

5. ELEMENTY TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ

5.1. WPROWADZENIE

Technologia chemiczna nieorganiczna była jednym z motorów postępu w czasach XIX-wiecznej rewolucji przemysłowej. Odegrała również wielką rolę w pierwszej połowie naszego stulecia, a jej ogromny udział w rozwoju przemysłu ciężkiego i rolnictwa jest niekwestionowany.

Początkowo do technologii nieorganicznej oprócz typowych procesów, takich jak wytwarzanie kwasu siarkowego lub sody, zaliczano również procesy metalurgiczne, ceramiczne i szklarskie. Są one niewątpliwie związane z reakcjami chemii nieorganicznej, jednakże ze względu na ich specyfikę i znaczenie dosyć szybko wyodrębniły się jako oddzielne specjalności przemysłowe.

Bazę surowcową dla technologii nieorganicznej stanowią głównie nieorganiczne materiały, takie jak sole, tlenki metali i niemetali, pierwiastki występujące w stanie rodzimym oraz ich rudy, a także woda i powietrze.

Do procesów o węższym znaczeniu w technologii nieorganicznej należy niewątpliwie zaliczyć wytwarzanie kwasu siarkowego, zablokowaną produkcję amoniaku, kwasu azotowego i nawozów azotowych, produkcję kwasu fosforowego i nawozów fosforowych, wytwarzanie sody i pochodnych, wytwarzanie i przetwarzanie soli nieorganicznych, procesy elektrochemiczne. Są to na ogół technologie wielkotonażowe, których roczna produkcja sięga setek tysięcy, a nawet milionów ton. Wskaźniki dotyczące rocznej produkcji kwasu siarkowego czy sody uchodziły jeszcze do niedawna za parametry oceny stanu uprzemysłowienia danego kraju. Obecnie wskaźniki te straciły już na znaczeniu, a coraz większą rolę w technologii nieorganicznej odgrywa

małotonażowa (często liczona zaledwie w kilogramach) produkcja o specjalnym przeznaczeniu, tj. wytwarzanie czystych pierwiastków i związków chemicznych dla przemysłu elektronicznego, optoelektronicznego, kosmicznego, jądrowego itp.

Od dłuższego już czasu można zaobserwować zjawisko zazębienia się procesów technologii organicznej i nieorganicznej. Zakłady przemysłowe, których profil produkcji kojarzył się dotychczas z produktami przemysłu nieorganicznego, coraz częściej wprowadzają technologie organiczne. Obserwuje się również zjawisko odwrotne. Typowym przykładem jest produkcja mocznika – związku organicznego – obok kwasu i nawozów azotowych. Procesy rafineryjno-petrochemiczne dostarczają natomiast coraz większych ilości siarki otrzymywanej przy okazji odsiarczania produktów naftowych. Innym przykładem może być produkcja kwasu solnego z chlorowodoru stanowiącego uboczny produkt chlorowania parafin. Technologie organiczne i nieorganiczne stają się zatem coraz bardziej komplementarne.

Przemysł chemiczny również u schyłku XX wieku uważany jest za jeden z czynników decydujących o postępie technicznym. Jego nieorganiczna część związana z produkcją wielkotonażową od pewnego czasu przeżywa wyraźny regres. Jest to częściowo spowodowane restrukturyzacją gospodarki światowej, przeżywającej nową rewolucję techniczną, jednocześnie zaś nowe, proekologiczne podejście do otaczającego nas świata każe np. stopniowo ograniczać w rolnictwie sztuczne, często nadmierne nawożenie i zastępować go – przynajmniej częściowo – nawożeniem biologicznym. Niemniej nie grozi nam zapewne w najbliższym czasie zanik technologii nieorganicznej. Oprócz wspomnianych już technologii małotonażowych i specjalnych również ciężka synteza nieorganiczna ma przed sobą jeszcze długie lata egzystencji, jakkolwiek musi się ona przystosować do nowych warunków ekonomicznych.

5.2. CIĄGŁY PROCES OTRZYMYWANIA BIKARBONATU METODĄ SOLVAYA

5.2.1. Wiadomości ogólne

Soda należy od bardzo dawna do podstawowych produktów przemysłu chemicznego. Stosowano ją już w starożytności do produkcji mydła i szkła, wykorzystując do tego celu minerał występujący w niektórych jeziorach Afryki, Azji i Ameryki Północnej będący sodą naturalną, tzw. troną, o

wzorce chemicznym $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W Europie największe znaczenie miała soda wytwarzana w Hiszpanii, Normandii i Szkocji z popiołu pewnych roślin morskich. W miarę rozwoju przemysłu, a także wskutek wielu wojen ograniczających wymianę handlową, zapotrzebowanie na inne sposoby wytwarzania sody i jej pochodnych rosło bardzo szybko, tak że w 1755 r. Francuska Akademia Nauk ogłosiła konkurs na ekonomiczną metodę wytwarzania sody z chlorku sodowego. Dopiero 45 lat później, tj. w 1790 r. udało się francuskiemu lekarzowi Mikołajowi Leblanc opracować metodę spełniającą to wymaganie. Pierwszą fabrykę uruchomiono w St. Denis (produkcja dzienna 300 kg). Później rozwój technologii opartej na metodzie Lablanc'a był niezwykle szybki (szczególnie w Anglii). W istocie metoda ta była stosowana przez ponad 120 lat, przyczyniając się do rozwoju szeregu standardowych aparatów chemicznych, z których wiele z mniejszymi lub większymi zmianami przetrwało do dziś.

