



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55437 (13) C2

(51) 7 C01D7/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ АМІАКУ З ФІЛЬТРОВОЇ РІДИНИ АМІАЧНО-СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

1

2

(21) 99074023

(22) 13 07 1999

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. №4, 2003р

(72) Зуєв Сергій Михайлович, Кривомлин Володимир Олександрович, Михайлова Олена Миколаївна, Добровольський Вячеслав Вячеславович, Гільманов Фаат Сулеманович

(73) Науково-дослідний та проектний інститут основної хімії, Відкрите акціонерне товариство "Кримський содовий завод"

(56) SU 1214589 A1, 28 02 1986

SU 1386566 A1, 07 04 1988

US 4108735 C, 22 08 1978

(57) Спосіб регенерації аміаку з фільтрової рідини

аміачно-содового виробництва, здійснюваний на елементах дистиляції, що передбачає відгонку діоксиду вуглецю, розклад хлориду амонію шляхом додавання до декарбонізованої фільтрової рідини вапняного молока у дві стадії: на першій - в кількості, недостатній по стехіометрії, на другій - по стехіометрії, відгонку вільного аміаку парою, який відрізняється тим, що попередньо розділяють потік вапняного молока на грубодисперсне молоко і просвітлене, на одному з елементів дистиляції розклад хлориду амонію здійснюють спочатку грубодисперсним молоком, а потім просвітленим молоком, а на залишку елементів дистиляції - просвітленим вапняним молоком

Винахід належить до способів регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва і може застосовуватися у хімічній промисловості, зокрема, у виробництві соди

Відомо спосіб регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва, який передбачає відгонку діоксиду вуглецю, розклад хлориду амонію шляхом змішування декарбонізованої фільтрової рідини з вапняним молоком у змішувачі, причому вапняне молоко подають у кількості 75 - 95% від стехіометрично необхідного для розкладу хлориду амонію та карбонату амонію, кількість вапняного молока, що подається, регулюють по рН, залишок вапняного молока подають до дистилятора, де здійснюють відгонку вільного аміаку з суспензії, що утворилася [див., наприклад, пат. Франції №2290397, МПК C01D 7/18, опубл. 1976р.]

Вадю відомого способу з велика витрата вапна і великі енергозатрати на здійснення процесу регенерації

За прототип обрано спосіб регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва, який здійснено на елементах дистиляції, що передбачає відгонку діоксиду вуглецю, розклад хлориду амонію шляхом змішування декарбонізованої фільтрової рідини з вапняним молоком у дві стадії: на першій стадії до досягнення рН 5,0 - 6,5 з вадю по стехіометрії, на другій - до досягнення рН

9,5 - 10,5 при досягненні стехіометрії, видалення твердої фази з реакційної суміші, одержаної на першій стадії, перед подачею її на другу стадію, подальшу дистиляцію аміаку [див., наприклад, авт. св. СРСР №1386566, МПК C01D 7/18, заяв. 6 01 86, опубл. 7 04 88 БИ №13]

Вадю способу - прототипу є все ще висока витрата вапна

В основу винаходу покладено задачу створити спосіб регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва, який має забезпечити зниження витрат вапна

Поставлена задача вирішується тим, що в запропонованому способі регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва, що здійснюється на елементах дистиляції, який передбачає відгонку діоксиду вуглецю, розклад хлориду амонію шляхом змішування декарбонізованої фільтрової рідини з вапняним молоком у дві стадії: на першій стадії з вадю по стехіометрії,

на другій - з досягненням стехіометрії, відгонку вільного аміаку парою, згідно з винаходом, попередньо розділяють потік вапняного молока на грубодисперсне молоко і освітлене, на одному з елементів дистиляції розклад хлориду амонію здійснюють спочатку грубодисперсним молоком, а потім освітленим молоком, а на решті елементів дистиляції - освітленим вапняним мо-

(13) C2

(11) 55437

(19) UA

локом

Запропонований спосіб регенерації аміаку відрізняється від прототипу тим, що

попередньо розділяють потік вапняного маюка на грубодисперсне і освітлене молоко,

на одному з елементів дистиляції розклад хлориду амонію здійснюють спочатку грубодисперсним молоком, а потім освітленим молоком,

