

УДК 504.064.45

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМБИНИРОВАННОЙ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

© 2020 г. Академик РАН В. П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, Н. С. Шулаев<sup>2,\*</sup>, Н. А. Быковский<sup>2</sup>, В. М. Аристов<sup>1</sup>

Поступило 23.07.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принято к публикации 03.09.2020 г.

Производство кальцинированной соды аммиачным методом сопровождается образованием сточных вод, основной объем которых – дистиллерная жидкость, содержащая до 100 г/л хлорида кальция и до 50 г/л хлорида натрия. В работе описан высокоэффективный электрохимический метод утилизации дистиллерной жидкости с получением гидроксида кальция, гидроксида натрия и соляной кислоты. Предложен процесс, состоящий из двух стадий, на первой стадии производится обработка дистиллерной жидкости щелочью с получением гидроксида кальция и фильтрата, содержащего хлорид натрия. На второй стадии фильтрат перерабатывается в мембранном электролизере с получением растворов гидроксида натрия и соляной кислоты. Показано, что процесс обработки дистиллерной жидкости щелочью необходимо осуществлять при мольном отношении  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$  равном 1 : 1.25. Переработка фильтрата в мембранном электролизере позволяет получить гидроксид натрия с концентрацией до 4320 г/л и соляную кислоту с концентрацией 148 г/л.

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

DOI: 10.31857/S268695352005009X

Кальцинированная сода является одним из основных многотоннажных продуктов неорганического синтеза. Объем производства кальцинированной соды оценивается более чем 54 млн т. Из них в России в 2019 г. произведено 3.383 млн т. Кальцинированная сода используется в цветной металлургии, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной промышленности, а также при производстве стекла и моющих средств [1, 2].

При производстве кальцинированной соды одним из основных промышленных отходов является дистиллерная жидкость, составляющая около 90% от объема всех сточных вод в производстве кальцинированной соды аммиачным методом. В расчете на 1 т кальцинированной соды образуется до 10 м<sup>3</sup> дистиллерной жидкости, содержащей около 100 г/л хлорида кальция и около 50 г/л хлорида натрия.

Усредненный состав дистиллерной жидкости и ее токсичность представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показал, что дистиллерная жидкость обладает значительной токсичностью. Наибольшее превышение нормативов качества воды наблюдается по ионам хлора. Соблюдение кратности разведения при утилизации дистиллерной жидкости по ионам хлора обеспечит соблюдение качества воды по другим показателям.

Вместе с тем высокое содержание хлоридов кальция и натрия в дистиллерной жидкости позволяет использовать ее в качестве сырья для получения химической продукции [3, 4].

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по переработке дистиллерной жидкости с получением гидроксида кальция,

**Таблица 1.** Ионный состав дистиллерной жидкости и кратность превышения рыбохозяйственных ПДК

Ион	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Концентрация, г/л	112.6	30.1	43.8	0.56	0.13
Значение ПДК, г/л	0.3	0.12	0.18	0.1	$0.5 \times 10^{-3}$
Кратность превышения ПДК	375	251	243	5.6	0.26

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Стерлитамак, Россия

\*E-mail: nshulayev@rambler.ru

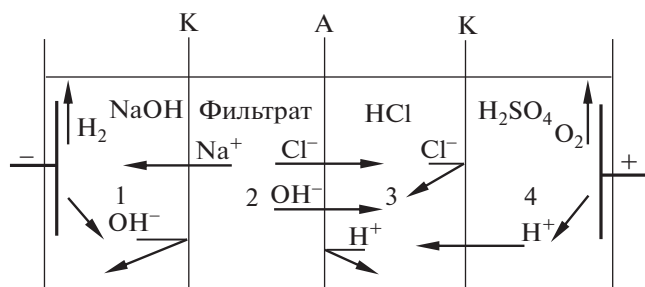


Рис. 1. Схема электролизера. К – катионообменная мембрана МК-40; А – анионообменная мембрана МА-40.

едкого натра и соляной кислоты без дополнительного привлечения химических реагентов.

Процесс переработки дистиллерной жидкости состоял из обработки ее гидроксидом натрия, фильтрации и последующей переработки фильтрата в электролизере с ионообменными мембранами. Для проведения исследований использовалась дистиллерная жидкость, содержащая 129.6 г/л хлорида кальция и 34.7 г/л хлорида натрия. Исследование процесса извлечения кальция из дистиллерной жидкости при ее обработке едким натром проводились при различных мольных соотношениях  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$ .

