



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Urszula Żłobińska

**Wytwarzanie sodы kalcynowanej
311[31].Z5.05**

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

Recenzenci:

mgr inż. Halina Bielecka

dr Jacek Górski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z5.05 „Wytwarzanie sody kalcynowanej” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

SPIS TREŚCI

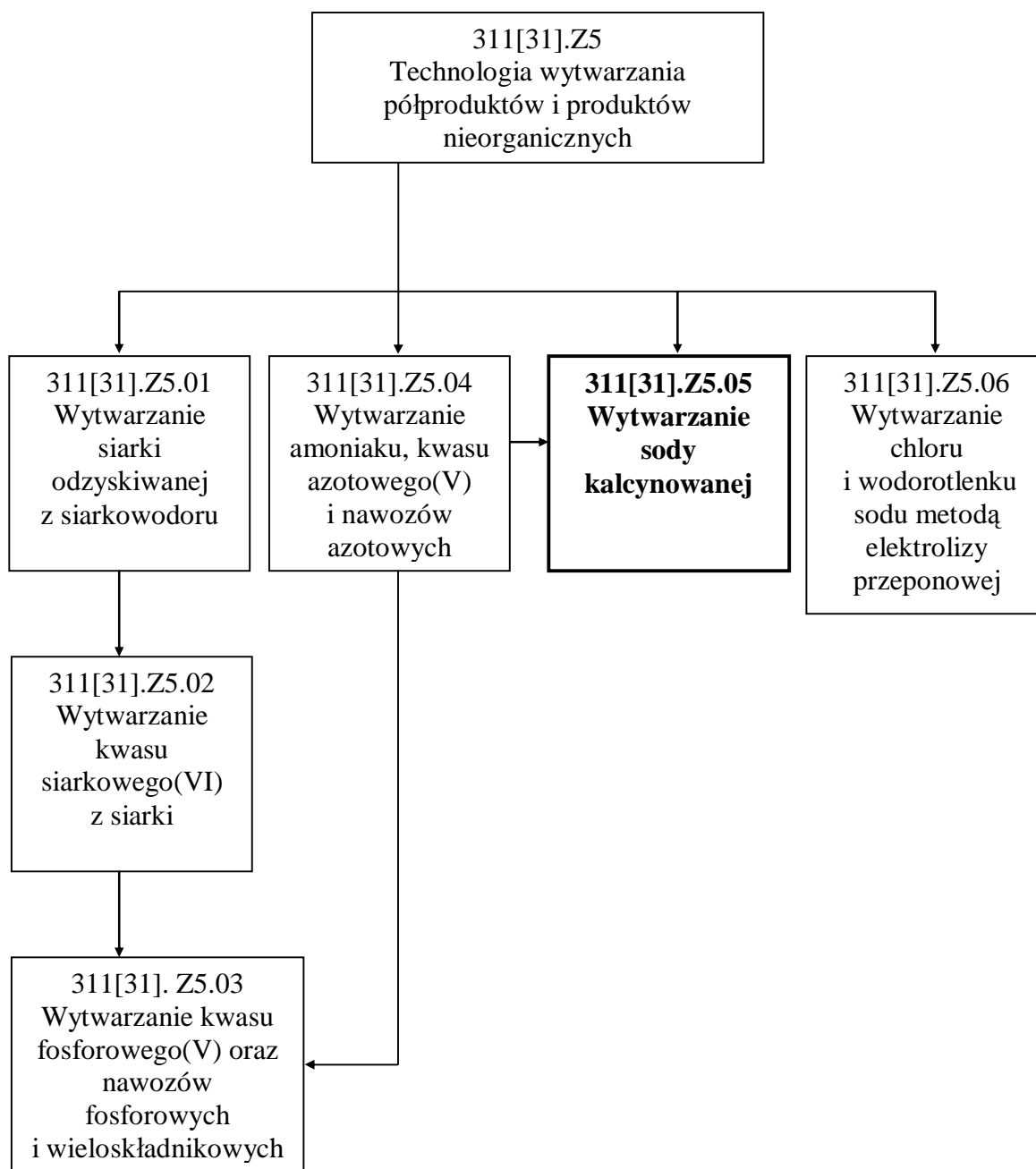
1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Znaczenie produkcji sody metodą Solvaya	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	11
4.1.3. Ćwiczenia	11
4.1.4. Sprawdzian postępów	12
4.2. Wypalanie wapieni, oczyszczanie solanki	13
4.2.1. Materiał nauczania	13
4.2.2. Pytania sprawdzające	16
4.2.3. Ćwiczenia	16
4.2.4. Sprawdzian postępów	17
4.3. Proces karbonizacji solanki amoniakalnej	18
4.3.1. Materiał nauczania	18
4.3.2. Pytania sprawdzające	22
4.3.3. Ćwiczenia	22
4.3.4. Sprawdzian postępów	23
4.4. Filtracja i kalcynacja bikarbonatu, regeneracja amoniaku	24
4.4.1. Materiał nauczania	24
4.4.2. Pytania sprawdzające	27
4.4.3. Ćwiczenia	27
4.4.4. Sprawdzian postępów	28
4.5. Zagrożenia dla środowiska związane z przemysłem sodowym	29
4.5.1. Materiał nauczania	29
4.5.2. Pytania sprawdzające	30
4.5.3. Ćwiczenia	30
4.5.4. Sprawdzian postępów	32
5. Sprawdzian osiągnięć	33
6. Literatura	38

1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o podstawowych warunkach prowadzenia procesów technologicznych syntezy nieorganicznej na przykładzie wytwarzania sody kalcyonowanej; wykorzystaniu podstawowych zasad technologicznych, a także ułatwi Ci analizę schematów instalacji technologicznych, projektowanie schematów ideowych produkcji, dokonanie oceny właściwości niebezpiecznych substancji i wynikających z nich zagrożeń.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia, jakie powinieneś osiągnąć w wyniku procesu kształcenia,
- materiał nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości o wybranych technologiach, pytania sprawdzające wiedzę potrzebną do wykonania ćwiczeń, ćwiczenia i sposoby ich wykonania, wyposażenie stanowisk pracy oraz sprawdzian postępów,
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie Twoich umiejętności ukształtowanych podczas realizacji tej jednostki modułowej. Zaliczenie sprawdzianu potwierdzi osiągnięcie celów kształcenia,
- literaturę.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji, np. Kart charakterystyki substancji niebezpiecznych i preparatu niebezpiecznego, katalogów handlowych, opisów technologicznych,
- posługiwać się poprawną nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się pojęciami: przemiana fizyczna i chemiczna, efekt energetyczny reakcji,
- zapisywać równania reakcji chemicznych,
- stosować nazwy, symbole i jednostki miar różnych układów,
- wymieniać zastosowania operacji jednostkowych, takich jak: absorpcja, filtracja,
- określać budowę i zasadę działania aparatów do operacji jednostkowych, takich jak: absorpcja, filtracja,
- korzystać z reguły przekory,
- przewidywać, jak zmieni się położenie stanu równowagi po zmianie stężenia i ciśnienia reagentów, po ogrzaniu lub ochłodzeniu układu dla podanej reakcji odwracalnej,
- określać wpływ zmian temperatury, ciśnienia i stężenia na szybkość reakcji chemicznej w układach homogenicznych i heterogenicznych,
- konstruować schematy ideowe z zastosowaniem typowych oznaczeń,
- stosować technikę komputerową w sporządzaniu schematów ideowych,
- podawać przykłady zastosowań zasad technologicznych i ich interpretację.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- określić zastosowanie sody kalcynowanej,
- wyjaśnić chemizm produkcji sody kalcynowanej,
- posłużyć się schematem ideowym produkcji sody kalcynowanej metodą Solvaya,
- określić surowce stosowane w metodzie Solvaya,
- scharakteryzować przebieg procesów wypalania wapienia w piecu szybowym oraz gaszenia wapna palonego,
- scharakteryzować przebieg procesu oczyszczania solanki metodą sodowo-wapienną,
- wyjaśnić rolę amoniaku jako reagenta pomocniczego,
- scharakteryzować pracę absorbera w procesie absorpcji amoniaku,
- określić budowę i zasadę działania kolumny karbonizacyjnej,
- scharakteryzować przebieg procesu filtracji i kalcynacji wodorowęglanu sodu,
- scharakteryzować przebieg procesu regeneracji amoniaku z ługu pofiltracyjnego metodą termiczną i chemiczną,
- posłużyć się instrukcjami ruchowymi aparatów i urządzeń stosowanych w procesach produkcji sody,
- określić wpływ parametrów na przebieg procesów absorpcji, karbonizacji, filtracji i kalcynacji,
- zaprojektować sposób kontroli parametrów wybranych procesów produkcji sody kalcynowanej,
- określić wpływ procesów wytwarzania sody kalcynowanej na środowisko,
- zastosować zasady bhp, ochrony przeciwpożarowej oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

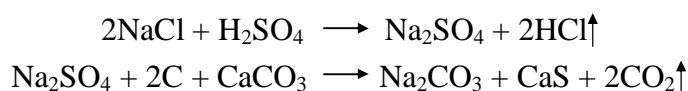
4.1. Znaczenie produkcji sody metodą Solvaya

4.1.1. Materiał nauczania

Znaczenie produkcji sody kalcynowanej

Soda należy do najdawniejszych produktów wielkiego przemysłu nieorganicznego. W ciągu niemal stu lat produkowano sodę metodą Leblanca, wynalezioną i zrealizowaną we Francji w 1791 r. i następnie rozwiniętą głównie w Anglii. Soda Leblanca zastąpiła alkalia uzyskiwane z popiołu drzewnego (potaż K_2CO_3) i popiołu roślin nadmorskich.

Produkcja przebiegała w dwóch etapach: najpierw działano kwasem siarkowym(VI) na sól kamienną, a potem prażono otrzymany siarczan(VI) sodu z węglem i węglanem wapnia:



Sodę wymywano z otrzymanego stopu wodą, a następnie otrzymany roztwór odparowywano. Proces Leblanca był uciążliwy z powodu wydzielania się dużych ilości gazów zawierających chlorowodór oraz odpadów stałych CaS [3].

Obecnie sodę wytwarza się niemal wyłącznie metodą amoniakalną Solvaya.

Duże ilości sody znajdują się w jeziorach sodowych położonych w rejonach pustynnych. Wydobycie sody naturalnej z jezior sodowych jest jednak niewielkie ze względu na ich niekorzystne położenie geograficzne. Jedynie w Stanach Zjednoczonych Ameryki wykorzystuje się pokłady sody naturalnej do produkcji sody na dużą skalę.

