

УДК: 661.3339

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Жумашев К.

Товарищество с ограниченной ответственностью «Инновация»

Около 45% кальцинированной соды в мире производится по аммиачной технологий (метод Солвей, 19 век). Технология ориентирована на регенерацию аммиака из промежуточного раствора хлорида аммония. Для этого проводится обжиг известняка, из извести получают известковое молоко и его смешивают раствором хлорида аммония и действием острого пара дистиллирует аммиак. При этом на тонну соды выбрасывается 525 кг CO₂, 8-10м³ раствора хлорида кальция и 0,16 гКал тепловой энергии.

Проведен анализ основных стадий регенерации аммиака из раствора хлорида аммония по аммиачной технологии. Предложен новый метод, который обеспечивает безотходность, ресурсосбережение и низкую себестоимость продукции.

Основные составляющие себестоимости соды в предприятиях стран Евросоюза и Китая представлены в виде диаграммы в опубликованной работе Центра Европейских Стратегических Исследований. Самая низкая себестоимость, в пределах 45 - 50\$/т соды характерна для производства из троны, около 105 -110 \$/т соды – аммиачной технологии и около 180\$/т соды по Хоу процессу в Китае. Для Китая основные расходы связаны дороговизной сырья, в частности, синтетического аммиака, для стран ЕС – коммунальные затраты и операционные расходы.

Целью настоящей публикации является выдача основной информации по новой ресурсосберегающей и безотходной технологии регенерации аммиака и вывода хлора из хлорида аммония, обеспечивающей нижеследующие достоинства и результаты:

- регенерация и дистилляция аммиака без применения щелочных реагентов, что исключает применение известняка;
- предотвращения потери хлористого натрия;
- полное предотвращение образования жидких отходов и выброса CO₂;
- резкое сокращение расхода и выброса тепловой энергии;
- упрощение технологической схемы и снижение себестоимости процесса получения основной продукции – соды и хлористого водорода и как следствие, хлорпроизводных.

Ключевые слова: абсорбция, десорбция, дистилляция, сода.

NEW GOING NEAR PROCESSING OF SALMIAC AT PRODUCTION OF THE CALCINATED SODA

About 45% of soda ash in the world is produced by ammonia technology (Solvay method, 19th century). The technology is focused on the regeneration of ammonia from an intermediate solution of ammonium chloride. To this end, limestone is calcined. Lime milk is obtained from lime and mixed with a solution of ammonium chloride, and ammonia is distilled by the action of live steam. At the same time, 525 kg of CO₂, 8–10 m³ of calcium chloride solution and 0.16 gcal heat are emitted per ton of soda ash.

The analysis of the main stages of ammonia regeneration from ammonium chloride solution by ammonia technology was carried out. A new method that provides non-waste, resource saving and low cost of production is proposed.

The main components of the cost of soda in the enterprises of the European Union and China are presented in the form of a diagram in the published work of the Center for European Strategic Studies. The lowest cost, within 45 - 50\$/t of soda is typical for the production of thrones, about 105 - 110 \$/t of soda – ammonia technology and about 180\$/t of soda by HOU process in China.

The purpose of this publication is to provide basic information on the new resource-saving and waste-free technology for ammonia regeneration and chlorine removal from ammonium chloride, providing the following advantages and results:

- regeneration and distillation of ammonia without the use of alkaline reagents, which eliminates the use of limestone;
- prevent loss of sodium chloride;
- complete prevention of liquid waste and CO₂ emissions;
- drastic reduction of heat consumption and emission;
- simplification of the technological scheme and reduction of the cost of the process of obtaining the main products – soda and hydrogen chloride and, as a consequence, chlorinated derivatives.

Keywords: absorption, desorption, distillation, soda.

В работе [1] проведен детальный анализ развития производства кальцинированной соды (далее, сода) и научно-прикладные направления совершенствования технологии с точки зрения расширения сырьевого источника, регенерации аммиака из раствора хлорида аммония и замены аммиака на другие реагенты, содержащие аминные группы.

Основные составляющие себестоимости соды в предприятиях стран Евросоюза и Китая представлены в виде диаграммы в опубликованной работе Центра Европейских Стратегических Исследований [2]. Самая низкая себестоимость, в пределах 45 - 50\$/т соды характерна для производства из троны, около 105 -110 \$/т соды – аммиачной технологии и около 180\$/т соды по Хоу процессу в Китае. Для Китая основные расходы связаны дороговизной сырья, в частности, синтетического аммиака, для стран ЕС – коммунальные затраты и операционные расходы.

