

УДК 661.333.36

ПЕРЕРАБОТКА ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

Быковский Н.А., Курбангалеева Л.Р., Даминев Р.Р.

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Стерлитамак, e-mail: nbikovsky@list.ru

Исследован процесс переработки отхода производства кальцинированной соды – дистиллерной жидкости с получением гидроксида кальция, гидроксида натрия и соляной кислоты. Процесс состоял из двух стадий. На первой стадии дистиллерная жидкость обрабатывалась гидроксидом натрия до максимального перевода кальция в нерастворимую форму – гидроксид кальция. На второй стадии полученный фильтрат, состоящий в основном из хлорида натрия, подвергался обработке в трехкамерном мембранном электролизере. Для разграничений камер электролизера использовали катионообменную и анионообменную мембраны марки МК-40 и МА-40 соответственно. Электрохимический процесс изучали при плотностях тока 32,2; 63,4 и 97,6 мА/см². При дальнейшем увеличении плотности тока происходит сильный разогрев растворов в аппарате. Изучены основные закономерности процесса переработки дистиллерной жидкости по указанной методике. Показано, что технологический процесс можно организовать без использования химических реагентов.

Ключевые слова: дистиллерная жидкость, кальцинированная сода, электролизер, мембрана

DISTILLER FLUID TREATMENT TO OBTAIN COMMERCIAL PRODUCTS

Bykovsky N.A., Kurbangaleeva L.R., Daminev R.R.

Sterlitamak branch of Ufa State Oil Technical University, Sterlitamak, e-mail: nbikovsky@list.ru

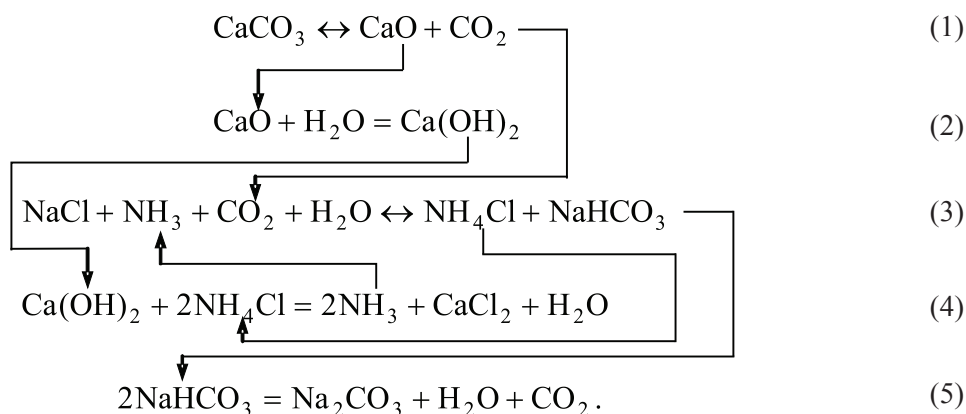
It was studied the treatment of wastes of soda ash – distiller fluid with obtaining of calcium hydroxide, sodium hydroxide and hydrochloric acid. The process consisted of two stages. In the first stage of distilled liquid was treated by sodium hydroxide to convert calcium into the maximal insoluble form – calcium hydroxide. In the second stage of filtrate, consisting mainly from sodium chloride, was treated in a three-chambered membrane electrolyzer. For camera cells partition of electrolyzer are used cation-exchange and anion-exchange membranes type МК-40 and МА-40, respectively. Electrochemical process was studied at current densities of 32,2; 63,4 and 97,6 mA/cm². Further increase in current density leads to the high heating of solution in the apparatus. Main regularities of distiller fluid treatment upon mentioned methodic are studied. It was shown, that a technological process may be realized without chemical reagents.

Keywords: distiller fluid, ash soda, electrolyzer, membranes

Кальцинированная сода широко применяется в стекольной, химической, металлургической, нефтяной, текстильной, целлюлозно-бумажной, пищевой, лакокрасочной промышленности, при производстве различных солей, искусственного волокна, в кожевенном производстве, при очистке воды и рассолов. В настоящее время в мире насчитывается более 75 содовых предприятий, производящих 30–35 млн т кальцинированной

соды в год. Крупнейшими производителями кальцинированной соды являются США (7–8 млн т в год), европейские страны, Россия (1,5–2 млн т в год) Китай, Япония. Из существующих методов производства кальцинированной соды наибольшее распространение (70%) получил аммиачный способ [1].