Soda jest jednym z podstawowych produktów przemysłu chemicznego. W polskim przemyśle chemicznym, przemysł sodowy zajmuje drugie miejsce pod względem wielkości produkcji, po kwasie siarkowym. Produkty tego przemysłu mają ogólnie znane nazwy potoczne, co obrazuje poniższa tabela 1.

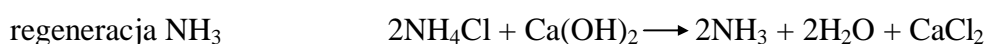
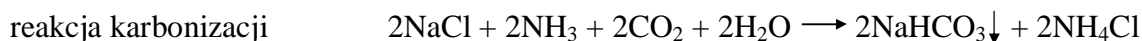
Tabela 1. Nazwy potoczne produktów przemysłu sodowego [3]

Wzór chemiczny	Nazwa związku	Nazwa potoczna
Na_2CO_3	węglan sodu	soda soda amoniakalna soda kalcynowana
$NaHCO_3$	wodorowęglan sodu	soda oczyszczona bikarbonat
$NaOH$	wodorotlenek sodu	soda żrąca soda kaustyczna

Bezwodny węglan sodu, noszący nazwę sody, jest jednym z najważniejszych produktów przemysłu chemicznego i podstawowym półproduktem dla wielu innych gałęzi przemysłu. Soda jest stosowana między innymi do produkcji wielu soli, farb, środków piorących, klejów, do oczyszczania produktów naftowych. Używa się jej także w przemyśle papierniczym, skórzanym, włókienniczym, metalowym, szklarskim i spożywczym i w wielu innych dziedzinach życia gospodarczego [3].

Chemizm procesu produkcji sody kalcynowanej metodą Solvaya

W 1872 r. belgijski inżynier Solvay zaproponował metodę produkcji sody opartą na następujących reakcjach:



Z reakcji sumarycznej wynika, że surowcami są jedynie wapień i solanka, amoniak krąży tylko w obiegu jako reagent pomocniczy [3].

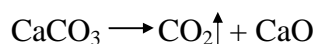
Produkcja sody metodą Solvaya składa się z następujących etapów:

- wypalanie kamienia wapiennego i gaszenie wapna,
- oczyszczanie solanki,
- absorpcja amoniaku przez solankę,
- karbonizacja amoniakalnego roztworu solanki,
- filtracja strąconego wodorowęglanu sodu, tzw. bikarbonatu,
- kalcynacja bikarbonatu,
- regeneracja amoniaku,
- regeneracja dwutlenku węgla.

Surowce

Sól kamienną – podstawowy surowiec sprowadza się do zakładów przemysłu sodowego rurociągami w postaci nasyconego roztworu chlorku sodu, otrzymywanego przez ługowanie wodą pokładów solnych. Solanka w 1 dm^3 powinna zawierać ok. 300–315 g NaCl, natomiast nie powinna zawierać jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} .

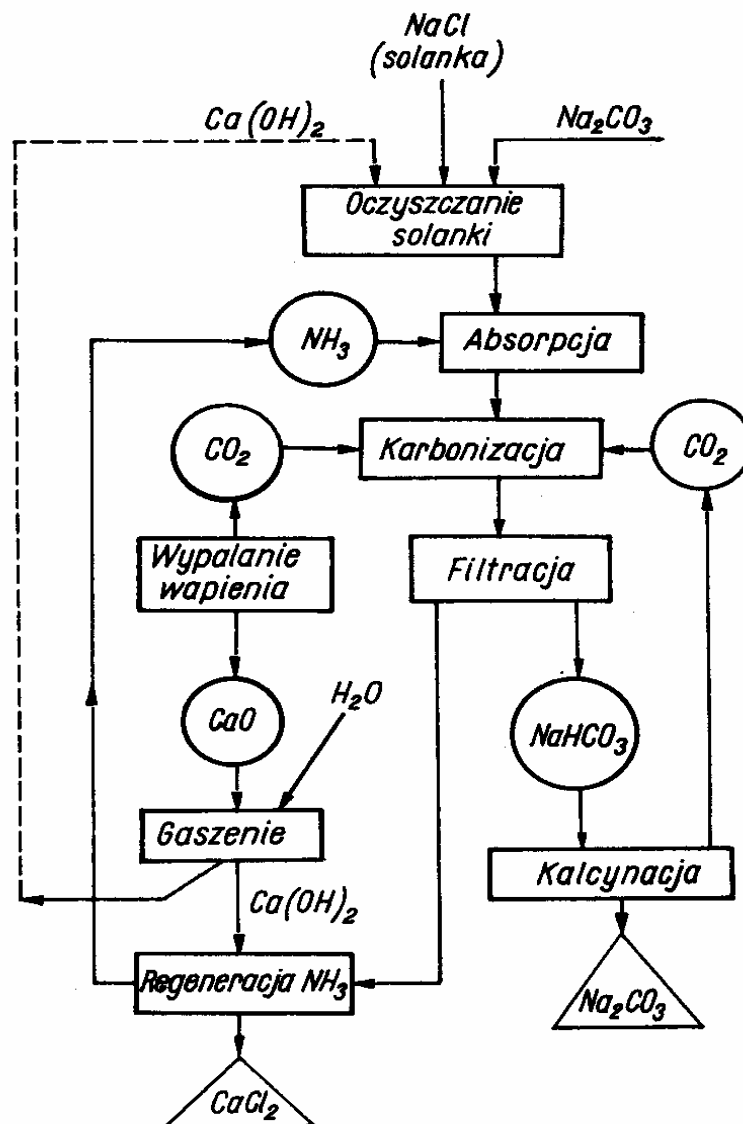
Dwutlenek węgla otrzymuje się przez termiczny rozkład kamienia wapiennego w piecach wapiennych wg równania:



Powstający jednocześnie tlenek wapnia wykorzystuje się w postaci wapna gaszonego, m.in. do regeneracji amoniaku. Kamień wapienny do produkcji sody nie może zawierać mniej niż 90% CaCO_3 . Amoniak w tym procesie jest surowcem pomocniczym, ponieważ nie jest składnikiem końcowego produktu, jedynie pośredniczy w pewnym stadium reakcji chemicznej. Amoniak jest dostarczany przez zakłady azotowe w postaci 25% wody amoniakalnej; wykorzystuje się też amoniak z regeneracji, z rozkładu NH_4Cl [4].

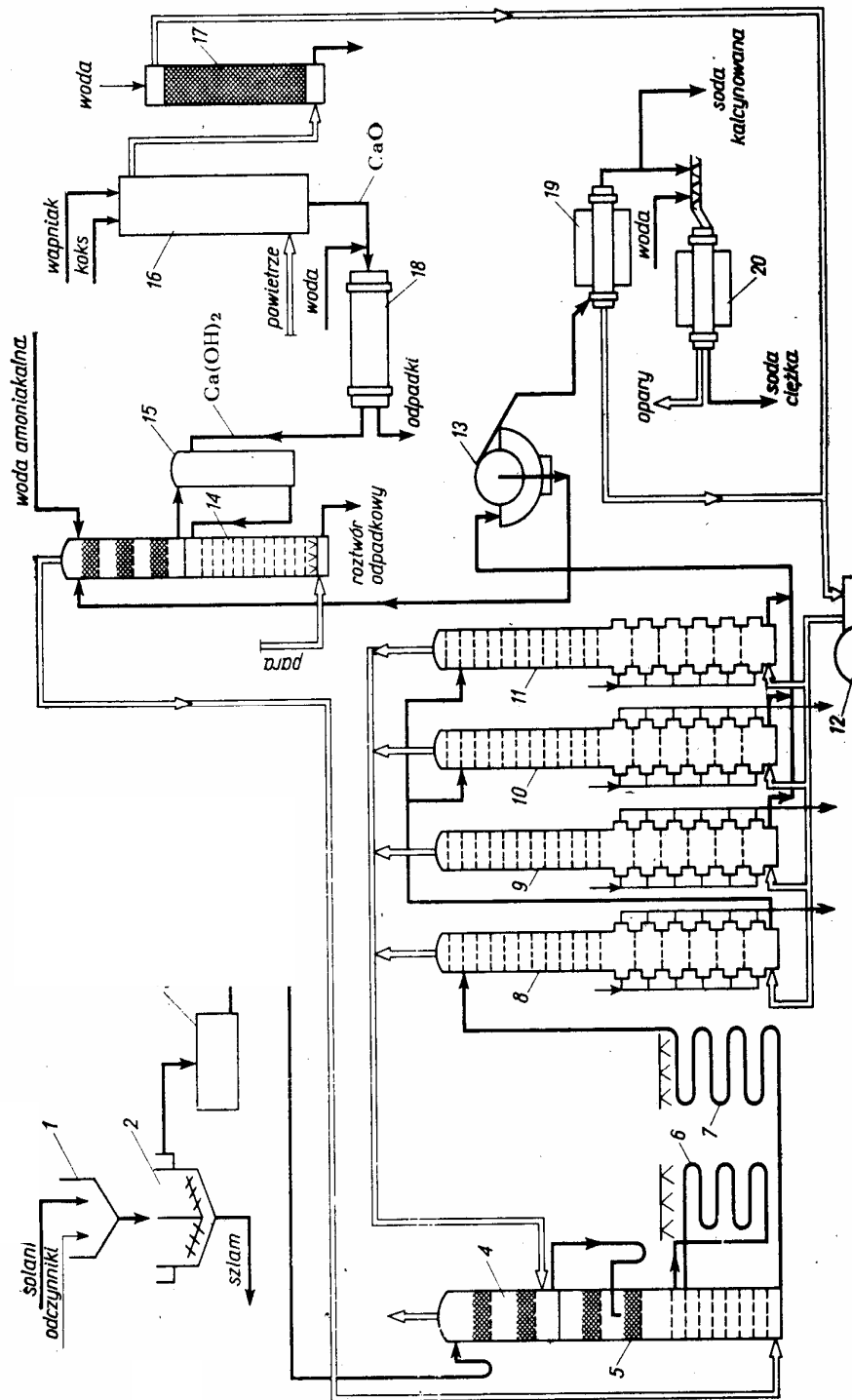
Schemat wytwórni sody kalcyonowanej

Schemat ideowy wytwórni sody kalcyonowanej pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat ideowy produkcji sody kalcyonowanej metodą Solwaya [3]

Schemat produkcji sody amoniakalnej metodą Solvaya przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Schemat produkcji sody amoniakalnej metodą Solvaya [2]

1 – zbiornik reakcyjny, 2– odstożnik, 3– zbiornik solanki oczyszczonej, 4– kolumna do płukania gazów z kolumny karbonizacyjnej, 5 – kolumna absorpcyjna amoniaku, 6, 7– chłodnice ociekowe solanki amoniakalnej, 8– kolumna karbonizacyjna, z której wypłukuje się osad NaHCO_3 (karbonator), 9, 10, 11– kolumny karbonizacyjne produkcyjne, 12– sprężarka, 13– obrotowy filtr próżniowy, 14– kolumna odpędowa amoniaku, 15– mieszalnik mleka wapiennego, 16– piec wapienny, 17– skrubler do oczyszczania gazu z pieca wapiennego, 18– aparat bębnowy do lasowania wapna, 19– piec obrotowy do kalcynacji NaHCO_3 , 20– krystalizator, bęben do otrzymywania sody ciężkiej (sody bezwodnej o dużym ciężarze nasypowym).

