

Іванченко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ З ВІДХОДІВ

Схарактеризовано сировину та сучасні методи виробництва кальцинованої соди. Сировиною для отримання кальцинованої соди слугують природні речовини, що містять іони Na^+ та CO_3^{2-} . В амоніачному способі, який є найпоширенішим у світовій практиці, кальциновану соду одержують при взаємодії натрій хлориду та амоній гідрокарбонату, на цьому осад NaHCO_3 розкладається з отриманням натрій карбонату, вуглекислого газу та води. У даній роботі запропоновано одержувати кальциновану соду новим методом, шляхом уловлювання вуглекислого газу натрій гідроксидом із біогазу – продукту біохімічної деструкції органо-мінеральних відходів. Зазначено перспективність застосування технологій біохімічного перероблювання органо-мінеральних відходів з отриманням добрив та біогазу в Україні та Європейському Союзі. Для досліджень процесу одержання кальцинованої соди використано суміші органо-мінеральних відходів регіонального походження (Дніпропетровської області). Виявлено оптимальний час перебування відходів у реакторі (6-12 діб) залежно від вихідної сировини. Досліджено якість біогазу залежно від початкової сировини. Встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду та соди від тривалості процесу біохімічного перероблювання відходів. Найбільший вихід карбон(IV) оксиду $0,1904 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 6 діб спостерігається під час використання як вихідної сировини $\text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів, ущільненого активного мулу. Досліджено кінетику утворення кальцинованої соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції відходів. Концентрацію натрій гідроксиду, який використовувався для досліджень варіювали в інтервалі 5-30%. Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53-98,71% при одержанні кальцинованої соди досягається за концентрації NaOH 10-20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу.

Ключові слова: відходи, біогаз, кальцинована сода, карбон(IV) оксид, натрій гідроксид, перероблювання.

Постановка проблеми. Кальцинована сода або натрій карбонат (Na_2CO_3) належить до стратегічних промислових хімічних продуктів. Найбільшими споживачами соди є енергетична, металургійна, хімічна та інші галузі промисловості. У хімічній промисловості натрій карбонат використовується у виробництві каустичної соди хімічними методами, натрій гідрокарбонату, миючих засобів, сполук хрому, сульфатів і фторидів, фосфатів, натрій нітрату, натрієвої селітри [1, с. 126].

Сировиною для одержання кальцинованої соди у промисловості слугують природні речовини, які містять іони Na^+ та CO_3^{2-} . Для отримання соди застосовують низку допоміжних матеріалів – амоніак, пальне, воду та водяну пару [2, с. 175]. Кухонна сіль широко поширена в природі як у твердому вигляді, так і у вигляді розчинів [2, с. 175]. Для одержання карбон(IV) оксиду та вапна на содових заводах застосовують вапняк. Вапняк, що є пористою породою, легко вбирає вологу, на випаровування якої у вапнянково-обпалювальній печі додатково витрачається паливо, що призводить до зниження концентрації CO_2 у пічному газі

за розрахунок додаткової подачі повітря [2, с. 178].

Одночасно з цим, перспективними в Україні та Європейському Союзі є технології анаеробного біохімічного перероблювання органо-мінеральних відходів з отриманням добрив та біогазу. Біохімічне перероблювання в біогазових установках є одним з ефективних методів перероблювання та безпечної утилізації антропогенних органо-мінеральних відходів. У результаті даного процесу відбувається отримання високоякісного добрива та біогазу, що є поновлюваним енергоносієм. Однак, склад та кількість біогазу не є постійними та залежать від виду сировини та технології виробництва. Карбон, що міститься у органо-мінеральній сировині під час біохімічного перероблювання трансформується у метан та карбон(IV) оксид біогазу, таким чином, підвищується мінеральна складова частини рідкого добрива, що утворюється в процесі деструкції відходів. Для стабілізації складу біогазу та доведення його до якісного, самостійного альтернативного джерела енергії можна використовувати метод уловлювання вуглекислого газу натрій гідроксидом. Продуктом

