

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Разработка способа одновременного получения хлористого
аммония и кальцинированной соды с использованием хлорида
натрия, углекислого газа и аммиачной воды**

Студент	Ю.О. Люсова (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	Ю.Н.Шевченко (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	С.В.Афанасьев (И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	Н.В. Яценко (И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., доцент, М.В.Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«26 января 2017 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение бакалаврской работы

Студент: Люсова Юлия Олеговна

1. Тема: Разработка способа одновременного получения хлористого аммония и кальцинированной соды с использованием хлорида натрия, углекислого газа и аммиачной воды
2. Срок сдачи студентом законченной работы 14.06.2017г.
3. Исходные данные к работе:
 - 3.1 Регламент цеха №13 ОАО «ТольяттиАзот».
4. Содержание работы:
 - 4.1 Теоретический анализ методов получения хлористого аммония и кальцинированной соды.
 - 4.2 Экспериментальная часть.
 - 4.3 Экологические аспекты при производстве хлористого аммония и кальцинированной соды.
 - 4.4 Расчёт экономической выгоды процесса.
5. Консультанты по разделам: С.В. Афанасьев
6. Дата выдачи задания «26» января 2017г.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Ю.Н. Шевченко

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Ю.О. Люсова

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы**

Студента: Люсовой Юлии Олеговной

по теме: Разработка способа одновременного получения хлористого аммония и кальцинированной соды с использованием хлорида натрия, углекислого газа и аммиачной воды

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	25.02.2017	27.02.2017	выполнено	
Теоретический анализ методов получения хлористого аммония и кальцинированной соды	15.03.2017	17.03.2017	выполнено	
Экспериментальная часть	24.04.2017	27.04.2017	выполнено	
Экологические аспекты при производстве хлористого аммония и кальцинированной соды	11.05.2017	15.05.2017	выполнено	
Расчёт экономической выгоды процесса	15.05.2017	17.05.2017	выполнено	
Заключение	20.05.2017	25.05.2017	выполнено	

Ю.Н. Шевченко

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

Ю.О. Люсова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Люсова Ю.О.

Тема работы: Разработка способа одновременного получения хлористого аммония и кальцинированной соды с использованием хлорида натрия, углекислого газа и аммиачной воды.

Научный руководитель: старший преподаватель кафедры «РПиР» Шевченко Ю.Н.

Цель бакалаврской работы - внедрение ресурсосберегающей технологии переработки аммиачной воды на предприятие ПАО «ТольяттиАзот», объем которой составляет 100 тысяч тонн в год.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

В первой главе проводится теоретический анализ методов получения хлористого аммония и кальцинированной соды. Рассматривается, как раздельное, так и совместное получение данных продуктов.

Во второй главе приводится характеристика сырья и готовой продукции, описывается используемый метод получения целевых продуктов и материальный баланс этого метода.

В третьей главе рассматриваются экологические аспекты при производстве хлористого аммония и кальцинированной соды.

В четвертой главе проводится расчёт экономической выгоды данного процесса.

Заключение содержит основные выводы о проделанной работе.

ABSTRACT

The aim of the work is introduction of resource-saving technology to the enterprise of OJSC «TogliattiAzot».

The object of the graduation work is introduction of resource-saving technologies at enterprises, the meaning of which is the use of by-products for the formation of new raw materials.

The subject of the graduation work is the introduction of resource-saving technologies at OJSC «TogliattiAzot», in which ammonia water will be the raw material for the production of ammonium chloride and soda ash.

The first part of the work contains a theoretical analysis of the methods for the production of ammonium chloride and soda ash. We consider both separate and joint production of these products.

In the second part of the work, the characteristics of raw materials and finished products are given, the method used to obtain the target products and the material balance of this method are described.

In the third part of the paper, ecological aspects are considered in the production of ammonium chloride and soda ash.

In the fourth part of the work, the economic benefits of this process are calculated.

As a result, an ecological and economic method was proposed for the simultaneous production of ammonium chloride and soda ash, which allows the processing of a by-product of ammonia synthesis at the OJSC «TogliattiAzot» - ammonia water.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ И КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ	8
1.1 Методы получения хлористого аммония.....	8
1.2 Методы получения кальцинированной соды	12
1.3 Методы одновременного получения хлористого аммония и кальцинированной соды	14
1.4 Параметры, влияющие на выделения хлористого аммония	22
2. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ.....	25
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции	25
2.2 Описание проведённого опыта	30
2.3 Анализ существующих патентов по теме исследования	33
2.4 Материальный баланс.....	33
3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ И КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ	37
3.1 Экологические аспекты при производстве хлорида аммония.....	37
3.2 Экологические аспекты получения кальцинированной соды	38
3.3 Расчёт экономической выгоды процесса	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	42

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире остро стоит проблема образования побочных продуктов на химических предприятиях, которые требуют последующей переработки или же утилизации.

Поэтому сейчас актуально внедрение ресурсосберегающих технологий на предприятиях, смысл которых заключается в использование побочных продуктов для образования нового сырья. Один из химических гигантов города Тольятти – ОАО «ТольяттиАзот» располагает ресурсами аммиачной воды, которая является отходом при производстве аммиака.

В данной работе будет рассмотрена возможность внедрения ресурсосберегающей технологии на данное предприятие, при которой аммиачная вода будет являться сырьем для производства хлористого аммония и кальцинированной соды.

Цель: внедрение ресурсосберегающей технологии переработки аммиачной воды на предприятие ПАО «ТольяттиАзот», объем которой составляет 100 тысяч тонн в год.

Задачи:

1. Провести анализ литературы методов получения хлористого аммония и кальцинированной соды.
2. Провести патентный поиск.
3. Разработать технология получения хлористого аммония и кальцинированной соды.
4. рассчитать материальный баланс процесса и оценить его экономическую эффективность.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ И КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

1.1 Методы получения хлористого аммония

История производства хлористого аммония связана с рождением промышленности по производству соды и синтетического аммиака. Следовательно, этот галогенид всегда был побочным продуктом. Производство путём прямой реакции аммиака с соляной кислотой является простым, но экономически непривлекательным. Обычно используют способы, основанные на метатезисе или разложении.

1.1.1 Методы нейтрализации

Хлорид аммония высокой чистоты может быть получен путём прямой реакции между безводным паром аммиака и газообразной хлористоводородной кислотой (1) [1-3].



Данная реакция является сильно экзотермической $Q = 42000$ ккал/г · моль. В большинстве случаев нейтрализация проводится при пониженном давлении 200-300 мм ртутного столба в одном или нескольких стальных вакуумных реакционных сосудах с резиновой футеровкой, с дополнительной внутренней облицовкой из инертного кирпича. Концентрированную газообразную хлористоводородную кислоту пропускают через аспиратор, где её разбавляют воздухом до концентрации около 20% и вводят в реакционный сосуд через вертикальную трубку. Перемешивания обеспечивается большим объёмом воздуха, поступающего в реактор с парами хлористоводородной кислоты. Таким образом, потребность в механической мешалке с её дополнительным энергопотреблением и проблемами технического обслуживания можно избежать.

Аналогичным образом, проведённая операция под вакуумом не только обеспечивает превосходное охлаждение, но и одновременно предотвращает

утечку вредных паров и устраняет необходимость воздуходувок. Пониженное давление 250-330 мм ртутного столба и соответствующая температура суспензии 75-80 °С представляют типичные рабочие условия.

Как и в случае других процессов, связанных с реакциями между соляной кислотой (или хлоридами) и аммиаком, следы свободного хлора в кислотном сырье могут привести к катастрофическим взрывам, вызванным образованием трихлорида азота в сатураторе. Следовательно, должны быть установлены надлежащие меры предосторожности, в соответствии с которыми контролируется подача газа HCl и прекращается поток при обнаружении хлора. Это может быть достигнуто такими способами, как обход небольшого потока газа через фотоэлемент – калориметрическую установку содержащую йодид калия, или с использованием современного непрерывного абсорбционного газоанализатора.

После разделения и сушки кристаллический хлорид аммония упаковывают как можно быстрее, чтобы минимизировать последующие трудности с хранением и применением.

Данный процесс можно провести и в жидкой фазе [4, 5]. Нейтрализация водного раствора соляной кислоты аммиаком или водного раствора аммиака хлористоводородной кислотой приводит к необходимости последующего выпаривания для получения хлорида аммония в кристаллическом виде, что осложняется коррозией выпарных аппаратов и требует затрат на подогрев. Поэтому используют такой растворитель, в котором хорошо растворялись бы соответствующие реагенты, а продукт реакции нет. На практике применяют насыщенный водный раствор хлорида аммония, в котором в достаточной мере растворяются аммиак и хлористый водород (при 90 °С аммиак - 3.19%, хлористый водород - 8.2%).

В барботажном абсорбере происходит поглощение раствором хлорида аммония газообразный хлористый водород, предварительно охлаждённый до 30-40 °С. Как и в газофазном процессе следы молекулярного хлора могут

привести к взрыву. Поэтому температура раствора не должна быть ниже 70°C.