Определение выхода по току кислоты и щелочи и удельных затрат электроэнергии (вторая стадия) осуществлялось в четырехкамерном мембранном электролизере с рабочей поверхностью мембран  $14.1 \text{ см}^2$  (рис. 1) в статическом режиме (без протока жидкостей в камерах).

В каждую камеру помещалось по 60 мл растворов: в камеру 1 – 0.1 н. раствор  $\text{NaOH}$ , в камеру 2 – фильтрат, полученный после отделения гидроксида кальция, в камеру 3 – 0.1 н. раствор  $\text{HCl}$ , в камеру 4 – 0.1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Количество электричества, пропущенное через электролизер, во всех экспериментах оставалось постоянным и составляло 16.2 кКл. Направленное движение ионов при подаче напряжения показано стрелками на рис. 1. В результате происходило извлечение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из камеры 2 и концентрирование раствора  $\text{NaOH}$  в катодной камере 1, а раствора  $\text{HCl}$  – в камере 3 электролизера.

Для определения предельно достижимых концентраций генерируемых растворов щелочи и соляной кислоты, проводились эксперименты в электролизере с циркуляцией фильтрата и раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2).

Электролизер состоит из пяти ячеек, разделенных электродными пластинами. Каждая ячейка, в свою очередь, состоит из четырех камер, выполненных из пластин поливинилхлорида толщиной 2 мм и разделенных ионообменными мембранами. Рабочая поверхность каждой мембраны составляет  $60 \text{ см}^2$ . Через камеры 2 циркулировал фильтрат. Объем фильтрата во всех опытах оставался постоянным и составлял 1 л. В анодных камерах (камера 4) циркулировал 0.1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Катодные камеры (камера 1) и камеры 3 выполнены не проточными. На начальном этапе катодные камеры заполнялись 0.1 н. раствором  $\text{NaOH}$ , а камеры 3 – 0.1 н. раствором  $\text{HCl}$ . Растворы щелочи и соляной кислоты, генерируемые в камерах 1 и 3 аппарата, по мере накопления собирались в соответствующих емкостях.

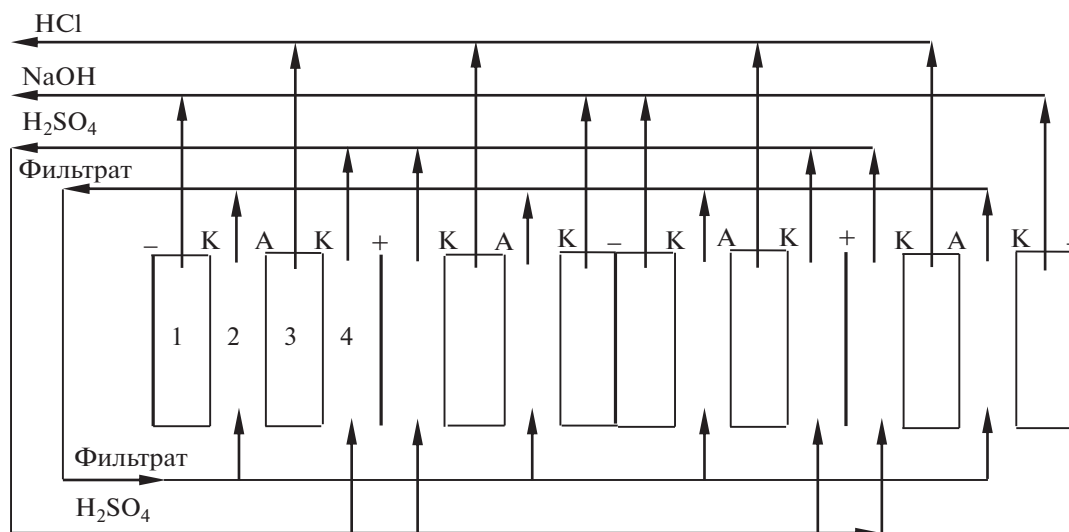


Рис. 2. Схема проточного электролизера: “–” – анод; “+” – катод; К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана.