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie znasz związki o nazwie „soda”?
2. Jakie znaczenie dla gospodarki ma produkcja sody kalcynowanej?
3. Jakie reakcje zachodzą podczas produkcji sody metodą Solvaya?
4. Jakie etapy wyróżnia się w produkcji sody kalcynowanej?
5. Jakie surowce podstawowe są stosowane do produkcji sody metodą Solvaya?
6. Jakie surowce pomocnicze są stosowane do produkcji sody metodą Solvaya?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Scharakteryzuj chemizm procesu produkcji sody metodą Solvaya.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapisać równania reakcji zachodzących w procesie produkcji sody metodą Solvaya,
- 2) uzasadnić stosowanie nazwy „amoniakalna” do sody produkowanej metodą Solvaya,
- 3) wymienić, na podstawie równań reakcji, podstawowe surowce stosowane w produkcji sody kalcynowanej,
- 4) wymienić surowce pomocnicze,
- 5) wymienić zalety metody Solvaya, w porównaniu do wcześniej stosowanych metod produkcji sody, np. ze względu na stan skupienia surowców, reagentów, produktów możliwość transportu rurociągami,
- 6) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania z punktu 4.1.1,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Korzystając z uproszczonego schematu technologicznego, dokonaj analizy pracy wytwórni sody kalcynowanej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zaznaczyć na schemacie węzły zintegrowane obejmujące:
 - I wypalanie wapienia i gaszenie CaO,
 - II oczyszczanie solanki i absorpcję amoniaku,
 - III karbonizację i kalcynację,
 - IV regenerację amoniaku,
- 2) na schemacie odszukać i nazwać podstawowe aparaty i urządzenia w każdym węźle,
- 3) wymienić procesy jednostkowe zachodzące w poszczególnych węzłach zintegrowanych procesu technologicznego produkcji sody kalcynowanej,
- 4) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- uproszczony schemat technologiczny na arkuszu lub symulacja komputerowa produkcji sody metodą Solvaya,
- materiał nauczania z punktu 4.1.1,
- literatura z rozdziału 6.

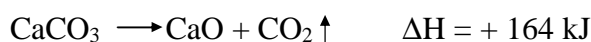
4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wymienić wzory różnych substancji mające w nazwie potocznej człon „soda”?
2) wyliczyć przykłady zastosowań sody w różnych dziedzinach przemysłu?
3) zapisać równania reakcji zachodzących w procesie produkcji sody metodą Solvaya?
4) wyliczyć etapy produkcji sody?
5) wyróżnić 4 zintegrowane węzły technologiczne w produkcji sody?
6) określić surowce podstawowe i pomocnicze w produkcji sody kalcynowanej?

4.2. Wypalanie wapieni, oczyszczanie solanki

4.2.1. Materiał nauczania

Wypalanie wapieni prowadzi się w celu otrzymania wapna palonego (CaO) i dwutlenku węgla. Węglan wapnia z wapieni ulega rozkładowi:



Dwutlenek węgla jest stosowany do karbonizacji solanki, a wapno palone do produkcji wodorotlenku wapnia, który wykorzystuje się do oczyszczania solanki i regeneracji amoniaku lub kieruje do procesu wytwarzania NaOH.

Podana wyżej reakcja jest endotermiczna i odwracalna. Przebieg jej zależy od temperatury i ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla. Prężność równowagowa CO₂ nad węglanem wapnia jest duża już w temperaturze 898°C, proces prowadzi się jednak w wyższej temperaturze (1000–1100°C), aby zwiększyć szybkość reakcji. Potrzebną temperaturę osiąga się przez spalanie koksu. Warunkiem dobrego wypału jest także odpowiedni stosunek ilościowy i granulacji kamienia i koksu.

Budowa pieca

Do wypalania wapieni w wytwórniach sody stosuje się szybowy piec wapienny z nadmuchem powietrza – przedstawiony jako 16 na rys. 2, przekrój pieca przedstawia rysunek 3.

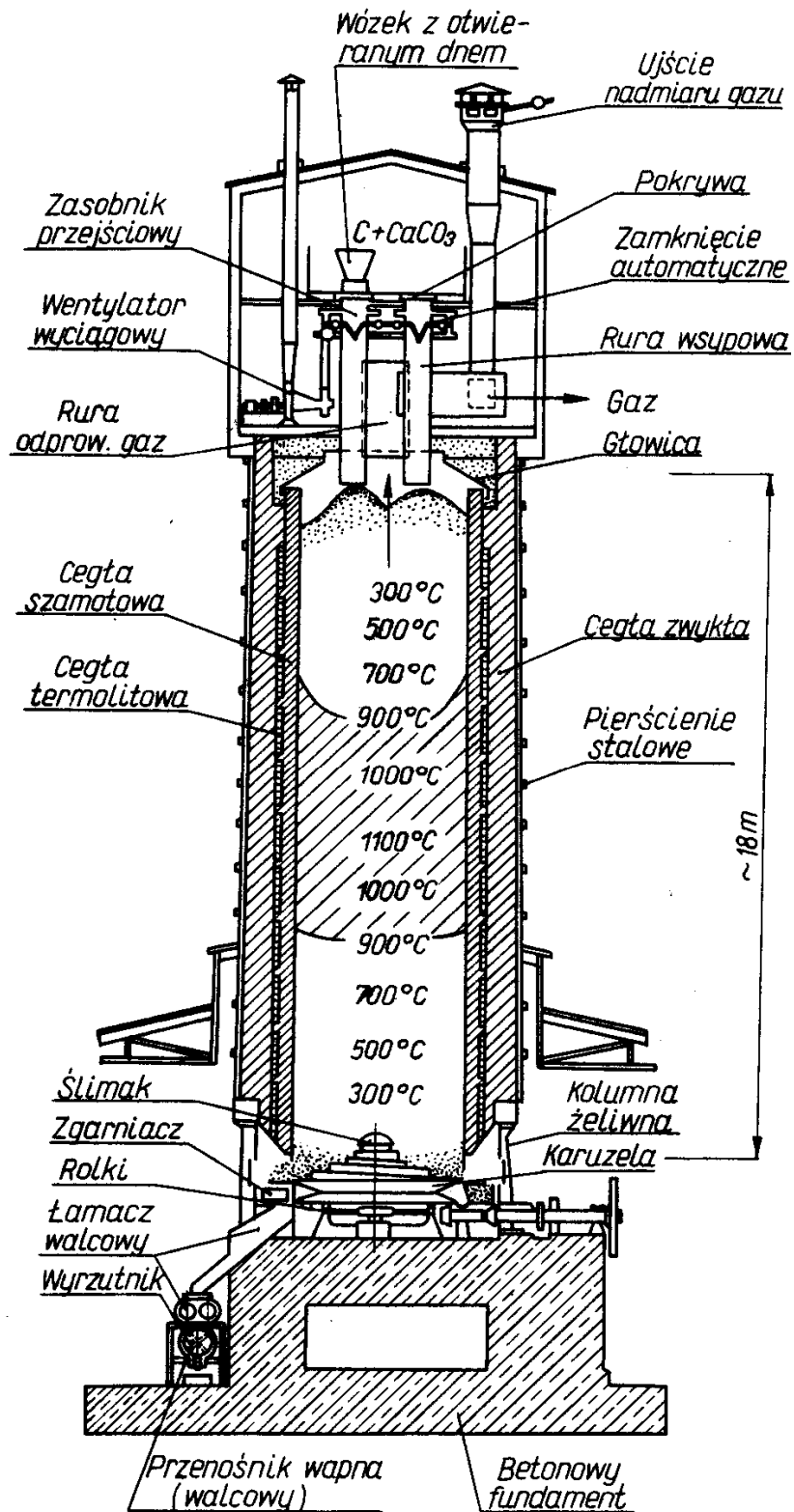
Ściany pieca zbudowane są z trzech warstw cegieł. Wewnętrzna powierzchnia szybu wykonana jest z termicznie odpornej cegły szamotowej. Mieszanka wsadowa podawana jest do pieca przez rury wysypowe zaopatrzone w odpowiednie pokrywy i zamknięcia, wykluczające wydostawanie się gazu przy ładowaniu wsadu. Urządzenie wyładowcze składa się z żeliwnego ślimaka i karuzeli (rynnny zbiorczej), dalej wapno spada między walce łamacza i ulega rozdrobnieniu na kawałki o średnicy ok. 10 cm.

Do wyposażenia pieca należy także dmuchawa, wdmuchująca od dołu powietrze niezbędne do spalania koksu (nie uwidocziona na rysunku) [3].

Przebieg procesu wypalania wapienia

Surowiec (wapień z koksem) wsypany od góry chłodzi opuszczające piec gazy odlotowe, susząc się i podgrzewając jednocześnie; jest to przykład zastosowania zasady najlepszego wykorzystania energii. Wsad obsuwa się powoli coraz niżej aż do strefy wypalania, gdzie panują najwyższe temperatury. W strefie wypalania następuje rozkład wapienia dzięki ciepłu reakcji spalania koksu w powietrzu wdmuchiwanym od dołu. Wapno przesuwane w dół, w dolnej strefie chłodzenia oddaje swoje ciepło wpływającemu powietrzu (zasada najlepszego wykorzystania energii). Właściwa praca pieca jest możliwa tylko przy całkowitym napełnieniu i właściwym położeniu strefy wypalania, co zależy od szybkości obsuwania się wsadu i ilości wdmuchiwanego powietrza. O dobrej pracy pieca decydują [3]:

- właściwy stosunek wapienia i koksu we wsadzie i ich dobre wymieszanie,
- równomierny zasyp surowca, wyładowywanie wapna palonego z odpowiednią prędkością,
- odpowiedni nadmuchiwanie powietrza.