Насыщенный хлористым водородом раствор хлорида аммония, имеющий температуру 105-110°C, выводится из абсорбера в деревянный бакелитированный реактор, где нейтрализуется газообразным аммиаком до содержания свободного аммиака около 3 г/л. Образующаяся в реакторе суспензия хлорида аммония отстаивается, и кристаллы отделяются на центрифуге из нержавеющей стали; маточный раствор снова возвращается на орошение абсорбера.

В отличие от газофазного процесса получения хлорида аммония, жидкофазный имеет ряд недостатков:

- Энергетические затраты на выпаривание растворителя.
- Сильная коррозия выпарных аппаратов.
- Многостадийность и сложность производства.

1.1.2 Методы двойного разложения

Процессы двойного разложения включают реакцию хлорида натрия, самого дешёвого источника хлора, с солью аммония. Последний может подаваться непосредственно, или генерироваться посредством реакции аммиака с дополнительным веществом. В результате образуется хлорид аммония и натриевая соль. Натриевая соль обычно менее растворима и отделяется при более низких температурах. Таким образом, хлорид аммония извлекают из фильтрата путём охлаждения [6-8].

1.1.2.1 Пара сульфат аммоний – хлористый натрий

Сульфат аммония, легкодоступный побочный продукт, широко используется для производства хлорида аммония в результате реакции двойного разложения с хлоридом натрия (2) [8].

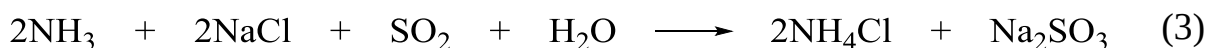


Одновременно растворяют сульфат аммония и хлорид натрия. Хлорид натрия, обычно берут на 5% больше. Пастообразную смесь поддерживают в

горячем состоянии и энергично перемешивают. Когда смесь разделяю с помощью вакуумной фильтрации, фильтр и все соединения нагревают, чтобы избежать образования корки. Кристаллический сульфат натрия промывают, для удаления хлорида аммония. Промывные воды и весь хлорид аммония возвращают в процесс. Фильтрат хлористого аммония переносят в устойчивые к кислоте кристаллизаторы, концентрируют и охлаждают. Кристаллический NH_4Cl промывают водой для удаления сульфата и сушат, получая продукт высокой степени чистоты. Не предпринимаются никаких попыток восстановить хлорид аммония, оставшийся в растворе.

1.1.2.2 Пара сульфит аммония – хлористый натрий

Хлорид аммония также может быть получен путём взаимодействия сульфита аммония и хлорида натрия [9]. Сульфит аммония никогда не выделяют, а аммиак и диоксид серы напрямую реагирует в воде с хлоридом натрия (3).



Этот способ применим только тогда, когда сырьё легко доступно и обладает высокой чистотой. Сульфит натрия выпадает в осадок первым, его отделяют центрифугированием, промывают водой и сушат. Маточный раствор, содержащую хлорид аммония, переносят в кристаллизаторы, и образованную таким образом соль промывают и сушат, получая продукт 99% чистоты.

1.1.2.3 Другие пары

Кроме хлорида натрия, также используют и хлорид калия. Например, пара сульфат аммония – хлорид калия, что даёт хлорид аммония и сульфат калия [10-12]. Высокочистый нитрат калия и хлорид аммония (минимум 96% чистоты) получают взаимодействием нитрата аммония и хлорида калия [13-16]. Также было изучено получение нитрата натрия и хлорида аммония из хлорида натрия и нитрата аммония (4) [17, 18].





1.2 Методы получения кальцинированной соды

Издавна, кальцинированную соду получали из золы некоторых растений, например, из испанской бариллы [19]. Наземные растения и морские водоросли собирали, сушили и сжигали, пепел затем промывали водой с образованием раствора щёлочи. Раствор кипятили досуха, чтобы получить конечный продукт, кальцинированную соду. Концентрация карбоната натрия в кальцинированной соде варьировала очень широко: от 2-3% для морских водорослей (бурая водоросль) до 30% для бариллы. Сейчас кальцинированную соду получают, как синтетическими методами, так и из природных запасов.

1.2.1 Методы получения из природных запасов

Трона – редкий, неметаллический минерал. Чистый минерал содержит 70.39% карбоната натрия. Поскольку минерал трона (сесквикарбонат натрия, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) является нечистым, то для получения карбоната натрия, его необходимо обрабатывать, например, обжигом с избытком углекислого газа и удалением воды [20, 21].

Сырой трона может быть также обработан и другими методами: сесквикарбонатным, моногидратным, щелочной экстракцией. Большая часть кальцинированной соды производится с использованием моногидратного метода [22-30].

1.2.1.1 Моногидратный метод

Данный процесс включает дробления и просеивание. Троная руда содержит карбонат натрия и бикарбонат натрия, а также некоторые примеси, такие как силикаты и органические вещества. После просеивания руду трона прокаливают при температуре между 150 и 300 °C с использованием

вращающихся газовых и угольных колосниковых печей для превращения бикарбоната натрия в карбонат натрия.

Неочищенную кальцинированную соду растворяют в горячем растворе, который затем фильтруют для отделения от нерастворимых твёрдых частиц. Иногда раствор, перед кристаллизацией, пропускают через слой активированного угля, для удаления растворённых органических веществ, которые могут повлиять на эффективность кристаллизатора, вызывают пенообразование и меняют цвет конечного продукта.

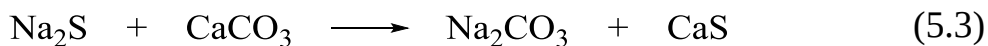
Моногидрат карбоната натрия осаждают путём испарительной кристаллизации. Суспензию моногидрата центрифугируют и затем кристаллы моногидрата направляют в сушилки для получения кальцинированной соды [22-25].

1.2.1.2 Сесквикарбонатный метод

В этот процесс, троную руду растворяют в горячем растворе, фильтруют, для удаления нерастворимых веществ, а затем кристаллизуют при охлаждении с образованием сесквикарбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Кристаллы сесквикарбоната затем отделяют от маточного раствора, центрифугируют и прокаливают с получением кальцинированной соды (безводный карбонат натрия) [26, 27].

1.2.2 Процесс Лебланка

Процесс Лебланка или чёрной золы был открыт в 1791 году французским врачом Николасом Лебланком [31, 32]. В этом процессе, кальцинированную соду получают из поваренной соли, серной кислоты, угля и известняка. Хлорид натрия вступает в реакцию с серной кислотой с образованием сульфата натрия и соляной кислоты. Сульфат натрия, затем прокаливают с известняком и углём, и получают смесь карбоната натрия и сульфида кальция. Это смесь известна как чёрная зола. Затем чёрную золу выщелачивают водой для экстракции карбоната натрия. Процесс Леблана, в настоящее время представляет только исторический интерес (5).



Данный процесс является экологически не безопасным. Например, в октябре 1827 года на заводе Муспрат, произошла утечка серного дыма, которая окрасил атмосферу и дома в чёрный цвет. Дым также повлиял и на здоровья людей, находящихся рядом. Другим воздействием на окружающую среду является выброс большого количества газообразной хлористоводородной кислоты и побочного продукта сульфида кальция, которые ядовиты. Этот процесс был усовершенствован Эрнестом Сольве в 1861 году [33].

1.3 Методы одновременного получения хлористого аммония и кальцинированной соды

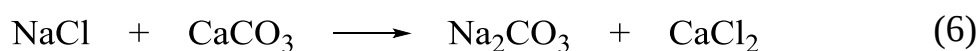
1.3.1 Процесс Сольве

Процесс Сольве также известен, как аммиачно-содовый способ [33-45]. Был разработан бельгийцем Эрнестом Сольве в 1861 году. Этот процесс более экономически выгоден и менее вредит окружающей среде, в отличии от процесса Лебланка.

Процесс Сольве является наиболее приемлемой технологией для производства синтетической кальцинированной соды, поскольку затраты на инвестиции и техническое обслуживание низки по сравнению с другими процессами. Также он по-прежнему остаётся доминирующим способом производства кальцинированной соды. Основным сырьём, которые используются в этом процессе, являются хлорид натрия, известняк и кокс или природный газ, а также аммиак.

В этом процессе аммиак реагирует с углекислым газом с образованием бикарбоната аммония. Затем бикарбонат аммония подвергают взаимодействию с хлоридом натрия с образованием бикарбоната натрия,

который в последствии прокаливают для получения карбоната натрия. Хлорид аммония в данном процессе образуется как побочный продукт. Его используют для производства хлорида кальция при взаимодействии с известью. Также хлорид аммония, в ряде случаев, может быть выделен, как отдельный продукт. Почти весь аммиак, используемый в реакциях, регенерируется и повторно используется. Процесс Сольве можно обобщить следующей теоретической глобальной химической реакцией, которая включает в себя два основных компонента: хлорид натрия и карбонат кальция (6).