Względy ekonomiczne poparte nowoczesnymi jak na owe czasy rozwiązaniami technicznymi doprowadziły do tego, że nowa metoda opracowana przez Ernesta Solvaya i zastosowana po raz pierwszy w 1865 r. w fabryce chemicznej w Couillet w Belgii (dzienna produkcja 1,5 t) wyparła całkowicie metodę Leblanc'a. Metoda Solvaya pozostaje do dzisiaj, mimo istnienia znacznie zmodyfikowanych jej wariantów, podstawowym sposobem produkcji sody (około 80% ogólnej produkcji na świecie). Po drugiej wojnie światowej, szczególnie w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, w coraz większym stopniu wykorzystywano sodę z minerałów pochodzenia naturalnego, co stanowi pozostałe 20% światowej produkcji sody. W przyszłości pewnego znaczenia może nabrać metoda polegająca na wprowadzaniu CO_2 do wodnego roztworu NaOH , będącego poniekąd ubocznym produktem wytwarzania chloru metodą elektrolizy wodnego roztworu chlorku sodowego, pod warunkiem, że zapotrzebowanie na chlor będzie dalej wzrastać szybciej niż zapotrzebowanie na ług sodowy [1, 2, 3].

Roczna produkcja światowa sody kalcynowanej wyniosła w 1991 r. około 30,5 miliona ton. W ostatnich 150 latach zanotowano jej 30-krotny wzrost. Obecnie przyrost światowej produkcji wynosi średnio 10% na 5 lat, a wielkość produkcji pozostaje jednym z kilkunastu syntetycznych wskaźników opisujących poziom rozwoju każdego krajowego przemysłu chemicznego. Na ziemiach polskich produkcję sody rozpoczęto już w 1883 r. w Mątwach koło Inowrocławia. Obecnie w Polsce (dane z 1991 r.) produkuje się ok. 962 tys. ton, co stanowi dobry europejski poziom (w 1989 r. 24,3 kg sody na jednego mieszkańca, wobec np. RFN produkującej w tym samym czasie 24,1 kg sody na jednego mieszkańca) [4].

Należy wspomnieć, że ze względów ekonomiczno-technicznych w zakładach produkujących sodę z reguły wytwarza się sodę kaustyczną (NaOH),

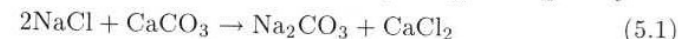
sodę oczyszczoną (NaHCO_3), sodę krystaliczną ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodę ciężką o ciężarze nasypowym dwukrotnie większym niż zwykła soda, a także inne produkty, takie jak $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 i suchy lód (CO_2).

Zastosowanie sody (bez NaOH) w różnych wspomnianych powyżej postaciach jest bardzo szerokie. Około 30% wykorzystywane jest przy wytwarzaniu różnych soli nieorganicznych, takich jak boraks, siarczyn sodowy, szczawian sodowy, dwuchromian sodowy, supertomasyna, saletra sodowa. Stosowana jest ona m.in. w przemyśle szklarskim, hutniczym, metalowym, papierniczym, garbarskim, barwników, gumowym, spożywcym (około 30%) oraz w przemyśle mydlarskim i proszków do prania (około 20%) i innych.

5.2.2. Przebieg procesu otrzymywania sody

Proces otrzymywania sody polega, mówiąc w skrócie, na wydzielaniu się z roztworu złożonego z wody, soli kuchennej, amoniaku i dwutlenku węgla trudno rozpuszczalnej soli kwaśnego węgla sodowego NaHCO_3 , przy czym w roztworze pozostaje chlorek amonowy NH_4Cl . Kolejność łączenia ze sobą substratów jest następująca: do nasyconego wodnego roztworu chlorku sodowego wprowadza się najpierw amoniak, a później w etapie karbonizacji CO_2 . Powstały w ten sposób kwaśny węgiel amonowy NH_4HCO_3 reaguje z NaCl dając trudno rozpuszczalny NaHCO_3 i rozpuszczalny chlorek amonowy NH_4Cl . Oddzielony kwaśny węgiel sodowy poddawany jest ogrzewaniu (kalcynacja) i przekształca się w sodę NaCO_3 , a wydzielony CO_2 zawracany jest do procesu. Z roztworu NH_4Cl odzyskuje się amoniak przez dodanie do roztworu wapna palonego. Powstaje przy tym roztwór CaCl_2 , będący w dużej mierze produktem odpadowym.

Jak wynika z bilansowego równania stechiometrycznego, podstawowymi surowcami przy produkcji sody jest chlorek sodowy i węgiel wapniowy:



W Polsce obie te sole występują w dużych ilościach jako główne składniki soli kamiennej i kamienia wapiennego.

