «Березниковский содовый завод» (Пермский край) 492 - 15,0 %; 4) ЗАО «Пикалевская сода» (Ленинградская область) 150 - 4,6 %; 5) ПАО «Крымский содовый завод» (Красноперекоск) 578 – 18 %; 6) ПАО «КуйбышевАзот» (Тольятти) 11 – 0,3%. Итого 3238 тыс.т. - 100,0 %. ООО «Химпром» (Кемерово) и «Алтайсода» (Алтайский край) ввиду незначительного объёма производства не учитываем. В научной литературе имеются ссылки на предполагаемое строительство нового содового завода в России, НИОХИМом проводится предпроектная проработка производства кальцинированной соды на АО «Новотроицкий завод хромовых соединений» со сроками реализации проекта в 2020 году. Производство кальцинированной соды на всех

содовых заводах прибыльное, среднегодовая цена 1 тонны кальцинированной соды в 2016 году составила 11617 руб/т.

●**Перспективы технологии аммиачного способа производства соды и её модернизации.** В настоящее время кальцинированную соду в мире, как отмечалось выше, получают, в основном, тремя способами: из природной соды, аммиачным и методом Хоу.

Природная сода на территории России не может стать основой будущего развития ввиду отсутствия больших запасов. В аммиачном способе производства соды (способ Сольве), после отделения гидрокарбоната натрия и регенерации аммиака из хлорида аммония, значительное количество NaCl и CaCl_2 остается в отбросной жидкости (8-10 м³/т соды), а так же образуется большое количество твердых отходов (220-250 кг/т соды), потери NaCl достигают 30 % [3,6]. Эти факторы сдерживают дальнейшее развитие этого производства. Проблемы увеличения выхода NaHCO_3 и глубины переработки сырья в настоящее время остаются актуальными, их решение позволит создать малоотходное содовое производство. Проблеме малоотходной технологии соды посвящено достаточно много работ, среди них можно отметить [12,34].

Другим важным фактором сдерживания дальнейшего развития указанного способа производства соды, является дефицит качественного карбоната кальция, пригодного для данной технологии. Данный вопрос широко освещён в работах [30,31,32,33]. Данная проблема особенно возрастает в последнее время на Стерлитамакском АО «БСК», где из-за отсутствия высококачественного сырья – карбоната кальция, на которое рассчитана технология данного производства кальцинированной соды на этом предприятии, стоит под угрозой полной разгрузки или перехода на принципиально новую технологию соды.

В многочисленных исследованиях показана целесообразность выделения по методу Хоу хлорида аммония из фильтровой жидкости содового производства. В этом случае для снабжения аммиаком, диоксидом углерода содовый завод может кооперироваться с производством синтетического аммиака. Технологическая схема такого производства значительно упрощается, так как отпадает необходимость в известковом хозяйстве, ликвидируется станция дистилляции и шламонакопитель. В технологическую схему включается лишь стадия выделения хлорида аммония в кристаллическом виде. Выделить хлорид аммония в твёрдую фазу можно упариванием дистиллерной жидкости или высаливанием галитом (NaCl), сильвинитом ($\text{NaCl} + \text{KCl}$). Правда, встают проблемы другого характера – сбыта и переработки NH_4Cl на целевую продукцию или полуфабрикаты, используемые в производстве соды и других продуктов, например удобрений.

Для примера можно рассмотреть возможность организации производства хлористого аммония в условиях АО «БСК» (Стерлитамак), являющегося одним из крупнейших

производителей соды в мире. Известно, что при получении 1т Na_2CO_3 по стехиометрии образуется 1т 9 кг NH_4Cl , т.е. на 1т соды образуется примерно 1 т хлористого аммония. Исходя из того, что весь объём азотных удобрений в России оценивается примерно в 60 тыс. т, возьмём условно потребность сельского хозяйства в хлористом аммонии на уровне 25 тыс. тонн. При выпуске соды на АО «БСК» 1800 тыс. т/г, объём выпуска хлористого аммония составит 1800 тыс. т/год. Потребность в NH_4Cl будет закрыта в течение нескольких суток. Данный баланс показывает, что технологии соды, которые предусматривают ориентацию целиком на выпуск соды и хлористого аммония, вместо его регенерации и возврата в цикл аммиака, для крупных предприятий кальцинированной соды не подходит и следует рассматривать циклические технологии соды, с выделением отдельной технологической цепочки, о чём будет сказано ниже.

Перед исследователями и производственниками встают новые задачи по совершенствованию аммиачного способа производства соды методом Сольве. В современных условиях, когда во всём мире с особой остротой встал вопрос о защите окружающей среды от вредных воздействий, ещё большее значение приобретают попытки учёных, производственников и специалистов различных направлений уменьшить недостатки аммиачного способа производства кальцинированной соды путём новых усовершенствований процессов и аппаратов. Следует особо подчеркнуть, речь идёт об усовершенствовании и модернизации существующих технологий производства соды и создание новых, а не методов и способов переработки отходов производства. Это отдельная тема и её нужно рассматривать отдельно. В тоже время анализ литературных источников и патентов за последнее десятилетие показал незначительное количество работ, которые бы носили пионерский инновационный характер, отсутствуют публикации о новых зарубежных разработках в области усовершенствования технологического процесса и аппаратного оформления технологической схемы. Правда, приходится констатировать, что передовая в содовой технологии фирма Solvay возможно и наверняка имеет новые технологические решения, но придаёт им статус «ноу-хау». В век бурной конкуренции этот подход к рекламированию и публикации о новых достижения в области передовых технологий, к сожалению, оправдан и находится в области бизнес- процессов.

