

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202293180

(13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.01

(22) Дата подачи заявки
2021.07.14

(51) Int. Cl. C01D 7/00 (2006.01)
C01D 7/10 (2006.01)
C01D 7/12 (2006.01)
C01D 7/22 (2006.01)
C01D 7/24 (2006.01)
C01D 7/37 (2006.01)
C22B 26/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ И БИКАРБОНАТА НАТРИЯ

(31) 202110147796.3

(32) 2021.02.03

(33) CN

(86) PCT/CN2021/106179

(87) WO 2022/166116 2022.08.11

(71) Заявитель:

ЧАЙНА ТЯНЬЧЭНЬ ИНЖИНИРИНГ
КОРПОРЕЙШН (CN)

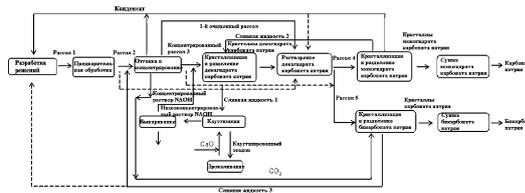
(72) Изобретатель:

Цзиган Ван, Лу Лисян, Фэн Цинтянь
(CN)

(74) Представитель:

Забегаетова У.Г. (RU)

(57) Предложен способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия, в котором осуществляют добычу раствора, предварительную обработку, отгонку, концентрирование, кристаллизацию декагидрата карбоната натрия, разделение, растворение, кристаллизацию моногидрата карбоната натрия, разделение и сушку для получения плотной кальцинированной соды. Раствор декагидрата карбоната натрия или концентрированный рассол (3) подвергают кристаллизации, разделению и сушке для получения бикарбоната натрия. Сливную жидкость (1), образующуюся в процессе кристаллизации и разделения декагидрата карбоната натрия, подвергают каустизации и выпариванию для повторного использования карбоната натрия. Осадок, образующийся при каустизации, прокаливают, а затем повторно подвергают каустизации. Процесс, представленный в настоящем документе, обеспечивает максимальное использование ресурсов.



A1

202293180

202293180

A1

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ И БИКАРБОНАТА НАТРИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящая заявка относится к производству кальцинированной соды и бикарбоната натрия, в частности, к процессу производства кальцинированной соды и бикарбоната натрия из троновой руды.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Природная кальцинированная сода в основном производится путем переработки троновой руды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или раствора нахколита (NaHCO_3) с образованием моногидрата карбоната натрия.

В патенте US 6589497 B2 описан способ получения кальцинированной соды. Рассол из шахты подвергают паровой отгонке, выпариванию, нейтрализации, кристаллизации моногидрата, центрифугированию и сушке с получением продуктов кальцинированной соды. Маточную жидкость, полученную центрифугированием, повторно используют на стадии кристаллизации декагидрата карбоната натрия. Маточная жидкость, полученная путем отделения декагидрата карбоната натрия, утилизируется без дальнейшей переработки.

В патенте US 5283054 описан способ получения кальцинированной соды. Рассол подвергается отгонке и выпариванию для разложения большей части бикарбоната натрия. Оставшийся бикарбонат натрия подвергают нейтрализации водным раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кристаллов декагидрата карбоната натрия. Кристаллы декагидрата карбоната натрия растворяют для получения кристаллов моногидрата карбоната натрия, а затем получают плотную кальцинированную соду. Этот процесс требует большого объема декагидрата карбоната натрия. Маточная жидкость, полученная путем отделения кристаллов декагидрата карбоната, частично утилизируется и не полностью перерабатывается для предотвращения накопления примесей.

В патенте US 7507388 B2 и китайской патентной заявке № 1772615A описывается способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия. Рассол подвергают очистке и предварительному нагреву, выпариванию и отгонке, кристаллизации моногидрата, центрифугированию и сушке для получения плотной кальцинированной соды. Маточная жидкость, полученная центрифугированием кристаллов моногидрата, частично рециркулируется через установку для

кристаллизации декагидрата карбоната натрия. Другие части маточной жидкости подвергаются каустизации и фильтрации для получения раствора гидроксида натрия, а затем используются для производства декагидрата карбоната натрия. Маточная жидкость, полученная путем разделения кристаллов декагидрата карбоната, утилизируется и не перерабатывается полностью. Кроме того, с помощью установки каустизации и фильтрации можно получить только раствор гидроксида натрия низкой концентрации, обычно 10%.