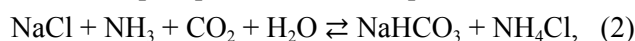
взаємодії вуглекислого газу та натрій гідроксиду є сода. У зв'язку з цим, розробка і дослідження технології анаеробного перероблювання органічно-мінеральних відходів із застосуванням очищення біогазу натрій гідроксидом з отриманням кальцинованої соди є актуальним завданням, рішення якого сприятиме вдосконаленню технологій біохімічного перероблювання відходів і безпечної утилізації парникових газів, до яких належить CO₂.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

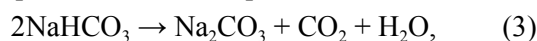
В амоніачному способі, який є найпоширенішим у світовій практиці, кальциновану соду одержують при взаємодії амоній гідрокарбонату та натрій хлориду:



На содових заводах амоній гідрокарбонат одержують з NH₃ та CO₂ безпосередньо у водних розчинах NaCl, тобто з хімічної точки зору отримати амоній гідрокарбонат можна за реакцією:



З огляду на те, що CO₂ погано розчиняється у воді за відсутності амоніаку, то практично спочатку розчин NaCl (розсіл) збагачують амоніаком, а потім отриманий амонізований розсіл обробляють карбон(IV) оксидом, тобто процес проводять у дві стадії. Перша стадія поглинання амоніаку протікає у відділенні абсорбції, а друга – поглинання CO₂ – у відділенні карбонізації. Осад NaHCO₃, що випав у процесі карбонізації, відфільтровують, а далі він розкладається з отриманням соди:



Залежно від конструкції печі температура розкладання NaHCO₃ становить від 160 до 180 °С. Ця операція відбувається у відділенні кальцинації. Карбон(IV) оксид, який при цьому виділяється, використовують у відділенні карбонізації. Амоній хлорид NH₄Cl, що утворюється за реакцією (2), може випускатися як додатковий продукт. Однак зазвичай на содових заводах амоніак регенерують з амоній хлориду і повертають назад у виробництво. З цією метою маточний розчин, який містить NH₄Cl, обробляють вапняним молоком:



Амоніак, який утворюється, відганяють із розчину і направляють у відділення абсорбції. Розчин кальцій хлориду є відходом виробництва. На деяких заводах його використовують для отримання продукційного CaCl₂ [2, с. 181, 182].

Відомий спосіб одержання соди та мінеральних добрив шляхом обробки неорганічних хлоридів нітратною кислотою у присутності манган двоок-

сиду та отримання соди обробкою натрій нітрату амоніаком та вуглекислим газом, причому регенерацію манган двооксиду здійснюють двома методами: термічною обробкою манган нітрату і хімічною його обробкою лужними реагентами [3, с. 1].

Спосіб виробництва кальцинованої соди шляхом амонізації та карбонізації розчину натрій хлориду з отриманням натрій бікарбонату ів амоній хлориду, полягає в тому, що із розчину амоній хлориду отримують концентрат або кристалічний амоній хлорид з наступним перемішуванням і термічною обробкою його за температури 200-400°С з карбонатами, окисами або гідроокисами кальцію, та/або магнію, або їхніми сумішами, з отриманням хлориду кальцію, магнію та/або їхніх сумішей, газу амоніаку та вуглекислого газу, або їхніх сумішей, що використовують у виробництві соди [4, с. 1].

У роботі [5, с. 1] встановлено оптимальні технологічні параметри процесів одержання насичених, очищених від супутніх домішок розчинів хлористого натрію з галітових відходів, придатних для отримання кальцинованої соди.

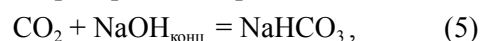
Відомі методи одержання технологічно складні, енергомісткі, потребують використання високих температур та дефіцитної сировини.

Постановка завдання. В основі даної роботи є дослідження процесу одержання кальцинованої соди з відходів.

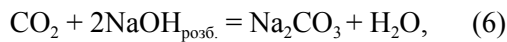
Виклад основного матеріалу дослідження. Під час використання як сировини або палива метану, виробленого з біогазу після перероблювання відходів, необхідно попередньо вилучити вуглекислий газ, який є баластом даного виробництва. Окрім того, розробка раціонального методу вилучення вуглекислого газу призведе до уникнення парникового ефекту, що зумовлений виділенням CO₂ та однієї з причин глобального потепління.