Тем не менее, можно привести ряд изобретений из открытых источников в области совершенствования способа получения кальцинированной соды аммиачным методом. Среди них отметим: промывку гидрокарбонатного осадка водным раствором ионогенного ПАВ на основе алкилбензилдиметиламмоний хлорида, что позволяет снизить энергозатраты на стадии кальцинации за счёт снижения влажности бикарбоната натрия [14]; способ получения бикарбоната натрия и карбонизационная колонна для его осуществления, который позволяет

увеличить производительность карбоколонны и улучшить качество кристаллов [15]; способ получения аммонизированного рассола и абсорбционная колонна для его осуществления, который позволяет увеличить производительность оборудования, повысить степень поглощения CO_2 в аммонизированном рассоле [16]; способ регенерации аммиака из фильтровой жидкости аммиачно - содового производства, который предусматривает измененную схему подачи известкового молока на стадию дистилляции и предусматривает улучшение технико-экономических показателей [21]. А так же: способ получения крупнокристаллического бикарбоната натрия аммиачным методом, технико-экономические преимущества данного способа состоят в улучшении фильтрационных свойств бикарбоната натрия, значительном снижении влажности бикарбоната натрия, уменьшения энергозатрат при кальцинации и увеличении производительности колонн [18]; способ реагентной очистки сырого рассола от ионов магния и кальция, который обеспечивает снижение содержания примесей в очищенном рассоле и позволяет утилизировать отходы содового производства [20]; способ получения очищенного рассола из морской рапы, позволяющий улучшить технологические показатели процесса за счёт утилизации жидкой твёрдой фаз сгущённого шлама и исключения осадочного бассейна [22]; способ переработки дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства, суть которого состоит в том, что дистиллерную жидкость, содержащую твёрдые отходы, подвергают обработке соляной кислотой, выделяющийся углекислый газ возвращают в процесс получения соды [17]; способ получения хлористого аммония, сущность которого состоит в том, что при упаривании жидких отходов содового производства добавляют неионогенное ПАВ (неонол), который способствует процессам дегазации и эффективному выпариванию за счёт снижения поверхностного натяжения [24]; способ производства кальцинированной соды и сульфата аммония путём синергической интеграции процессов Solvay и Merseberg, который предполагает утилизацию побочных продуктов процесса Merseberg (получение карбоната кальция) и процесса Сольве в комплексном процессе производства кальцинированной соды и сульфата аммония, использующих насыщенный раствор соли, аммиак и CO_2 в качестве сырья, процесс состоит из девяти стадий [23]; способ удаления диоксида углерода из потоков отходов путём совместного получения карбонатных и/или бикарбонатных минералов [25], способ переработки дистиллерной жидкости, с целью модернизации технологии соды [2,19].

Если внимательно вникнуть в суть приведённых выше патентов на различные способы производства соды, то обнаружим, что все они не меняют принципиально технологию получения соды, а только усовершенствуют отдельные элементы её технологии. Это ещё раз подчёркивает гениальность инженера Сольве в разработке технологической схемы и оборудования производства кальцинированной соды аммиачным методом,

разработанного более ста лет назад. Вопрос модернизации технологии соды и создание новых остаётся актуальной до настоящего времени и исследователи в некоторых случаях стремятся использовать бывшие разработки, но не внедрённые в производство, с целью их реализации. К этим разработкам можно отнести модернизации циклического способа производства соды.

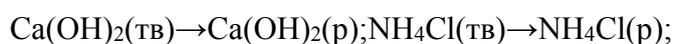
●**Циклическая технология производства аммиачной соды и проблемы её модернизации.** Напомним, что циклические режимы в химической технологии, характеризуются периодическими изменениями во времени всех или некоторых из определяющих процесс параметров (температура, давление, состав сырья, готовая продукция и т.д.). Они позволяют в ряде случаев повысить эффективность химического производства либо осуществить какой-либо процесс, не реализуемый в обычном, статическом режиме. К циклическим технологиям относятся прерывные процессы, всё время повторяющиеся при выполнении конкретного производственного задания по изготовлению данной продукции (в нашем случае – сода и хлористый аммоний).

Сущность циклического способа получения соды заключается в аммонизации бикарбонатного маточника (после отделения бикарбоната натрия), насыщении его твердой поваренной солью с выделением путем вакуумной кристаллизации твердого хлорида аммония с последующей регенерацией из него аммиака. Нашатырный маточник направляется на карбонизацию, и цикл повторяется. Для осуществления циклического способа получения соды, необходимы дополнительные стадии процесса: получение твердого хлорида натрия; его солерастворение; фильтрация хлорида аммония; кристаллизация хлорида аммония; усовершенствованная дистилляция [5,28,29].

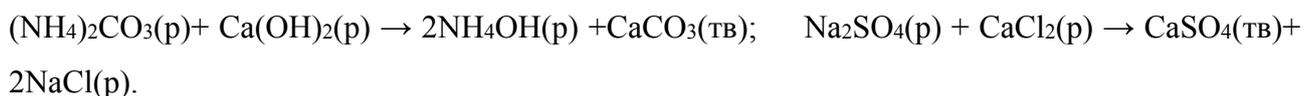
Исследователями делались неоднократные попытки извлекать наряду с гидрокарбонатом натрия хлорид аммония и осуществлять циклический процесс, который позволяет значительно повысить коэффициент использования сырья, снизить себестоимость продукции и устранить загрязнение окружающей среды. Вследствие изложенного вопрос перевода содовых заводов на циклический процесс получения соды кальцинированной и хлорида аммония приобретает особую актуальность. По замыслу учёных производство соды должно осуществляться по циклической технологической схеме с регенерацией и повторным возвращением реагентов - аммиака и двуокиси углерода - в начало процесса [4]. Были проведены исследования массообменных процессов регенерации аммиака из твердого хлорида аммония как одного из основных процессов в циклической технологической схеме и разработана модернизированная схема отделения регенерации

Физико-химическим основам циклической технологии производства соды посвящены исследования учёных НИОХИМа основных стадий циклического процесса