Патент US 9593023 B2 описывает способ получения карбоната натрия/бикарбоната натрия. Рассол обрабатывают путем отгонки, нейтрализации и выпаривания для получения концентрированного рассола. Концентрированный рассол подвергают кристаллизации в кристаллизаторе моногидрата карбоната натрия или в кристаллизаторе бикарбоната натрия, а затем подвергают разделению для получения кристаллов карбоната натрия или кристаллов бикарбоната натрия. Маточную жидкость, отделенную от кристаллизатора, подвергают каустизации и концентрированию для получения раствора гидроксида натрия (NaOH) с концентрацией выше 25 мас.%, а затем возвращают в кристаллизатор или выше по потоку. Раствор NaOH может быть получен обработкой сливной жидкости, отделенной в процессе кристаллизации безводного карбоната натрия, моногидрата карбоната натрия, декагидрата карбоната натрия, сесквикарбоната натрия или бикарбоната натрия. Если раствор NaOH получают путем обработки сливной жидкости из кристаллизатора декагидрата карбоната натрия, подача декагидрата карбоната натрия в кристаллизатор ограничивается продувкой моногидратом.

Патент US 7255841 B2 описывает способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия. Отходы завода по производству карбоната натрия используются для кристаллизации декагидрата карбоната натрия. Полученные кристаллы декагидрата карбоната натрия используют для получения бикарбоната натрия. Благодаря этому способу количество сточных вод, сбрасываемых на заводе по производству декагидрата карбоната натрия и заводах по производству бикарбоната натрия меньше, чем на заводе по производству моногидрата карбоната натрия, что позволяет эффективно сократить количество сточных вод и рециркулировать щелочь.

В патенте US 9051627 описан способ получения бикарбоната натрия с использованием раствора карбоната натрия, содержащего по меньшей мере 2 мас.% хлорида натрия и/или сульфата натрия. Часть раствора карбоната аммония поступает из безводного кристаллизатора карбоната натрия, кристаллизатора

моногидрата карбоната натрия, кристаллизатора гептагидрата карбоната натрия, кристаллизатора декагидрата карбоната натрия, кристаллизатора сесквикарбоната натрия или кристаллизатора вегшейдерита.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Вариант осуществления 1

Исходя из этого, настоящее раскрытие обеспечивает способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия из троновой руды, в котором осуществляют добычу раствора, предварительную обработку, отгонку и концентрирование, кристаллизацию и разделение декагидрата карбоната натрия, растворение декагидрата карбоната натрия, кристаллизацию моногидрата карбоната натрия, разделение и сушку для получения плотной кальцинированной соды. Часть растворенного декагидрата карбоната натрия (рассол 5) и/или часть концентрированного рассола 3 подвергают кристаллизации, разделению и сушке для получения бикарбоната натрия. Маточную жидкость, отделенную от декагидрата карбоната натрия, каустизируют и выпаривают с получением раствора гидроксида натрия, который добавляют при производстве кальцинированной соды. Осадок, образующийся в установке для каустизации, разделяется и прокаливается, а затем повторно используется в установке для каустизации, чтобы снизить потребление сырого известняка. Благодаря этому процессу ресурс может быть максимально использован.

Техническое решение раскрытия описано следующим образом.