Основные реакции производства соды аммиачным методом можно представить следующим образом:



Для осуществления основной реакции (3) раствор хлорида натрия насыщают аммиаком и диоксидом углерода. Образующийся в результате гидрокарбонат натрия выпадает в осадок, его отфильтровывают и прокаливают, в результате получают соду (реакция 5). Регенерация аммиака из маточного раствора, содержащего хлорид аммония, осуществляется при взаимодействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции (4). Источником диоксида углерода и гидроксида кальция являются продукты обжига карбонатного сырья (реакция 1) с последующим гашением окиси кальция (реакция 2) [2]. В этом случае на каждую тонну получаемой соды после регенерации аммиака образуется до 9 м^3 дистиллерной жидкости, содержащей около 100 г/л CaCl_2 , около 50 г/л NaCl и около 2 г/л других примесей [3]. В настоящее время дистиллерная жидкость почти не перерабатывается и со станции дистилляции сначала направляется в накопители (так называемые белые моря), а затем сбрасывается в водоемы, что приводит к их загрязнению и засаливанию [3].

Можно после специальной подготовки использовать дистиллерную жидкость для закачки в нефтяные скважины с целью поддержания пластового давления [4]. Однако такой способ ее утилизации возможен при расположении производства кальцинированной соды в районе добычи нефти.

Описан метод переработки дистиллерной жидкости с получением CaCl_2 и NaCl [4]. Этот метод основан на процессе трехступенчатой выпарки, что обуславливает многостадийность производства, сложное технологическое оборудование, использование газа известковых печей и большие энергозатраты. Так, на переработку 1 м^3 дистиллерной жидкости по этой технологии необходимо $13,2 \text{ м}^3$ газа известковых печей и $2,31 \text{ ГДж}$ энергии.

Нами исследован процесс переработки дистиллерной жидкости с получением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и HCl . Для исследований была взята дистиллерная жидкость, содержащая $129,6 \text{ г/л CaCl}_2$ и $34,7 \text{ г/л NaCl}$. Процесс состоял из двух стадий.

На первой стадии дистиллерная жидкость обрабатывалась NaOH . В результате происходило образование осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а водная часть содержала в основном NaCl . Концентрация CaCl_2 в водной части после отделения осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (см. таблицу) определяется количеством взятой щелочи. При этом увеличение мольного отношения $\text{CaCl}_2:\text{NaOH}$ более чем $1:2$ не приводит к заметному понижению концентрации хлорида кальция в водной части [5].

Зависимость концентрации CaCl_2 в фильтрате от мольного отношения $\text{CaCl}_2:\text{NaOH}$

Мольное отношение $\text{CaCl}_2:\text{NaOH}$	1:1,75	1:2	1:2,25
Концентрация CaCl_2 в фильтрате, г/л	26,4	0,51	0,47

Полученный таким образом фильтрат содержал 170 г/л NaCl , $43,2 \text{ г/л NaOH}$ и $0,50 \text{ г/л CaCl}_2$.

На второй стадии фильтрат подвергался переработке в трехкамерном мембранном электролизере 1 (рис. 1). Камеры электролизера были изготовлены из пластин ПВХ толщиной 2 мм . Для разграничения камер использовались катионообменная мембрана (К) марки МК-40, анионообменная мембрана (А) марки МА-40 и электроды из титана, покрытого окисью рутения. Рабочая поверхность каждого электрода и мембраны составляла 41 см^2 . В катодной камере аппарата циркулировал фильтрат, полученный на первой стадии. В анодной камере электролизера циркулировал $0,1 \text{ н}$ раствор серной кислоты. Средняя камера, выполненная в виде мешка, перед опытом заполнялась $0,1 \text{ н}$ раствором соляной кислоты. Начальные объемы растворов, циркулирующих в катодной и анодной камерах аппарата, во всех опытах равнялись 200 мл . В катодной камере электролизера происходит разложение воды на электроде с образованием газообразного водорода и ионов гидроксила, приводящих к концентрированию в камере гидроксида натрия. Ионы хлора в электрическом поле мигрируют через анионообменную мембрану в среднюю камеру. Дальнейшему продвижению их к аноду препятствует катионообменная мембрана. В анодной камере электролизера на электроде происходит разложение воды с образованием газообразного кислорода и ионов водорода. Ионы водорода мигрируют в среднюю камеру, образуя с ионами хлора раствор соляной кислоты, покидающий среднюю камеру по мере накопления.