производства. Прежде всего, было исследовано равновесие реакции $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Выявлено влияние избытка аммиака и температуры на равновесие, построены характерные области на диаграммах равновесия. Показано, что в аммиачно-содовом процессе может быть осуществлен непрерывный циклический процесс с высоким выходом NaHCO_3 и NH_4Cl при условии тщательного выбора составов конечных растворов и солей, добавляемых в каждую из двух стадий процесса в соответствии с равновесными состояниями, имеющими место при выбранных температурах. Проведенные исследования послужили основой для разработки методики расчета составов и величин материальных потоков в техническом процессе получения NaHCO_3 и NH_4Cl . Были исследованы особенности процесса разложения твердого хлорида аммония в связи с отсутствием в литературе данных об этом процессе. В качестве варианта смешения твердого хлорида аммония с известковым молоком предлагается предварительная репульпация хлорида аммония дистиллерной суспензией. При этом исследованы растворение хлорида аммония в растворе хлорида кальция, а также равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ и определена оптимальная концентрация известкового молока, подаваемого в смеситель. Она определяет концентрацию CaCl_2 в растворе на выходе из дистиллера и скорость реакции разложения хлорида аммония. Проведены также лабораторные исследования с целью определения физико-химических параметров - текучести и скорости отстоя - суспензии, получаемой в процессе репульпации твердого хлорида аммония дистиллерной суспензией. Для определения необходимого времени пребывания суспензии в смесителе, уточнения температурного режима работы реактора-смесителя и количества аммиака, которое перейдет в газовую фазу от разложения хлорида аммония, проведено исследование кинетики реакции взаимодействия известкового молока и репульпированного дистиллерной суспензией твердого хлорида аммония. Взаимодействие твердого хлорида аммония и известкового молока происходит в реакторе-смесителе, являющемся одним из основных аппаратов в схеме. Регенерация аммиака из твердого хлорида аммония сопровождается сложным комплексом физико-химических и термодинамических условий, влияющих на протекание массообменных процессов. Эти процессы исследованы с применением математических моделей, позволивших установить количественные связи между параметрами входящих в смеситель потоков и параметрами выходящих из смесителя суспензий и парогазовой фазы. При этом в реакторе-смесителе имеют место следующие реакции:



Ввиду того, что в твердом хлориде аммония содержится незначительное количество примесей из маточника, они также вступают в реакцию обменного разложения:



Известные математические модели реактора-смесителя основаны на заданных значениях характеристик и потому не могут быть непосредственно использованы для расчетов применения в циклической схеме содового производства, поскольку не позволяют точно рассчитывать материальные и тепловые балансы и степень отгонки аммиака из-за существенных изменений технологических параметров входных материальных потоков. В связи с этим была предложена математическая модель реактора смесителя, которая включает систему уравнений покомпонентного материального и теплового балансов.

На первой стадии циклического процесса фильтрат после отделения хлорида аммония насыщают CO_2 при этом в осадок выпадает гидрокарбонат натрия. На второй стадии полученный фильтрат донасыщают аммиаком, вводят твердый хлорид натрия, и при охлаждении кристаллизуется хлорид аммония.

Для второй стадии процесса, в которой NH_4Cl должен выкристаллизоваться из раствора, следует искать благоприятные условия при более низкой температуре, поэтому необходимо было определить условия, при которых это равновесие смещается в более значительной степени и более благоприятно. Было проанализировано влияние температуры и избытка аммиака на равновесие реакции [8]. Предложен метод расчета циклического процесса и даны рекомендации об оптимальной температуре и концентрационном режиме процесса. Успешность применения циклического метода зависит в очень большой степени от выбора такой комбинации составов бикарбонатного и нашатырного маточников, которая позволяет образовывать цикл с получением чистого бикарбоната натрия и хлорида аммония. Технология получения кальцинированной соды циклическим способом позволяет (по данным НИОХИМа, г. Харьков) улучшить большинство технико-экономических показателей производства, например, повысить коэффициент использования хлорнатриевого сырья от 68-70% по аммиачному способу производства до 100% по циклическому способу. Способ позволяет: уменьшить количество сбрасываемой в накопитель «белое море» дистиллерной жидкости, с $10 \text{ м}^3/\text{т}$ соды до $2,75 \text{ м}^3/\text{т}$ соды, а при выпуске CaCl_2 как товарного продукта, содержащего 30%, полностью исключить сброс в накопитель. Исключается так же из технологической схемы отделение рассолоочистки, что позволяет увеличить выпуск товарной кальцинированной соды. Одновременно уменьшается на ~ 25 % потребление свежей охлаждающей воды и пара, в 4 раза сокращается потребление аммиачной воды и сульфогидрата натрия, уменьшается на ~ 8 % количество потребляемой обожженной извести, за счет уменьшения сброса извести с дистиллерной жидкостью и отсутствием ее затрат на рассолоочистку.

Особенностью данного способа является использования твердого природного NaCl , который содержит растворимые и нерастворимые примеси, которые необходимо удалить без растворения. Учёными НИОХИМа предлагается твердофазная технология очистки природной соли. Её технология [20] разработана на примере галитовых отходов производства KCl из сильвинита галургическим способом.

Трудно было ожидать широкого внедрения в промышленность комбинированных методов получения кальцинированной соды и хлористого аммония в «циклических процессах». Сложность технологического процесса, недостаточная его отработка и необходимость использования твёрдой каменной соли вместо рассола делают эти методы на первый взгляд малоперспективными. Неслучайно, этот способ производства аммиачной соды с использованием твердой хлорнатриевой соли и промежуточным выделением твердого хлорида аммония подвергаемого затем разложению известковым молоком, ныне не применяется. Разработавшая его (способ New Asahi) компания Asahi Glass в 2003 году закрыла функционирующий по такой схеме с начала 70-х годов 20-го века свой второй (последний) содовый завод мощностью 350 тыс. т/год в г. Китакою (Япония). Однако, следует признать, что в далёкой перспективе, при экологических проблемах в районах расположения содовых заводов, трудностях с обеспечением сырьём этот метод может найти применение.

В тоже время во многих странах создавалось положение, когда, в связи с ростом потребления хлора, появляется избыток каустической соды. Это заставляет задуматься об экономичных методах производства хлора без каустической соды, в частности, получения его из хлористого аммония, который образуется в технологии соды аммиачным способом.