Біогаз, що утворився в процесі анаеробного перероблювання відходів, розділяли, пропускаючи його через розчин натрій гідроксиду, задля того, щоб відділити метан від вуглекислого газу.

Залежно від концентрації натрій гідроксиду взаємодія NaOH з CO₂ біогазу може призвести до утворення різноманітних речовин. У випадку концентрованого розчину луку утворюється кисла сіль – натрій гідрокарбонат за реакцією:



В результаті взаємодії розбавленого розчину NaOH з діоксидом Карбону утворюється цінний для хімічної промисловості продукт – кальцинована сода за реакцією:



У світлі цього, вирішується одне з завдань експериментальної роботи, що полягає у дослідженні особливостей та кінетики утворення кальцинової соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції відходів.

У якості вихідної сировини використовували відходи органо-мінерального походження, які утворюються у Дніпропетровській області та потребують безпечної утилізації, а саме: осади стічних вод, рослинні відходи, побутові відходи та відходи тваринницького комплексу. У табл. 1 показано співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічного перероблювання в перерахунку на 1 кг сухої речовини. Для інтенсифікації процесу перероблювання відходи були попередньо гомогенізовані та мікробіологічно активовані.

Виявлено експериментальну залежність виходу CO_2 від тривалості біохімічного перероблювання відходів та вихідної сировини (рис. 1).

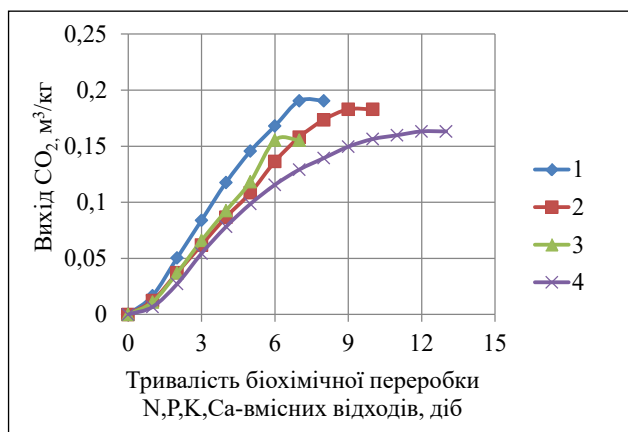


Рис. 1. Залежність виходу CO_2 від тривалості біохімічного перероблювання відходів та вихідної сировини: 1 – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинні відходи, ущільнений активний мул; 2 – осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння, ущільнений активний мул; 3 – відходи тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів; 4 – побутові відходи з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів

З огляду на одержані експериментальні дані найбільший вихід карбон(IV) оксиду $0,1904 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 6 дів (крива 1) спостерігається під час використання вихідної сировини $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів, ущільненого активного мулу; вихід вуглекислого газу під час перероблювання фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом

Таблиця 1

Співвідношення вихідних компонентів, які завантажувалися у реактор біохімічного перероблювання відходів у перерахунку на 1 кг сухої речовини

Сировина	Вихідні компоненти	Вміст, %
А	Рослинні відходи	50,0
	Ущільнений активний мул	40,0
	Осад після вилучення фосфатів шламом виробництва $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]	10,0
	Всього	100
Б	Ущільнений активний мул	20,0
	Осад після вилучення фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння	80,0
	Всього	100
В	Відходи тваринницького комплексу	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	10,0
	Всього	100
Г	Побутові відходи	90,0
	Осад після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів	10,0
	Всього	100

Таблиця 2

Якість біогазу залежно від марки біомінерального добрива

Сировина	Якість біогазу, % об.		
	CH_4	CO_2	Інші гази
А	71	28	приблизно 1
Б	68	31	
В	62	37	
Г	65	34	

на основі соняшникового лушпиння та ущільненого активного мулу становить $0,1829 \text{ м}^3/\text{кг}$ за 9 дів (крива 2). Об'єм утвореного вуглекислого газу під час перероблювання відходів тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів становить $0,1554 \text{ м}^3/\text{кг}$ (крива 3) за 6 дів процесу. Під час анаеробного перероблювання побутових відходів з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів з міських рідких

відходів (крива 4) вихід CO_2 складає $0,1632 \text{ м}^3/\text{кг}$ за тривалості процесу 12 діб. Якість біогазу (% об.) залежно від вихідної сировини наведено у табл. 2.