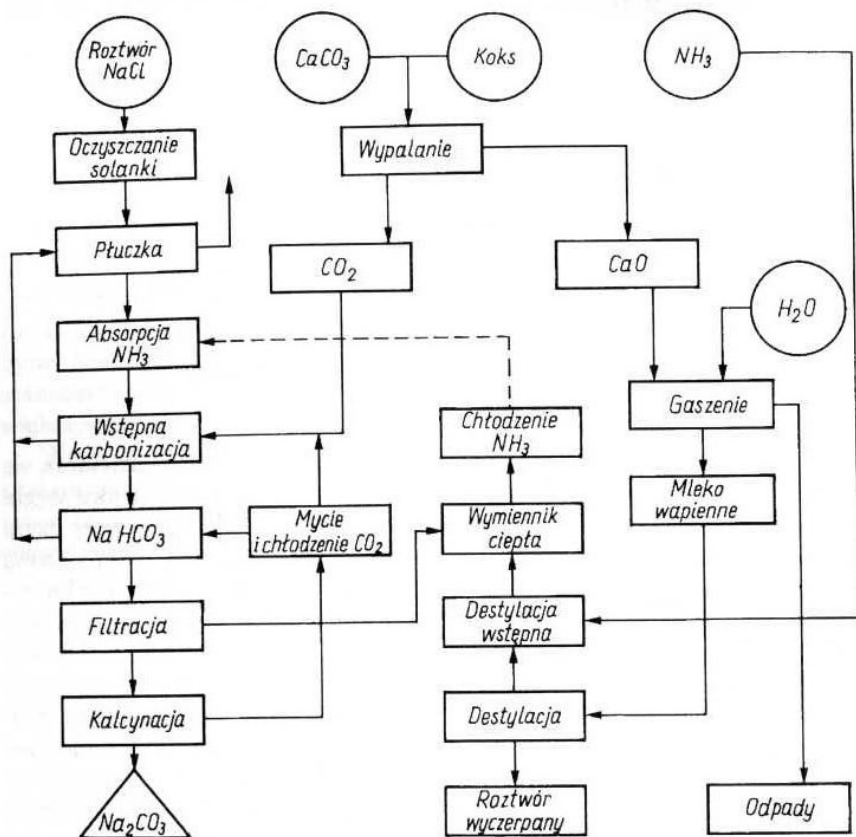
Na poszczególne etapy procesu składają się następujące przemiany fizyczne i chemiczne (patrz schemat na rys. 5.1) [5]:

(1) Sporządzenie nasyconego wodnego roztworu chlorku sodowego:



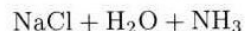
(2) Termiczny rozkład (prażenie) kamienia wapiennego do dwutlenku węgla i tlenku wapniowego:



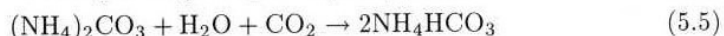
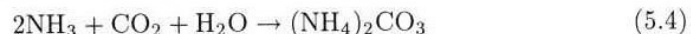


Rys. 5.1. Schemat blokowy produkcji sody metodą Solvaya

(3) Sporządzenie roztworu solanki nasyconego amoniakiem:



(4) Nasylenie powstałego roztworu dwutlenkiem węgla (karbonizacja), przy czym reakcja przebiega w dwóch fazach:

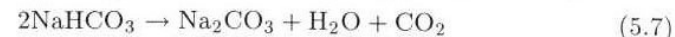


następnie powstały kwaśny węglan amonu reaguje z chlorkiem sodowym:

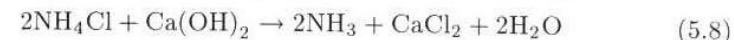


(5) Filtrowanie i przemywanie wytrąconego kwaśnego węgla sodowego.

(6) Prażenie otrzymanego NaHCO_3 do Na_2CO_3 (kalcynowanie):

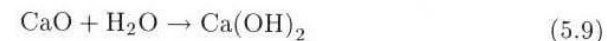


(7) Regeneracja amoniaku z ługu po oddzieleniu Na_2CO_3 :



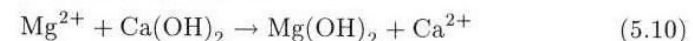
przy czym stosowany w tej reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pochodzi z następczej reakcji.

(8) Gaszenie wapna:

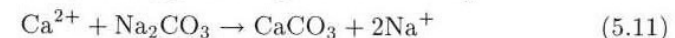


Jak widać z powyższych reakcji, składnikiem stale krążącym w czasie wytwarzania sody jest amoniak i należy jedynie uzupełniać powstające straty tego surowca, których wielkość zależy od sposobu prowadzenia procesu.