• Совершенствование аммиачной технологии производства соды путём модернизации разложения хлорида аммония. При существующих масштабах производства соды ежегодно сбрасывается в реки в виде дистиллерной жидкости значительные количества хлоридов кальция и натрия, причиняя известный вред водной среде.

Разрабатываемая технологическая схема циклического получения соды ставит своей целью получение твёрдого хлорида аммония с последующим разложением его известковым молоком. Однако, несмотря на это, её нельзя назвать экологически чистой, т.к. хотя и происходит уменьшение количества сточных вод, но оно ещё велико, чтобы отказаться от накопителей – «белых морей». Одним из путей усовершенствования технологического процесса циклического получения соды является термохимическое разложение получаемого хлорида аммония твёрдой известью или гидроксидом кальция (пушёнкой).

Эти работы не являются пионерскими в технологии соды. Попытки термохимического разложения хлорида аммония проводились и ранее в 1949-1952 годах.

Уже тогда было показано, что этот способ позволит значительно снизить энергозатраты при производстве соды и хлорида кальция, ликвидировать ряд стадий в технологическом процессе, повысить коэффициент использования сырья, ликвидировать сброс как жидких, так и твёрдых веществ в накопители. Тем не менее ряд вопросов связанных с кинетическими характеристиками происходящих процессов, аппаратурное оформление процесса не нашли отражение в этих исследованиях.

Обзор научной литературы позволил выявить ряд работ по разложению хлорида аммония [10,29,27]. Назовём некоторые способы, при их многообразии: 1) Получение аммиака и хлора путём нагревания его с оксидом железа, марганца, цинка, ванадия или их соединений. После выделения аммиака хлорированный металл окисляют, при нагревании, для выделения хлора; 2) Получение хлора при взаимодействии паров NH_4Cl с твёрдыми частицами MgO при температуре $350\text{-}600^\circ\text{C}$. Полученный продукт окисляют кислородсодержащим газом с образованием хлора и оксида магния; 3) Получение аммиака и хлористого водорода по технологии Калифорнийского университета; 4) Получение хлора по технологии фирмы Сольве; 5) Циклический способ разложения на аммиак и хлористый водород по французской технологии; 6) Циклический (немецкий) способ разложения на аммиак и хлористый водород контактированием при высокой температуре с твёрдым катализатором, содержащим оксид магния и хлорид щелочного металла; 7) Ряд запатентованных способов с использованием специальных катализаторов; 8) Термическое разложение с карбонатом кальция по румынской технологии. Карбонат кальция – 98,2% и хлорид аммония - 99,5% контактируют в твёрдой фазе в отношении 1:1,4 и выдерживают при 400°C . Способ обеспечивает получение хлорида кальция с выходом до 97% и он позволил установить принципиальную возможность разложения хлорида аммония карбонатом кальция и оксидом кальция (свыше 90%); 9) По японской технологии из хлорида аммония и карбоната кальция получают хлорид кальция, аммиак, углекислый газ в газовой фазе; 10) Исследователи Серафимович и Черткова изучали реакцию разложения твёрдого хлористого аммония газообразными окислами азота.

В последние годы появилось так же ряд новых разработок – исследований: получения хлора из хлористого аммония с применением однохлористой меди и аммиаката меди по технологии английской фирмы «Ай-Си-Ай»; получения хлор - газа из хлористого аммония электролитическим методом; каустического метода разложения хлористого аммония. Приведённый перечень исследований показывает актуальность данных исследований и правильность выбранного направления в технологии соды.

Из продуктов, которые могут быть получены наряду с содой, наибольший интерес представляет хлор-газ. Вопросу получения хлор - газа из хлористого аммония фильтровой

жидкости содового производства посвящено значительное количество патентных заявок и научно-исследовательских работ. Так в НИОХИМе предложен способ регенерации аммиака с получением хлор – газа из хлористого аммония фильтровой жидкости содового производства. Сущность этого способа заключается в том, что возогнанный хлористый аммоний воздействует с окисью магния при температуре 300⁰С, в результате чего образуется безводный хлористый магний, который в следующей стадии процесса окисляется кислородом с получением хлор – газа высокой концентрации. Аммиак собирают, а оксид магния возвращают в цикл. Основные стадии этого процесса: термическая возгонка хлористого аммония: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв.})} \rightarrow \text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} - Q$ (температура реакции от 298 до 700⁰К, время возгонки $\tau = 0,7$ сек.); хлорирование окиси магния (получение безводного хлористого магния): $\text{MgO} + 2\text{NH}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + Q$ (т-ра реакции более 200⁰С); окисление хлористого магния: $\text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{Cl}_2 - Q$; гидролиз хлористого магния (восстановление активности окиси магния): $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl} - Q$.

Результаты исследования характеризуются данными: состав продуктов диссоциации хлористого аммония NH_3 -48,7-49,0%; HCl -49,05-49,6%; степень хлорирования окиси магния – 60-80%; содержание хлора в газе (т-ра 680-690⁰С) -72-80% объёмных, при степени окисления MgCl_2 -70-75%; степень гидролиза хлорида магния (т-ра 600-700⁰С) 88-100%. По заключению специалистов НИОХИМа данный способ получения хлор - газа из хлористого аммония в сочетании с производством соды по аммиачному методу предпочтителен и эффективнее, чем от раздельного получения кальцинированной соды и хлора электрохимическим способом (диафрагменный метод). Особо эффективным данный метод будет при высоких штрафах за сброс дистиллерной жидкости в реки, о чём говорится в правительственных постановлениях.

Анализ научной литературы показывает, что проблеме разложения хлорида аммония уделяется большое внимание. Однако следует отметить, что пока ни один из этих способов не завершён исследователями и не доведён до полного промышленного внедрения по различным причинам. Неслучайно, НИОХИМ обратился к исследованиям 1949 – 1952 годов, которые установили принципиальную возможность разложения хлорида аммония карбонатом и оксидом кальция. При этом было установлено, что при использовании карбоната кальция возможно получение хлорида кальция с массовой долей до 85%, а при использовании оксида кальция и пара – свыше 90%.