Видно, що найбільша кількість метану 71% спостерігається у біогазі, отриманому з сировини марки А, тобто рослинних відходів, ущільненого активного мулу та осаду після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри; найменша – 62%, з сировини марки В, тобто відходів тваринницького комплексу з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів. Біогаз для досліджень отримали у лабораторних умовах, внаслідок біохімічної деструкції відходів, а як поглинач CO_2 використовували NaOH концентрацією 5, 10, 15, 20, 30%. Одержаний біогаз пропускали через розчин лугу і потім визначали залишковий вміст карбон(IV) оксиду у газовій суміші. У табл. 3 показано результати експериментальних досліджень вмісту карбон(IV) оксиду у біогазі до та після поглинання залежно від концентрації NaOH , %.

Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53-98,71% досягається за концентрації NaOH в інтервалі 10-20 %. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Порівняння експериментальних даних, одержаних за різних концентрацій натрій гідроксиду дозволяють зробити висновок про те, що оптимальною є концентрація NaOH – 10%. Тому подальші експериментальні дослідження процесу одержання кальцинованої соди проводили саме за цієї концентрації. На рис. 2 представлено вихід кальцинованої соди залежно від типу сировини.

Аналіз одержаних даних дозволяє зробити висновок, що найбільший вихід кальцинованої соди $0,456 \text{ кг/кг}$ сировини виявлено при поглинанні CO_2 , що утворюється під час анаеробного перероблювання $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинних відходів та ущільненого активного мулу; найменший вихід Na_2CO_3 – $0,37296 \text{ кг/кг}$ сировини спостерігали при обробці 10% розчином NaOH відходів

Таблиця 3

Вміст карбон (IV) оксиду у біогазі до та після поглинання залежно від концентрації NaOH , %

Концентрація NaOH , %	Вміст CO_2 у біогазі, %		Ефективність вилучення CO_2 , %
	До обробки NaOH	Після обробки NaOH	
5	28	0,616	97,80
	31	0,715	97,69
	37	0,851	97,70
	34	0,786	97,68
10	28	0,364	98,7
	31	0,434	98,6
	37	0,452	98,77
	34	0,499	98,53
15	28	0,361	98,71
	31	0,432	98,60
	37	0,449	98,70
	34	0,498	98,53
20	28	0,359	98,71
	31	0,43	98,60
	37	0,442	98,80
	34	0,493	98,55
25	28	0,572	97,95
	31	0,548	98,23
	37	0,565	98,47
	34	0,569	98,32
30	28	0,597	97,86
	31	0,622	97,99
	37	0,678	98,16
	34	0,685	97,98

тваринницького комплексу з добавкою з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів (крива 3). Оптимальний час перебування відходів у реакторі (6-12 діб) залежно від вихідної сировини.

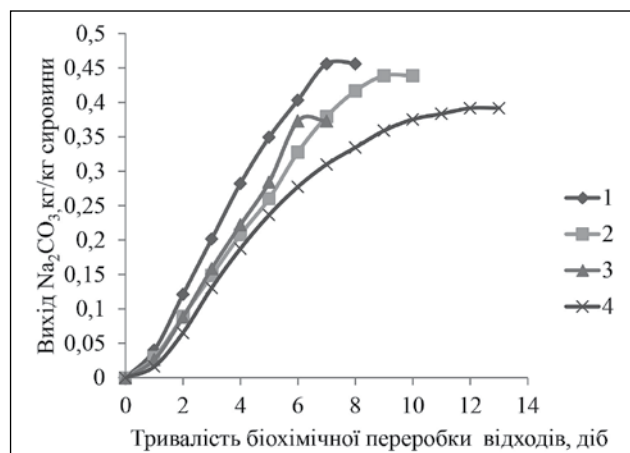


Рис. 2. Вихід кальцинованої соди від тривалості біохімічного перероблювання відходів при поглинанні CO_2 із біогазу 10 % розчином NaOH : 1 – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рослинні відходи, ущільнений активний мул; 2 – осад після адсорбції фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння, ущільнений активний мул; 3 – відходи тваринницького комплексу з добавкою з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів; 4 – побутові відходи з добавкою осадів після коагуляційного вилучення фосфатів

Таким чином, технологія перероблювання відходів передбачає зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище завдяки поглинанню CO_2 із біогазу з отриманням кальцинованої соди, а також отримання метану, який можна використовувати як паливо для технологічних цілей або сировину для одержання амоніаку у хімічній промисловості.