Вышеуказанная реакция не может быть применена непосредственно на практике, так как процесс Сольве требует использования дополнительных веществ, а также множество различных технологических операций перед получением конечного продукта, который представляет собой кальцинированную соду.

Процесс Сольве включает в себя следующие этапы:

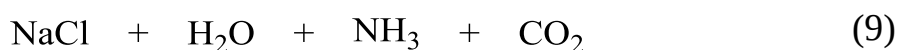
I. Получение насыщенного раствора соли (7).



II. Прокаливание известняка и извлечение углекислого газа, который используется на IV этапе, в то как оксид кальция на VII (8).



III. Насыщение раствора соли аммиаком (9).

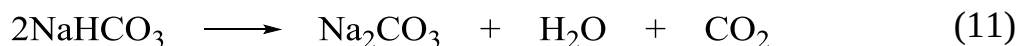


IV. Осаждение бикарбоната натрия добавлением углекислого газа (10).

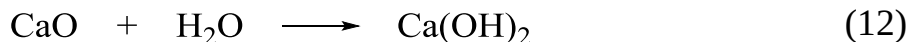
(10)

V. Фильтрация и промывка бикарбоната натрия.

VI. Термическое разложение бикарбоната натрия до карбоната натрия (выделяемый углекислый газ возвращают на IV этап) (11).



VII. Получение известкового молока (12).



VIII. Извлечение аммиака путём дистилляции маточного раствора с IV этапа известковым молоком (выделяемый аммиак возвращают на III этап) (13).



1.3.1.1 Описание процесса

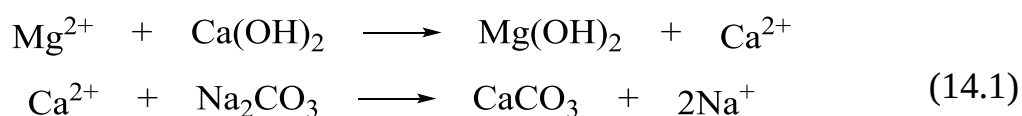
1.3.1.1.1 Очистка соленого раствора

Первый шаг – очистка соляного раствора [35], этот шаг делается для того чтобы получить чистый раствор хлорида натрия. Хлорид натрия, используемый в качестве сырья, легко доступен, его часто получают путём растворения солевых отложений. Соляной раствор всегда содержит неорганические примеси, такие как соли магния и кальция, а некоторые растворы содержат сульфаты.

Если примеси не будут удалены, то они вызывают ряд проблем на производстве:

- Реагируют со щёлочью и углекислым газом.
- Влияют на качество продукта – кальцинированной соды.

Очистку соляного раствора осуществляют обработкой известью – содой. В результате ионы магния осаждаются в виде гидроксида при взаимодействии с известковым молоком, а ионы кальция осаждаются в виде карбоната при взаимодействии с кальцинированной содой (14).



(14.2)

После разделения от примесей солевой раствор переносят к поглотителям аммиака.

1.3.1.1.2 Обжиг известняка и гашение извести

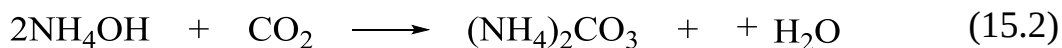
Подходящий известняк должен иметь высокую степень чистоты, а также быть твёрдым и прочным. Его часто смешивают около с 7% кокса или углём и обжигают в вертикальных шахтных печах. В результате получают углекислый газ, который используют на стадии карбонизации и оксид кальция, который используют для регенерации аммиака. Обжиг осуществляют при температуре между 950 и 1100 °С.

Газы в печи разбавляют азотом из воздуха для горения. Газ содержит 37-42% углекислого газа, каменную пыль, частицы золы и другие газообразные примеси. Горячий газ охлаждают и очищают при непосредственном контакте с водой. Диоксид углерода переносят в компрессоры, а затем проходит по карбонизирующим колонам. Известь из печи охлаждают воздухом, который поступает в нижние части шахтной печи. После охлаждения известь выгружают из печи и подвергают взаимодействию с охлаждённой водой (50-60°C) для получения густой суспензии гидроксида кальция в воде [36-38].

1.3.1.1.3 Абсорбция аммиака

На этой стадии аммиак поглощают очищенным соленым раствором. Полученный аммиачный раствор состоит из аммиака 85-90 кг/м³ и углекислого газа 40-50 кг/м³.

Содержания хлорида натрия снижается с 300 г/л до 260 г/л из-за увеличения удельного объёма жидкости, вызванного добавлением аммиака и разбавлением водой. Реакции, протекающие на стадии поглощения сильно экзотермические (15).



Соленому раствору, при протекании процесса аммонизации, требуется охлаждение и слегка пониженное атмосферное давление [39].

1.3.1.1.4 Осаждение бикарбоната

Осаждение бикарбоната натрия представляет собой экзотермический процесс (16) [41-44].



Эта реакция включает взаимодействие аммиачного соленого раствора и углекислого газа. Аммонизированный рассол поступает с абсорбционной стадии, тогда как углекислый газ поступает из печи для обжига извести или со стадии прокаливания. Аммонизированный рассол закачивают в верхнюю часть одной из колонок, которые используют для осаждения бикарбоната натрия. Газ сжимают до 414 кПа и пропускают через нижнюю часть колонны, где он поднимается вверх через раствор. Концентрацию двуокиси углерода, которая находится в жидкости, выходящей из колонны, поддерживают ниже уровня осаждения бикарбоната. Раствор затем помещают параллельно верхней части других колонок. Одна из колонн представляет собой очищающую колонну. Температура в колоннах 50-60 °С. Осаждения бикарбоната натрия происходит после того, как колонны получают смесь печного газа, который начинает пузыриться вверх через раствор. Суспензия бикарбоната в маточном растворе выходит из стадии карбонизации при температуре 30 °С.

Азот, а также некоторое количество диоксида углерода и аммиака удаляют из колонн кристаллизации и собирают. Затем возвращают на стадию абсорбции.

1.3.1.1.5 Фильтрация бикарбоната

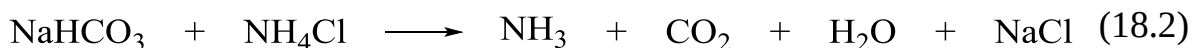
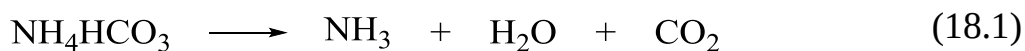
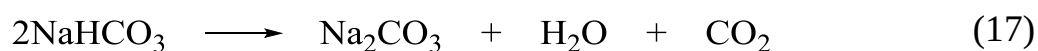
Кристаллы бикарбоната обычно отделяют от маточного раствора с помощью вакуумных фильтров, ленточных фильтров и центрифуг.

Когда используют фильтры, вакуумные насосы тянут воздух через осадок. Осадок на фильтре тщательно промывают водой [41].

1.3.1.1.6 Термическое разложение бикарбоната натрия до карбоната натрия

Прокаливание бикарбоната натрия обычно осуществляют во вращающихся обжиговых печах. Вращающиеся обжиговые печи нагревают снаружи углём, маслом или газом, или паром с внутренней стороны [44].

Термическое разложение сырого бикарбоната до карбоната приводит к выделению углекислого газа, аммиака и водяного пара. Карбонат натрия представляет собой техническую кальцинированную соду, которая содержит хлорид натрия. Основная реакция (17) и другие (18).



Для прокаливания бикарбоната натрия требуется высокая температура. Необходимое количество тепла составляет 0.92 ГДж/т кальцинированной соды, но указанное значение не включает количество тепла, необходимое для сушки продукта. Общее количество тепла, необходимое для прокаливания во вращающихся обжиговых печах, составляет 3.7 ГДж/т кальцинированной соды. Тепло обеспечивается при температуре 180 °С. Температура разложения бикарбоната натрия составляет 87.7 °С.

Газы, удалённые от вращающихся обжиговых печей, содержат углекислый газ, воду, воздух. Газ охлаждают, промывают соляным раствором и водой для удаления аммиака.

1.3.1.1.7 Восстановление аммиака

Отфильтрованный раствор содержит не прореагировавший хлорид натрия, гидрокарбонат и карбонат аммония. Их выделяют дистилляцией с последующей абсорбцией. Для того чтобы избежать образования карбоната кальция, гидрокарбонат и карбонат аммония полностью разлагают при температуре между 85 и 90 °С, при этом выделяется из раствора весь

углекислый газ и малая часть аммиака. Аммиак выделяют при добавлении к раствору известкового молока [45].

1.3.1.2 Методы выделения хлористого аммония из фильтровальной жидкости

Фильтровальной жидкостью – это раствор, оставшийся после отделения бикарбоната натрия. Состоит из хлорида аммония, хлорида натрия, карбоната и гидрокарбоната аммония и других примесей. Выделяют хлорид аммония из фильтровальной жидкости тремя методами [4, 46-53]:

- Высаливанием.
- Вымораживанием.
- Упариванием.