W etapie (1) wytwarza się nasycony roztwór chlorku sodowego przez ługowanie wodą pokładu solnego jedną z dwóch metod: otworową lub komorową. Metodę otworową stosuje się do złóż cienkich i przerywanych, natomiast komorową w przypadku złóż ciągłych albo wysadów solnych, jak na Kujawach (zakłady w Mątwach i Janikowie). Solanka przeznaczona do produkcji sody powinna mieć stężenie ok. 300–315 g NaCl/l , zawierać jak najmniej jonów SO_3 i być pozbawiona jonów Ca i Mg . Zbyt duże stężenie jonów Ca i Mg prowadzi do obniżenia jakości końcowego produktu. Ponadto w trakcie nasywania roztworu solanki amoniakiem (etap (3)) jony obu tych metali tworzą zasadowe węglany osadzające się w aparatach i przewodach i mogące prowadzić do poważnych zakłóceń w pracy instalacji. Niekiedy konieczne jest zatem oczyszczenie solanki. Obniżenie stężenia magnezu osiąga się przez wytrącanie jonów magnezu w postaci wodorotlenku magnezowego podczas reakcji z mlekiem wapiennym:



Jony wapnia wytrąca się traktując solankę roztworem sody:



Przy mniejszej ilości jonów zanieczyszczających solankę wytrącenie ich odbywa się podczas wysycania solanki amoniakiem. Wytrącają się wtedy jony Ca , Fe i częściowo Mg oraz krzemionki. Proces ten prowadzi się w reaktorach, powstały osad usuwa się przez odstanie, a klarowny roztwór przechodzi na kolumnę.

Etap (2) odnosi się do operacji jednostkowej zwanej wypalaniem kamienia wapiennego. Używany w tej technologii wapniak powinien być wysokiej czystości ($\text{SiO}_2 < 3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,5\%$). W jej wyniku otrzymuje się dwutlenek węgla do procesu karbonizacji (etap (4)) i tlenek wapnia stoso-

wany do odzyskiwania amoniaku (etap (7)). Operację prowadzi się w tzw. piecach wapiennych w temperaturze ok. 1100°C, stosując bezprzeponową wymianę ciepła między spalaniem koksem a kamieniem wapiennym. Ilość wypalanego wapienka na 1 tonę produktu finalnego zależy od ilości amoniaku, który należy odzyskać (etap (7)) i wynosi od 1100 do 1200 kg kamienia wapiennego (95%) na 1 tonę sody, co stanowi 10–20% więcej ponad wartość stechiometryczną (straty ciepłone). Na 1 tonę kamienia wapiennego zużywane jest około 80 kg koksu. Rodzaj pieca, a także gradient temperatury i związane z nim strefy reakcyjne w piecu mają wpływ na skład chemiczny gazów otrzymywanych podczas wypalania. Najlepsze rozwiązania zapewniają około 40–42% udział CO₂ w gazach poreakcyjnych. Stosowanie paliw ciekłych lub gazowych obniża udział tlenku węgla w produktach reakcji. Drugim produktem rozkładu jest CaO potrzebny do wydobycia NH₃ z NH₄Cl (etap (7)). Drugą porcję CO₂ (85%) otrzymuje się w wyniku rozkładu NaHCO₃. Oba strumienie miesza się ze sobą uzyskując gaz o optymalnej zawartości CO₂ (65–70%). Jest on przed wejściem do kompresorów podających go do kolumny karbonizacyjnej chłodzony i czyszczony w przeciwnym kierunku z wodą.

Drugi produkt wypalania, tzw. wapno palone CaO, jest poddawany procesowi gaszenia, czyli reakcji z wodą (etap (8)). Proces gaszenia wapna prowadzi się w lasowniku będącym poziomym cylindrem obrotowym wykonującym około 2,4 obrotu na minutę. Proces gaszenia prowadzi się w taki sposób, aby otrzymać gęstą zawiesinę Ca(OH)₂ w wodzie, tzw. mleko wapienne. Korzystnie jest, jeśli mleko wapienne zawiera 5,5 mola CaO na 1 litr zawiesiny.

Etap (3) polega na wprowadzeniu do prawie nasyconej, oczyszczonej solanki gazowego, nasyconego parą wodną amoniaku oddestylowanego z ługu pofiltracyjnego (etap (7)). Z tym samym strumieniem wprowadza się także pewną ilość CO₂, również pochodzącego z destylacji ługu pofiltracyjnego. Ilość wprowadzanego na tym etapie CO₂ odpowiada 20% całkowitej ilości dwutlenku węgla wprowadzanego do procesu. W wyniku podwyższenia objętości właściwej roztworu przez wprowadzony do niego amoniak oraz wskutek równoczesnego rozcieńczenia tego roztworu wodą w postaci pary towarzyszącej NH₃ stężenie solanki ulega obniżeniu z około 300 na 260 g NaCl/l roztworu. Jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia technologicznego, bowiem wprowadzanie suchego amoniaku do nasyconej solanki obniża znacznie rozpuszczalność NaCl, co może prowadzić do wypadania krystalicznego NaCl. Jeśli jednak gazy poddestylacyjne NH₃ i CO₂ zawierają zbyt wiele pary wodnej, to następuje nadmierne rozcieńczenie solanki, co niekorzystnie wpływa na wydajność procesu karbonizacji. W celu usunięcia z gazów poddestylacyjnych nadmiaru pary wodnej przeprowadza się je przez chłodnice wodno-rurkowe, w których następuje wykroplenie nadmiaru H₂O.