● **Технология замена аммиака на амины в аммиачном способе производства соды.**

Вопросу о замене аммиака амином в процессе получения соды методом Сольве посвящено довольно много работ. По прогнозным оценкам специалистов развитие новых поколений высокоэффективных химико – технологических процессов в содовой промышленности будет

связано с заменой аммиака на амины по комбинированной технологической схеме производства соды и органических соединений [7]. В патентной и научно – технической литературе имеются сведения об использовании аминов в промышленности для получения соды (опытно – промышленная установка с триэтиламино) и поташа (изопропиламин).

Новая технология производства кальцинированной соды с применением аминов привлекает внимание исследователей ввиду возможности увеличения степени использования натрия в этом процессе с 95 до 98%, а по некоторым исследованиям и до 100% [11]. Например, известно, что фирма «Акзо Заут Хеми» после длительных исследований приступила к опытно – промышленным испытаниям совместного способа производства соды и винилхлорида с применением триметиламина, с планируемым выходом к 1995 году на полную мощность опытно – промышленного производства. Такой способ предусматривает полное отсутствие жидких и твёрдых отходов содового производства. Однако, в литературе нет подтверждения реализации данного метода производства, и, к сожалению, приходится ориентироваться только на опубликованные данные.

Напомним, что винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (хлористый винил) представляет собой при нормальных условиях бесцветный газ с температурой кипения $-13,9\text{ }^\circ\text{C}$. Он хорошо растворяется в хлороформе, дихлорэтане, этаноле, эфире, ацетоне, углеводородах нефти и очень мало в воде. Наличие двойной связи обуславливает его способность к реакциям полимеризации. Винилхлорид может быть получен различными методами: гидрохлорированием ацетилена $\text{CH}=\text{CH}+\text{HCl}\rightarrow\text{CH}_2=\text{CHCl}$; из этилена и хлора в две стадии $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{Cl}_2\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}\rightarrow\text{CH}_2=\text{CHCl}+\text{HCl}$; одностадийным способом $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{Cl}_2=\text{CH}_2=\text{CHCl}+\text{HCl}$. Задача исследователей состояла в объединении обеих технологий получения кальцинированной соды и винилхлорида в одну.

Фирма «Сольве» имеет многочисленные публикации патентов по аминной технологии её производства. Обращает на себя внимание факт патентования фирмой «Сольве» этой технологии в 13 странах Западной Европы и то, что последние патенты получения соды касаются вопросов регенерации амина и качества получаемой кальцинированной соды. Фирмой «Асахи Гласс» предложен безотходный способ совмещения аммиачной технологии получения соды и аминной технологии регенерации хлорида аммония с последующей переработкой хлорида бутиламина в соответствующий углеводород (1,2 – дихлорэтан), при окислении которого получают этилен. За рубежом имеется значительное количество публикаций по получению гидрокарбоната натрия из хлорида натрия в смесях, содержащих малое количество воды (смесь амина и полярного растворителя). Бикарбонат натрия осаждается из раствора в кристаллическом виде, а гидрохлорид амина из жидкости выделяется выпариванием с последующим его термическим

разложением до хлорида водорода или прямой переработкой хлорида амина в дихлорэтилен (винилхлорид). Для увеличения выхода NaHCO_3 до 99 % и уменьшения отходов предложено использовать при получении соды взамен аммиака диэтиламин (ДЭА) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, вторичный амин, в молекуле которого два атома водорода замещены этильными радикалами [18]. Получают ДЭА взаимодействием этанола с аммиаком при $350\text{-}450^\circ\text{C}$ и катализаторе или с аммиаком в присутствии водорода, с катализатором. Имеются и другие способы получения.

Вопросами получения кальцинированной соды с использованием аминов в России занимались сотрудники МХТИ им. Д. И. Менделеева Крашенинников С.А. и Греф Т.С., впоследствии в 2016 году работы были продолжены Дьячковой Н.В., что подчёркивает актуальность исследований в настоящее время [1]. Известно, что реализуемая на предприятиях технология этилендиамина (ЭДА) приводит к образованию большого количества твёрдого отхода в виде хлорида натрия с 2 - 4% примеси аминов (80% ЭДА и 20% других высокомолекулярных аминов). Представляется перспективным исследование возможности использования названного отхода для получения соды по аминной технологии. Процесс карбонизации раствора хлористого натрия в алифатическом амине проходит таким образом, что в результате реакции в осадке образуется бикарбонат натрия, а в жидкой фазе хлористоводородный амин, так же как это происходит в аммиачном методе производства соды, где в жидкой фазе образуется хлористый аммоний. Осаждение NaHCO_3 в процессе карбонизации суспензии в водном растворе ЭДА происходит согласно реакции: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NHCO}_3 + \text{ClH} \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. В общем виде эта реакция описывается уравнением: $\text{NaCl} + \text{R} - \text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{R} - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, (R – алифатический радикал). Как следует из уравнения, в результате реакций образуется твёрдый NaHCO_3 и хлорид амина в растворе. Из бикарбоната натрия путём кальцинации получаем соду. Получение твёрдого хлорида кальция из хлорида амина возможно путём его разложения известковым молоком либо после выделения хлорида амина в твёрдом виде с последующим термическим разложением последнего до хлорида кальция. После фильтрации кристаллов бикарбоната натрия следует разложить хлористоводородный амин, а затем выделить свободный амин из раствора для возвращения его в процесс и осуществления замкнутого цикла амина. Выход бикарбоната натрия определяется условиями равновесия реакции. Максимальный коэффициент использования натрия в изучаемой системе составил 45% при температуре 25°C , что значительно ниже, чем в аналогичных системах, содержащих аммиак и другие амины. Вместе с тем, количество осаждаемого бикарбоната натрия достаточно высоко, что объясняется достаточно высокой растворимостью NaCl в растворах ЭДА.