Метод упаривания, также называют модифицированным процессом Сольве, поэтому он будет рассмотрен отдельно от процесса Сольве.

1.3.1.2.1 Метод вымораживания

В данном методе [46] фильтровальную жидкость донасыщают аммиаком и углекислым газом и направляют на низкотемпературную кристаллизацию в присутствие хлорида натрия для более полного выделения хлорида аммония. Путём повторной кристаллизации получают достаточно чистый продукт.

Этот метод не требует расхода пара на выпарку, а также значительное уменьшение коррозии аппаратуры при пониженных температурах.

1.3.1.2.2 Метод высаливания

В данном методе [4], в процесс Сольве вводят третью соль, например, нитрат натрия или сульфат аммония, которая высаливает хлорид аммония.

Сначала насыщают раствор нитратом натрия, аммиаком и углекислым газом и в результате получают бикарбонат натрия и нитрат аммония (19).



После отделяют осадок бикарбоната натрия и в оставшийся раствор вводят хлорид натрия (20).

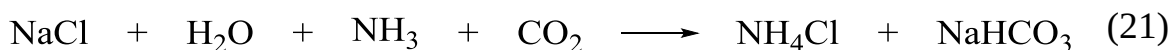


В результате образуется хлорид аммония, который выпадает в осадок. Осадок отделяют, а раствор нитрата натрия снова возвращают на насыщения аммиаком и углекислым газом. Отжатый на центрифуге хлорид аммония содержит до 5% влаги, до 1 % бикарбоната натрия и ничтожные количества хлорида натрия.

Наиболее экономичным является метод производства хлорида аммония высаливанием его из фильтровой жидкости твердым хлористым натрием. Этот процесс может быть организован, когда содовый завод использует в качестве сырья не соляной раствор, а твердую каменную соль.

1.3.2 Модифицированный процесс Сольве

Модифицированный процесс был разработан в Японии [47]. Этот синтетический процесс объединяет производство кальцинированной соды и хлористого аммония [48-53]. Он отличается от процесса Сольве, что хлорид аммония также осаждают из маточной жидкости (фильтровальной жидкости), где хлорид натрия и раствор аммиака смешивают при 40 °С, пока раствор не насытится. Затем в систему вводят углекислый газ и начинает выпадать менее растворимый бикарбонат натрия (как и в методе Сольве). Осадок фильтруют. Затем фильтрат охлаждают до 10 °С. При этом начинает выпадать хлорид аммония. Хлористый аммоний фильтруют, а фильтрат используют повторно для производства следующей порции соды (21).



Количество продуктов: хлорида натрия и бикарбоната натрия практически одинаковое (на каждый моль бикарбоната натрия образуется один моль хлорида натрия). В модифицированном методе Сольве отсутствует исходное сырьё – известняк, поэтому требуется внешний подвод аммиака и углекислого газа. Аммиак и углекислый газ для данного процесса получают из синтеза аммиака (процесс Габера). Следовательно, эти два процесса должны быть интегрированы в одну систему.

Обычно производство хлорида аммония и бикарбоната натрия осуществляют в непрерывном, рециркуляционном режиме, в котором концентрации внутри цикла могут регулировать в зависимости от того, что является основным продуктом: хлорид аммония или карбонат натрия. Отличие модифицированного метода от обычно, лишь в том, что в нём не происходит рециркуляции аммиака.

Модифицированный процесс Сольве также не имеет проблем с утилизацией отходов, так как хлорид натрия полностью используется для получения ценного продукта – хлорида аммония.

Описанный метод вызывает определенный интерес, однако полностью перейти на эту технологию нельзя, так как количество получаемого при этом хлорида аммония значительно превышает спрос.

1.4 Параметры, влияющие на выделения хлористого аммония

Реакция между аммиачным соляным раствором и углекислым газом зависит от различных параметров.

1.4.1 Температура реакции

Скорость реакции сильно зависит от температуры. Как правило, реакцию проводят при температуре, близкой к температуре кристаллизации бикарбоната натрия (10-20 °C) и при атмосферном давлении. При дальнейшем повышении температуры бикарбонат натрия сольбилизируется и делает разделение от хлористого аммония, менее эффективным.

Также стоит отметить, что при повышенных температурах ухудшается абсорбция углекислого газа аммиачной водой (оптимальная температура 5-25°C) [54].

1.4.2 Время реакции

Скорость конверсии увеличивается с оптимизацией времени реакции. Экзотермическая реакция между аммиачным соляным раствором и углекислым газом в условиях растворения аммония в молярном соотношении

соляного раствора 2 : 1.100 г сухого льда и с температурой 15 °С, через 30 мин наблюдается приблизительный выход хлорида аммония с 70%-ной конверсией. Через один час конверсия достигает 80%. В течение длительного времени проведения реакции, более одного часа, конверсия падает из-за присутствия примесей в соляном растворе, которые конкурируют за аммиак и снижают его доступность в реакции с углекислым газом [55].

1.4.3 Насыщение соляного раствора аммония до молярного соотношения

Молярное соотношение раствора аммония к насыщенному соляному раствору является одним из важных факторов, влияющих на эффективность конверсии, а также снижения издержек производства хлорида аммония. Аммиак растворяет соль хлорида натрия и буферизирует раствор при основном значении рН более 9 и, следовательно, позволяет осадить бикарбонат натрия, который менее водорастворим в основном растворе, чем хлористый аммоний. Для повышения рН до 9 требуется, только небольшое количество аммиака.

Важно отметить, что стехиометрическое количество аммиака, требуемое реакцией (21), составляет один моль. Однако в реальном процессе может потребоваться избыток аммиака. Экспериментальная оценка влияния избытка аммиака на выход хлорида аммония при 15 °С показала, что выход увеличивается с увеличением соотношения $\text{NH}_3 / \text{NaCl}$, достигая максимума при 4 [56].

1.4.4 Интенсивность перемешивания

Эффект смешивания является более значительным во время протекания медленной реакции аммиачного соляного раствора с сухим льдом. Когда фазовое равновесие устанавливается, эффект смешивания становится незначительным, однако 100-200 об/мин остаются оптимальной скоростью вращения, используемой для обеспечения плоской поверхности контакта газ-жидкость [56].

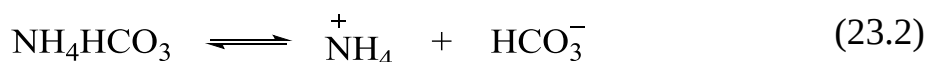
1.4.5 Чистота реагентов

Примеси, присутствующие в соляном растворе, такие как карбонаты металлов, могут конкурировать за аммиак и уменьшать его доступность для реакции с углекислым газом. Карбонат магния, который обычно присутствует в реакционном растворе, взаимодействует с аммиаком с образованием гидроксида магния и бикарбоната аммония (22) [56].



1.4.6 Растворимость бикарбоната натрия

В водном растворе хлорид натрия, гидрокарбонат аммония и бикарбонат натрия присутствуют в ионной форме (23).



Увеличение концентрации ионов натрия путем добавления большего количества хлорида натрия в раствор приведет к смещению равновесия реакции влево и, следовательно, уменьшит растворимость бикарбоната натрия, аналогично в случае гидрокарбоната аммония с точки зрения воздействия на равновесие реакции из-за общего бикарбонатного иона, присутствующего в обоих соединениях [56].

2. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Показатели ГОСТов на сырьё: аммиак водный, известняк, соляная кислота, натрий хлористый, вода дистиллированная; и на продукцию: хлористый аммоний и кальцинированная сода сведены в таблице 1 [57-63].

Таблица 1 – Характеристика сырья и готовой продукции по ГОСТу

№	Наименование сырья и продуктов	Государственный стандарт	Наименование показателей	Норма
1	2	3	4	5
1	Аммиак водный	ГОСТ 3790-79изм. № 1, 2	1. Внешний вид 2. Массовая доля аммиака, %, не менее 3. Массовая доля нелетучего остатка, % не более 4. Массовая доля углекислых солей, %, не более 5. Массовая доля общей серы, %, не более 6. Массовая доля фосфатов, %, не более 7. Массовая доля хлоридов, %, не более 8. Массовая доля железа, %, не более 9. Массовая доля тяжелых металлов, %, не более 10. Массовая доля суммы кальция и магния, %, не более	1. Бесцветная прозрачная жидкость 2. 25 3. 0.002 4. 0.001 5. 0.0002 6. 0.00005 7. 0.00005 8. 0.00001 9. 0.00005 10. 0.0001