**Таблица 2.** Зависимость степени осаждения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от мольного соотношения  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$

Мольное отношение $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$	1 : 2	1 : 2.25	1 : 2.5	1 : 2.75
Степень осаждения кальция, %	92.28	99.98	99.98	99.99
Остаточная концентрация $\text{NaOH}$ , г/л	0.4	10.1	22.4	31.8

**Таблица 3.** Состав фильтрата

Наименование	$\text{NaCl}$	$\text{NaOH}$	$\text{CaCl}_2$
Концентрация, г/л	171.3	10.1	0.026

В табл. 2 приведены результаты экспериментальных исследований зависимости степени осаждения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из дистиллерной жидкости при различном соотношении  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH}$  на первой стадии процесса.

Как следует из проведенных исследований, при мольном отношении  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH} = 1 : 2$  степень осаждения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составила 92.28%. При увеличении мольного отношения  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH} \geq 1 : 2.25$  полнота осаждения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  достигала 99.98%. Таким образом, установлено, что количество  $\text{NaOH}$ , необходимое для практически полного извлечения кальция из дистиллерной жидкости, соответствует мольному отношению  $\text{CaCl}_2 : \text{NaOH} = 1 : 2.25$ .

После обработки дистиллерной жидкости гидроксидом натрия и удаления осадка гидроксида кальция остается фильтрат, состав которого приведен в табл. 3.

В табл. 4 приведены значения выхода по току (отношение массы вещества, полученного в процессе электролиза, к массе вещества, выделяемого в соответствии с законом Фарадея) и удельные затраты электроэнергии на процесс извлечения ионов натрия и хлора из фильтрата в зависимости от плотности тока (вторая стадия).

Как следует из приведенных данных, увеличение плотности тока не влияет на значения выхода по току для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , а определяет время обработки и затраты электроэнергии. Установлено, что энергетические затраты на выделение ионов хлора на 2–19 Вт ч/моль превышают затраты на выделение ионов натрия, что объясняется совместным извлечением из фильтрата ионов хлора и гидроксила. Таким образом, энергозатраты на переработку 1 т дистиллерной жидкости при плотности тока  $35.4 \text{ mA/cm}^2$  составят 922 МДж. Для сравнения: переработка 1 т дистиллерной жидкости по технологии, описанной в работе [5], составляет 1680 МДж, что превышает энергозатраты по предлагаемой нами технологии в 1.24 раза.

На рис. 3 приведена зависимость концентрации гидроокиси натрия, генерируемой в катодной камере (камера 1) электролизера, изображенного на рис. 2, от времени при различной плотности тока. Видно, что с возрастанием плотности тока скорость увеличения концентрации ( $\Delta C/\Delta t$ )  $\text{NaOH}$  также нарастает. Так, при плотности тока  $33.3 \text{ mA/cm}^2$  отношение  $\Delta C/\Delta t = 55 \text{ г/(л ч)}$ , при плотности тока  $66.7 \text{ mA/cm}^2 - \Delta C/\Delta t = 77.5 \text{ г/(л ч)}$ , а при плотности тока  $100 \text{ mA/cm}^2 - \Delta C/\Delta t = 175 \text{ г/(л ч)}$ .

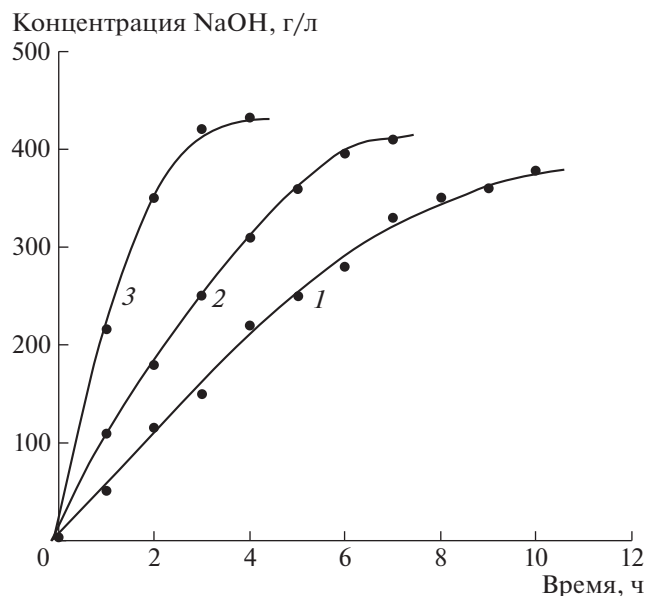
Предельная концентрация щелочи в катодной камере в зависимости от плотности тока в электролизере представлена в табл. 5.