Несмотря на зависимость от сырьевого источника, наличие газообразных и жидких отходов, сложности регенерации аммиака, требующей проведения трех самостоятельных процессов – обжига известняка,

приготовления известкового молока и дистилляции аммиака, аммиачный метод является доминирующим среди других [1,2]. Это объясняется более низкой себестоимостью регенеративного аммиака, чем синтетического (Хоу процесс) и отсутствием залежи троны во многих странах.

На практике обжигу подвергается 1,57т известняка/т соды и сжигается 0,13 т кокса с содержанием углерода около 80%. Суммарно выделяется около 940 кг диоксида углерода/т соды [3-5]:

$$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &= \text{CO}_2 & \text{и} & & \text{CaCO}_3 &= \text{CaO} + \text{CO}_2 \\ 104 \cdot 44 : 12 &= 381,3\text{кг} & (1570 \cdot 0,9 \cdot 0,9) \cdot 44 : 100 &= 559,5\text{кг}, & \Sigma &= 940\text{кг CO}_2/\text{т соды} \end{aligned}$$

При потребности 415кг CO₂/т соды, его избыток составляет 525кг/т соды, который выбрасывается в атмосферу. Невозможность сокращения расхода известняка и кокса или газа связано необходимостью обеспечения стехиометрического количества извести, соответственно, известкового молока к хлориду аммония (ХА), раствор которого является промежуточным продуктом для регенерации аммиака.

На стадии регенерации и дистилляции аммиака из раствора ХА известковым молоком и продувкой паром аммиак отгоняется и образуется разбавленный раствор хлорида кальция, содержащий около 30% хлорида натрия, от поступаемого на абсорбцию количества. Используемые методы переработки такого раствора с получением хлорида кальция и регенерации соляной кислоты для производства других хлорпроизводных являются энергоемкими и сложными, поэтому основное количество выбрасывается в «белое море». Расход тепловой энергии при дистилляции аммиака равен 0,638 945 ГКал/т соды, что сопоставимо с обжигом известняка (Химия и химическая технология. Справочник химика).

По этим причинам, уход от сырьевой зависимости, относительно известняка, и решение существующих задач по экологии, обеспечение ресурсосбережения с предотвращением потери хлорида натрия и выводом хлора в виде ликвидных товарных продуктов являются актуальными. В этом плане занимаются как ученые, так и специалисты промышленных

предприятий, во всем мире. Закрылись некоторые заводы в Европе, перед такой угрозой находятся заводы в Индии и некоторых Европейских странах. АО «Башкирская содовая компания» (БСК), испытывает дефицит известняка и возможны проблемы с хлоридом натрия [1], что является тревожным сигналом о потере рынка. В этой связи необходимо срочно искать альтернативный вариант технологии регенерации аммиака из раствора ХА.

Целью настоящей публикации является выдача основной информации по новой ресурсосберегающей и безотходной технологии регенерации аммиака и вывода хлора из хлорида аммония, обеспечивающей нижеследующие достоинства и результаты:

- регенерация и дистилляция аммиака без применения щелочных реагентов, что исключает применение известняка;
- предотвращения потери хлористого натрия;
- полное предотвращение образования жидких отходов и выброса CO_2 ;
- резкое сокращение расхода и выброса тепловой энергии;
- упрощение технологической схемы и снижение себестоимости процесса получения основной продукции – соды и хлористого водорода и как следствие, хлорпроизводных.

Принципиальная предлагаемая технологическая блочная схема приведена ниже (рис.1).

После отделения бикарбоната натрия раствор хлорида аммония подается на высаливание NH_4Cl при 10°C по методу Хоу и маточный раствор возвращается на абсорбцию газов существующими методами.

Полученные кристаллы хлорида аммония по предлагаемой технологии рекомендуется подвергать сушке, во избежание коррозии агрегатов при дистилляции газообразного хлористого водорода. Процесс желательно совместить при транспортировке до места переработки. Суть нового процесса заключается в использовании жидкого абсорбента – (LA) .

Высушенный хлорид аммония с определенной скоростью подается в дистилляционную камеру установки, куда также непрерывно стекает жидкий

абсорбент, в результате чего образуется «Жидкофазный абсорбционный комплекс»— Liquid-phase absorbing complex ($LA \cdot NH_3$) и дистилляция $HCl_{(r)}$.