на решті елементів дистиляції розклад здійснюють освітленим вапняним молоком

Виходячи з описаного рівня техніка впливає, що вказані відмінні є новими

У процесі досліджень було виявлено, що більша частина малоактивного вапна та твердих інертів міститься в грубодисперсних частках вапняного молока. На відміну від відомого способу, у якому висока витрата вапна на проведення процесу дистиляції зумовлена наявністю у вапняному молоці малоактивного вапна та інертних домішок, у запропонованому способі виділяють з усього потоку вапняного молока грубодисперсну частину, яка містить практично все малоактивне вапно та інертні домішки

Проведені авторами експериментальні дослідження показали, що, створюючи спеціальні умови для грубодисперсного молока, які забезпечують вступ в реакцію малоактивних форм вапна, і, комбінуючи процес спочатку з грубодисперсним молоком, а потім з освітленим молоком, здійснюючи його на окремому елементі дистиляції, підвищують ступінь використання вапняного молока, знижують його витрату

На кресленні подано технологічну схему для реалізації способу регенерації аміаку з фільтрової рідини аміачно-содового виробництва

Схемою передбачено декілька елементів регенерації аміаку - А В N, які складаються з(КДС) - конденсаторів дистиляції 1а та 1в 1п, (ТДС) - теплообмінників дистиляції 2а, 2в 2п, (ДС) - дистилерів 3а, 3в 3п, реакторів - змішувачів 4а, 4в 4п. До схеми також входять гідроциклон 5, шламовий отвір 6, щільний вимірювач витрат 7, гребінка 8, додатковий змішувач 9, напірна ємність 10, випарувачі 11а, 11в 11п

Спосіб здійснюється таким чином. Фільтрова рідина з температурою 30°C надходить з напірної ємності 10 до елементів А, В N регенерації аміаку. Протічечією надходить парогазовий потік з апарату, що розташований нижче. Фільтрова рідина проходить крізь КДС 1а, 1в 1п, де здійснюється її нагрів парогазовою сумішшю та розклад бікарбонату натрію, що міститься в ній та бікарбонату амонію

З КДС 1а, 1в 1п фільтрова рідина надходить до ТДС 2а, 2в 2п, де здійснюють подальший її нагрів до температури 95 – 96°C і розклад вуглекислих солей амонію, що містяться в ній. При цьому, діоксид вуглецю відганяється до концентрації у рідині не більше 1н д. Після ТДС 2а, 2в 2п гаряча декарбонізована рідина надходить до реакторів - змішувачів 4а, 4в 4п для взаємодії з вапняним молоком

Вапняне молоко направляється до гідроциклону 5, де його, під впливом відцентрових сил розділяють на два потоки грубодисперсне молоко та освітлене молоко. Освітлене молоко подають

на гребінку 8, з якої воно розподіляється між елементами А, В N

Грубодисперсне молоко через шламовий отвір 6 гідроциклону 5 направляють до додаткового змішувача 9. До цього ж додаткового змішувача 9 подають попередньо нагріту і декарбонізовану в КДС та ТДС елементу А фільтрову рідину. Причому, для покращення повноти реагування вапняного молока його подають у співвідношенні, яке забезпечує надмір хлориду амонію у вихідній з додаткового змішувача 9 суспензії у кількості 1,03 - 1,22%(в освітленій частині суспензії). У додатковому змішувачі 9 за рахунок реакції між хлоридом амонію та гідроксидом кальцію підвищується температура суміші до 100 – 105°C. Для того, щоб з суміші в разову фазу не виділились аміак та пари води, з якими втрачається велика кількість тепла, у додатковому змішувачі 9 підтримують тиск, достатній для придушення десорбції аміаку та парів води. З додаткового змішувача 9 суспензію подають до головного реактора - змішувача 4а елементу А. До головного реактора-змішувача 4а подають освітлене вапняне молоко у кількості, що забезпечує розклад залишкової кількості хлориду амонію у рідині з додаткового змішувача 9. Після відгонки в(ДС) 3а аміаку, що утворився гострою парою дистилерна рідина, проходячи апарат, який утилізує тепло, скидається до шламонакопичувачів

На решту елементів дистиляції надходить освітлене вапняне молоко, яке переробляється за традиційною схемою. Освітлене вапняне молоко надходить до реактора-змішувача 4в 4п елементів В N, де здійснюється змішування його з фільтровою рідиною. У змішувачі частина вільного аміаку, що утворився, відганяється у газову фазу. Із змішувача виходить суспензія з температурою 90 – 94°C, яка містить хлорид амонію, що не розплався. Для розкладу залишкового хлориду амонію додають необхідне по стехіометрії освітлене вапняне молоко. Утворюваний вільний аміак відганяється до ДС 3в 3п елементів В N гострою парою. Після відгонки аміаку з подальшого охолодження дистилерну рідину скидають до шламонакопичувача