Etap ten wymaga również ścisłej kontroli efektów termicznych. Gazy wprowadzane do solanki powinny mieć temperaturę 55–60°C, bowiem poniżej tej temperatury wydzielają się różne krystaliczne związki zatykające przewody i chłodnice. Absorpcja amoniaku, dwutlenku węgla, kondensacja pary wodnej, a także powstawanie różnych związków NH₃ i CO₂ są to procesy egzotermiczne, stąd konieczność odprowadzania podczas absorpcji nadmiernych ilości ciepła. Z tego powodu absorpcję amoniaku prowadzi się dwustopniowo: między kolejnymi operacjami absorpcji solankę oziębia się do temperatury około 35°C, po czym wskutek ponownego nasycania amoniakiem temperatura jej wzrasta do 65–70°C. Przed kolejnym etapem, czyli karbonizacją (etap (4)), która też jest procesem egzotermicznym, solankę ponownie oziębia się do 35°C.

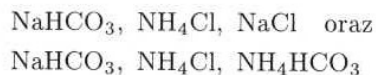
Etap (4) jest zasadniczą fazą wytwarzania sody. W większości nowoczesnych instalacji karbonizację prowadzi się na kolumnach karbonizacyjnych. Niekiedy spotyka się jeszcze fabryki pracujące wg tzw. metody Honigsmanna, w której do karbonizacji zamiast kolumn stosuje się kotły. Zwykła kolumna karbonizacyjna wykonana jest z żeliwa i składa się z dwóch części. Dolna część wyposażona jest w chłodnicę rurową. Karbonizację prowadzi się w przeciwnym kierunku. Chłodnica ma za zadanie odprowadzić znaczne ilości ciepła powstające w wyniku procesu karbonizacji. Wskutek wytrącania się kwaśnego węglanu sodowego, który zatyka od dołu reaktor, kolumna nie może pracować w sposób ciągły dłużej niż 3–4 dni. Następnie należy ją oczyścić. Operację tę przeprowadza się przepłukując ją świeżą solanką amoniakalną z niewielką zawartością dwutlenku węgla (karbonizacja wstępna). Solanka powstała w wyniku przepłukania zarośniętej kolumny podawana jest następnie do połączonej równolegle kolumny karbonizacyjnej, na której przeprowadza się do końca jej karbonizację, operując dwoma strumieniami gazu o różnej zawartości dwutlenku węgla, tj. gazem ubogim w CO₂ w górnej części kolumny i gazem bogatym w CO₂ w dolnej części. Obie kolumny połączone są ze sobą odpowiednimi kolektorami pozwalającymi na dowolne sterowanie przepływającymi strumieniami. W istocie każda z pracujących w tym systemie kolumn może pracować jako właściwa kolumna karbonizacyjna i jako kolumna do karbonizacji wstępnej. Przeciwnie na 4–5 kolumn karbonizacyjnych przypada jedna kolumna do karbonizacji wstępnej. Proces prowadzi się w temperaturze 50–60°C. Zawiesina opuszczająca baterię kolumn karbonizacyjnych ma temperaturę około 30°C.

Należy zaznaczyć, że istnieją różne poglądy na mechanizm karbonizacji [6], powszechnie jednak wyrażany jest pogląd, że sumaryczne równanie:

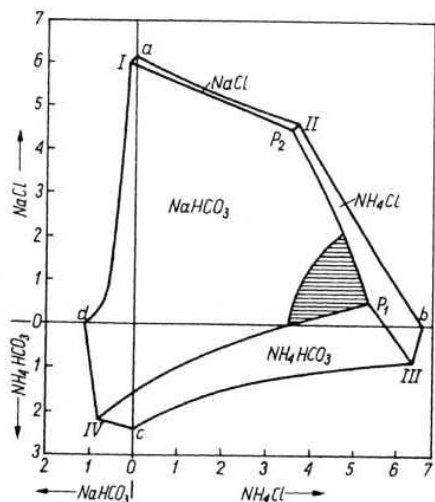


jest wynikiem kilku reakcji pośrednich. Wydajność procesu karbonizacji za-

leży w znacznym stopniu od składu surowego produktu wytrącającego się w kolumnach karbonizacyjnych. Ten zaś w sposób oczywisty zależy od iloczynu rozpuszczalności soli. Z punktu widzenia analizy fizykochemicznej owe cztery sole tworzą typowy układ dwóch par soli zwrotnych, tj. takich, w obrębie których nie ma wspólnego jonu. W takich układach trwałą jest ta para soli, której iloczyn rozpuszczalności jest mniejszy. Dla temperatury 30°C, tj. temperatury zawiesiny poreakcyjnej opuszczającej baterię kolumn karbonizacyjnych, iloczyn rozpuszczalności pary $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ w stanie nasycenia jest mniejszy od iloczynu rozpuszczalności $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$, a zatem zgodnie z teorią van't Hoffa trwałą jest para soli $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, która przy nadmiarze jednej soli wyjściowej może współistnieć z tą solą w osadzie w równowadze z roztworem. Możliwe więc są tylko dwie kombinacje soli pozostające w równowadze z roztworem:

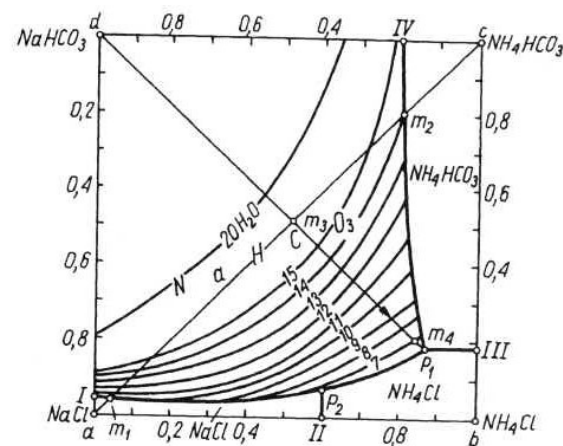


Podstawowe badania dotyczące współistnienia w równowadze omawianego układu przeprowadził Fiedotiew już w 1904 r. Wyniki swoich dociekań przedstawił w postaci wykresu przestrzennego będącego ortogonalną



Rys. 5.2. Izoterma dla pary soli $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ w temperaturze 30°C (stężenia na osiach wyrażone są w molach na 1000 g H_2O , układ trójwymiarowy)

projekcją czterobocznej piramidy, której krawędzie odpowiadają stężeniom NaHCO_3 , NH_4Cl , NaCl i NH_4HCO_3 (rys. 5.2). Na wykresie widoczne są obszary istnienia poszczególnych soli w równowadze z ich nasyconymi roztworami. Trzy lata później Jänecke przedstawił nieco łatwiejszy w interpretacji wykres stanowiący rzut ukośny na płaszczyznę wykresu przestrzennego, jaki zaproponował Fiedotiew (rys. 5.3).



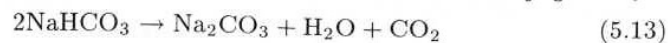
Rys. 5.3. Izoterma dla pary soli $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ w temperaturze 30°C (na osiach wyrażone są udziały roztworów poszczególnych soli w 1 molu sumarycznej zawartości soli, układ dwuwymiarowy)

Na podstawie jednego z tych wykresów można opisać nie tylko przebieg procesu karbonizacji, ale także jego wydajność. Tak więc omówione zależności mają duże znaczenie dla praktyki przemysłowej, ponieważ pozwalają, w połączeniu z interpretacją układu z punktu widzenia reguły faz Gibbsa, określić najbardziej korzystne warunki prowadzenia procesu karbonizacji.

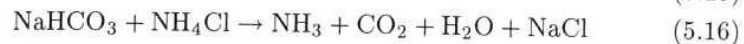
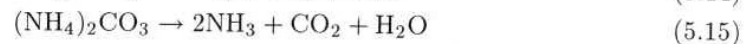
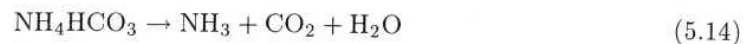
Etap (5) polega na filtracji i przemywaniu otrzymanego NaHCO_3 . Surowy kwaśny węgiel sodu ma w przybliżeniu następujący skład: NaHCO_3 – 75,6%, Na_2CO_3 – 6,9%, NH_4HCO_3 – 3,4%, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ – 0,4% oraz H_2O – 13,7%.

Oddzielanie i osuszanie osadu powstałego w kolumnach karbonizacyjnych odbywa się najczęściej na obrotowych filtrach próżniowych, rzadziej na wirówkach. Resztki ługu krystalizacyjnego odmywa się za pomocą zde-mineralizowanej wody, której zużycie zależy od wielkości ziaren surowego produktu i wynosi 0,3–1 $\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}$ na 1 tonę sody. Po osuszeniu zawartość wilgoci w surowym produkcie wynosi zaledwie 7–9%.

Etap (6) to kalcynowanie powstałego NaHCO_3 . Obok reakcji głównej:



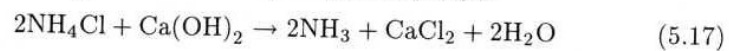
zachodzą trzy reakcje uboczne substancji towarzyszących kwaśnemu węglanowi sodowemu:



Kalcynacja sody wymaga znacznych ilości energii, której część zużywana jest na wysuszenie surowego produktu, a część służy do rozkładu wytworzonej soli. Omawiany proces prowadzi się w temperaturze ok. 87°C . W rozwiązaniach starszego typu przebiega on w panwiach, najczęściej typu Thelena, które ogrzewane są gazami z paleniska pochodzącymi ze spalania paliw gazowych, płynnych lub stałych. Panwie takie wyposażone są w skrobaki zapobiegające przywieraniu sody do ścianek panwi. W nowoczesnych metodach kalcynacji są używane wyłącznie pochyle bębny obrotowe, przy czym stosowane są dwie metody ogrzewania tych bębnow. Starsza, podobnie jak w przypadku panwi, wykorzystuje ciepło gazów spalinowych, natomiast druga, znacznie wydajniejsza, parę wodną przechodzącą przez uźebrowania bębna, w których następuje jej kondensacja (lepszy współczynnik wnikania ciepła kondensującej pary w porównaniu z gazami spalinowymi). Poza tym to ostatnie rozwiązanie pozwala na ok. 15% oszczędność stosowanych surowców energetycznych i całkowicie eliminuje przypadki przepalania bębna przez gazy ogrzewcze. Gazy opuszczające urządzenie do kalcynacji zawierają obok CO_2 , NH_3 i H_2O duże ilości pyłu (soda i kwaśny węglan sodowy). Przed ponownym użyciem gazów w procesie karbonizacji pyły oddzielane są w elektrofiltrach lub w cyklonach.