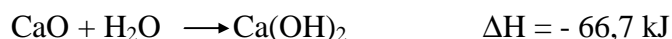
Rys. 3. Piec wapienny z podmuchem (strefa wypalania zakreśkowana) [3]

Oczyszczanie gazów z pieca wapiennego

Gaz z pieca zawiera uniesiony pył oraz parę wodną powstałą z wody zawartej w wapieniu i koksie. Kieruje się go do skrubera 17 rys. 2, wypełnionego kawałkami koksu. Gaz ochładza się i częściowo odpyla, dalsze odpylenie następuje w filtrze trocinowym, gdzie gaz „przeciska” się przez warstwy trocin ułożone na tkaninie workowej. Stosuje się też elektrofiltry.

Gaszenie wapna

Wapno palone stosuje się do produkcji wodorotlenku wapnia. Gaszenie (lasowanie) wapna palonego polega na reakcji z wodą:

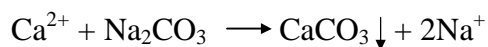
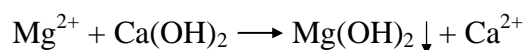


Wodorotlenek wapnia otrzymuje się w aparacie bębnowym do lasowania wapna 18 na rys. 2, w postaci zawiesiny zwanej mlekiem wapiennym. Jest ono używane do regeneracji amoniaku z chlorku amonu, znajdującego się w przesączu po odfiltrowaniu wodorowęglanu sodu po procesie karbonizacji. Ze względu na wymagane duże stężenie mleka wapiennego i podwyższoną temperaturę w procesie regeneracji oraz łatwiejszy transport, do gaszenia wapna używa się wody o temperaturze 50–60°C [3].

Oczyszczanie solanki metodą sodowo-wapienną

Zakłady sodowe budowane są w pobliżu złóż soli kamiennej (chlorku sodu). W kopalniach stosuje się system podziemnego rozpuszczania soli w wodzie. Otrzymaną solankę tłoczy się rurociągami bezpośrednio do wytwórni sody. Solanka do produkcji sody metodą Solvaya nie powinna zawierać ani soli wapnia, ani soli magnezu, również soli żelaza. Podczas nasycania jej dwutlenkiem węgla i amoniakiem wytrącałyby się osady, głównie węglanów wapnia i magnezu. Osady te powodowałyby zarastanie aparatów i rurociągów. Dlatego surową solankę poddaje się oczyszczaniu.

Wszystkie metody oczyszczania solanki polegają na wytrącaniu jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia CaCO_3 i wodorotlenku magnezu Mg(OH)_2 . Zwykle stosowana jest metoda sodowo-wapienna, w której jony wapnia usuwa się za pomocą roztworu sody, a jonów magnezu za pomocą wodorotlenku wapnia:



W mieszalniku przygotowuje się stężone roztwory mleka wapiennego i sody, następnie miesza się je z solanką w reaktorze 1 (rys. 2). Roztwór wraz z wytrąconymi osadami spuszcza się do odstojnika 2 (rys.2). Szlam jest produktem odpadowym, a klarowny roztwór solanki z górnej części odstojnika spływa do zbiornika solanki oczyszczonej 3 i dalej do kolumn absorpcyjnych [3].

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie znaczenie dla produkcji sody kalcyonowanej ma wypalanie wapienia?
2. Jak prowadzi się wypalanie wapienia?
3. Jak zbudowany jest piec z podmuchem?
4. Jaka jest optymalna temperatura wypalania wapienia?
5. Jak osiąga się odpowiednią temperaturę w piecu do wypalania wapienia?
6. Jakie czynniki decydują o dobrej pracy pieca?
7. Jak oczyszcza się gazy odlotowe z pieca, kierowane do karbonizacji?
8. Jaka rolę w produkcji sody ma proces gaszenia wapna?
9. Jak i dlaczego oczyszcza się solankę?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy budowy i zasady działania pieca szybowego do wypalania wapienia.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) odszukać informacje o budowie pieca, konstrukcji, materiałach,
- 2) ustalić armaturę, wskazać urządzenia załadownicze i wyładownicze,
- 3) wskazać strefę wypalania, strefę chłodzenia,
- 4) zapisać równania reakcji zachodzących w piecu,
- 5) dobrać parametry techniczne przebiegu procesu wypalania,
- 6) podać warunki decydujące o dobrej pracy pieca, zasady prowadzenia ruchu,
- 7) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- schemat przekroju pieca,
- materiał nauczania z punktu 4.2.1,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Scharakteryzuj przebieg procesu oczyszczania solanki.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) uzasadnić celowość prowadzenia procesu oczyszczania solanki,
- 2) zaproponować roztwory substancji stosowanych do oczyszczania solanki metodą sodowo-wapienną,
- 3) zapisać równania obrazujące proces oczyszczania solanki.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania z punktu 4.2.1,
- literatura z rozdziału 6.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) podać znaczenie wapieni w produkcji sody?
2) opisać budowę pieca z podmuchem?
3) podać optymalne temperatury wypalania wapienia?
4) wymienić i uzasadnić czynniki decydujące o dobrej pracy pieca?
5) scharakteryzować metody oczyszczania gazów z pieca szybowego?
6) wyjaśnić przebieg procesu gaszenia wapna?
7) przedstawić zastosowania mleka wapiennego w produkcji sody?
8) wyjaśnić konieczność oczyszczania solanki?
9) scharakteryzować przebieg procesu oczyszczania solanki metodą sodowo-wapienną?

4.3. Proces karbonizacji solanki amoniakalnej

4.3.1. Materiał nauczania

Absorpcja amoniaku

Dwutlenek węgla źle rozpuszcza się w solance. Jeśli solankę nasyci się amoniakiem, to otrzyma się tzw. solankę amoniakalną, w której dwutlenek węgla rozpuszcza się dobrze. Dlatego pierwszym etapem produkcji sody jest absorpcja amoniaku w solance.

Stały obieg amoniaku odgrywa zasadniczą rolę w produkcji sody. Amoniak wprowadza się do obiegu podczas nasycania solanki w absorberze. Regenerację i absorpcję amoniaku prowadzi się tak, że prawie cała jego ilość wraca do obiegu. Straty mogą wynieść do ok. 2 kg na tonę wyprodukowanej sody i jedynie taką ilość należy wprowadzić uzupełniająco. Minimalizacja strat amoniaku jest możliwa dzięki zastosowaniu przeciwprądu solanki i gazów, rozwinięciu maksymalnej powierzchni zetknięcia faz i zachowaniu odpowiednich parametrów absorpcji.

Rozpuszczaniu amoniaku w solance towarzyszy wydzielanie ciepła, powodujące wzrost temperatury. Gaz z regeneracji, kierowany do absorpcji, zawiera oprócz amoniaku dwutlenek węgla i parę wodną. W zetknięciu z solanką zachodzi reakcja egzotermiczna:



Przebieg powyższych reakcji oraz dodatkowo skraplanie pary wodnej powodują znaczny wzrost temperatury solanki, a tym samym odpędzanie amoniaku i zahamowanie absorpcji. Z tego powodu konieczne więc jest chłodzenie solanki.

Absorpcji sprzyja zwiększenie ciśnienia, jednak jednocześnie zwiększa to zagrożenie ulatniania się amoniaku przez nieszczelności aparatury. Z tego względu absorpcję prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, co ogranicza jej efektywność, ale też zmniejsza straty drogiego amoniaku i zagrożenia środowiska. Jest to przykład postępowania zgodnie z zasadami technologicznymi, między innymi: umiaru technologicznego i najlepszego wykorzystania surowców. Wzrost stężenia amoniaku powoduje zmniejszenie rozpuszczalności NaCl, co przy dużej ilości zaabsorbowanego amoniaku może spowodować wytrącenie stałego NaCl (tzw. zasolenie aparatury). Aby tego uniknąć, wprowadza się do absorpcji solankę niecałkowicie nasyconą NaCl, a ponadto kontroluje się często stężenie NH_3 , np. za pomocą szybkich analiz ruchowych jak miareczkowanie kwasem [3].

Budowa i działanie aparatury absorpcyjnej

Absorpcję amoniaku prowadzi się w zbudowanej z żeliwnych kręgów kolumnie absorpcyjnej 4 (rys. 2), podzielonej na dwie części o odmiennych funkcjach technologicznych. Część górna z wypełnieniem koksowym pełni rolę skrubera – płuczki gazów odlotowych z kolumn karbonizacyjnych. Odzyskuje się tu resztki amoniaku z tych gazów, które stykają się ze świeżą solanką. Solanka stopniowo spływa niżej przez zamknięcie syfonowe do dolnej części kolumny stanowiącej właściwy absorber.

Absorber jest aparatem półkowym wyposażonym w tzw. półki passetowe.

Solanka coraz bogatsza w amoniak spływa z półki na półkę przez rurki przelewowe umieszczone na zewnątrz kolumny. Ze względu na stopniowy wzrost temperatury solanka jest

ochładzana w zewnętrznej chłodnicy ociekowej do temperatury 30°C i znów wprowadzona na niższe półki w celu kontynuowania absorpcji. Na tych półkach styka się z gazem o dużym stężeniu amoniaku, który jest wprowadzany do dolnej części kolumny absorpcyjnej.

Solanka amoniakalna po opuszczeniu kolumny absorpcyjnej jest chłodzona w chłodnicach ociekowych 6, 7 (rys. 2), a następnie kierowana na kolumny karbonizacyjne 8, 9, 10, 11.

Prowadzenie ruchu

Zakłócenia ruchowe powstają przy zmianach podstawowych parametrów absorpcji, tj. ciśnienia, temperatury lub stężeń reagentów.

Absorber i płuczka gazu powinny pracować pod zmniejszonym ciśnieniem (0,05–0,06 MPa). Przyczyną zmniejszania się próżni (wzrostu ciśnienia) bywa albo zła praca pompy próżniowej, albo nieszczelności aparatury lub też przegrzanie absorbera i płuczek. Przegrzanie powoduje zahamowanie szybkości absorpcji i wzrost objętości gazów, a tym samym pompa próżniowa nie może utrzymać odpowiedniej próżni i wzrastają straty amoniaku.

Wahania stężenia amoniaku w solance mogą wynikać z niewłaściwej pracy kolumny regeneracji amoniaku 14 (rys. 2). Zbyt duże stężenie amoniaku w solance może powodować tzw. zasolenie absorbera, czyli zatkanie otworów półek pasetowych i ich przelewów. Zdarza się też zatkanie rurociągów, a to z kolei powoduje wzrost poziomu solanki w dolnej części absorbera. W celu uniknięcia zakłóceń i sprawnego przebiegu procesu ważne jest utrzymywanie parametrów i ściśle przestrzeganie zaleceń instrukcji ruchowej [3].