На рис. 2 представлена зависимость концентрации ионов хлора в катодной камере от времени электролиза. В начальные моменты времени уменьшение концентрации ионов хлора подчиняется линейному закону. При этом скорость извлечения ионов хлора из фильтрата растет с увеличением токовой нагрузки на аппарате. Так, при плотности тока $32,2 \text{ мА/см}^2$ скорость извлечения равняется $11,6 \text{ г/л/ч}$, а при плотности тока $97,6 \text{ мА/см}^2$ – 37 г/л/ч . Однако при прохождении через электролизер $7,3\text{--}8 \text{ А}\cdot\text{ч}$ электричества скорость извлечения ионов

хлора из фильтрата с течением времени убывает. Особенно это выражено при токовой нагрузке $97,6 \text{ mA/cm}^2$. В этом случае после пропускания через аппарат $12 \text{ A}\cdot\text{ч}$ электричества скорость извлечения ионов

хлора из фильтрата понизилась до $3,5 \text{ г/л}$. Это связано с ростом концентрации ионов гидроксила в катодной камере и, как следствие, с увеличением их потока в среднюю камеру.

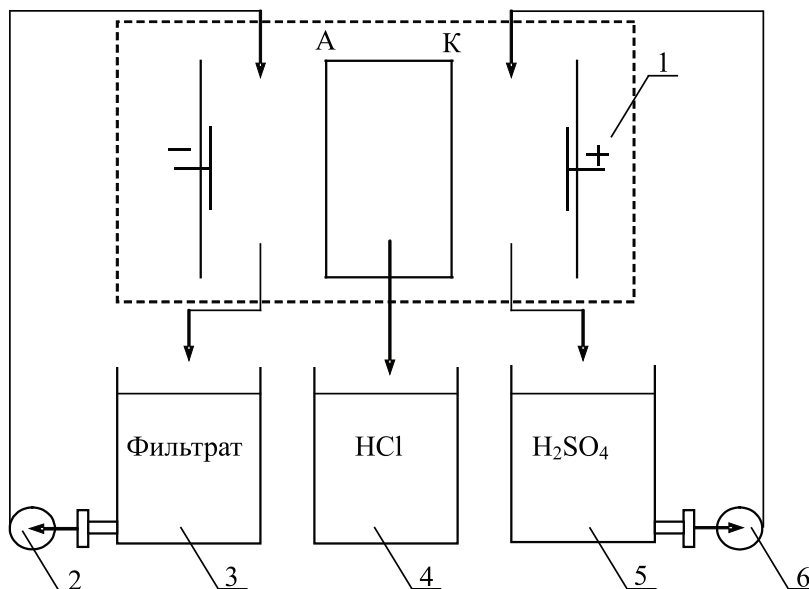


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – электролизер; 2, 6 – насосы; 3, 4, 5, – емкости; А – анионообменная мембрана;
К – катионообменная мембрана