Спосіб пояснюється наступними прикладами

Приклад 1. До напірної ємності 10 подають фільтрову рідину з температурою 30°C у кількості 453,88т/рік такого складу, т/рік: NH_4Cl - 62,04, NaCl - 28,98, Na_2SO_4 - 1,01, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 10,46, NH_4HCO_3 - 20,98, решта вода. З напірної ємності 10 фільтрову рідину у кількості 193,14т/рік подають на КДС 1а елемента дистиляції А. Склад рідини, що надходить на елемент А такий, т/год: NH_4Cl - 26,40, NaCl - 12,33, Na_2SO_4 - 0,45, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 3,45, NH_4HCO_3 - 8,87, решта - вода. Проходячи КДС 1а та ТДС 2а фільтрова рідина нагрівається газовою сумішшю, що рухається їй назустріч до 90°C. При цьому виникає розклад головної кількості вуглекислих солей амонію з виділенням з фільтрової рідини діоксиду вуглецю. Гаряча декарбонізована рідина після ТДС 2а у кількості 214,2т/год, яка має склад, т/год: NH_4Cl - 26,4, NaCl - 12,38, Na_2SO_4 - 0,43, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,52, NH_3 - 4,10 подається до додаткового змішувача 9

Вапняне молоко у кількості 136,05т/год, яке

має склад, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 43,11, малоактивні форми вапна (CaO перепал, силікати, алюмінати кальцію, тощо) - 3,15, тверді інерти (CaCO_3 , пісок, CaSO_4 , MgO) - 4,10, NaCl - 0,94, CaCl_2 - 1,78, подають на гідроциклон 5, де розподіляється на грубодисперсне та освітлене молоко

Грубо дисперсне молоко у кількості 48,73т/год, яке містить, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 14,07, малоактивні форми вапна - 2,99, тверді інерти - 3,99, NaCl - 0,30, CaCl_2 - 0,58 подають до додаткового змішувача 9 З додаткового змішувача 9 виходить суспензія у кількості 262,93т/год Склад суспензії на виході з додаткового змішувача 9, т/год NH_4Cl - 2,78, NaCl - 12,98, CaCl_2 - 24,75, NH_3 - 11,80, малоактивні форми вапна - 0,30, тверді інерти - 4,94 Як видно з прикладу, у додатковому змішувачі в реакцію вступило 2,69т/год малоактивних форм кальцію

З додаткового змішувача 9 рідку фазу подають до головного змішувача 4а Туди ж уводять 8,24т/год освітленого вапняного молока такого складу, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 2,74, малоактивні форми вапна - 0,01, тверді інерти - 0,02, NaCl - 0,06, CaCl_2 - 0,11 Після перемішування у змішувачі 4а протягом 30 хвилин і розкладу залишкового NH_4Cl суспензію у кількості 265,93т/год У якій міститься, т/год NaCl - 13,04, CaCl_2 - 27,74, NH_3 - 12,69, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 0,81, малоактивні форми вапна - 0,01, тверді інерти - 0,02 подають до ДС 3а, де гострою парою з неї відганяють аміак Потім гарячу рідину з ДС 3а направляють до випарника ІІа і після охолодження - до накопичувача відходів

Потік фільтрової рідини з напірної ємності 10 у кількості 260,74т/год, яка має у своєму складі, т/год NH_4Cl - 35,64, NaCl - 16,65, Na_2SO_4 - 0,58, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 6,01, NH_4HCO_3 - 11,97, надходить до КДС Ів елемента регенерації В Фільтрова рідина, проходячи два послідовно розташованих апарата КДС Ів та ТДС 2в нагрівається до температури 96°C При цьому виникає розклад головної кількості вуглекислих солей амонію з виділенням з фільтрової рідини діоксиду вуглецю Гаряча декарбонізована рідина після ТДС 2а у кількості 289,17т/год надходить до змішувача 4в Склад фільтрової рідини, т/год NH_4Cl - 35,64, NaCl - 16,65, Na_2SO_4 - 0,58, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,70, H_2O - 5,54 Сюди ж подають освітлене вапняне молоко у кількості 79,08т/год, такого складу, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 26,30, малоактивні форми вапна - 0,15, тверді інерти - 0,19, NaCl - 0,58, CaCl_2 - 1,09 Після розкладу хлориду амонію суспензія у кількості 268,25т/год такого складу, т/год NaCl - 17,71, CaCl_2 - 37,61, NH_3 - 17,14, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 1,08, нерозчинні домішки - 1,62, надходять до ДС 3в, де гострою парою з неї відганяють аміак Потім гарячу рідину з ДС 3в направляють до випарника ІІв і далі до накопичувача відходів