Inną metodą kalcynacji jest rozkład kwaśnego węglanu sodowego przez gotowanie. Sodę otrzymaną w wyniku mokrej kalcynacji w temp. 80°C poddaje się krystalizacji. Soda krystaliczna służy do produkcji ługu sodowego metodą kaustyfikacji (soda kaustyczna).

W etapie (7) odzyskuje się w wyniku destylacji amoniak zawarty w ługu w postaci węglanu, kwaśnego węglanu i chlorku. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4HCO_3 rozkładają się same już w temperaturze $85\text{--}90^\circ\text{C}$ (tym sposobem odzyskuje się około 1/3 ilości amoniaku), natomiast aby uwolnić amoniak z NH_4Cl konieczna jest reakcja z mlekiem wapiennym $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Reakcję tę należy przeprowadzić wcześniej, przed termicznym rozkładem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4HCO_3 . Odpędzenie amoniaku przeprowadza się za po-

mocą pary wodnej pracującej pod ciśnieniem 1 atmosfery. Układ destylacji połączony jest na ogół z układem absorpcji, pracującym pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozwala to na znaczne zmniejszenie zużycia pary. Teoretycznie potrzeba ok. 1700 kg pary nasyconej o ciśnieniu 1,5 atm na 1 tonę sody.

Należy dodać, że proces regeneracji amoniaku z punktu widzenia fizykochemicznego i technologicznego jest bardzo złożony. Chodzi bowiem nie tylko o maksymalny odzysk amoniaku, ale również, jak zwykle zresztą, o przeprowadzenie tego procesu minimalnym nakładem środków, które na tym etapie mogą szczególnie ważyć na kosztach całego procesu wytwarzania sody.

Etap (8) według naszego podziału to gaszenie wapna, choć oczywiście logicznie rzecz biorąc mleko wapienne wytwarzane w tym etapie musi wyprzedzać etap (7) omówiony poprzednio. Wytwarzana gęsta zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie, przeznaczona do regeneracji amoniaku powinna zawierać ok. 250 g CaO/l zawiesiny, a jej temperatura powinna wynosić $95\text{--}98^\circ\text{C}$. Standardowy lasownik wapna stanowi poziomy cylinder obrotowy wykonany z blachy pokrytej utuliną. Wewnątrz cylindra znajdują się poprzeczki ułatwiające mieszanie. Wapno dozowane jest do bębna za pomocą obrotowego aparatu załadunkowego, natomiast woda doprowadzana jest rurociągiem. Mleko wapienne z lasownika przechodzi przez sita, skąd spływa do zbiorników, z których podawane jest do instalacji odzyskującej NH_3 .

5.2.3. Ćwiczenie: ciągły proces otrzymywania bikarbonatu

Cel ćwiczenia

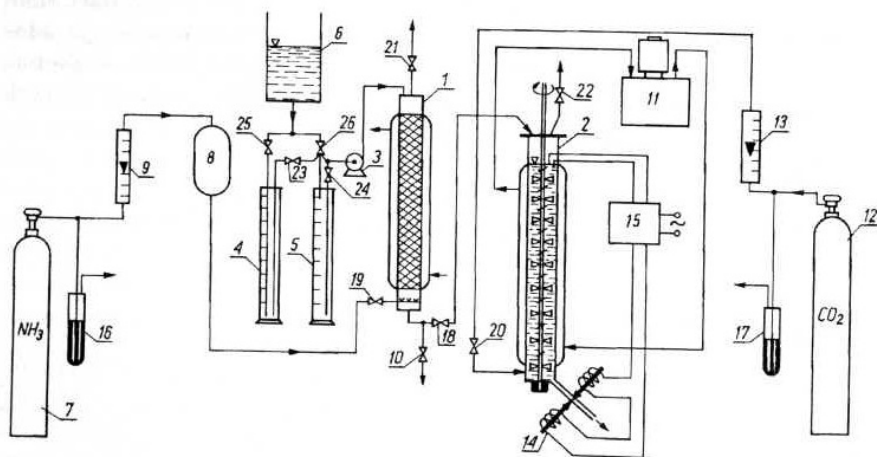
Ćwiczenie laboratoryjne organiczmy do przeprowadzenia dwóch etapów produkcji sody wg Solvaya, tzn. otrzymania roztworu solanki amoniakalnej na drodze absorpcji gazowego amoniaku w roztworze soli kuchennej oraz późniejszej karbonizacji wyżej wymienionej solanki w celu uzyskania kwaśnego węglanu sodowego NaHCO_3 , zwanego również sodą kwaśną lub bikarbonatem.

Opis ćwiczenia

Przedstawiony na rys. 5.4 schemat instalacji laboratoryjnej nie stanowi wiernego odwzorowania odnośnego fragmentu instalacji przemysłowej w mikroskali, gdyż tylko w przypadku kompletnej linii technologicznej ma sens stosowanie amoniaku obiegowego i jego regeneracja z ługów filtracyjnych czy też prowadzenie wstępnej karbonizacji solanki amoniakalnej. Tym niemniej przedstawiony tutaj zestaw laboratoryjny umożliwia demonstrację ciągłej

produkcji sody kwaśnej, tzn. takiego sposobu realizacji procesu absorpcji NH_3 i karbonizacji solanki amoniakalnej, który polega na ciągłym zasilaniu instalacji wodnym roztworem soli kuchennej, gazowymi NH_3 i CO_2 oraz na ciągłym odbiorze zawiesiny bikarbonatu wytrąconego z roztworu pokarbonizacyjnego.