Разрабатывалась также технология использования ЭДА в замкнутом цикле с электрохимической регенерацией его из дигидрохлорида. Главным достоинством электрохимической регенерации является отсутствие жидких отходов - основного недостатка существующего аммиачного способа получения соды. Этот способ регенерации позволяет обеспечить замкнутый цикл использования ЭДА в разрабатываемом процессе.

Анализ основных расчётных показателей многоциклового процесса карбонизации-регенерации показывает, что дегидрохлорид ЭДА может подвергаться многократной электрохимической регенерации электролизом как с катионообменной, так и с анионообменной мембраной. По отношению ко вновь вводимому, начиная со второго цикла карбонизации, хлориду натрия степень использования Na^+ приближается к 100%. Более приемлемой является схема с использованием анионообменной мембраны, поскольку в этом случае отсутствует разбавление католита. Кроме того, анионообменная мембрана обеспечивает миграцию Cl^- -ионов в анодную камеру. Это позволяет вводить NaCl на карбонизацию следующего цикла в виде твёрдого отхода. В анодной камере циркулирует раствор хлорида натрия с концентрацией $\approx 200\text{г/л}$. Выделяющиеся при электролизе газообразные хлор и водород, направляются в коллектор основного хлорорганического производства.

Относительно технологии ЭДА можно сделать следующие выводы: использование концентрированных смесей ЭДА и NaCl с соответствующим количеством NaCl в суспензии принципиально возможно для получения гидрокарбоната натрия с последующим переводом в соду. Снижение массовой доли воды в исходной смеси на карбонизацию, с соответствующим количеством хлорида натрия в суспензии увеличивает выход гидрокарбоната натрия на 3-5% и даёт возможность съёма больших количеств бикарбоната натрия на единицу объёма реакционной смеси. Данная технология сокращает объёмы жидкостей на стадии карбонизации, фильтрации и создаёт предпосылки достижения минимальных затрат при кристаллизации хлорида амина. Одновременно совместная кристаллизация гидрокарбоната натрия и хлорида диэтиламина в процессе карбонизации не происходит из-за высокой растворимости последнего. Однако, имеющиеся литературные данные не позволяют определить и обосновать условия получения гидрокарбоната натрия при минимальном отношении воды и соли в исходной смеси при сохранении качества гидрокарбоната натрия на уровне технологического регламента.

Польскими учёными (Я. Яжембовская и др.) для исследований применялись следующие амины: диэтаноламин, этилендиамин, *N*-бутиламин и триэтиламин [9]. По результатам исследований регенерации аминов из смесей хлористоводородных аминов был сделан вывод: диэтаноламин пригоден для процесса карбонизации рассола, т.е. для

получения соды; Н-бутиламин и триэтиламин регенерируются с большим выходом с применением дешёвых методов и агентов – известкового молока и дистилляции. Однако, замещение аммиака амином в производстве соды не решает вопроса об отходах после регенерации.

Приведённые выше сведения позволяют сделать вывод о том, что опубликованные сведения о работах и ещё не опубликованных или не найденных ввиду грифа «ноу-хау», по получению соды аминном способом весьма многочисленны и свидетельствуют о наличии интереса специалистов к рассматриваемой технологии производства соды. Однако и этот способ также не решает экологических проблем, т.к. ему присуще наличие твёрдых и жидких отходов. В связи с этим встаёт вопрос о возможности, по аналогии с аммиачным способом производства соды, термохимического разложения хлорида диэтиламина оксидом и гидроксидом кальция, а также возможность его выделения. Решение данной проблемы, как при аммиачном способе получения соды, так и при аминном позволит создать экологически чистое производство соды. Кроме того, остаётся не ясным вопрос регенерации хлоридов аминов с целью извлечения и возврата в цикл аминов.

• **Термохимическое разложение хлоридов амина.** Во всех известных работах по применению амина для получения соды вопрос о замещении аммиака амином рассматривается с точки зрения равновесия в системе: щелочной хлорид – амин – углекислота – вода. Однако исследователей интересовал также очень важный вопрос – регенерации амина из фильтровой жидкости, а также с точки зрения потерь амина. Реакции термохимического разложения хлоридов аминов посвящено незначительное количество работ, а исследований по получению из них твёрдого хлорида кальция из твёрдого оксида и гидроксида кальция не обнаружено вообще.

В зависимости от физико-химических свойств амина, таких как температура кипения, щёлочность, растворимость в органических жидкостях, можно осуществить следующие способы регенерации: вытеснение амина из хлористоводородного амина более сильной щёлочью, например известковым молоком или едким натром, с последующим выделением свободного амина. Его можно выделить путём дистилляции при нормальном давлении или в вакууме, а также путём экстракции органическими растворителями или ионообменными смолами. Промышленное значение пока получил только способ разложения известковым молоком с последующей дистилляцией или же в некоторых случаях – экстракцией органическими растворителями.

Известен способ получения гидрокарбоната натрия и хлорида водорода путём карбонизации смеси суспензии хлорида натрия, триоктиламина, изопропанола при соотношении органической фазы к рассолу 4:1 или 1:1, отделения твёрдого NaHCO_3 ,

концентрирование водной фазы, отделение хлорида амина и термическое разложение последнего [13]. Термолиз хлорида амина проходит при температуре не более 300⁰С во избежание разложения амина, предпочтительно от 100⁰ до 250⁰С. Как следует, из приведённых примеров способа, в указанных условиях имеет место достаточная устойчивость амина, высокая скорость термического разложения и минимальный вынос паров хлорида амина в поток газа с последующей возможной конденсацией на «холодных» участках реактора как это может иметь место в случае термической возгонки хлорида аммония. Достоинством способа следует считать возможность получения почти 100% степени утилизации натрия из хлорида натрия, упрощение процесса за счёт исключения стадии «мокрой дистилляции» и приготовления известкового молока, отсутствие жидких и твёрдых отходов содового производства.

К недостаткам данного способа следует отнести: необходимость использования значительных количеств, более 1,1 т/т соды, очищенного хлорида натрия; некоторые проблемы транспортировки по циклу производства значительных количеств амина и растворителя, имеющих относительную молекулярную массу более 500 (C₁₄-C₃₉); проблема пути переработки хлорида водорода. По патентным данным хлористый водород, в зависимости от поставленной цели, может быть переработан, совместно с этиленом, в хлорэтан или другой хлороводород, например, в винилхлорид.