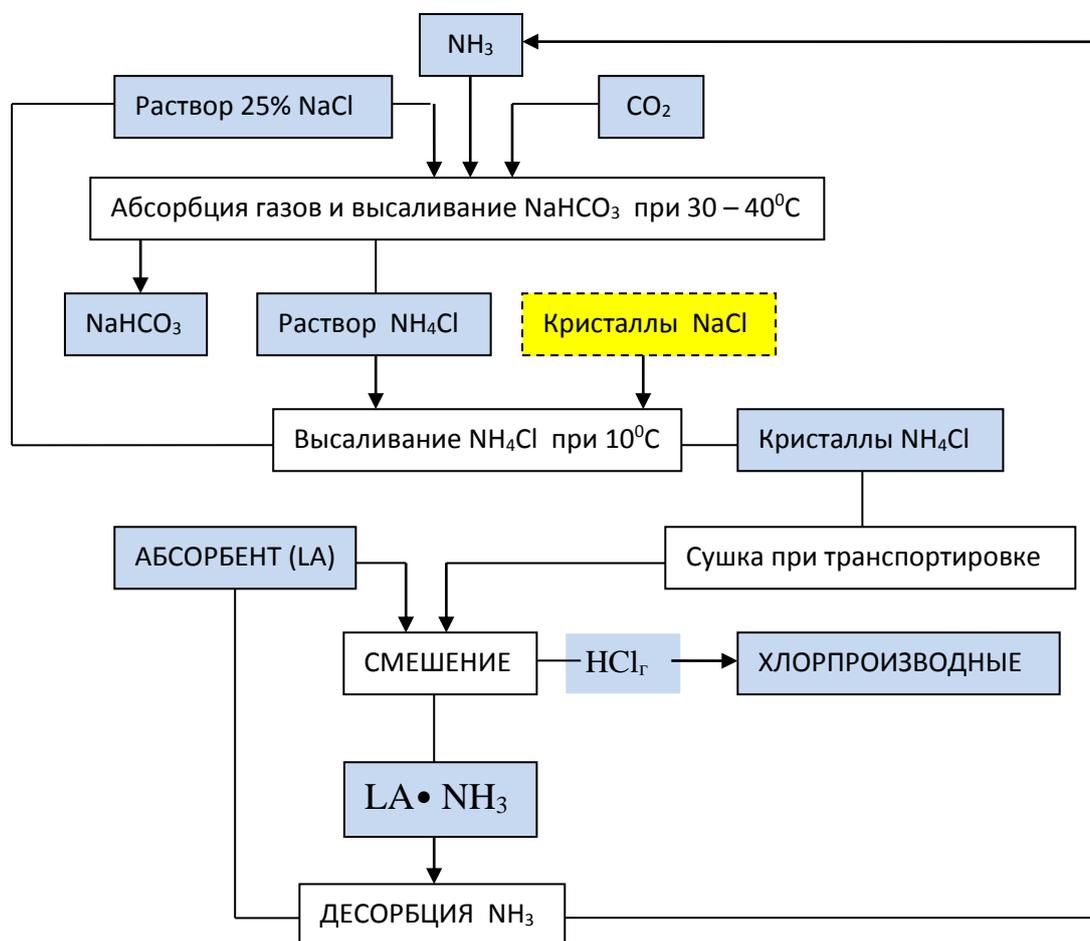


Рисунок 1 - Принципиальная блочная схема дистилляции аммиака и хлористого водород из хлорида аммония при производстве соды

$LA \cdot NH_3$ поступает в камеру дистилляции (десорбции) аммиака, где также происходит регенерация LA.

Источником CO_2 является топливо (газ или кокс, уголь). В отличие от метода Солвей количество топлива определяется только необходимым количеством диоксида углерода для образования соды, поскольку тепловой энергии при этом достаточно для основных процессов – дистилляции. В случае применения электроэнергии для дистилляции NH_3 и $HCl_{(r)}$ следует искать другой источник CO_2 , как отходящие газы ТЭЦ, стекольных заводов с

учетом возможности использования известных методов концентрирования CO_2 , как применение диэтанолamina. Как вариант, для нейтрализации избытка хлористого водорода может быть использовано карбонатное сырье. При этом газы могут быть богатыми по CO_2 (теоретический до 100%). Такой подход резко повысить эффективность абсорбции, особенно при совместной подаче аммиака и углекислого газа.