Proces karbonizacji solanki amoniakalnej

Karbonizacja solanki amoniakalnej jest podstawową operacją technologiczną w produkcji sody. W wyniku karbonizacji zachodzi przemiana chlorku sodu w wodorowęglan sodu stanowiący półprodukt, z którego bezpośrednio otrzymuje się sodę.

Proces karbonizacji można przedstawić równaniem:



Jest to równanie sumaryczne. W rzeczywistości podczas karbonizacji przebiega jednocześnie kilka reakcji.

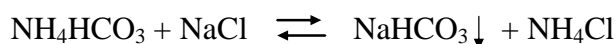
Proces karbonizacji przeprowadza się w kolumnach karbonizacyjnych, w których solanka amoniakalna przeciwprądowo styka się z gazem bogatym w CO₂. Amoniak z solanki reaguje z dwutlenkiem węgla według równania:



Powyższa reakcja zaczyna zachodzić już w kolumnie absorpcyjnej amoniaku. Kolejne porcje CO₂ powodują tworzenie się wodorowęglanu amonu według równania:



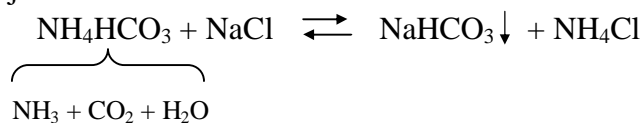
W miarę wzrostu nasycenia solanki dwutlenkiem węgla zaczyna przebiegać reakcja z NaCl:



Otrzymany wodorowęglan sodu krystalizuje w dolnej części karbonizatora chłodzonego wodą, a wytworzony jednocześnie chlorek amonu jako lepiej rozpuszczalny, w odpowiednio dobranych warunkach pozostaje w roztworze [3].

Wpływ parametrów na przebieg procesu karbonizacji

Reakcja karbonizacji



jest reakcją odwracalną, a rozpuszczalność wodorowęglanu sodu jest na tyle duża, że przemiana chlorku sodu w wodorowęglan sodu nie może być całkowita. Ważny jest taki dobór parametrów procesu karbonizacji, aby uzyskać jak największą ilość osadu NaHCO_3 . Pozostałe sole powinny pozostać w roztworze.

Temperatura wpływa na wydajność tworzenia się kryształów i ich wielkość, co z kolei jest istotne w procesie filtracji. Proces karbonizacji prowadzi się tak, aby w górnej części kolumny zahamować szybkość wytrącania się osadu przez utrzymywanie wyższej temperatury. Tworzą się wtedy grubokrystaliczne zarodki NaHCO_3 . W dolnej części kolumny stosuje się przeponowe chłodzenie wodą, co podnosi wydajność procesu. W środkowej części kolumny utrzymuje się temperaturę 60°C , a zawiesiny odbieranej z dołu $25\text{--}28^\circ\text{C}$. Przekroczenie temperatury 60°C powoduje rozkład wodorowęglanu amonu i ulatnianie się amoniaku [3].

Stężenie poszczególnych reagentów ma również zasadnicze znaczenie dla właściwej pracy kolumny. Wzrost stężeń chlorku sodu, amoniaku i dwutlenku węgla umożliwia wzrost wydajności otrzymywania wodorowęglanu sodu. Praktycznie jednak wykazano, że w solance powinno przypadać 1,1–1,2 cząsteczki NH_3 na 1 cząsteczkę NaCl . Zbyt duże stężenie amoniaku w solance jest niepożądane, gdyż zmniejsza rozpuszczalność chlorku sodu.

Ciśnienie w kolumnie wynosi 0,2 Mpa, co pozwala zapobiec dysocjacji termicznej NH_4HCO_3 . Dzięki temu nie ma konieczności usuwania NH_4HCO_3 ze środowiska reakcji, a jednocześnie następuje korzystne przesunięcie równowagi reakcji w kierunku powstawania NaHCO_3 . Zastosowanie ciśnienia większego od 0,2 MPa jest jednak nieekonomiczne ze względu na koszty tłoczenia gazów [3] (zasada umiaru technologicznego, zasada najlepszego wykorzystania różnic ciśnień i stężeń substancji w układach równowagowych i zasada najlepszego wykorzystania surowców).

Specyfika pracy kolumny karbonizacyjnej z półkami pasetowymi

Kolumny karbonizacyjne (rysunek 4) są zbudowane z kilkudziesięciu żeliwnych kręgów, o średnicy 1,8–2,8 m zawierających po jednej półce. Półka (tzw. passeta lub paseta) ma jeden duży otwór w środku, nakryty płaskim dzwonem. Półka i pokrywa mają kilkaset otworów, przez które przepływają gazy. Schemat półki pasetowej ilustruje rysunek 5.

W dolnej części kolumny passety są podzielone poziomymi chłodnicami rurowymi. Całkowita wysokość kolumny wynosi ok. 30 m.

W przeciwieństwie do kolumn z wypełnieniem, kolumna karbonizacyjna jest aparatem bełkotkowym; do pewnej wysokości całkowicie wypełniona jest przepływającą przez nią cieczą, a nie zraszana tylko jak typowa kolumna z wypełnieniem. Passety zwiększają natomiast kontakt gazów z cieczą i zapobiegają osiadaniu tworzących się kryształów wodorowęglanu sodu na dnie kolumny.

Prowadzenie ruchu

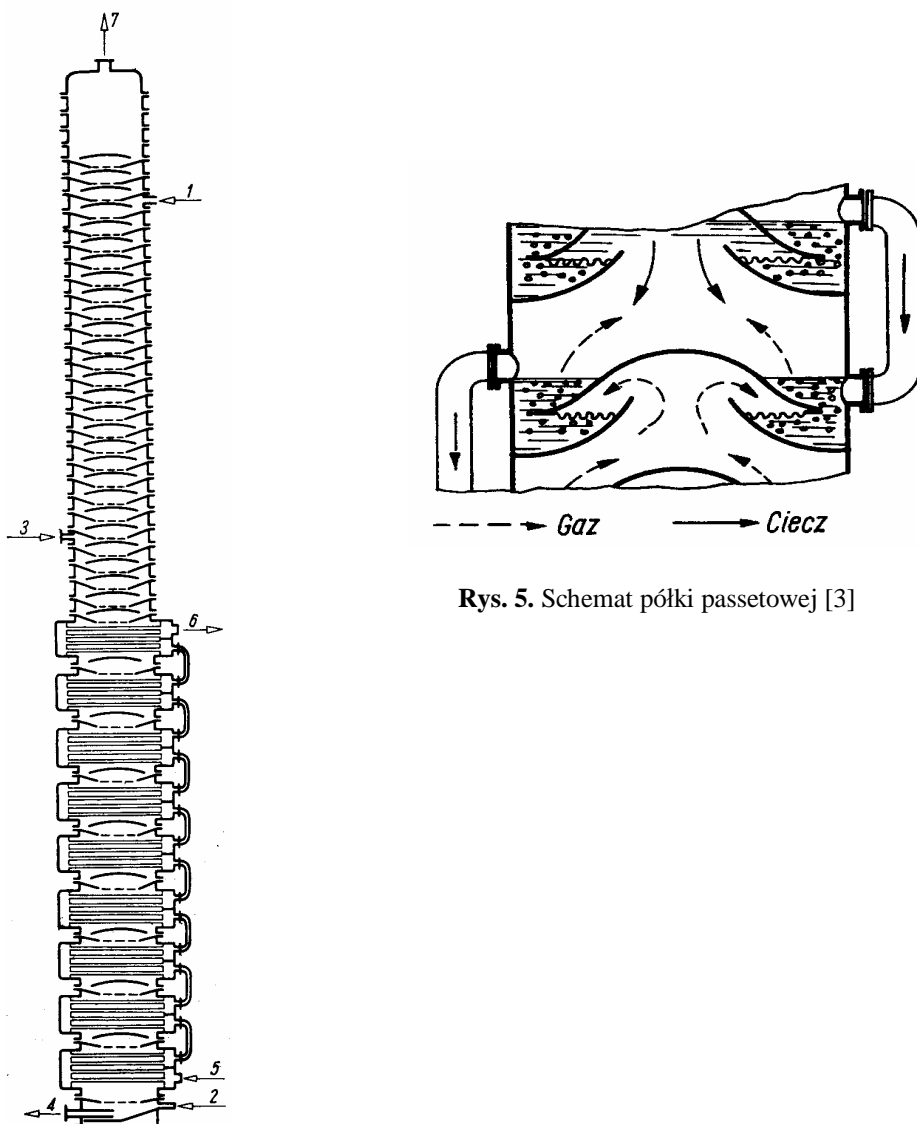
Wskutek osadzania się kryształów opory przepływu w kolumnie karbonizacyjnej po kilkudziesięciu godzinach pracy wzrastają w takim stopniu, że konieczne jest przerwanie jej pracy i oczyszczenie. Z tego względu kolumny karbonizacyjne grupuje się w baterie (zwykle 4–7 sztuk) i kolejno poddaje płukaniu, polegającym na przepuszczaniu przez nie całej

ilości solanki, którą następnie kieruje się do pozostałych kolumn. Jednocześnie, w celu polepszenia efektu płukania, wprowadza się do kolumny pewną ilość gazu z pieców wapiennych, dzięki czemu w kolumnie płukanej następuje wstępna karbonizacja solanki (tzw. kolumna-karbonator). Korki z kryształów wodorowęglanu w kolumnach i rurociągach usuwa się dodatkowo przez przedmuchiwanie parą.

Gazy zawierające dwutlenek węgla pochodzą z dwóch źródeł: z wypalania wapienia i z rozkładu wodorowęglanu sodu. Gazy uboższe (40% CO₂, z pieca wapiennego) wprowadza się w połowie wysokości kolumny, gazy o większym stężeniu (70% CO₂) od dołu.

Obowiązkiem załogi oddziału karbonizacji jest:

- regulowanie przepływu cieczy przez karbonator i kolumny produkcyjne,
- regulowanie dopływów gazu do wszystkich kolumn,
- regulowanie chłodzenia kolumn i utrzymanie odpowiedniej temperatury [3].