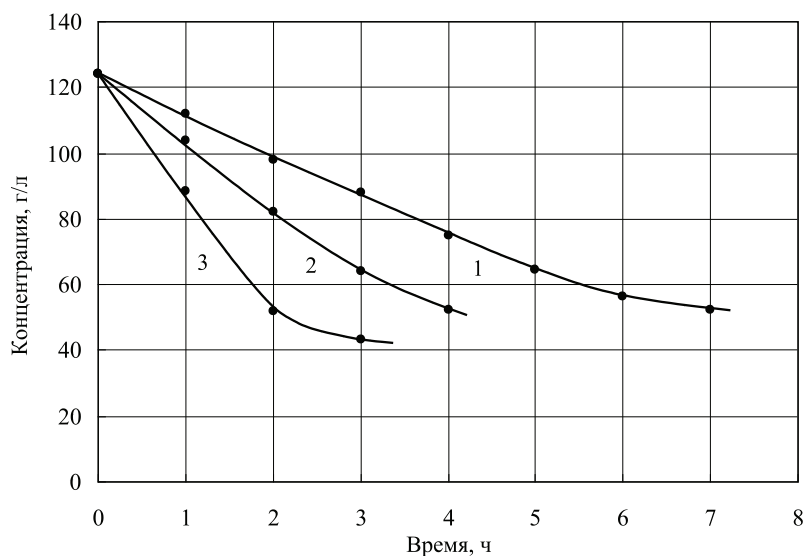


Рис. 2. Зависимость концентрации от времени.
Плотность тока, mA/cm^2 : 1 – 32,2; 2 – 63,4; 3 – 97,6

Зависимость концентрации гидроксида натрия в катодной камере электролизера от времени процесса представлена на рис. 3.

Видно, что наряду с извлечением ионов хлора в катодной камере электролизера происходит концентрирование гидроксида натрия. Однако скорость концентрирова-

ния гидроксида натрия значительно ниже (в 2,75–3,05 раза) скорости извлечения ионов хлора. Это обусловлено совместной миграцией в среднюю камеру ионов хлора и гидроксида. Максимальная концентрация гидроксида натрия, достигнутая в опытах, составила около 80 г/л .

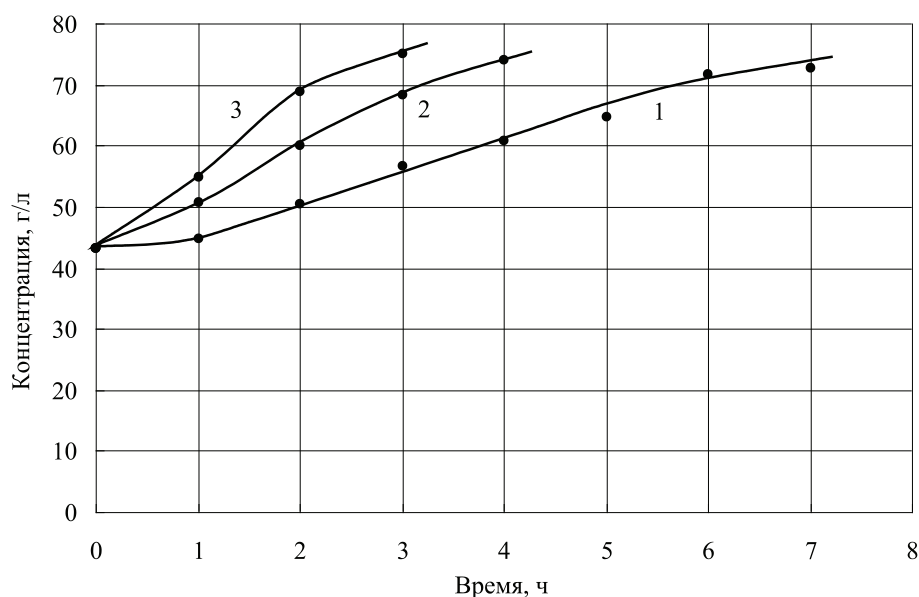


Рис. 3. Зависимость концентрации NaOH от времени.
Плотность тока, mA/cm²: 1 – 32,2; 2 – 63,4; 3 – 97,6

На рис. 4 приведена зависимость концентрации соляной кислоты в средней камере электролизера от времени.

Максимальная концентрация соляной кислоты (около 130 г/л) во всех экспериментах достигается после пропускания через электролизер одинакового (около 8,5 А·ч) количества электричества. При этом скорость концентрирования соляной кислоты возрастает с ростом токовой нагрузки на элек-

тролизер. При плотности тока 32,2 mA/cm² скорость концентрирования соляной кислоты составляет 17,9 г/л·ч, а при плотности тока 97,6 mA/cm² скорость концентрирования равна 62,7 г/л·ч.