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			11. Массовая доля вещества восстанавливающих KMnO_4 (в пересчёте на 0), % не более	11. 0.0008
2	Известняк	ГОСТ 2709-86	Состав, % 1. Кальцит 2. Кварц 3. Полевые шпаты 4. Монтмориллонит 5. Мусковит, иллит 6. Другие минералы (амфибол, пирит, хлорит)	1. 85 2. 4 3. 1 4. 7 5. 1 6. 2
3	Соляная кислота	ГОСТ 3118-77 изм. № 1	1. Внешний вид 2. Массовая доля соляной кислоты, % 3. Массовая доля остатка после прокаливании (в виде сульфатов), %, не более 4. Массовая доля сульфитов, %, не более 5. Массовая доля сульфатов, %, не более 6. Массовая доля свободного хлора, %, не более 7. Массовая доля аммонийных солей, %, не более 8. Массовая доля железа, %, не более 9. Массовая доля мышьяка, %, не более 10. Массовая доля тяжелых металлов, %, не более	1. Бесцветная жидкость 2. 35-38 3. 0.0005 4. 0.0002 5. 0.0002 6. 0.00005 7. 0.0003 8. 0.00005 9. 0.000005 10. 0.00005
4	Натрий хлористый	ГОСТ 4233-77 изм. № 2	1. Внешний вид 2. Массовая доля хлористого натрия в	1. Бесцветные кристаллы 2. 99.9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			прокалённом препарате, не менее 3. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более 4. Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более 5. Массовая доля общего азота, %, не более 6. Массовая доля йодидов (I), %, не более 7. Массовая доля бромидов, %, не более 8. Массовая доля сульфатов, %, не более 9. Массовая доля фосфатов, %, не более 10. Массовая доля бария, %, не более 11. Массовая доля железа, %, не более 12. Массовая доля магния, %, не более 13. Массовая доля мышьяка, %, не более 14. Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более 15. Массовая доля калия, %, не более 16. Массовая доля кальция, %, не более 17. pH раствора препарата с массовой долей 5%	3. 0.003 4. 0.5 5. 0.0005 6. 0.001 7. 0.005 8. 0.001 9. 0.0005 10. 0.001 11. 0.0001 12. 0.0005 13. 0.00002 14. 0.0002 15. 0.005 16. 0.002 17. 5-8
5	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72 изм. № 1, 2	1. Внешний вид 2. Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм ³ , не более	1. Бесцветная жидкость 2. 5 3. 0.02

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
			3. Массовая концентрация аммиака и аммонийных солей, мг/дм ³ , не более 4. Массовая концентрация нитратов, мг/дм ³ , не более 5. Массовая концентрация сульфатов, мг/дм ³ , не более 6. Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³ , не более 7. Массовая концентрация алюминия, мг/дм ³ , не более 8. Массовая концентрация железа, мг/дм ³ , не более 9. Массовая концентрация кальция, мг/дм ³ , не более 10. Массовая концентрация меди, мг/дм ³ , не более 11. Массовая концентрация свинца, мг/дм ³ , не более 12. Массовая концентрация цинка, мг/дм ³ , не более 13. Массовая концентрация веществ, восстанавливающих КМnO ₄ (0), мг/дм ³ , не более 14. рН воды 15. Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	4. 0.2 5. 0.5 6. 0.02 7. 0.05 8. 0.05 9. 0.8 10. 0.02 11. 0.05 12. 0.2 13. 0.08 14. 5.4-6.6 15. 5·10 ⁻⁴
6	Кальцинированная сода	ГОСТ 5100-85 изм. № 1	Марка Б 1. Внешний вид 2. Массовая доля углекислого натрия, %, не менее 3. Массовая доля углекислого натрия в пересчёте на	1. Порошок белого цвета 2. 99.4 3. 98.9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

			непрокалённый продукт, %, не менее 4. Массовая доля потери при прокаливании (при 270-300 °С), %, не более 5. Массовая доля хлоридов в пересчёте на NaCl, %, не более 6. Массовая доля железа в пересчёте на Fe ₂ O ₃ , %, не более 7. Массовая доля веществ, нерастворимых в воде, %, не более 8. Массовая доля сульфатов в пересчёте на Na ₂ SO ₄ , %, не более 9. Насыпная плотность, г/см, не менее 10. Гранулометрический состав 11. Магнитные включения размером более 0.25 мм	4. 0.5 5. 0.4 6. 0.003 7. 0.03 8. 0.04 9. Не номируется 10. То же 11. То же
7	Хлористый аммоний	ГОСТ 3773-72 изм. № 1, 2, 3	1. Внешний вид 2. Массовая доля хлористого аммония, %, не менее 3. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более 4. Массовая доля остатка после прокаливании (в виде сульфатов), %, не более 5. Массовая доля нитратов, хлоратов и других окислителей, %, не более 6. Массовая доля сульфатов, %, не более	1. Белый мелкокристаллический порошок 2. 99.5 3. 0.002 4. 0.005 5. 0.0005 6. 0.002

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

			7. Массовая доля фосфатов, %, не более	7. 0.0003
			8. Массовая доля железа, %, не более	8. 0.0002
			9. Массовая доля кальция, %, не более	9. 0.001
			10. Массовая доля магния, %, не более	10. 0.001
			11. Массовая доля мышьяка, %, не более	11. 0.00001
			12. Массовая доля тяжёлых металлов, %, не более	12. 0.0002
			13. pH раствора препарата с массовой долей 5%	13. 4.5-5.5

2.2 Описание проведённого опыта

Для проведение данного эксперимента были предоставлены химические реагенты от предприятия ОАО «ТольяттиАзот».

В круглодонную колбу, объёмом 1000мл, которая сверху закрывается пробкой с отходящей от нее трубкой, мы погружали известняк, после чего к нему небольшими порциями приливали концентрированную соляную кислоту. В результате их взаимодействия образовывался углекислый газ. Получаемый диоксид углерода, по выше указанной трубке, переходил в реакционную смесь, которая состояла из хлорида натрия и аммиачной воды (рис. 1).

В реакционной зоне, на протяжении всей химической реакции смесь подвергалась постоянному перемешиванию, сам процесс проводился при строгом температурном режиме 10-15 °С.

На первой стадии мы получали гомогенный раствор, который требовал последующего разделения (рис. 2).

Разделение проводили методом вымораживания, для чего применялась ледяная баня, состоящая из льда и поваренной соли. В такой бане температура раствора была опущена строго до (-10 – (-15)) °С. Процесс вымораживания занял у нас 10-15 минут (рис. 3).

В результате данного разделения в осадок выпадала кальцинированная сода, которую мы подвергли отделению от оставшегося раствора методом фильтрации. Отфильтрованную соду высушили и взвесили, ее масса составила 41.69 г.

Для получения кристаллов хлористого аммония, из остывшего, после фильтрации раствора необходимо было удалить лишнюю воду. Для этого существуют множество методов. В рамках производства на предприятие, было бы удобнее использовать метод выпаривания, но мы в лабораторных условиях просто испарили лишнюю воду, оставив на неделю сушиться в чашках Петри, до образования прозрачно-белых кристаллов хлористого аммония. (рис. 4). Полученный хлорид аммония взвесили, его масса составила 35.01 г.