Rys. 5. Schemat półki passetowej [3]

Rys. 4. Wieża karbonizacyjna Solvaya [4]

1 – doprowadzenie solanki amoniakalnej, 2, 3 – doprowadzenie CO₂, 4 – odprowadzenie roztworu z osadem, 5, 6 – woda chłodząca, 7 – gazy odlotowe

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jak zbudowana jest i jak działa kolumna absorpcyjna amoniaku?
2. Dlaczego przed karbonizacją nasycą się solankę amoniakiem?
3. Jak zbudowana jest i jak działa kolumna karbonizacyjna?
4. Na czym polega specyfika budowy i działania półek passetowych?
5. Jaki jest wpływ ciśnienia, temperatury i stężeń reagentów na przebieg procesu absorpcji amoniaku?
6. Jaki jest wpływ ciśnienia, temperatury i stężeń reagentów na przebieg procesu karbonizacji solanki amoniakalnej?
7. Jakie są zasady prowadzenia ruchu aparatów i urządzeń stosowanych w procesie karbonizacji?
8. Jakie oznaczenia i pomiary są niezbędne dla kontroli przebiegu procesów karbonizacji?
9. Jakie zasady technologiczne są wykorzystywane w procesach absorpcji amoniaku i karbonizacji solanki amoniakalnej?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy budowy, zasady działania i zasad prowadzenia ruchu kolumny absorpcyjnej amoniaku.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) scharakteryzować budowę kolumny absorpcyjnej,
- 2) scharakteryzować ruch cieczy i gazu w kolumnie absorpcyjnej,
- 3) określić optymalne parametry pracy kolumny,
- 4) określić najważniejsze zasady prowadzenia ruchu w kolumnie absorpcyjnej,
- 5) podać przykłady zastosowania zasad technologicznych w procesie absorpcji amoniaku,
- 6) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania z punktu 4.3.1, literatura z rozdziału 6.
- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym sporządzanie schematów,

Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy budowy, zasady działania i zasad prowadzenia ruchu kolumn karbonizacyjnych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) scharakteryzować budowę kolumny karbonizacyjnej,
- 2) zapisać równania reakcji zachodzących w procesie karbonizacji,
- 3) scharakteryzować ruch cieczy i gazu w kolumnie, działanie półki passetowej,
- 4) określić optymalne parametry pracy kolumn karbonizacyjnych,
- 5) scharakteryzować wpływ zmian parametrów na przebieg karbonizacji,
- 6) podać przykłady wzajemnego wpływu pracy różnych węzłów produkcji sody,

- 7) podać przykłady zastosowania zasad technologicznych w procesie karbonizacji,
- 8) zaprezentować zebrane informacje, wziąć udział w dyskusji,
- 9) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- schematy przekrojów kolumny karbonizacyjnej i półki pasetowej,
- komputer z oprogramowaniem umożliwiającym sporządzanie schematów,
- materiał nauczania z punktu 4.3.1, literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 3

Zaprojektuj sposób kontroli i sterowania procesem karbonizacji.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) dobrać rodzaje oznaczeń i pomiarów parametrów najistotniejszych w kontroli procesu absorpcji amoniaku, np.:
 - pomiary: temperatury, ciśnienia,
 - oznaczenia: stężenia roztworów, stosunku NaCl do NH₃,
- 2) dobrać oznaczenia i pomiary parametrów w celu kontroli i sterowania procesem karbonizacji:
 - pomiary: ciśnienia i temperatury,
 - oznaczenia: stężenie roztworów i gazów, zawartości składników, stopnia przereagowania,
- 3) zaproponować warunki bhp podczas poboru próbek, pomiarów i na stanowisku pracy w procesie karbonizacji,
- 4) sporządzić dokumentację opisową i ewentualnie szkice określające miejsca poboru próbek,

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcje ruchowe aparatów i urządzeń stosowanych w procesie karbonizacji,
- instrukcje bhp odpowiednich stanowisk,
- materiał nauczania z punktu 4.3.1, literatura z rozdziału 6.

4.3.4. Sprawdzian postępów

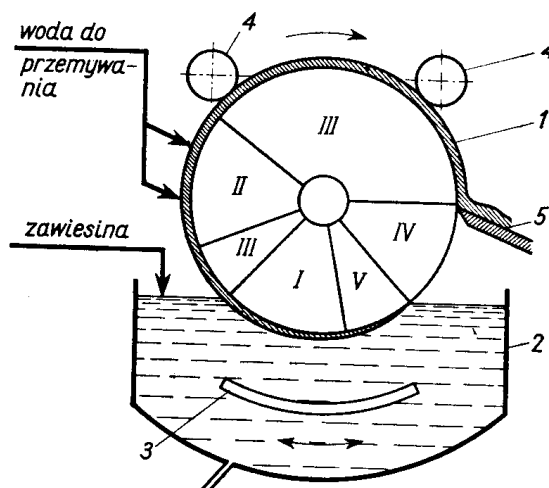
Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) określić rolę amoniaku jako reagenta pomocniczego?
2) przedstawić budowę i zasadę działania kolumny absorpcyjnej amoniaku?
3) przedstawić budowę i zasadę działania kolumny karbonizacyjnej?
4) scharakteryzować specyfikę pracy półki pasetowej?
5) określić podobieństwa i różnice w budowie oraz działaniu kolumn: karbonizacyjnej i absorpcyjnej?
6) określić wpływ podstawowych parametrów na przebieg procesów absorpcji amoniaku i karbonizacji?
7) określić zasady prowadzenia ruchu aparatów i urządzeń w procesach karbonizacji solanki?
8) zaprojektować sposób kontroli procesów karbonizacji?
9) wskazać wykorzystanie zasad technologicznych w procesach karbonizacji?

4.4. Filtracja i kalcynacja bikarbonatu, regeneracja amoniaku

4.4.1. Materiał nauczania

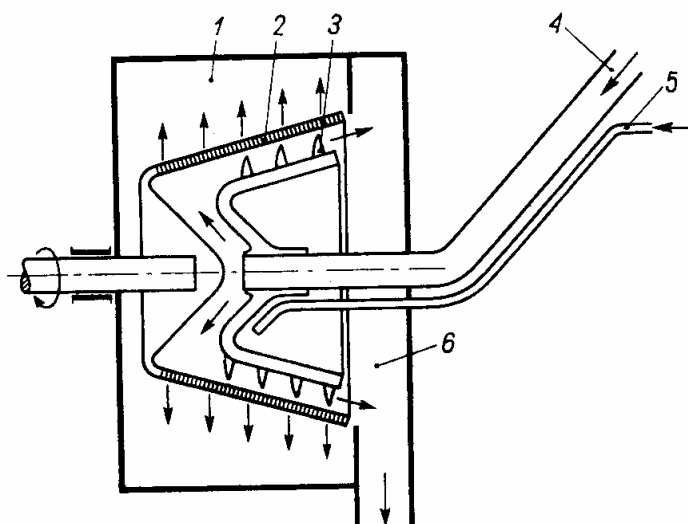
Filtracja i kalcynacja wodorowęglanu sodu

Z kolumn karbonizacyjnych odpływa zawiesina kryształów wodorowęglanu sodu w ługu macierzystym (tzw. mleczko bikarbonatowe). Oddzielanie kryształów od cieczy odbywa się na obrotowych filtrach próżniowych (rysunek 6) lub na wirówkach o działaniu ciągłym (rysunek 7).



Rys. 6. Filtr próżniowy obrotowy [2]

I – III – sfery ssania (próżniowe): I – sączenie, II – przemywanie, III – podsuszanie osadu, IV – sfera obojętna, V – sfera nadciśnieniowa (oczyszczanie tkaniny filtracyjnej); 1 – bęben filtru, 2 – zbiornik zawiesiny, 3 – mieszadło, 4 – rolki wygniatające osad, 5 – nóż



Rys. 7. Wirówka pozioma o działaniu ciągłym [2]

1 – osłona, 2 – klosz perforowany, 3 – ślimak zbierający osad, 4 – dopływ zawiesiny kryształów, 5 – dopływ wody do przemywania kryształów, 6 – zsyp do wilgotnych kryształów

Filtracja przebiega tym lepiej, im grubsze są kryształy. Osad na filtrze płucze się wodą o temperaturze 40°C. Umożliwia to dobre wypłukanie zanieczyszczeń. Stosowanie wody o temperaturze powyżej 40°C jest niecelowe, gdyż rośnie rozpuszczalność NaHCO₃ (przejście NaHCO₃ do przesączu).

W wyniku filtracji otrzymuje się:

- osad zawierający 75–80% NaHCO₃, małe ilości NaCl i soli amonowych, mniej niż 15% H₂O (wilgotność),
- przesącz zawierający sole amonowe oraz pewną ilość rozpuszczonych gazów, które powstały z rozkładu węglanów pod zmniejszonym ciśnieniem (filtr próżniowy) [3].

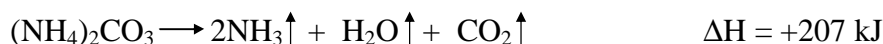
Przesącz z filtra próżniowego kieruje się do regeneracji amoniaku. Dokładność przemywania osadu kontroluje się analizą zawartości poszczególnych jonów w przesączu i w osadzie. Na sprawną pracę filtra dobrze wpływa równomierne przedmuchiwanie. Kilkunastominutowa przerwa w przedmuchiwaniu powoduje zatkanie porów tkaniny filtra.

Kalcynacja wodorowęglanu sodu

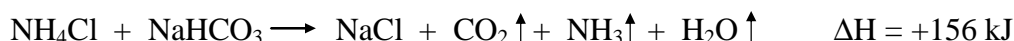
Ostatnią fazą procesu otrzymywania sody jest prażenie (kalcynacja) wodorowęglanu sodu, który najpierw dosusza się, a następnie poddaje termicznemu rozkładowi według reakcji:



Jednocześnie, obecne w osadzie, nieodmyte składniki przesączu rozkładają się z wydzieleniem produktów gazowych:



Zachodzi też niekorzystna reakcja między wodorowęglanem sodu a zanieczyszczającym go chlorkiem amonu (salmiakiem). Powstaje NaCl, który pogarsza czystość odbieranej sody kalcynowanej:

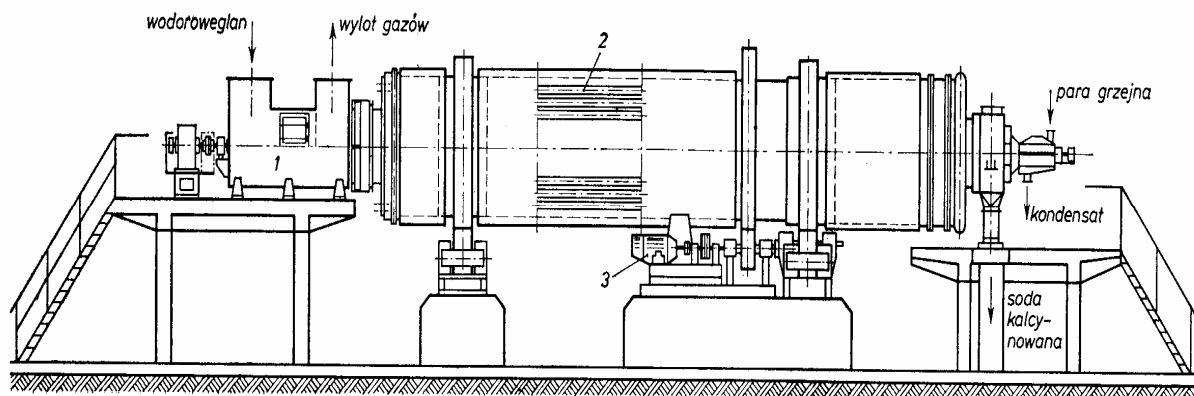


Wysoka temperatura prażenia sprzyja tej reakcji, gdyż powoduje szybkie uchodzenie gazów ze środowiska reakcji.