Принципиально, дистилляция может быть проведена в стационарных емкостных, во вращающихся печах или в агрегатах типа шнековых питателей, где происходит смешение компонентов и создается условия для пленочного испарения. Процесс проверен в укрупнено-лабораторных условиях в стационарном режиме и создана установка для выполнения в динамическом режиме совмещением процессов дистилляции аммиака и хлористого водорода в одном агрегате (рис.2).

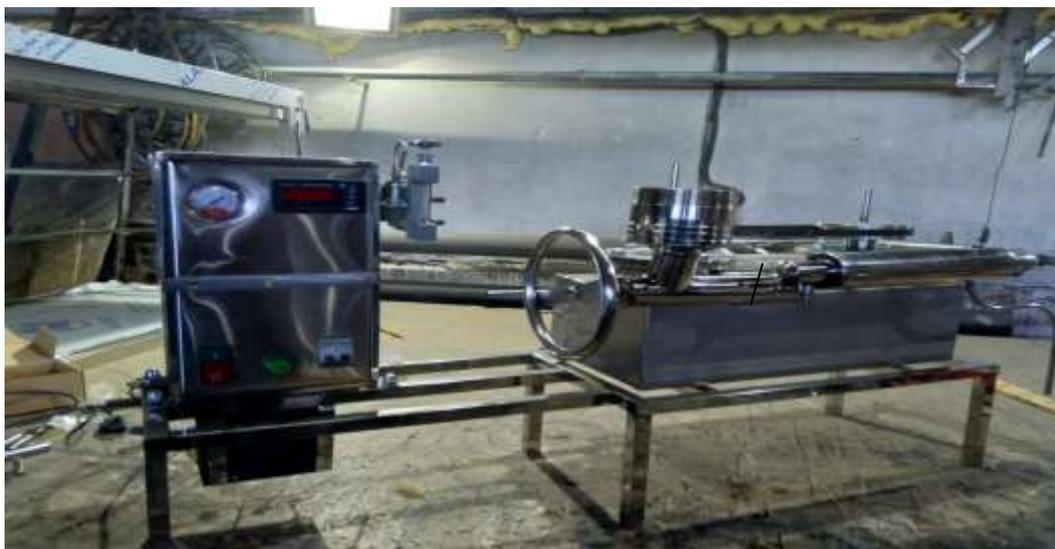


Рис.2 – Лабораторная модель установки для регенерации аммиака и хлористого водорода из хлорида аммония

Установка имеет две параллельно расположенные и разделенные перегородками рабочие камеры для обеспечения непрерывности процессов в

условиях циркуляции реакционных масс. В камере десорбции выполняется дистилляция аммиака, а в другой – хлористого водорода, куда также подается сухой хлористый аммоний.

Хлористый водород улавливали пульпой известняка и выделяющийся CO₂ объединяли с аммиаком пропуская через раствор хлорида натрия через склянки Дрекслея, что приводило образованию бикарбоната натрия.

Какой доход можно ожидать при реализации данного метода?

А) Прогнозы ожидаемого сверхдохода от снижения себестоимости основной продукции – кальцинированной соды

Предварительная сравнительная технико-экономическая оценка по базовой (Солвей) и предложенной технологиями показывает возможность для существенного сокращения себестоимости процесса регенерации аммиака (\$ США). Расчеты приблизительной себестоимости обжига известняка приведены в таблице 1 (результаты расчета для разных заводов могут отличаться, ввиду различия цен на реагенты и услуг).

Таблица 1 – Себестоимость обжига известняка (1,55т/т соды)

№ пп	Статьи расходов при обжиге известняка	При производительности 400 000т соды/г			
		За единицу в \$	На 1 т соды	На 1 т соды, в \$	За год в \$
1	Известняк, т	5,97	1,55	9,25	3 701 492
2	Топливо, кокс (80%С), т	159,8	15	20,774	8 309 600
3	Эл. Энергия, кВт/ч	0,11	15	1,65	660 000
4	Вода, оборотная (технич.)	-	-	-	-
5	Заработная плата	661\$/чел. мес	35 чел	0,63	253 968
6	Амортизац. отчисления			0,063	25 397
Себестоимость, \$ США				32,376	12 950 457
Цены на известняк по цене «ТОО «Казахмыс Смелтинг» (Казахстан). На практике с учетом содержания С и теплотворности для обжига известняка (ΔН=648 303кКал/т соды) расходуется 130 кг кокса/т соды.					