Рисунок 1- Лабораторная установка для проведения эксперимента

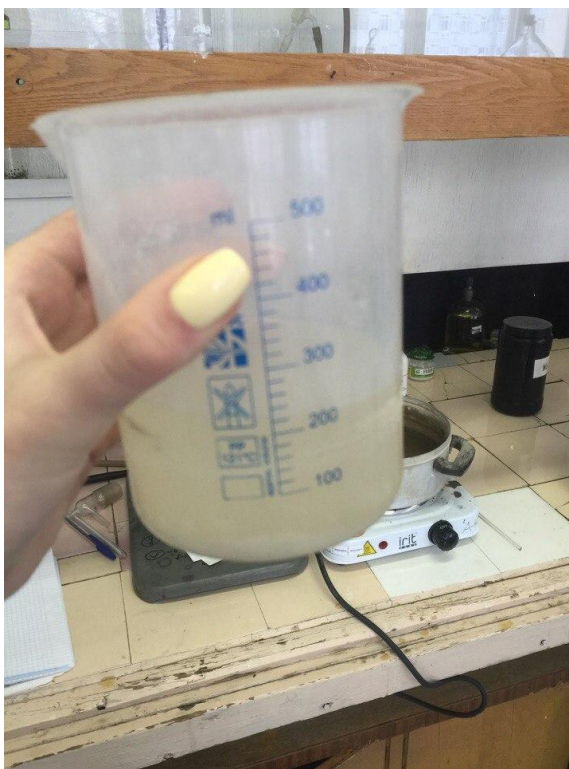


Рисунок 2- Гомогенный раствор кальцинированной соды и хлористого аммония

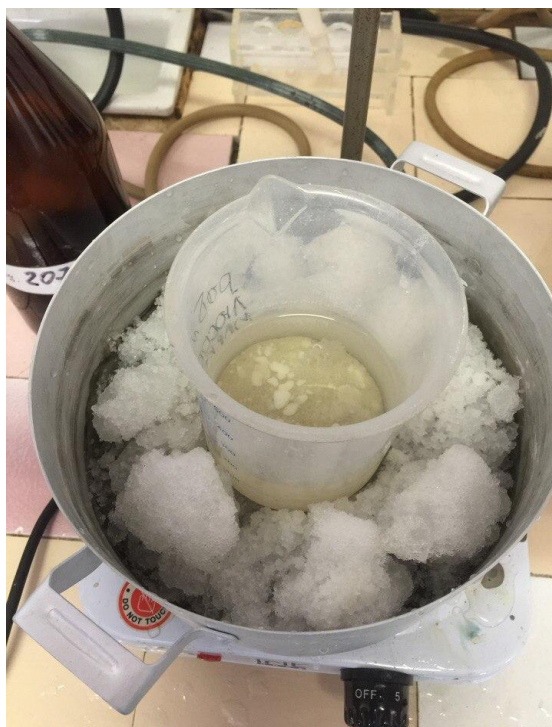


Рисунок 3- Выделение кальцинированной соды вымораживанием на ледяной бане

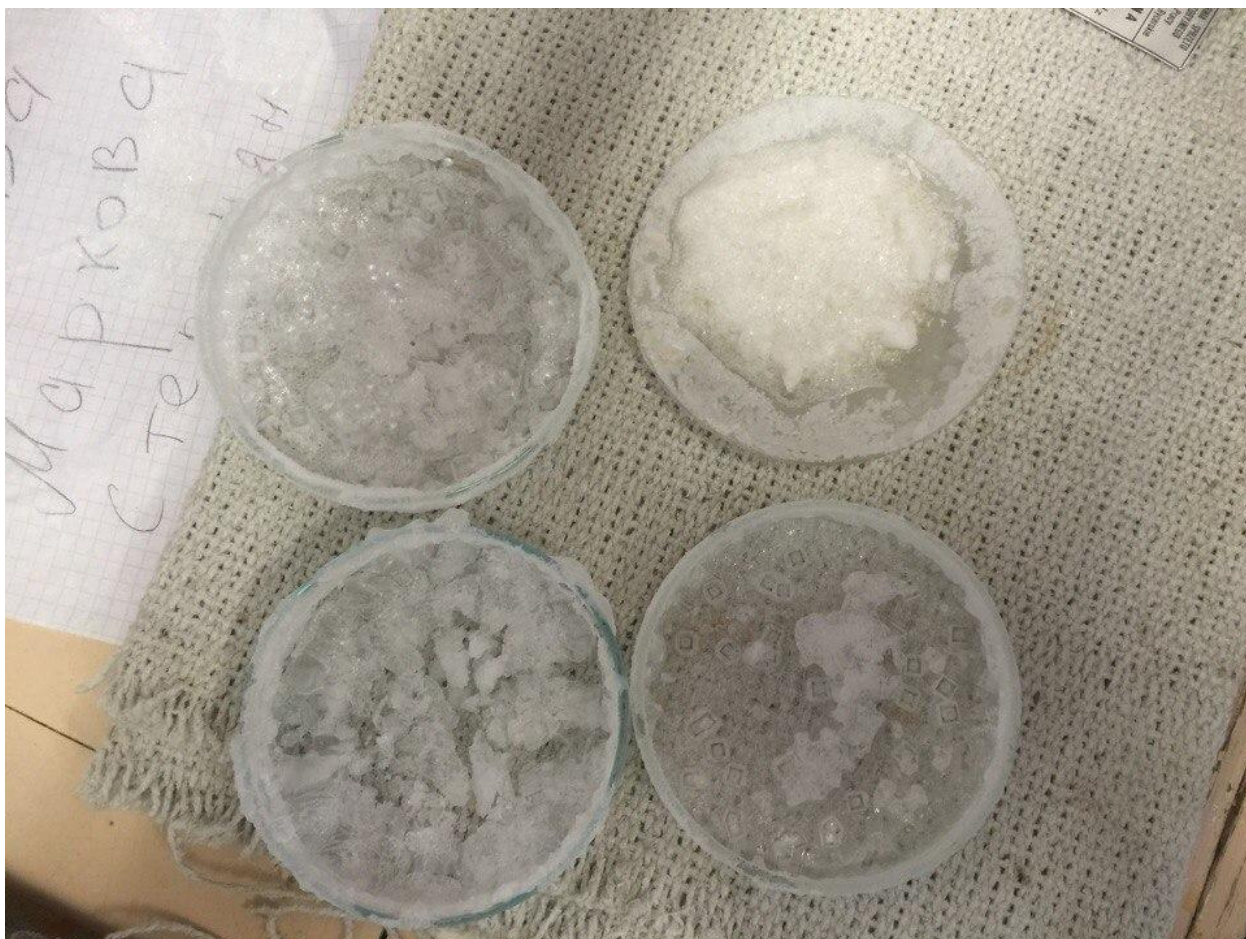


Рисунок 4- Полученные кристаллы хлористого аммония и кальцинированной соды

2.3 Анализ существующих патентов по теме исследования

По вышеописанным способам кальцинированной соды и хлористого аммония был проведен глобальный патентный поиск, в результате которого методом сравнения мы выяснили, что наша методика является самой простой и доступной на сегодняшний день, что мы и доказали экспериментально.

2.4 Материальный баланс

Схема материального потока представлена на рисунке 5:

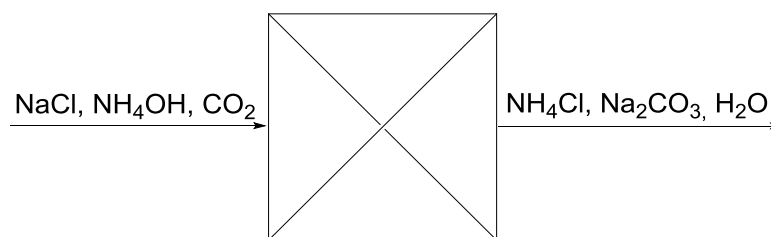
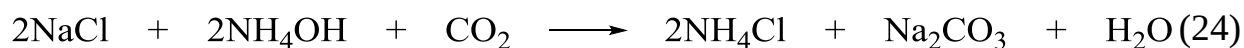


Рисунок 5 – Схема материального потока

Уравнение реакции (Реакция 24):



2.4.1 Расчёт приходной части

Расчёт вели на 100 г хлорида натрия.

Масса аммиачной воды необходимая для протекания реакции составляет:

$$m(\text{NH}_4\text{OH})_{\text{исх}} = m(\text{NaCl}) \cdot 2 \cdot M(\text{NH}_4\text{OH}) / 2 \cdot M(\text{NaCl}), \quad (1)$$

где $m(\text{NaCl})$ – масса хлорида натрия, г;

$M(\text{NH}_4\text{OH})$ – молекулярная масса аммиачной воды, г/моль;

$M(\text{NaCl})$ – молекулярная масса хлорида натрия, г/моль.

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = 100 \cdot 2 \cdot 35 / 58.5 \cdot 2 = 59.8 \text{ г}$$

Масса углекислого газа необходимая для протекания реакции составляет:

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{NaCl}) \cdot M(\text{CO}_2) / 2 \cdot M(\text{NaCl}), \quad (2)$$

где $M(\text{CO}_2)$ – молекулярная масса углекислого газа, г/моль.

$$m(\text{CO}_2) = 100 \cdot 44 / 58.5 \cdot 2 = 37.6 \text{ г}$$

2.4.2 Расчёт расходной части

Масса (теоретическая) полученного хлористого аммония составляет:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{теор}} = m(\text{NaCl}) \cdot 2 \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) / 2 \cdot M(\text{NaCl}), \quad (3)$$

где $M(\text{NH}_4\text{Cl})$ – молекулярная масса хлористого аммония, г/моль.

$$m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{теор}} = 100 \cdot 2 \cdot 53.5 / 58.5 \cdot 2 = 91.5 \text{ г}$$

Масса (теоретическая) полученной кальцинированной соды составляет:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{теор}} = m(\text{NaCl}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 2 \cdot M(\text{NaCl}), \quad (4)$$

где $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молекулярная масса кальцинированной соды, г/моль.