Известен безотходный способ получения гидрокарбоната натрия в насыщенном хлоридом натрия растворе с помощью диоксида углерода, триоктиламина в этаноле, с выходом осаждённого гидрокарбоната натрия не более 96%. Смесь, после отделения NaHCO₃, дистиллировалась от воды, амина и этанола, с помощью нагревания паром, а затем подвергалась термическому разложению при температуре (214-260)⁰С. Способ предусматривает три основных технологических стадий: 1) NaCl+CO₂+H₂O+AR₃→NaHCO₃+AR₃HCl; 2) AR₃HCl→AR₃+HCl; 3) 2NaHCO₃→Na₂CO₃+CO₂+H₂O.

Исследования показали, что: а) при термолизе хлоридов аминов использовались высокомолекулярные амины с числом атомов углерода в цепи от 14 до 39; б) процесс термолиза протекает с большой (несколько минут) скоростью; в) температура плавления хлорида амина должна превышать на 20⁰С температуру расщепления, чтобы обеспечить низкий вынос паров амина в поток газа.

Целью исследователей НИОХИМа являлось дальнейшее изучение твердофазной реакции взаимодействия хлорида ЭДА с оксидом, гидроксидом и карбонатом кальция методами термодинамического анализа [26]. В основу термодинамических расчетов был положен механизм, согласно которому термолиз кристаллов углеводородных соединений протекает через образование жидкой фазы (плавление), что вызывает значительное

увеличение скорости реакций: $\text{CaO}_{\text{т}} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{C}_1\text{к(ж)} \leftrightarrow \text{CaCl}_{2\text{т}} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{\text{т}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{т}} - 350,3\text{кДж/моль(1)}$; $\text{CaCO}_{3\text{т}} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{C}_1\text{к(ж)} \leftrightarrow \text{CaCl}_{2\text{т}} + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_{\text{т}} + \text{CO}_{2\text{т}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{т}} - 3,6\text{кДж/моль (2)}$. Термодинамическая оценка осуществлялась в соответствии с известными методиками. Результаты расчетов ΔG^0 и K_p для реакций показали, что реакции образования твердого CaCl_2 из оксида, карбоната кальция и хлорида ЭДА будут протекать вправо с заметной скоростью, при условии отвода продуктов реакций, уже при температурах более 23°C для $\text{CaO}_{\text{тв}}$ и более 209°C для CaCO_3 . При этих температурах значение энергии Гиббса становится отрицательным, что позволяет сделать вывод о термодинамической возможности протекания реакций. Наибольшей термодинамической вероятностью протекания при одних и тех же температурах обладает реакция первая. Увеличение температуры оказывает значительное влияние на термодинамическую вероятность обеих реакций. Таким образом, доказано, что подобные реакции возможны, что позволяет говорить о перспективности данного направления в технологии соды. Задача исследователей стоит в реализации данного пути новой технологии аминного способа получения соды.

•Выводы. В перспективе развитие технологий производства соды будут идти в сторону получения продукта из природного сырья – троны и других подобных соединений, содержащих природную соду, и нефелинового сырья. Перспектив развития у аммиачного способа производства, из-за проблем с сырьём и недостатками технологии, недостаточно. Тенденции развития новых технологий получения синтетической соды будут идти в сторону более тесного сотрудничества предприятий по производству каустической соды, хлора, хлорорганических веществ и кальцинированной соды аммиачным способом производства с переходом на технологии с применением аминов. Одновременно могут развиваться технологии соды на базе аммиачного способа производства и хлорорганических производств, нацеленных на выпуск каустической соды, хлора и хлорорганических веществ. Об этих направлениях известно из многих первоисточников и этими направлениями следует серьёзно заниматься.

В этой ситуации перспективным направлением для научных работников и производителей является проведение исследований и разработка оптимальной технологической схемы производства кальцинированной и каустической соды для ОАО «Башкирская содовая компания» (Стерлитамак), являющегося передовым предприятием в России по выпуску кальцинированной и каустической соды, хлора и хлорорганических соединений (дихлорэтан, ПВХ). Что бы данная технология и/или технологии на кооперации неорганических (кальцинированная сода) и хлорорганических производств (каустическая сода, дихлорэтан, ПВХ) была реализована, необходимо провести фундаментальные и прикладные исследования с участием академической, отраслевой и заводской науки.

Одновременно следует подчеркнуть, что нельзя обобщить для всех производителей кальцинированной соды какую-то общую и единственную линейку технологий во всём мире. Это будет неправильно и недальновидно с точки зрения далёких перспектив отдельно взятых конкретных производителей соды. Как и подчёркивалось выше, в каждом конкретном месте, в каждой отдельной стране, где находится производитель соды, будет подбираться технология соды с учётом конкретных мест расположения и тех факторов, которые влияют на выбор той или иной технологии соды. Так, например, для условий Российской Федерации, где имеются несколько производителей кальцинированной соды, наиболее остро этот вопрос стоит для АО «БСК» (г. Стерлитамак), обладающего мощностью 2100 тыс. т/год. Это предприятие ожидает серьёзное испытание с точки зрения выбора направления развития по технологии, из-за серьёзных проблем с сырьём – известняком, ввиду существующей неопределённости и различных к проблеме мнений специалистов и руководителей различного уровня, к выбору источников сырья - известняка. Приходится согласиться и с теми доводами производителей, что предлагаемые или известные технологии соды не могут быть приняты для реализации по причине их трудного, а иногда и невозможного внедрения по причине, можно сказать, гигантского, по мировым меркам, годового выпуска соды.

По остальным производителям соды в России так остро вопрос не стоит и предложенный вариант развития для них явно не подходит с учётом их специфики месторасположения и отсутствия возможной кооперации с другими химическими предприятиями.