Таблица 2 – Результаты расчета себестоимости дистилляции аммиака

№ пп	Статьи расходов при обжиге известняка	За единицу, в \$	На 1 т соды	На 1 т соды, в \$
Получение извести и известкового молока				
1	Известь, т	43,15	0,75	32,376
2	Эл. Энергия, кВт/ч	0,11	45	4,95
3	Вода техническая	0,04	-	-
4	Заработная плата	661\$/чел.мес.	35 чел	0,63
5	Амортизац. отчисления	-		0,095
	Годовая себестоимость,	1,591		38,051
Процесс отгонки (дистиляции) аммиака				
6	Вода с рассолом	0,04	4.48	0,179
7	Вода с известков. молоком	0,04	2,31	0,092
8	Конденсат от острого пара	0,04	0,74	0.03
9	Тепловая энергия паром, гКал	17	1,28	21.76
10	Электроэнергия, кВт/ч	0,11	45	4,95
11	Заработная плата	661\$/чел.мес.	24	0,476
	Всего:			27,505
	Суммарная себестоимость, в \$			65,515

Результаты расчета себестоимости дистиляции аммиака по базовой технологии с учетом себестоимости получения извести приведены в табл. 2, а переработки хлорида аммония по новой технологии – в таблице 3.

Таблица 3 – Ориентировочная себестоимость переработки хлорида аммония по новой технологии

№ пп	Статьи расходов	За единицу, в \$	На 1 т соды	На 1 т соды, в \$
1	Кокс (80%С), т	159,8	0,142т	22,69
2	Эл. Энергия, кВт/ч	0,11	15 кВт	1,65
3	Заработная плата,	661\$/чел.мес.	48 чел	0,952
4	Амортизац. отчисления			0,063
	Себестоимость			25,355
Высаливание хлорида аммония, сушка и дистиляция HCl (ожидаемый)				
5	Эл. Энергия, кВт/ч	0,11	15 кВт/ч	1,65
6	Заработная плата	661\$/чел. мес.	16 чел	0,317

7	Амортизац. отчисления			0,021
	Себестоимость			1,988
	Суммарная себестоимость			27, 343

Примечание: расчеты имеют ориентировочный характер, поскольку для каждого завода свои коммунальные и операционные расходы, цены на сырье.

При расчете нами не учтены расходы на вывод хлора в виде жидкого отхода – раствора хлорида кальция, а также расходы на регенерацию хлорида кальция и соляной кислоты.

По предложенному методу при сушке хлорида аммония следует использовать горячие топочные газы, что позволяет снизить их температуру перед абсорбцией CO_2 . Для дистилляции дополнительный подвод тепловой энергии не потребуется, поскольку используется тепловая энергия абсорбента. При 100°C удельная теплота испарения воды равна 539 ккал/кг, тогда для сушки 1,25т хлорида аммония с 20% влажностью потребуется:

$$250\text{кг} \cdot 539\text{ккал/кг} = 134750 \text{ ккал}$$

Разность себестоимостей сравниваемых процессов регенерации аммиака, без неучтенных расходов по базовой дает ожидаемый сверхдоход:

$$65,5 - 27,343 = 38,16\$/\text{т соды}.$$

Б) Прогнозы ожидаемого сверхдохода от производства специальной продукции использованием хлористого водорода низкой себестоимостью

По базовой технологии для получения соляной кислоты из жидкого отхода, объемом $8,3\text{м}^3$ с содержанием CaCl_2 10% необходимо выпаривать около 8,5т воды ($539\text{кКал/кг} \cdot 8500\text{кг} : 6\ 692 \text{ кКал/кг} = 685 \text{ кг антрацита}$) и прокалить хлорид кальция до 1000°C . Для этого с допущением 20% потери тепла потребуется 822кг антрацита (без учета прокали) или при его рыночной цене 6500руб\т, на получение соляной кислоты в эквиваленте хлористому водороду 0,688т/т соды расходуется не менее 5343руб или 86,2\$.

По новой технологии себестоимость аналогичного процесса – высаливания хлорида аммония и его сушки с дистилляцией HCl составила

2\$/т (табл.3). Отсюда ожидаемый сверхдоход от получения «специальной продукции» (ПВХ, железный коагулянт и т.д.) составит 84,2 \$/т соды. При этом общий доход может намного увеличиться, поскольку получение хлористого водорода по низкой (нулевой) себестоимости позволит резко увеличить выпуск хлорпроизводных.