Proces suszenia i kalcynacji NaHCO₃ prowadzi się w piecu obrotowym (rysunek 8), pracującym w sposób ciągły i ogrzewanym przeponowo gazami spalinowymi z palenisk węglowych lub gazowych.

Sprawdzianem pracy pieca kalcynacyjnego jest temperatura odbieranej sody. Powinna ona wynosić 150°C. Stopień rozkładu NaHCO₃ jest wtedy zadowalający.

Bardzo ważna jest szczelność pieca, gdyż odbierany z niego gaz powinien zawierać ok. 95% dwutlenku węgla. Gaz ten jest tłoczony do kolumn karbonizacyjnych, zawracając w ten sposób do obiegu (zasada najlepszego wykorzystania surowców). Do dolnych części kolumn karbonizacyjnych kieruje się gaz zawierający 70% CO₂, stanowiący mieszaninę gazu z procesu kalcynacji i z pieców wapiennych [3].

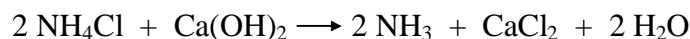


Rys. 8. Piec obrotowy [2]; 1 – mieszalnik, 2 – rury grzejne, 3 – napęd

Regeneracja amoniaku z ługu pofiltracyjnego

Regeneracja amoniaku z ługu pofiltracyjnego polega zarówno na termicznym rozkładzie węglanów amonu, jak i na reakcji chemicznej „uwalniającej amoniak” z NH_4Cl .

Amoniak w ługu macierzystym występuje w postaci węglanów i chlorku amonu. Węglany amonu już w temperaturze 50°C zaczynają się rozkładać z wydzielaniem amoniaku i dwutlenku węgla. Rozkład chlorku amonu następuje w reakcji z wodorotlenkami. W zakładach przemysłu sodowego stosuje się do tego celu mleko wapienne otrzymywane przez gaszenie CaO . W ten sposób, oprócz CO_2 przeznaczonego do procesu karbonizacji, wykorzystuje się drugi produkt wypalania wapienia [3]:



Przesącz z filtracji kierowany jest od góry na kolumnę odpędową (regeneracyjną) amoniaku 14. „Po drodze” ogrzewa się ciepłem uchodzących z kolumny gazów (NH_3 , CO_2 , para wodna). Kolumna regeneracyjna ma wypełnienie koksowe. Następuje przeciwprądowe zetknięcie ogrzanej cieczy z oparami unoszącymi się z dolnej części kolumny. Węglany ulegają rozkładowi z wydzielaniem amoniaku, który zostaje odpędzony. Gorącą ciecz miesza się z mlekiem wapiennym w osobnym mieszalniku 15 i wprowadza do dolnej części kolumny odpędowej. Dolna część kolumny zbudowana jest podobnie jak kolumna absorpcyjna amoniaku, ma półki z dzwonem i boczne przelewy cieczy. Jako czynnik grzewczy podaje się od dołu kolumny przegrzaną parę wodną (bełkotka). Z dołu kolumny odbiera się też odpadkowy roztwór CaCl_2 z domieszkami NaCl i NH_4Cl .

Gaz z kolumny regeneracyjnej, zawierający odzyskany amoniak po ochłodzeniu, kierowany jest do kolumny absorpcyjnej amoniaku 4. Te kolumny ściśle ze sobą współpracują, np. zmiany ciśnienia na jednej z nich dają się odczuć w całym układzie. Wzrost ciśnienia może nastąpić np. w wyniku przegrzania kolumny regeneracyjnej; należy wtedy zmniejszyć ilość pary podawanej do bełkotki [3].

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są produkty filtracji zawiesiny z kolumn karbonizacyjnych?
2. Które parametry mają wpływ na przebieg filtracji zawiesiny ?
3. Które parametry są najistotniejsze w procesie kalcynacji bikarbonatu?
4. Które parametry mają wpływ na przebieg regeneracji amoniaku?
5. Jakie reakcje chemiczne zachodzą w procesie kalcynacji wodorowęglanu sodu?
6. Na czym polegają metody: termiczna i chemiczna regeneracji amoniaku z ługu pofiltracyjnego?
7. Jakie zasady technologiczne są stosowane w procesach filtracji i kalcynacji bikarbonatu, a także regeneracji amoniaku?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy wpływu zmian parametrów filtracji, kalcynacji i regeneracji amoniaku na cały proces produkcyjny sody metodą Solvaya.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) określić warunki optymalnej pracy (ruchu) urządzeń w procesach,
- 2) przeanalizować możliwe przyczyny zmian parametrów procesów filtracji, kalcynacji, regeneracji amoniaku,
- 3) ustalić wpływ zmiany parametrów procesów filtracji, kalcynacji i regeneracji amoniaku na pracę innych węzłów produkcji sody,
- 4) podać przykłady zastosowania zasad technologicznych w procesach filtracji, kalcynacji, regeneracji amoniaku,
- 5) przeprowadzić dyskusję, wyciągnąć wnioski,
- 7) sporządzić sprawozdanie zawierające powyższe informacje.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania z punktów 4.4.1, 4.3.1, 4.2.1,
- literatura z rozdziału 6,
- instrukcje ruchowe wybranych urządzeń, np. kolumny regeneracyjnej amoniaku, filtra próżniowego obrotowego, kolumn karbonizacyjnych.

Ćwiczenie 2

Zidentyfikuj zintegrowane węzły technologiczne na fotografiach zakładów sodowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) podać podział na węzły zintegrowane procesu produkcji sody metodą Solvaya,
- 2) rozpoznać na podstawie kształtów aparatów i ich wzajemnego położenia wybrane węzły.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- fotografie zakładów sodowych,
- uproszczony schemat technologiczny na arkuszu lub symulacja komputerowa produkcji sody metodą Solvaya,
- literatura z rozdziału 6.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) scharakteryzować produkty filtracji wodorowęglanu sodu?
2) określić warunki sprawnej pracy filtra?
3) zapisać równania reakcji zachodzących w procesie kalcynacji?
4) scharakteryzować metody regeneracji amoniaku: termiczną i chemiczną?
5) wskazać wpływy nieprawidłowej pracy wybranego węzła na pracę innych węzłów, np. wahania w procesie regeneracji amoniaku na procesy absorpcji?
6) wskazać wykorzystanie zasad technologicznych w procesach filtracji i kalcynacji bikarbonatu, a także regeneracji amoniaku?

4.5. Zagrożenia dla środowiska związane z przemysłem sodowym

4.5.1. Materiał nauczania

Problem zagospodarowania chlorku wapnia

Gorąca ciecz odpływająca z kolumn odpędowych do regeneracji zawiera praktycznie całą ilość chlorków zawartych w surowcach. Jej skład podany jest w tabeli 2.

Tabela 2. Skład cieczy odpływającej z kolumn odpędowych do regeneracji amoniaku [2]

Rodzaj substancji	Ilość [kg/m ³]
NaCl	56,0
CaCl ₂	112,0
zawiesiny Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaSO ₄ , SiO ₂	21,0

W starszych zakładach tę ciecz kierowano do wielkich osadników ziemnych, w których zawiesiny ulegały dekantacji, a klarowny roztwór soli odprowadzano do odbiorników wodnych. Do osadników tych kierowano również osady z oczyszczania solanki oraz osad CaCO₃ z kaustyfikacji sody i ewentualnie inne odpady (w sumie około 200 kg na 1000 kg sody). Osadniki, tzw. „białe morza”, zajmowały znaczne obszary, które coraz trudniej było utrzymać, szczególnie na obszarach intensywnie zagospodarowanych i gęsto zaludnionych. Podjęto więc wysiłki w kierunku utylizacji osadów z dawnych osadników jako wapna nawozowego albo surowca do przemysłu cementowego. Dalszym krokiem było opracowanie metody bieżącej produkcji wapna nawozowego z zawiesiny i wyeliminowanie „białego morza” w ciągu produkcji sody kalcynowanej.

Obecnie ciecz z kolumny regeneracyjnej amoniaku kieruje się do odstożników, po czym zawiesinę oddziela się na wirówkach. W celu zmniejszenia zawartości chlorków osad płucze się wodą i odwirowuje powtórnie. Po wysuszeniu w suszarniach fluidalnych uzyskuje się granulowane wapno nawozowe o zawartości ok. 40% CaO.

Na 1000 kg wyprodukowanej sody przypada ok. 10 m³ klarownych, zasolonych ścieków, zawierających ok. 1000 kg CaCl₂ i 500 kg NaCl. Od dawna stosowaną metodą zmniejszenia ilości soli w ściekach z procesu Solvaya stanowi produkcja chlorku wapniowego, przy czym uzyskuje się też chlorek sodu.

Chlorek wapnia tworzy szereg soli uwodnionych zawierających do 6 moli wody krystalizacyjnej na 1 mol soli. Z roztworu odpadkowego otrzymuje się zwykle sól dwuwodną CaCl₂ · 2H₂O. Roztwór uwalnia się od zawiesin w odstożnikach, a następnie oczyszcza metodami chemicznymi z Ca(OH)₂ i CaSO₄ oraz poddaje odparowaniu w próżniowych wyparkach wielodziałowych. W miarę zateżnienia, z roztworu wydzielają się kryształy chlorku sodu, a po ich oddzieleniu na wirówkach i dalszym zateżnieniu roztworu otrzymuje się stop o zawartości ok. 25% wody. Stop można poddać dalszej obróbce, np. płatkowaniu. Chlorek wapnia stosuje się do suszenia gazów, jako pyłochłon i jako dodatek do zapraw w budownictwie w okresie zimowym [2].

4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie zagrożenia dla środowiska związane są z produkcją sody kalcynowanej?
2. Jakie związki chemiczne występują w odpadach powstających podczas produkcji sody kalcynowanej?
3. W jaki sposób można zagospodarować osady z oczyszczania solanki oraz inne odpady występujące przy produkcji sody kalcynowanej?