Настоящая заявка обеспечивает способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия, включающий:

(S1) добычу раствора

Воду закачивают в один из трех рудников с (a) троновой рудой ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-}2\text{H}_2\text{O}$), (b) нахколитовой рудой (NaHCO_3) и (c) вегшейдеритовой рудой для получения сырья для рассола 1; или получения рассола 1 из соленого озера или другой подземной скважины, в котором рассол 1 содержит карбонат натрия и/или бикарбонат натрия, растворимые примеси, такие как сульфат натрия и/или хлорид натрия, нерастворимые взвешенные твердые частицы и общий органический углерод (ТОС);

(S2) предварительная обработка

удаление взвешенных твердых частиц и/или ТОС в рассоле 1 для получения рассола 2;

(S3) отгонка и концентрирование

рассол 2 подвергают отгонке для преобразования большей части бикарбоната натрия в рассоле 2 в карбонат натрия для получения концентрированного рассола 3; концентрированный рассол 3 подвергают нейтрализации гидроксидом натрия (NaOH) для удаления остаточного бикарбоната натрия;

(S4) разделение и кристаллизация

при которых концентрированный рассол 3 подвергается кристаллизации при низкой температуре в кристаллизаторе декагидрата карбоната натрия, а затем разделяется для получения кристалла декагидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 1;

(S5) растворение декагидрата карбоната натрия

растворение кристалла декагидрата карбоната натрия для получения раствора декагидрата карбоната натрия; и разделение раствора декагидрата карбоната натрия на две части, соответственно рассол 4 и рассол 5;

(S6) кристаллизация, разделение и сушка моногидрата карбоната натрия

рассол 4 подвергают выпариванию, концентрированию, кристаллизации в кристаллизаторе моногидрата карбоната натрия и разделению для получения кристалла моногидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 2; высушивают кристаллы моногидрата карбоната натрия для получения плотной кальцинированной соды; смешивают сливную жидкость 2 с концентрированным рассолом 3 для получения смешанного раствора; осуществляют нейтрализацию смешанного раствора; и подают смешанный раствор в кристаллизатор декагидрата карбоната натрия с последующей кристаллизацией и разделением;

(S7) кристаллизация бикарбоната натрия, разделение и сушка

рассол 5 подвергают реакции карбонизации диоксидом углерода в кристаллизаторе бикарбоната натрия, охлаждению, кристаллизации и разделению для получения кристаллов бикарбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 3, при этом сливную жидкость 3 собирают для повторного использования на этапе (S3) и/или используется на этапе (S1) в качестве в качестве инъекционного растворителя; и осуществляют сушку кристаллов бикарбоната натрия для получения бикарбоната натрия;

(S8) каустизация

сливную жидкость 1 и известковое молоко подвергают каустизации с последующим осветлением и разделением для получения раствора с низким содержанием NaOH и каустизированного осадка; и подвергают каустизированный

осадок промывке и прокаливанию для получения негашеной извести, которая будет повторно использована для каустизации; и

(S9) раствор с низким содержанием NaOH подвергают выпариванию и концентрированию, при этом карбонат натрия, хлорид натрия и/или сульфат натрия в растворе NaOH кристаллизуются путем концентрирования; отделяют примеси для получения концентрированного раствора NaOH, который можно использовать для нейтрализации остаточного бикарбоната натрия в концентрированном рассоле 3.

В некоторых вариантах осуществления конденсаты, образующиеся на этапе (S3) и этапе (S6), собираются для извлечения раствора (S1).

В некоторых вариантах осуществления процесс дополнительно включает:

удаление ТОС в сливной жидкости 1; и/или

удаление ТОС в растворе с низким содержанием NaOH, полученном на этапе (S8), или концентрированном растворе NaOH, полученном на этапе (S9).

В некоторых вариантах осуществления изобретения ТОС удаляется посредством адсорбции активированным углем, озонирования или адсорбции смолой, предпочтительно адсорбции активированным углем.

В некоторых вариантах осуществления общее содержание щелочи в концентрированном рассоле 3 составляет 22-28 мас.% в пересчете на карбонат натрия.

В некоторых вариантах осуществления на этапе (S5) кристаллы декагидрата карбоната натрия растворяют рассолом 2, конденсатом, образующимся на этапе (S6), конденсатом, образующимся на этапе (S3), очищенным рассолом, образующимся на этапе (S3), или их комбинацией.

В некоторых вариантах осуществления CO₂, образовавшийся на этапе (S3), собирают для реакции карбонизации на этапе (S7); и на этапе (S7) рассол для кристаллизации заменяют концентрированным рассолом 3 или смешанным раствором концентрированного рассола 3 и рассола 5.