Висновки. Отже, встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду та соди від тривалості процесу біохімічного перероблювання відходів. Виявлено оптимальний час перебування відходів у реакторі (6-12 діб) залежно від вихідної сировини. Досліджено кінетику утворення кальцинованої соди як супровідного продукту процесу біохімічної деструкції відходів. Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO_2 98,53-98,71% при одержанні кальцинованої соди досягається за концентрації NaOH 10-20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Дослідження, представлені у роботі виконані за підтримки Дніпропетровської обласної державної адміністрації в рамках перемоги автора в обласному конкурсі проектів «Молоді вчені Дніпропетровщини 2018».

Список літератури:

1. Гринь Г.І., Грінцова А.В., Ларіна І.В., Кобзев О.В., Авіна С.І. Отримання кальцинованої соди аміачним способом та методи утилізації рідких відходів виробництва. *Молодий вчений*. № 10 (62), 2018. С. 126–129.
2. Технологія неорганічних речовин. Частина 2. Кислоти та луги / Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., Черненко Я.М., Іванченко А.В. Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2014. 349 с.
3. Спосіб одержання соди та мінеральних добрив : пат. 51829 Україна. № а200900128; заявл. 08.01.2009; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 15.
4. Спосіб виробництва кальцинованої соди : пат. 64246 Україна. № а201101690; заявл. 14.02.2011; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21.
5. Соддиков Ф.Б., Зулярова Н.Ш., Мирзакулов Х.Ч. Исследования по получению рассолов для производства кальцинированной соды из галитовых отходов калийного производств. *Universum : Технические науки : электрон. научн. журн.* 2016. № 9 (30). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3641>

Ivanchenko A.V. INVESTIGATION PROCESS OF OBTAINING SODIUM CARBONATE IN WASTE

The raw material and modern methods production sodium carbonate are characterized. Raw materials for the production of sodium carbonate are natural substances containing Na^+ and CO_3 ions. In the ammonia method, which is the most widespread in the world practice, sodium carbonate is produced by the interaction of sodium chloride and ammonium bicarbonate, and the NaHCO_3 precipitate is decomposed to produce sodium carbonate, carbon dioxide and water. In this paper, it is proposed to obtain sodium carbonate by a new method, by capturing carbon dioxide with sodium hydroxide from biogas - a product of biochemical degradation of organo-mineral wastes. The prospect of application of technologies of biochemical processing of organo-mineral wastes with production of fertilizers and biogas in Ukraine and the European Union is noted. For investigations of the process of obtaining sodium carbonate, mixtures of organo-mineral waste of regional origin (Dnipropetrovsk region) were used. The optimum time of residue in the reactor (6-12 days)

was detected, depending on the raw material. The quality of biogas is investigated depending on the initial raw material. The dependence yield of carbon(IV) oxide and sodium carbonate on the duration of process biochemical waste treatment was established. The largest yield carbon(IV) oxide 0,1904 m³/kg for 6 days is observed when Ca₃OH(PO₄)₃, Ca₃(PO₄)₂, plant waste, sealed active sludge is used as the raw material. The kinetics formation sodium carbonate an accompanying product biochemical waste destruction process is investigated. The concentration sodium hydroxide used for research varied in the range 5-30%. It was established that the highest degree absorption CO₂ 98,53-98,71% for the production sodium carbonate is achieved at a concentration of 10-20% NaOH. Deviation from this concentration interval leads to a reduction in the efficiency carbon(IV) oxide extraction from biogas.

Key words: waste, biogas, sodium carbonate, carbon(IV) oxide, sodium hydroxide, processing.