В результате переработки дистиллерной жидкости по предложенному методу можно получать гидроксид кальция, смесь гидроксида натрия и хлорида натрия, а также соляную кислоту.

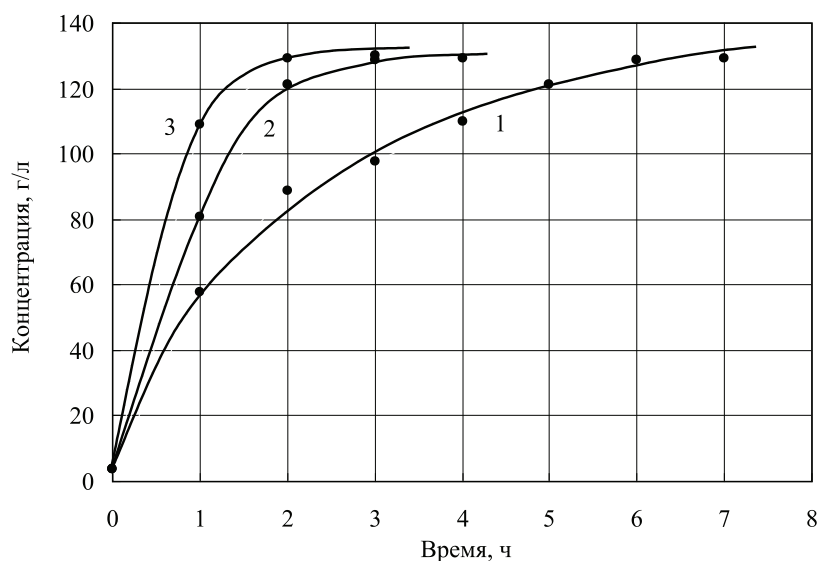


Рис. 4. Зависимость концентрации HCl от времени.
Плотность тока, mA/cm²: 1 – 32,2; 2 – 63,4; 3 – 97,6

Список литературы

1. Островский С.В. Химическая технология неорганических веществ: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006.
2. Зайцев Д.И., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986.
3. Общая химическая технология / Д.А. Кузнецов и др.; под. ред. И.Э. Фурмер. – М.: Высшая школа, 1970.
4. Производство соды по малоотходной технологии: монография / Г.А. Ткач, В.П. Шаповрев, В.М.Титов. – Харьков: ХГПУ, 1998.
5. Быковский Н.А., Даминев Р.Р., Курбангалеева Л.Р. Переработка дистиллерной жидкости в двухкамерном проточном мембранном электролизере // Новые химические технологии: производство и применение: сборник статей Международной научно-технической конференции. – Пенза, 2011. – С. 24–27.

Reference

1. Ostrovskiy S.V. *Khimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veschestv* [Chemical technology of inorganic substances]: studies allowance. Perm: Publishing of Perm Univ. State Technical University, 2006.
2. Zaytsev D.I., Tkach G.A., Stoev N.D. *Proizvodstvo sody* [Production of soda]. Moscow, Chemistry, 1986.

3. Kuznetsov D.A. et al. *Obschaya khimicheskaya tekhnologiya* [General chemical technology] Edited by I.E. Furmer, Moscow, “High School”, 1970.

4. *Proizvodstvo sody po malootходной tekhnologii* [Production of soda on low-waste technology: Monograph: Tkach G.A., Shaporev V.P., Titov V.M.], Kharckov, KHGPU

5. Bykovskiy N.A., Daminev R.R., Kurbangaleeva L.R. *Pererabotka distillirnoy zhidcosti v dvukhkamernom protochnom membrannom elektyrolizere, Novye khimicheskie tekhnologii: proizvodstvo i primeneniye: sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* (Recycling of distilled liquid in two chamber membrane flow electrolyzer, New chemical technologies: production and use, collector of articles of the International Scientific and Technical Conference) Penza, August 2011 24–27 p.

Рецензенты

Кантор Е.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа;

Зимин Ю.С., д.х.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой физической химии и химической экологии ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа.

Работа поступила в редакцию 26.03.2012.