Витрата 85% вапна складає 624,5кг/т соди

Приклад 2

До напірної ємності 10 додають фільтрову рідину у кількості 296,23т/год такого складу, т/год NH_4Cl - 39,51, NaCl - 19,87, Na_2SO_4 - 1,17, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 6,54, NH_4HCO_3 - 12,69, решта - вода З напірної ємності 10 фільтрову рідину у кількості 124,16т/год подають на КДС Іа елемента дистиляції А Склад рідини, що надходить на елемент А, такий, т/год NH_4Cl - 16,56, NaCl - 8,33, Na_2SO_4 -

0,49, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 2,74, NH_4HCO_3 - 5,32, решта - вода

Після КДС Іа та ТДС 2а декарбонізована рідина у кількості 135,38т/год, яка містить, т/год NH_4Cl - 16,56, NaCl - 8,33, Na_2SO_4 - 0,49, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,27, NH_3 - 2,62, подається до додаткового змішувача 9

Вапняне молоко у кількості 85,78т/год, яке має у своєму складі, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 27,50, малоактивні форми вапна - 1,86, тверді інерти - 3,76, решта - вода, подають до гідроциклону 5, де розподіляється на грубодисперсне та освітлене молоко

Грубодисперсне молоко у кількості 31,04т/год, яке має у своєму складі, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 8,25, малоактивні форми вапна - 1,73, тверді інерти - 3,49, подають до додаткового змішувача 9 З додаткового змішувача 9 виходять суспензії у кількості 166,43т/год і надходять до головного змішувача 4а Склад рідини, т/год NH_4Cl - 1,97, NaCl - 8,73, CaCl_2 - 14,75, NH_3 - 7,37, малоактивні форми вапна - 0,17, тверді інерти - 4,24 Сюди ж увозять 5,91т/год освітленого вапняного молока такого складу, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 2,08, малоактивні форми вапна - 0,01, тверді інерти - 0,02

Після перемішування у змішувачі 4а суспензію у кількості 172,34т/різ подають до ДС 3а Склад рідини на вході, т/різ NH_4Cl - 8,73, CaCl_2 - 16,79, NH_3 - 8,00, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 0,72, малоактивні форми вапна - 0,18, тверді інерти - 4,26 Після відгонки аміаку з рідини гострою парою її направляють до випарника ІІа і далі, після охолодження, до накопичувача відходів

Другий потік фільтрової рідини з напірної ємності 10 у кількості 172,07т/різ, яка має у своєму складі, т/різ NH_4Cl - 22,95, NaCl - 11,54, Na_2SO_4 - 0,68, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 3,80, NH_4HCO_3 - 7,37 надходить до КДС Ів другого елемента регенерації В Гаряча декарбонізована рідина після КДС Ів та ТДС 2в у кількості 187,64т/різ надходить до змішувача 4в Склад декарбонізованої рідини, т/різ NH_4Cl - 22,95, NaCl - 11,54, Na_2SO_4 - 0,68, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,38, NH_3 - 3,63 Сюди ж подають освітлене вапняне молоко у кількості 48,83т/год такого складу, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 7,17, малоактивні форми вапна - 0,12, тверді інерти - 0,25 Після розкладу хлориду амонію суспензію у кількості 236,47т/год, яка має у своєму складі, т/год NaCl - 12,1, CaCl_2 - 23,28, NH_3 - 11,06, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 0,99, малоактивні форми вапна - 0,12, тверді інерти - 1,3 надходить до ДС 2в де гострою парою з неї відганяють аміак Потім гарячу рідину направляють до випарника ІІв і далі, після охолодження, до накопичувача відходів

Витрата 85% вапна складає 624,6кг/т соди

Приклад 3

До напірної ємності 10 подають фільтрову рідину у кількості 520,46т/год такого складу, т/год NH_4Cl - 72,07, NaCl - 34,97, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 15,41, NH_4HCO_3 - 30,02, решта - вода