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{теор}} = 100 \cdot 106 / 58.5 \cdot 2 = 90.6 \text{ г}$$

Масса полученной воды составляет:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{NaCl}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / 2 \cdot M(\text{NaCl}), \quad (5)$$

где $M(\text{H}_2\text{O})$ – молекулярная масса воды, г/моль.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \cdot 18 / 58.5 \cdot 2 = 15.3 \text{ г}$$

2.4.3 Массовая доля сырья и продуктов

Массовая доля вещества рассчитываем по формуле:

$$W_{\%} = m \cdot 100\% / m(\Sigma), \quad (6)$$

где m – масса вещества, г;

$m(\Sigma)$ – суммарная масса сырья (продуктов), г.

$$W(\text{NaCl}) = 59.8 \cdot 100\% / 197.4 = 30.3\%$$

$$W(\text{CO}_2) = 37.6 \cdot 100\% / 197.4 = 19\%$$

$$W(\text{NH}_4\text{Cl}) = 91.5 \cdot 100\% / 197.4 = 46.4\%$$

$$W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 90.6 \cdot 100\% / 197.4 = 45.9\%$$

$$W(\text{H}_2\text{O}) = 15.3 \cdot 100\% / 197.4 = 7.7\%$$

Таблица 2 – Количественный состав материального потока

Приход			Расход		
Компонент	г	%, масс	Компонент	г	%, масс
NaCl	100	50.7	NH ₄ Cl	91.5	46.4
NH ₄ OH	59,8	30.3	Na ₂ CO ₃	90.6	45.9
CO ₂	37.6	19	H ₂ O	15.3	7.7
Σ	197.4	100	Σ	197.4	100

2.4.4 Выход продуктов

Выход продуктов реакции рассчитываем по формуле:

$$\eta = m_{np} \cdot 100\% / m_{теор}, (7)$$

где m_{np} – практическая масса вещества, г;

$m_{теор}$ – теоретическая масса вещества, г.

$$\eta(NH_4Cl) = 35 \cdot 100\% / 91.5 = 38.3\%$$

$$\eta(Na_2CO_3) = 41.69 \cdot 100\% / 90.6 = 46\%$$

3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ И КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

3.1 Экологические аспекты при производстве хлорида аммония

Проблемы загрязнения, при производстве хлористого аммония, не являются критическими. При тщательной очистке потоков сточных вод может быть практически полностью устранено загрязнение. Однако из-за высокого содержания аммиака любым очищенным сточным водам потребуется обработка [64].

Очистка отработанных газов соляной кислотой с целью получения дополнительного хлорида аммония обеспечивает четкое решение проблемы газообразных выбросов. Обычно достигаются конверсии аммиака в 98% и конверсии каменной соли 95%, точные значения в зависимости от типа процесса и меры по охране окружающей среды [65].

Влияние хлористого аммония на атмосферный воздух, как и воду, связано в основном с их азотными формами. Азот минеральных удобрений поступает в воздух либо в свободном виде (в результате денитрификации), либо в виде летучих соединений (например, в форме закиси N_2O) [64].

По современным представлениям, газообразные потери азота из азотных удобрений составляют от 10 до 50% от его внесения. Действенным средством снижения газообразных потерь азота является научно обоснованное их применение (внесение в корнеобращенную зону для быстрого поглощения растениями, использование веществ – ингибридов газообразных потерь [66].

Хлористый аммоний способен оказывать отрицательное воздействие как на растения, так и на качество растительной продукции, а также на организмы, ее потребляющие.

При высоких дозах хлорида аммония увеличивается риск заболевания растений. Имеет место чрезмерное накопление зеленой массы, и резко возрастает вероятность полегания растений.

Хлористый аммоний отрицательно действует на животных и человека в основном через воду, куда поступает высвобождающийся хлор [67].

3.2 Экологические аспекты получения кальцинированной соды

Производство кальцинированной соды по аммиачному методу производства связано с использованием природных материальных ресурсов: известняка (CaCO_3) и каменной соли (NaCl). На 1 тонну кальцинированной соды образуется 10-12 м³ так называемой дистиллерной жидкости - отхода производства, содержащего твердую и жидкую фазу. Твердая фаза содержит в своем составе минералы CaCO_3 , MgCO_3 , а жидкая фаза CaCl_2 , NaCl . Процент использования в технологии соды карбонатного сырья составляет около 80 %, а каменной соли около 70 %. Таким образом, очевидно, что значительная часть природного сырья используется не рационально и складывается в виде отходов в шламонакопителях, так называемых «белых морях». Добыча известняка производится открытым способом, что связано с разработкой уникальных природных ландшафтов [68].

Твердые и жидкие отходы производства кальцинированной соды практически во всем мире не находят промышленного применения и усугубляют экологическое состояние районов производства кальцинированной соды. Задача ученых и промышленников - свести к минимуму нарушение экологического равновесия, а это может быть решено внедрением новых технологий, позволяющих реализовать почти все отходы горных и подземных пород, используемых в производстве соды [68].

Из фильтрата, оставшегося после отделения гидрокарбоната, под воздействием гашеной извести регенерируется аммиак. Главным побочным продуктом производства кальцинированной соды выступает хлорид кальция,

утилизация которого представляет собой серьезную экологическую проблему. Попытки использовать это вещество для борьбы с гололедицей приводят к засаливанию почвы и сильному угнетению растительного покрова. Вариантом для устранения обледенения могло бы послужить использование экологического более чистого ацетата аммония [69].

Так же стоит обратить внимание и на то обстоятельство, что еще на заре двадцатого века во Франции был запатентован метод производства поташа (вещества, во многом сходного своим химическим строением с кальцинированной содой) по схеме Сольве, но с заменой токсичного аммиака, на триметиламин. Правда, широкого применения данная методика не имела из-за высокой стоимости последнего [69].

И конечно же стоит учитывать и тот факт, что высокая растворимость кальцинированной соды обусловлена особенностями химического строения этого вещества, в частности наличием водородных связей между анионами, благодаря чему гидрокарбонат-ионы объединяются в димеры.

Нельзя не принимать во внимание то, что неправильное использование кальцинированной соды может привести к неприятностям. Если перепутать кальцинированную соду с пищевой, можно нанести вред своему здоровью [69].

3.3 Расчет экономической выгоды процесса

3.3.1 Расчёт затрат сырья

Из материального баланса известно, что для получения 0.915 т хлористого аммония требуется:

- 1 т хлорида натрия

Стоимость 1 т хлорида натрия составляет 15000 руб [70].

- 0.598 т аммиачной воды

Стоимость 1 т аммиачной воды составляет 5000 руб [70], отсюда стоимость необходимого количества:

$$P(NH_4OH) = 5000 \cdot 0.598 / 1 = 2990 \text{ руб}$$

- 0.376 т углекислого газа

Стоимость 1 т углекислого газа составляет 5500 руб [70], отсюда стоимость необходимого количества:

$$P(CO_2) = 5500 \cdot 0.376 / 1 = 2068 \text{ руб}$$

Затраты на производство 0.915 т хлористого аммония составляет:

$$Z(NH_4Cl) = P(NaCl) + P(NH_4OH) + P(CO_2), \quad (8)$$

где $P(NaCl)$ – стоимость 1 т хлорида натрия, руб;

$P(NH_4OH)$ – стоимость 0.598 т аммиачной воды, руб;

$P(CO_2)$ – стоимость 0.376 т углекислого газа, руб.

$$Z(NH_4Cl) = 15000 + 2990 + 2068 = 20058 \text{ руб}$$

Затраты на производство 1 т хлористого аммония составляет:

$$Z(NH_4Cl) = 20058 / 0.915 = 21921 \text{ руб/т}$$

3.3.2 Экономия хлористого аммония

Рыночная стоимость хлористого аммония на сегодняшний день составляет 24000 руб/т [70], отсюда экономическая выгода процесса:

$$V = 24000 - 21921 = 2079 \text{ руб/т}$$

В процентах:

$$V(\%) = 2079 \cdot 100\% / 24000 = 8.7\%$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Рассмотрены методы совмещенного получения хлористого аммония и кальцинированной соды, выявлены их недостатки. В качестве них отмечена сложность технологической схемы производства, высокая стоимость сырьевого материала.

2. предложен способ совместного получения хлористого аммония и кальцинированной соды путем переработки аммиачной воды, углекислого газа и поваренной соли, при чем два первых реагента являются крупнотоннажными отходами ПАО «ТольяттиАзот».

3. Составлен материальный баланс процесса, рассчитана экономическая эффективность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sauchelli, V. Fertilizer nitrogen: Its chemistry and technology / V. Sauchelli,. – New York :Reinhold Publishing Corp., 2004. – P. 237 – 241.
2. Wiberg, E. Inorganic Chemistry / E. Wiberg, N. Wiberg. –New York :Academic Press., 2001. – P. 614.
3. Пат. 2257345 (2005) РФ. Способ получения зернистого хлорида аммония / В.Е. Сороко [и др.]. – 2005. – №21.
4. Позин, М.Е. Технология минеральных солей: в 2-х т. / М.Е. Позин,–Л. : Химия, 2004. – С. 1254 – 1257.
5. Rowley, S.P. General chemistry I laboratory manual / S.P. Rowley,–Dubuque : Kendall Hunt Publishing Company, 2011. P. 65.
6. Hou, T.P. Alkali and chlorine production / Т.Р. Hou, [идр.]. – New York : Van Nostrand Co. Inc., 2002. – P. 402 – 459.
7. Позин, М.Е. Технология минеральных солей: в 2-х т. / М.Е. Позин,–Л. : Химия, 2004. – С. 1258.
8. Zapp, К-Н. Ammonium compounds – Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry / К-Н. Zapp,[идр.]. – Berlin : Wiley-VCH, 2002. – P. 276 – 281.
9. Labash, J.A. The reciprocal salt-pair system: sodium chloride – ammonium sulphite – sodium sulphite - ammonium chloride - water at 20 °C and 60 °C / J.A. Labash, G.R. Lusby // Can. Chem. Process Ind. – 2005. – Vol. 33, № 1. P. 787 – 796.
10. Pat. 3595609 (2009) US. Cyclic process for producing potassium nitrate and ammonium chloride / L.J. Beckham,. – 1969.
11. Pat. 2142114 (2001) DE. Verfahren zur Herstellung von praktischchloridfreiem K₂SO₄ und von reinem NH₄Cl durch Umsetzung von KCl und (NH₄)₂SO₄ / A. Singewald,[идр.]. – 2001.