В некоторых вариантах осуществления концентрация раствора NaOH, полученного на этапе (S9), составляет 20-35 мас.%, предпочтительно 25-30 мас.%.

В некоторых вариантах осуществления процесс кристаллизации декагидрата карбоната натрия включает двухступенчатую выпарную установку и кристаллизатор; смешанный раствор сливной жидкости 2 и концентрированного рассола 3 последовательно проходит через двухступенчатую выпарную установку и кристаллизатор для кристаллизации с получением декагидрата карбоната натрия; при этом двухступенчатая выпарная установка и кристаллизатор оснащены механизмом

нижнего перемешивания.

В некоторых вариантах осуществления на этапе (S4) предусмотрена холодильная система для кристаллизации декагидрата карбоната натрия, которая также подает тепло для растворения декагидрата карбоната натрия; и конденсатор на выходе из компрессора холодильной системы представляет собой двухступенчатый последовательный конденсатор, в котором блок конденсатора первой ступени сконфигурирован для приема раствора декагидрата карбоната натрия, содержащего кристаллы декагидрата карбоната натрия, в качестве источника охлаждения.

В некоторых вариантах осуществления на этапе (S2) твердые частицы в рассоле 1 удаляются устройством очистки через песчаный фильтр и/или механический фильтр в режиме реального времени.

В некоторых вариантах осуществления проводится многоступенчатая отгонка и концентрирование, предпочтительно двухступенчатая отгонка и двухступенчатое концентрирование.

В некоторых вариантах осуществления предусмотрены две колонны для отгонки, соответственно колонна для отгонки первой ступени и колонна для отгонки второй ступени; и жидкость из колонны для отгонки первой ступени представляет собой 1-й очищенный рассол.

В некоторых вариантах осуществления температура кристаллизации декагидрата карбоната натрия составляет 15-30°C; а температура кристаллизации моногидрата карбоната натрия составляет 35-109°C.

В некоторых вариантах осуществления процесс выпаривания с тройной эффективностью или процесс механической рекомпрессии пара (MVR) выполняется на этапе (S9); по меньшей мере, часть растворимых солевых примесей кристаллизуется и выводится на этапе (S9); и растворимыми солевыми примесями являются карбонат натрия, хлорид натрия и/или сульфат натрия.

В некоторых вариантах осуществления предусмотрена центрифуга для отделения кристаллов декагидрата карбоната натрия.

В некоторых вариантах осуществления предусмотрена центрифуга для отделения кристаллов моногидрата карбоната натрия.

В некоторых вариантах осуществления известковое молоко, используемое для каустизации, получают взаимодействием оксида кальция (CaO) и воды в известковом гасителе; вода поступает из рассола 1, рассола 2, конденсата, полученного на этапе (3), конденсата, полученного на этапе (6), или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления перед прокаливанием требуется промыть каустизированный осадок для контроля содержания натрия в кальцинаторе. В некоторых вариантах осуществления для промывки предусмотрен горизонтальный вакуумный ленточный фильтр. В некоторых вариантах осуществления содержание натрия в кальцинированном сырье поддерживается не выше 0,5 мас. %.

В некоторых вариантах осуществления предусмотрена вращающаяся печь для прокаливания на этапе (8).

По сравнению с известным уровнем техники данная заявка имеет следующие преимущества.

(1) В соответствии с представленным в данной заявке способом, процесс получения декагидрата карбоната натрия, процесс получения моногидрата карбоната натрия и процесс получения каустической соды путем каустизации органически сочетаются для обработки троновой руды или руды нахколита с высоким содержанием хлорида натрия / сульфата натрия. Сначала получают декагидрат карбоната натрия, а затем его используют для получения моногидрата карбоната натрия, так что содержание хлорида натрия / сульфата натрия в конечном продукте эффективно снижается. Между тем, сливная жидкость 1, образующаяся при получении карбоната натрия, подвергается каустизации с получением гидроксида натрия, который используется для производства декагидрата карбоната натрия, что позволяет снижать выбросы сточных вод, перерабатывать сливную жидкость и решить проблему с приобретением гидроксида натрия, необходимого для производства троны в отдаленных районах.