W czasie wykonywania ćwiczenia należy doprowadzić do osiągnięcia stabilnych parametrów pracy instalacji i w tych warunkach poprowadzić przez pewien czas ciągłą produkcję bikarbonatu. A zatem należy osiągnąć stan stacjonarny ruchu ciągłego instalacji i utrzymać go. Parametry analityczne stanu stacjonarnego posłużą do opisu pracy instalacji i przeprowadzenia bilansu materiałowego procesu. Wykonanie ćwiczenia będzie równoważne z przeprowadzeniem rozruchu technologicznego instalacji do ciągłej produkcji bikarbonatu w skali laboratoryjnej.



Rys. 5.4. Schemat instalacji laboratoryjnej do ciągłej produkcji bikarbonatu metodą Solvaya: 1 - kolumna do absorpcji NH_3 w solance, 2 - karbonizator, 3 - pompa solanki, 4, 5 - cylindry miarowe do pomiaru przepływu solanki, 6 - zbiornik z solanką, 7 - butla ze skroplonym NH_3 , 8 - zbiornik buforowy, 9, 13 - rotametry, 10, 18-26 - zawory, 11 - termostat wodny, 12 - butla ze skroplonym CO_2 , 14 - odbieralnik zawiesiny bikarbonatu, 15 - sterownik odbieralnika, 16, 17 - manostaty rtęciowe

Główne elementy instalacji stanowią: kolumna do absorpcji amoniaku z wypełnieniem i płaszczem chłodzącym oraz karbonizator, zaopatrzony w płaszcz grzewczy połączony z termostatem wodnym 11. Długie mieszadło z szeregiem łopatek, podparte na dole w łożysku oporowym umieszczonym

w dnie karbonizatora zastępuje półki występujące w przemysłowych kolumnach karbonizacyjnych (tzw. pasety). Niewielkie wymiary karbonizatora oraz stosunkowo małe szybkości liniowe przepływu dwutlenku węgla przez instalację uniemożliwiają odtworzenie w wersji laboratoryjnej typowego aparatu półkowego, gdyż wytrącający się z roztworu bikarbonat spowodowałby w krótkim czasie zaczopowanie przewodów gazowych oraz króćca do odprowadzania zawiesiny bikarbonatu.

Króciec ten połączony jest z odbieralnikiem 14 zbudowanym z dwóch elektromagnesów rozchylających i zaciskających szczęki na elastycznym wężu. Sterownik 15 rozchyla szczęki odbieralnika w chwili, gdy poziom zawiesiny w karbonizatorze zrówna się z wysokością, na jakiej umieszczony został elektryczny czujnik, natomiast zamknięcie szczęk następuje natychmiast po obniżeniu się wysokości słupa zawiesiny poniżej poziomu czujnika.

Solanka, będąca jednym z substratów, podawana jest od góry na kolumnę absorpcyjną 1 z cylindrów miarowych 4 i 5 za pomocą pompy 3. Przewody łączące cylindry z pompą zaopatrzone są w kombinację zaworów umożliwiających opróżnianie na przemian obydwóch cylindrów, co zapewnia ciągłość zasilania kolumny absorpcyjnej solanką. W momencie opróżnienia jednego cylindra zasilanie pompy przełączane jest odpowiednim zaworem na drugi cylinder, natomiast pusty cylinder napełniany jest ponownie solanką ze zbiornika 6.

Posługiwanie się cylindrami miarowymi umożliwia pomiar natężenia objętościowego przepływu solanki. Solanka ta spływając w dół kolumny absorpcyjnej spotyka się w przeciwnym kierunku z podawanym od dołu przez bełkotkę gazowym amoniakiem. Amoniak pobierany jest z butli 7. Do pomiaru przepływu NH_3 służy rotametr 9, za którym umieszczony został zbiornik buforowy 8, zabezpieczający przed przypadkowym zasysaniem solanki do przewodów gazowych w wyniku intensywnego procesu absorpcji NH_3 . Manostat rtęciowy 16 zabezpiecza przed wytworzeniem nadmiernego ciśnienia NH_3 , które mogłoby zniszczyć szklaną aparaturę. Poziom rtęciowy powinien równoważyć z pewną nadwyżką ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy w kolumnie absorpcyjnej oraz opory przepływu NH_3 .

Znajdujący się za kolumną zawór 10 umożliwia pobór próbek do analiz w celu określenia stężenia amoniaku w solance. Opuszczająca kolumnę solanka amoniakalna podawana jest przelewem na górę karbonizatora, do którego od dołu wprowadzany jest równocześnie przeciwnieprądowo dwutlenek węgla. Również CO_2 podawany jest do instalacji z butli 12, a pomiar objętości jego przepływu zapewnia rotametr 13. Manostat 17 powinien być napełniony rtęcią do takiej wysokości, jaka równoważy z nadwyżką poziom słupa cieczy w karbonizatorze oraz opory przepływu CO_2 .