12. Pat. 105439173 A (2015) CN. Method for preparing potassium sulfate and refining ammonium chloride by introducing ammonia / M.L. Go,[идр.]. – 2015.
13. Pat. 103771461 A (2012) CN. Double decomposition method for preparing potassium nitrate / H.J. Zhang,[идр.]. – 2012.
14. Pat. 1827526 A (2005) CN. Process for preparing potassium nitrate by double decomposition method / T. Sakai,[идр.]. – 2005.
15. Pat. 104609447 A (2014) CN. Method for preparing potassium nitrate for solar thermal power generation / X. Wu,. – 2014.
16. Pat. 101955209 A (2010) CN. Waste steam heat recycling method in potassium nitrate production / X.L. Liu,[идр.]. – 2010.
17. Zumdahl, S. Chemical Principles / S. Zumdahl,.–Boston : Houghton Mifflin Company, 2009. – P. 23.
18. Pat. 101643226 A (2009) CN. Method for producing nitrate and ammonium chloride with double decomposition circulation method / Z.C. Chen,. – 2009.
19. Curlin, L.C. Sodium carbonate; Encyclopedia of chemical technology / L.C. Curlin, T.V. Bommaraju. – Amsterdam :Elsevier science publishers, 2002. – P. 1025 – 1037.
20. Örgül, S. Evaluation of soda ash production parameters from Beypazaritrone ore / S. Örgül,. - Dubuque : Kendall Hunt Publishing Company, 2003. P. 121.
21. Kostick, D.S. Soda Ash / D.S. Kostick, // USGS science for a changing world – 2011. – P. 71 – 81.
22. Pat. 6251346 B1 (2005) US. Solution mining of carbonate/bicarbonate deposits to produce soda ash / T.H. Neuman, R.W. Chastain,. – 2006.
23. Pat. 6576206 (2003) US. Bicarbonate conversion in a carbonate monohydrate process / W.C. Copenhafer, T.H. Neuman, - 2003.
24. Pat. 6244041 (2003) US. Liquid-propellant rocket engine chamber and

its casing / A.A. Vasin, [и др.] – 2003.

25. Pat. 3819805 (2004) US. Process for the preparation of soda ash from trona ore / C Graves, P Sopchak, – 2004.

26. Pat. 7638109 (2009) US. Production of sodium sesquicarbonate and sodium carbonate monohydrate / W.C. Copenhafer, – 2009.

27. Pat. 20070140945 (2007) US. Production of sodium sesquicarbonate and sodium carbonate monohydrate / W.C. Copenhafer, – 2007.

28. Pat. 5609838 (2007) US. Equilibrium production of sodium carbonate from sodium bicarbonate / T.H. Neuman, R W. Chastain, 2007.

29. Pat. 6589497 (2003) US. Process for preparing soda ash from solution mined bicarbonate brines / D E. Smith, – 2003.

30. Pat. 3528766 (2006) US. Process for making soda ash substantially free from organics / J.S Coglaiti, J.N Dallman, – 2007.

31. Kiefer, D.M. It was all about alkali / D.M. Kiefer, // Today's Chemist at Work – 2002. – Vol. 11, № 1. P. 45 – 46.

32. Clow, A. Chemical revolution / A. Crow, N.L. Crow, – Manchester : Ayer Co Pub, 2002. – P. 65 – 90.

33. Madima, T. Manufacturing of synthetic soda ash / T. Madima,[и др.]. – Cape Town : Cape Town Book Fair, 2009. – P. 92.

34. Зайцев, И.Д. Производство соды / И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев, – М. : Химия, 2006. – С. 312.

35. Крашенинников, С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия / С.А. Крашенинников, – М. :Высш. шк., 2005. – С. 287.

36. Dusek, M. Sodium carbonate revisited / M. Dusek,[и др.] // ActaCryst. – 2003. – Vol. 59, P. 337 – 352.

37. Шокин, И.Н. Технология соды / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников, – М. : Химия, 2005. – С. 288.

38. Коробочкин, В.В. Производство карбоната натрия / В.В.

Коробочкин, Д.А. Горлушко, И.В. Фролова – Томск : ТПУ, 2010. – С. 110.

39. Мельников, Е.Я. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений / Е.Я. Мельников,[и др.]. – М. : Химия, 2003. – С. 202.

40. Glanville, J. Soda ash-manufacture - An example of what / J. Glanville, E. Rau // J. Chem., Educ. – 2003. – Vol. 50, № 1. P. 64.

41. Pat. 1118332 (1914) US. Ammonia-soda process. / A Clemm, – 2004.

42. Pat. 1570299 (1926) US. Ammonia soda process / A.H. Galt, – 2006.

43. Pat. 1384141 (1921) US. Ammonia-soda process / J.H. Macmahon, – 2002.

44. Pat. 2189826 (1940) US. Ammonia soda process / A.W Irene, – 2003.

45. Kasikowski, T. Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study / T. Kasikowski, R. Buczkowski, E. Lemanowska, // J. Environmental Management – 2004. – Vol. 73, № 4. P. 339 – 356.

46. Егоров, А.П. Общая химическая технология неорганических веществ / А.П. Егоров, А.И. Шерешевский, И.В. Шманенков, – М. : Химия, 2005. – С. 488.

47. Wagialla, I. S. The manufacture of soda ash in the Arabian Gulf / I.S. Wagialla,[и др.] // International Journal of Production Economics – 2002. – Vol. 27, № 2. P. 145 – 153.

48. Hou, D. Manufacture of soda, with special reference to the ammonia process: a practical treatise / D. Hou, – New York : Chemical Catalog, 2003. – P. 87 – 90.

49. Rant, Z. Erzeugung von soda / Z. Rant,–Stuttgart :Enke-Verlag, 2004. – P. 136 – 137.

50. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: в 2-х кн. / Т.Г. Ахметов,– М. :Высш. шк., 2002. – С. 548 – 564.

51. Якименко, Л.М. Производство хлора, каустической соды и

неорганических хлорпродуктов / Л.М. Якименко, – М. : Химия, 2004. – С. 600.

52. Miyata, T. Process for synthetic soda ash production / T. Miyata, // Chem. Ind. – 2003. – Vol. 5, № 4. P. 142 – 145.

53. Pat. 2007139392 A1 (2006) WO. A modified solvay process, and uses thereof for processing CO₂-containing gas streams and for desalination / O. Chaalal, – 2006.

54. Derks, P.W.J. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solution / P.W.J. Derks, G.F. Versteeg, // Energy Procedia – 2009. – Vol. 1, № 1. P. 1139 – 1146.

55. Jibril, B. Chemical conversions of salt concentrates from desalination plants / B.E.Y. Jibril, A.A. Ibrahim, // Desalination – 2002. – Vol. 139, № 1. P. 287 – 295.

56. El-Naas, M.H. A combined approach for the management of desalination reject brine and capture of CO₂ / M.H. El-Naas, A.H. Al-Marzouqi, O. Chaalal, // Desalination – 2010. – Vol. 251, № 1. P. 70 – 74.

57. ГОСТ 3760-79. Реактивы. Аммиак водный. Технические условия. – М. :Стандартинформ, 2016. – 10 с.

58. ГОСТ 27098-86. Стандартный образец известняка КН-3. – М. :Стандартинформ, 2010. – 11 с.

59. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 2007. – 14 с.

60. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия. – М. :Стандартинформ, 2008. – 19 с.

61. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. – М. :Стандартинформ, 2010. – 12 с.

62. ГОСТ 5100-85. Сода кальнированная техническая. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 27 с.

63. ГОСТ 3773-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические

условия. – М. :Стандартинформ, 2007. – 8 с.

64. Константинов, В.М. Охрана природы / Константинов, В. М – М. : Академия, 2003. – С. 21-23.

65. Воронков, Н.А. Экология общая, социальная, прикладная / Воронков, Н. А. – М. :Агар, 2002. – С. 7-8.

66. Боков, В.А. Геоэкология / Боков, В. А – Симферополь: Таврия, 2006. – С. 17.

67. Несмеянов, А. Н., Наметкин, С. С. Химическая энциклопедия. В 5-ти томах / Несмеянов, А. Н. [и др.] - М. : Советская энциклопедия, 1988, Т.1. - С. 155.

68. Акимова, Т.А., Хаскин, В. В. Экология. Человек – Экономика / Акимова, Т. А. [и др.] – М. : – Среда. –2002. – С. 23-25.

69. Шатов, А.А. Экологические проблемы производства кальцинированной соды / Шатов, А.А. // Успехи современного естествознания. – 2002. – № 5. – С. 105-106.

70. URL: <http://www.ru.all.biz/> : международный центр интернет-торговли.