Расход тепловой энергии снизится 3,25 раза:

$$1,3 \text{ ГКал/т соды} : 0,4 \text{ Гкал/т соды} = 3,25.$$

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС

1. Тепловой эффект десорбции аммиака на 1 тонну соды:

$$\begin{aligned} \text{LA} \cdot \text{NH}_3 &= \text{LA} + \text{NH}_3 \uparrow \\ \Delta H^{300\text{C}} &= 26,665 \text{ кКал/моль} \text{ или } 584,585 \text{ кВтч/т соды.} \end{aligned}$$

1.1. Приход тепла на десорбцию аммиака

- обратная тепловая энергия насыщенного абсорбента:

$$0,182 \text{ 228 кВтч/т соды};$$

- тепловая энергия, вносимая энергоносителями – топочными газами или электричеством: $584,585 \text{ МВт} - 182,228 = 402,357 \text{ кВтч/т соды};$

1.2. Уход тепла при десорбции аммиака

- тепло, уносимое аммиаком:

$$C_p = (1,175 \text{ кКал/кг} \cdot \text{K} \cdot 280^0 \cdot 320 \text{ кг/т соды}) 0,0011622 = 122,357 \text{ кВтч/т соды.}$$

- физическое тепло, уносимое абсорбентом на стадию дистилляции хлористого водорода:

$$584,585 \text{ кВт} / \text{т соды} - 122,357 \text{ кВт} / \text{т соды} = 462,228 \text{ кВт} / \text{т соды.}$$

2. Дистилляция хлористого водорода

Тепловой эффект реакции (эндотермическая):



$$\Delta H^{300\text{C}} = 0,241 \text{ ГКал/т соды или } 280 \text{ кВтч при } 300^0\text{C.}$$

2.1. Приход тепла на дистилляцию хлористого водорода

- физическое тепло, поступающее абсорбентом $462,228 \text{ кВтч/т соды};$

2.2. Уход тепла с LA • NH₃

- физическое тепло, уносимое насыщенным абсорбентом на стадию десорбции аммиака:

$$462,228 - 280 = 182,228 \text{ кВтч/т соды (оборотное физическое тепло).}$$

Выводы. Сосредоточение производства соды с большой производительностью в одном регионе не желательно с точки зрения быстрого

истощения запасов сырья, образованием большого количества отходов, переработка которых связано с большими расходами и сложностью сбыта производимой специальной продукции – хлорпроизводных. Предложенная технология регенерации аммиака по себестоимости основной продукции – соды, приближает себестоимости соды, получаемой из троны. Если учесть то, что при этом попутно получается дешевый хлористый водород для производства хлорпроизводных, новый аммиачный метод может оказаться намного прибыльным. Также следует считаться объемом получаемого хлористого водорода, реальной возможностью его использования. В этом плане следует думать об использовании железосодержащих отходов или некондиционных руд для получения коагулянтов, взамен сульфату алюминия. Накопившиеся жидкие хлоридные отходы могут служить, как источник извлечения хлорида натрия и продуктов на основе кальция.

Библиографическая ссылка

1. Шатов А.А. Производство кальцинированной соды – от прошлых к новым технологиям // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. – 2017. – № 1.; URL: <http://scientificreview.ru/ru/article/view?id=8> (дата обращения: 11.01.2019).
2. Sectoral case study – Soda ash Climate for Sustainable Growth// Andrei Marcu, Project Leader, Wijnand Stoefs, David Belis, Katja Tuokko. CEPS.Centre for European Policy Studies. Brussels, November 2015. S.1-36.
3. Зайцев И.Д. и др. Производство соды, М. Химия, 1986, с. 84-93, с. 109-118.
4. Гурец Л. Л. , Пляцук Л. Д. , Моисеев В. Ф. и др. Специальное оборудование и процессы неорганической химии: учеб. для вузов – Сумы: Сумский государственный университет, 2015. С. 71 - 89.
5. Сода кальцинированная - производители. [serviceyard.net/sovetyi/soda- ...](http://serviceyard.net/sovetyi/soda-kaltsinirovannaya-proizvoditeli.html) URL: <https://serviceyard.net/sovetyi/soda-kaltsinirovannaya-proizvoditeli.html>; (дата обращения: 19.05.2016).