З напірної ємності 10 фільтрову рідину у кількості 185,88 подають на КДС Іа елемента дистиляції А Склад рідини, що надходить, такий NH_4Cl - 25,74, NaCl - 12,49, Na_2SO_4 - 0,76, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 5,62, NH_4HCO_3 - 10,95, решта - вода Після КДС Іа та 2а декарбонізована рідина у кількості 202,69т/год, яка має склад, т/год NH_4Cl - 25,74, NaCl - 12,49, Na_2SO_4 - 0,76, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,41, NH_3 - 4,2 подається

ся до додаткового змішувача 9

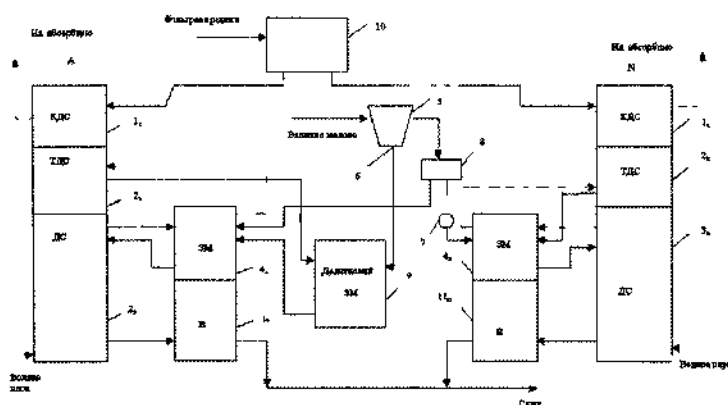
Вапняне молоко у кількості 182,68т/год, яке має склад, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 50,08, малоактивні форми вапна - 3,48, тверді інerti - 3,76, CaCl_2 - 8,11, решта - вода подають на відокремлення до гідроциклону 5, де воно розподіляється на грубодисперсне та освітлене молоко

Грубодисперсне молоко у кількості 50,71т/год, яке має у своєму складі, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 12,52, малоактивні форми вапна - 3,24, тверді інerti - 3,50, CaCl_2 - 2,03 подають до додаткового змішувача 9. З додаткового змішувача 9 виходить суспензія у кількості 253,4т/год і надходить до головного змішувача 4а. Склад рідини, т/год NH_4Cl - 2,86, NaCl - 13,11, CaCl_2 - 25,49, NH_3 - 11,73, малоактивні форми вапна - 0,35, тверді інerti - 4,66. Сюди ж уводять 10,02т/год освітленого вапняного молока такого складу т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 2,85, малоактивні форми вапна - 0,02, тверді інerti - 0,02, CaCl_2 - 0,46. Після перемішування у змішувачі 4а суспензію у кількості 263,42т/год подають до ДС 3а. Склад рідини на вході, т/год NaCl - 13,11, CaCl_2 - 38,61, NH_3 - 12,54, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 1,08, малоактивні форми вапна - 0,34, тверді інerti - 1,68. Після відгонки аміаку з рідини гострою парою її направляють до випарника IIа і далі після охолодження скидають до накопичувача відходів.

Другий потік фільтрової рідини з напірної ємкості 10 у кількості 334,58т/год, яка має у своєму складі, т/год NH_4Cl - 46,33, NaCl - 22,48, NH_4HCO_3 - 19,07, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 9,79, Na_2SO_4 - 1,36 надходить до КДС Ів другого елемента регенерації В. Гаряча декарбонізована рідина після КДС Ів та ТДС 2в у кількості 364,84т/год надходить до змішувача 4в. Склад декарбонізованої рідини, т/год NH_4Cl - 46,33, NaCl - 2,48, Na_2SO_4 - 3,36, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - 0,74, NH_3 - 7,58. Сюди ж подають освітлене вапняне молоко у кількості 121,35т/год такого складу, т/год $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 31,71, малоактивні форми вапна - 0,22, тверді інerti - 0,24, CaCl_2 - 5,63. Після розкладу хлориду амонію суспензія у кількості 486,79т/год, яка має склад, т/год NaCl - 23,60, CaCl_2 - 5,63, NH_3 - 22,59, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 2,05, малоактивні форми вапна - 0,29, тверді інerti - 2,31 надходить до ДС 3в, де гострою парою з неї відганяють аміак. Потім гарячу рідину направляють до випарника IIв і далі після охолодження направляють до накопичувача відходів.

Витрата 85% вапна складає 624,5кг/т соди

Як видно з наведених прикладів, техніко-економічні переваги способу, що заявляється, у порівнянні зі способом-прототипом полягають у зменшенні витрат вапняного молока.



Фіг.