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Sporządź bilans materiałowy i energetyczny procesów wytwarzania sody kalcynowanej. Przykładowe dane do obliczeń:

1. Zużycie surowców i energii na 1 t sody kalcynowanej wyprodukowanej metodą Solvaya wynosi:

– solanka oczyszczona (310 g NaCl /dm ³),	5,0 m ³
– woda amoniakalna (25% NH ₃),	10,0 kg
– kamień wapienny (100% CaCO ₃),	1100 kg
– koks (o wartości opałowej 29,3·10 ³ kJ/kg)	90 kg
– woda,	75 m ³
2. Wielkość produkcji sody kalcynowanej wynosi 500 t/rok
3. Wydajność procesu produkcji sody w stosunku do NaCl wynosi 70–75%

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) obliczyć ilość produktu, mając podaną ilość surowca NaCl w kg chlorku sodu lub w m³ solanki oczyszczonej o podanym stężeniu NaCl,
- 2) obliczyć ilość nieprzereagowanego NaCl, mając podaną masę wyjściową surowca i wydajność procesu produkcji sody,
- 3) obliczyć wydajność oddziały karbonizacji, mając podaną ilość poddanej reakcji NaCl w postaci solanki oraz ilość NaHCO₃, np. w postaci osadu o określonej wilgotności (15%),
- 4) obliczyć zużycie jednostkowe (na 1 kg sody) energii i surowców,
- 5) obliczyć zapotrzebowanie surowców i energii dla określonej wielkości produkcji sody,
- 6) obliczyć potrzebną ilość koksu o podanej wyżej wartości opałowej, do wypalenia 1000 kg wapienia (100% CaCO₃), wiedząc, że entalpia reakcji rozkładu wynosi 164 kJ/mol CaCO₃.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- układ okresowy pierwiastków,
- kalkulator,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy zagrożeń środowiska i stanowisk pracy, związanych z przemysłem sodowym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wykonać projekt na jeden z wybranych tematów:
 - zagospodarowanie odpadów stałych i ścieków z produkcji sody,
 - zagrożenia zanieczyszczenia powietrza i metody zapobiegania zanieczyszczeniom,
 - analiza zagrożeń na wybranych stanowiskach pracy, zasady bhp.
- 2) sporządzić raport,
- 3) zaprezentować projekt,
- 4) wziąć udział w dyskusji,
- 5) wyciągnąć wnioski,
- 6) ocenić ćwiczenie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu,
- strony internetowe, np. www.wrzesnia.com.pl/instrukcje_bhp.html, www.ciop.pl/html,
- Karty charakterystyki substancji i preparatów niebezpiecznych,
- literatura z rozdziału 6.

Ćwiczenie 3

Zaprojektuj schemat ideowy bezpośrednich i pośrednich powiązań między produkcją sody kalcyonowanej, NaOH, chloru i związków chloroorganicznych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) wykonać projekt w postaci schematów ideowych oraz krótkich opisów technologicznych, na jeden z wybranych tematów:
 - produkcja NaOH i chloru z NaCl,
 - produkcja związków chloroorganicznych z użyciem chloru,
 - wykorzystanie NaCl w produkcji sody,
- 2) przygotować raport,
- 3) zaprezentować projekt,
- 4) wspólnie z innymi grupami sporządzić schemat ideowy obejmujący powiązania między produkcją chloru, sody kalcyonowanej, NaOH i związków chloroorganicznych,
- 5) wyciągnąć wnioski,
- 6) dokonać oceny ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- stanowisko komputerowe z dostępem do Internetu oraz oprogramowaniem umożliwiającym sporządzanie schematów,
- literatura z rozdziału 6.
- Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych. Tom 1 i 2. WNT, Warszawa 2000.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) sporządzić bilanse materiałowe i energetyczne?
2) wskazać przykłady pośrednich i bezpośrednich powiązań między produkcją sody kalcynowanej, sody kaustycznej, chloru i związków chloroorganicznych?
3) określić zagrożenia dla środowiska związane z produkcją sody?
4) wskazać zagrożenia na wybranych stanowiskach pracy w procesie produkcji sody?
5) podać zasady bhp dla wybranych stanowisk pracy w procesie produkcji sody?

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań dotyczących wytwarzania sody kalcynowanej. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz X (w przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową).
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 8, 13, 14, 19, 20, gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 60 min.

Powodzenia

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Produkcja sody kalcynowanej przebiega etapowo, w następującej kolejności:
 - a) kalcynacja, absorpcja amoniaku, karbonizacja
 - b) absorpcja amoniaku, karbonizacja, kalcynacja
 - c) karbonizacja, kalcynacja, absorpcja amoniaku
 - d) karbonizacja, absorpcja amoniaku, kalcynacja
2. Podstawowymi surowcami w produkcji sody amoniakalnej są:
 - a) solanka, amoniak
 - b) wapień, solanka
 - c) solanka, mleko wapienne
 - d) amoniak, wapno palone
3. Wzór chemiczny substancji stosowanej między innymi do celów spożywczych, o nazwie „soda oczyszczona” to:
 - a) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
 - b) Na_2CO_3
 - c) NaOH
 - d) NaHCO_3
4. Proces wypalania wapienia prowadzi się w temperaturze:
 - a) 700–900°C
 - b) 900–1000°C
 - c) 1000–1100°C
 - d) 1100–1300°C
5. Wzór chemiczny substancji zwanej „wapnem palonym” to:
 - a) CaO
 - b) CaCl
 - c) CaCO_3
 - d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
6. Oczyszczanie solanki prowadzi się głównie w celu usunięcia jonów:
 - a) K^+ , SO_4^{2-}
 - b) Ba^{2+} , Na^+
 - c) Ca^{2+} , Mg^{2+}
 - d) Fe^{3+} , CO_3^{2-}
7. Solanka po absorpcji amoniaku, kierowana do karbonizacji właściwej, powinna mieć temperaturę około:
 - a) 60°C
 - b) 45°C
 - c) 35°C
 - d) 25°C
8. W kolumnie absorpcyjnej amoniaku panuje ciśnienie:
 - a) 0,05 MPa
 - b) 0,10 MPa
 - c) 0,15 MPa
 - d) 0,20 MPa

9. Proces karbonizacji solanki amoniakalnej w kolumnie karbonizacyjnej przebiega pod ciśnieniem:
- 0,05 MPa
 - 0,10 MPa
 - 0,15 MPa
 - 0,20 Mpa
10. Produktem karbonizacji, który otrzymuje się w postaci zawiesiny, jest:
- Na_2CO_3
 - NaOH
 - NaHCO_3
 - NH_4HCO_3
11. Reakcją endoenergetyczną jest proces:
- kalcynacji
 - karbonizacji
 - absorpcji NH_3
 - gaszenia wapna
12. Metoda chemiczna regeneracji amoniaku z ługu pofiltracyjnego polega na rozkładzie:
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
 - NH_4HCO_3
 - NH_4Cl
 - $\text{NH}_{3\text{aq}}$
13. Surowcami pomocniczymi w produkcji sody są:
- $\text{CaCO}_3, \text{NH}_3$
 - $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CaCO}_3, \text{NaCl}$
 - $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
14. Jaką substancję, oznaczoną symbolem X, otrzymuje się w wyniku procesu karbonizacji, opisanego poniższym równaniem reakcji:
- $$\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{X}$$
- $\text{NH}_{3\text{aq}}$
 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
 - NH_4HCO_3
 - NH_4Cl
15. „Płukanie” kolumny karbonizacyjnej co kilka dni jest jednym z wymagań prowadzenia ruchu, aby zapobiec „zarastaniu kolumny”.
- Jaka substancja oznaczona symbolem X bierze udział w procesie oczyszczania kolumny karbonizacyjnej, opisanym poniższym równaniem:
- $$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{X} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$
- NH_3
 - NH_4Cl
 - NaCl
 - NH_4HCO_3

16. Wodny stężony roztwór amoniaku zgodnie z Kartą charakterystyki substancji niebezpiecznej jest oznaczony zwrotami R 23, R 34 i R 50, a amoniak bezwodny – zwrotami: R 10, R 23, R 34, R 50.

Numer zwrotu R	Opis zagrożenia	Numer zwrotu R	Opis zagrożenia
R 10	Substancja łatwo palna	R 37	Działa drażniąco na drogi oddechowe
R 23	Działa toksycznie przez drogi oddechowe	R 38	Działa drażniąco na skórę
R 34	Powoduje oparzenia	R 50	Działa bardzo toksycznie na organizmy żywe
R 36	Działa drażniąco na oczy	R 36/37/38	Dział drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę

Amoniak jest niebezpieczny dla zdrowia ludzkiego, ponieważ:

- działa bardzo toksycznie na organizmy żywe
 - działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę
 - stwarza poważne zagrożenie dla układu oddechowego
 - działa toksycznie przez drogi oddechowe, powoduje oparzenia
17. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie zmienia się z temperaturą, zgodnie z danymi zawartymi w tabeli:

Temperatura [°C]	0	20	40	60	80
Rozpuszczalność CO ₂ [g/100 g H ₂ O]	0,335	0,167	0,097	0,058	0,027

Rozpuszczalność CO₂ w wodzie jest największa w temperaturze:

- 80°C
 - 60°C
 - 20°C
 - 0°C
18. Zakłady sodowe lokalizowane są w pobliżu:
- złóż soli kamiennej
 - złóż wapienia
 - wytwórni amoniaku
 - zbiorników wodnych
19. Ilość amoniaku potrzebnego do produkcji sody kalcynowanej w ciągu roku, przy założeniu zdolności produkcyjnej 500 000 t/rok i zużyciu jednostkowym 2 kg/t sody wynosi:
- 100 t
 - 500 t
 - 1000 t
 - 5000 t
20. W procesie produkcji sody, przy wydajności procesu karbonizacji 70%, użyto 1000 kg soli w postaci solanki. Oblicz, jaką ilość NaHCO₃ otrzymano (M_{NaCl} = 58,5 g/mol, M_{NaHCO₃} = 84 g/mol):
- 750 kg
 - 1000 kg
 - 1300 kg
 - 1500 kg

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Wytwarzanie sody kalcynowanej

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zadania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. Bortel E., Koneczny H.: Zarys technologii chemicznej. PWN, Warszawa 1992
2. Kępiński J.: Technologia chemiczna nieorganiczna. PWN, Warszawa 1984
3. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1993
4. Praca zbiorowa.: Technologia chemiczna ogólna. WSiP, Warszawa 1974