Одним из объяснений такой зависимости является то, что с увеличением плотности тока возрастает температура электролита, что приводит к уменьшению количества молекул воды, сольватированных на ионах натрия, переносимых через мембрану.

На рис. 4 приведена зависимость концентрации соляной кислоты, генерируемой в камерах 3 электролизера, от времени обработки при различной плотности тока. Так же, как и в случае со щелочью, скорость роста концентрации  $\text{HCl}$  и ее максимальное значение зависит от мембранной плотности тока. Так, при плотности тока  $33.3 \text{ mA/cm}^2$  скорость возрастания концентрации соляной кислоты составляет  $12.3 \text{ г/(л ч)}$ . Увеличение мембранной плотности тока до  $100.0 \text{ mA/cm}^2$  сопро-

**Таблица 4.** Выход по току и затраты электроэнергии на переработку фильтрата в мембранном электролизере

Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Выход по току, %		Затраты электроэнергии, Вт ч/моль	
	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	на извлечение $\text{Na}^+$	на извлечение $\text{Cl}^-$
35.4	83.1	75.8	111.3	112.0
70.8	80.5	75.2	222.1	226.3
106.2	82.6	80.2	317.6	325.9
141.5	79.8	72.9	447.6	458.5
176.9	81.3	78.0	549.5	568.7



**Рис. 3.** Зависимость концентрации гидроксида натрия, генерируемой в катодной камере электролизера, от времени. Плотность тока, мА/см<sup>2</sup>: 33.3 (кривая 1), 66.7 (кривая 2), 100.0 (кривая 3).

вождается возрастом скорости увеличения концентрации соляной кислоты до 36.1 г/(л ч).

Предельные концентрации соляной кислоты в камере 3 электролизера, достигнутые в экспериментах, представлены в табл. 6.

Изменение концентрации ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> соответственно в камерах 1 и 3 электролизера можно описать уравнением:

$$V \frac{dC}{dt} = (C_0 - C) v S, \quad (1)$$

где  $C_0$  — максимальная концентрация ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в камерах 1 и 3 электролизера соответственно;  $C$  — текущая концентрация ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в камерах 1 и 3 электролизера соответственно;  $V$  — объем камер концентрирования;  $v$  — скорость движения ионов через мембрану;  $S$  — площадь мембраны.

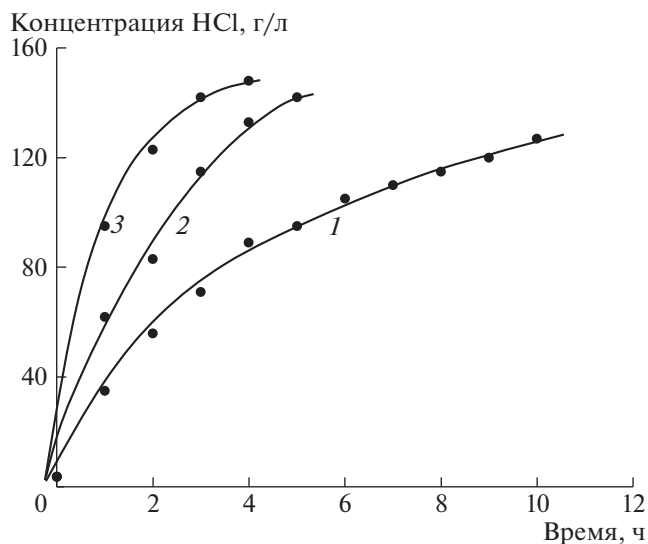
Скорость движения ионов через мембрану можно оценить по плотности тока:

**Таблица 5.** Предельная концентрация NaOH в католите

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	33.3	66.7	100.0
Концентрация, г/л	378	410	432

**Таблица 6.** Зависимость максимальной концентрации HCl от плотности тока в камере 3 электролизера

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	33.3	66.7	100.0
Концентрация, г/л	127	142	148



**Рис. 4.** Зависимость концентрации HCl, генерируемой в камере 3 электролизера от времени. Плотность тока, мА/см<sup>2</sup>: 33.3 (кривая 1), 66.7 (кривая 2), 100.0 (кривая 3).

$$v = \frac{j}{Zen}, \quad (2)$$

где  $j$  — плотность тока;  $Ze$  — заряд иона;  $n$  — концентрация ионов.