Что касается других стран, то, например, США и Турции, с их богатыми запасами природной соды новые технологии в обозримом будущем так же вряд ли будут представлять интерес. А вот что касается Европейских производителей соды, то здесь проблемы возникают и могут возникать в дальнейшем, как раз из-за отсутствия новых технологий соды. Не случайно передовые фирмы – производители соды ищут новые технологии и, надо сказать, находят, что видно на примере кооперации производства соды и винилхлорида на некоторых западных заводах Европы.

Проблема сырья является не только головной болью для АО «БСК», так, например, производители соды в Индии в последние годы так же сталкиваются с проблемой обеспечения сырьём. Уже свыше шести лет правительство Индии или их смежные структуры не выделяют месторождения известняка для промышленной разработки, что сказывается на дефиците, как сырья, так и продукции – соды. Более того, растут проблемы и с поставками соли, без которой соду не сделаешь. Проблемы с солью возникали и могут снова возникнуть на Березниковском содовом заводе и возникают, судя по прессе, на АО «БСК». Так, что

проблема сырья приобретает распространение всё более и более, не только в Стерлитамаке и безусловно, каждый производитель будет выбирать ту или иную технологию из известных или разрабатывать новые неизвестные, если хватит время, а в противном случае завод может прекратить существование, отдав рынок сбыта другим производителям, которые этими проблемами пока ещё не озабочены.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дьячкова Н.В. Получение кальцинированной соды из отхода производства этилендиамина: Автореф. дис. канд. техн. наук. – М., 1987.- 16 с.
2. Загидуллин Р.Н., Сабитов К.Б., Мухаметов А.А. Перспективы развития производства кальцинированной соды по малоотходной технологии //Химическая промышленность. - 2013. - №5. с.7-12.
3. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986. - 312с.
4. Исследование процессов термохимического разложения хлоридов аммония и хлорида амина с последующим образованием хлорида кальция с использованием оксида и гидроксида кальция: Отчет о НИР//ХНПО «Карбонат», № ГР01890067899. - Харьков, 1999. - 123 с.
5. Кузенко Ю. Н. Создание безотходной технологии производства соды кальцинированной//IV Украинская научно-практическая конференция по ТНВ: тезисы докладов. 14-16 сентября 2008 г., Днепропетровск.- с.49-50.
6. Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия.- М.: Высш. шк., 1985. – 287с.
7. Легасов В.А., Данаев К.М., Третьяков О.Д. и др. Анализ областей и направлений приоритетных исследований в химии и химической технологии.//ВХО им. Д.И. Менделеева, №4, 1988.- с.469-475, №5 с.571-580.
8. Микулин Г.И. Физико-химическое равновесие в системе $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при карбонизации аммиачного рассола. - Харьков, НИОХИМ, 1961. - Труды, Т.63. – с. 53-82.
9. Международный симпозиум социалистических стран по содовой промышленности//НИОХИМ.- Харьков.1971.- 204с.
10. Международный симпозиум по содовой промышленности//Институт химии. – Торунь, - Польша. -1988.- 362с.
11. Молчанов В.И., Панасенко В.А., Марков Н.В. и др. Термодинамика процесса карбонизации в содовом производстве. – Харьков, НИОХИМ, 2001. – Труды, Т.72. – с.10-21.
12. Оратовская А.А., Бабков В.В., Шатов А.А. и др. Использование отходов производства кальцинированной соды для получения вяжущих и строительных материалов на их основе//«Строительные материалы», №2, 2012, с.52-54.

13. Патент ФРГ № 2940614, 09. 04.1981.
14. Патент РФ № 2381177, 10.02.2010.
15. Патент РФ № 2450971, 20.05.2012.
16. Патент РФ № 2454367, 27.06.2012.
17. Патент РФ № 2476386, 27.02.2013.
18. Патент РФ № 2418744, 20.05.2011.
19. Патент РФ № 2589483, 20.05.2011.
20. Патент Украина № 97844, 26.03. 2012.
21. Патент Украина № 98144, 25.04. 2012.
22. Патент Украина № 99488, 27.08. 2012.
23. Патент США № 9193601, 30.09. 2013.
24. Патент РФ № 2495824, 20.10. 2013.
25. Патент РФ № 2569093, 20.11. 2015.
26. Панасенко В.А., Жуковин В.И. Термодинамический анализ процесса взаимодействия хлорида диэтиламина с оксидом и карбонатом кальция//Вестник НТУ «ХПИ». - Харьков.- 2006.-№13.- с.139-141.
27. Создать ресурсо- и энергосберегающую малоотходную технологию получения кальцинированной соды на основе диэтиламина взамен аммиака с энергосберегающим производством хлорида кальция: Отчет о НИР (промежуточный) / ХНПО «Карбонат», - Харьков, 1991. -110с.
28. Фальковский Н.Н. Совершенствование технологии содового производства на основе системного подхода. Автореф. дис. канд. техн. наук.- М., 2007. 19 с.
29. Хексель Л.К. Методология совершенствования содового производства на основе системного подхода. Автореф. дис. докт. техн. наук.- М., 2008. 35с.
30. Шатов А.А. Кривая Кузнецца и проблема природопользования//Экономика и управление: научно-практический журнал.-2011.-№5.- с.24-28.
31. Шатов А.А., Сафаргалеева Е.А. Право экологической безопасности и проблема природопользования (на примере шиханов республики Башкортостан)//Фундаментальные исследования. -2013. -№6.- с.216-221.
32. Шатов А.А., Сафаргалеева Е.А. О некоторых юридических проблемах присвоения статуса «памятник природы» объекту, являющегося сырьевой базой// Современные наукоемкие технологии. -2013. -№12. – с.139-147.
33. Шатов А.А., Сафаргалеева Е.А. О некоторых проблемах природопользования и устойчивого развития химической промышленности//Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. - Т.22. - №3.-с.327-335.

34.Шатов А.А., Дрямина М.А., Бадертдинов Р.Н. Возможные пути использования отходов содового производства // Химия в интересах устойчивого развития. 2004.-Т. 12, № 5.- с.581-588.