Решение уравнения (1) с учетом (2) можно представить в виде:

$$C(t) = C_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{jSt}{ZenV}\right) \right]. \quad (3)$$

Введем коэффициент, определяемый параметрами электролизера, зарядом иона и его концентрацией:

$$K = \frac{ZenV}{S} = Zenl, \quad (4)$$

где  $l$  — толщина камер электролизера.

В табл. 7 представлены значения коэффициента  $K$ , рассчитанные по уравнению (4) и определенные по экспериментальным результатам (табл. 5, 6).

Достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений коэффициента  $K$  указывает на то, что разработанная модель для расчета концентрации веществ, генерируемых в камерах концентрирования электролизера, может использоваться при проектировании аппаратов большой производительности.

Проведенные исследования показали, что предлагаемый электрохимический метод утилизации дистиллерной жидкости — основного отхода производства кальцинированной соды — представляется весьма перспективным, так как позво-

**Таблица 7.** Экспериментальные и расчетные значения коэффициента  $K$

Камера концентрирования NaOH		Камера концентрирования HCl	
$K_{\text{эксп}}$ , МА ч/см <sup>2</sup>	$K_{\text{теор}}$ , МА ч/см <sup>2</sup>	$K_{\text{эксп}}$ , МА ч/см <sup>2</sup>	$K_{\text{теор}}$ , МА ч/см <sup>2</sup>
91.1	85.0	82.3	78.3

ляет решать не только экологические проблемы, но и предлагает технологию производства товарных продуктов: Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH и HCl.

**ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24041.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Steinhauser G.* Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments // *J. Clean. Prod.* 2008. V. 16. №7. P. 833–841.
2. *Шатов А.А.* Производство кальцинированной соды – от прошлых к новым технологиям // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. 2017. № 1. URL: <http://www.scientificreview.ru/ru/article/view?id=8> (дата обращения: 03.09.2020).
3. *Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н.* Электрoхимическая переработка дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства // *Бутлеровские сообщения.* 2015. Т. 43. № 7. С. 122–126.
4. Патент 2476386 РФ, МПК C02F 9/06, *Быковский Н.А., Даминев Р.Р., Курбангалеева Л.Р., Фанакова Н.Н.* Способ переработки дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства / заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО “Уфимский государственный нефтяной технический университет”. № 2011138179/05; заявл. 16.09.2011; опубл. 27.02.2013, Бюл. № 6.
5. *Ткач Г.А.* Производство соды по малоотходной технологии: монография / Г.А. Ткач, В.П. Шаповрев, В.М. Титов. Харьков: ХГПУ, 1998. 429 с.

**PHYSICOCHEMICAL FOUNDATIONS OF A COMBINED ENERGY-RESOURCE-EFFICIENT TECHNOLOGY FOR PROCESSING EFFLUENTS OF SODA ASH PRODUCTION**

**Academician of the RAS V. P. Meshalkin<sup>a,b</sup>, N. S. Shulayev<sup>b,#</sup>, N. A. Bykovsky<sup>b</sup>, and V. M. Aristov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: nshulayev@rambler.ru*

The production of soda ash by the ammonia method is accompanied by the formation of waste water, the main volume of which is distilled liquid containing up to 100 g/L of calcium chloride and up to 50 g/L of sodium chloride. The paper describes a highly efficient electrochemical method for the disposal of distilled liquid to obtain calcium hydroxide, sodium hydroxide and hydrochloric acid. The proposed process consists of two stages, at the first stage, the distiller liquid is treated with alkali to obtain calcium hydroxide and a filtrate containing sodium chloride. At the second stage, the filtrate is processed in a membrane electrolyzer to obtain solutions of sodium hydroxide and hydrochloric acid. It has been shown that the process of treating a distilled liquid with alkali must be carried out at a CaCl<sub>2</sub> : NaOH molar ratio of 1 : 1.25. Recycling of the filtrate in a membrane electrolyzer makes it possible to obtain sodium hydroxide with a concentration of up to 4320 g/L and hydrochloric acid with a concentration of 148 g/L.

*Keywords:* distiller liquid, soda ash, electrolyzer, ion-exchange membrane