(2) При кристаллизации декагидрата карбоната натрия используется последовательный процесс двухступенчатого выпаривания и кристаллизации для поэтапного снижения рабочего давления выпаривания и кристаллизации. Мгновенное испарение каждой стадии контролируется для оптимизации кристаллизации. С помощью градиентного мгновенного испарения можно лучше контролировать образование кристаллов во время кристаллизации. Кроме того, двухступенчатая выпарная установка и кристаллизатор снабжены механизмом нижнего перемешивания, который обеспечивает более быструю замену поверхности жидкости в двухступенчатой выпарной установке и кристаллизаторе, ускоряя удаление воды и способствуя образованию кристаллических частиц большего размера.

(3) Двухступенчатая последовательная конденсация в холодильной системе, в которой блок конденсатора первой ступени сконфигурирован для использования раствора декагидрата карбоната натрия, содержащего кристаллы декагидрата карбоната

натрия, в качестве источника охлаждения для уменьшения количества охлаждающей воды. Между тем, блок конденсатора первой ступени обеспечивает нагрев для растворения декагидрата карбоната натрия, эффективно снижая потребление энергии за счет теплового соединения.

(4) По сравнению с концентрированным рассолом, используемым в предшествующем уровне техники, раствор декагидрата карбоната натрия используется для получения бикарбоната натрия. Поскольку раствор декагидрата карбоната натрия, особенно раствор, полученный конденсатом, имеет более низкое содержание хлорида натрия / сульфата натрия, может быть достигнуто меньшее количество примесей и лучшее качество бикарбоната натрия.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Прилагаемые чертежи являются только иллюстрациями вариантов осуществления изобретения и не должны рассматриваться как ограничения для данной заявки.

Фиг.1 представляет собой технологическую схему способа получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Следует отметить, что признаки различных вариантов осуществления могут быть объединены для формирования дополнительных вариантов осуществления раскрытых данных.

Раскрытие будет четко и полностью описано ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи и варианты осуществления.

Варианты осуществления 1-2 выполняются для разработки щелочных рудников в одном и том же районе.

Вариант осуществления 1

Как показано на фиг. 1, способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия включает следующие этапы.

(S1) воду температурой 65-75°C (с 2 мас.% карбоната натрия) закачивают в рудник троновой руды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для получения рассола

производительностью 2284 т/ч 1. Рассол 1 в основном включает 12,78 мас.% карбоната натрия (Na_2CO_3), 7,5 мас.% бикарбоната натрия (NaHCO_3), 1,5 мас.% хлорида натрия (NaCl) и 0,11 мас.% сульфата натрия (Na_2SO_4); и общее количество взвешенных твердых веществ (TSS) составляет 50 ppm .

(S2) Предварительная обработка

Рассол 1 подвергают предварительной обработке для снижения TSS до 10 ppm для получения рассола 2.

(S3) Отгонка и концентрирование

Рассол 2 подвергают двухступенчатой отгонке паром и концентрированию для получения концентрированного рассола 3, где концентрированный рассол 3 включает 21~24 мас.% Na_2CO_3 , 1,5~3 мас.% NaHCO_3 , 2,02 мас.% NaCl и 0,15 мас.% Na_2SO_4 .

(S4) Кристаллизация и разделение декагидрата

Концентрированный рассол 3 подвергают нейтрализации концентрированным раствором гидроксида натрия, низкотемпературной кристаллизации и разделению с производительностью 1078 т/ч кристаллов декагидрата карбоната натрия и 330 т/ч сливной жидкости 1. Сливная жидкость 1 в основном включает 11~15 мас.% Na_2CO_3 , 0~1 мас.% NaHCO_3 , 8,5~13 мас.% NaCl и 0,8~1,4 мас.% Na_2SO_4 .

Кристаллизатор декагидрата карбоната натрия включает в себя двухступенчатую выпарную установку и кристаллизатор. Смешанный раствор сливной жидкости 2 и концентрированного рассола 3 последовательно проходит через двухступенчатую выпарную установку и кристаллизатор после нейтрализации для кристаллизации с получением декагидрата карбоната натрия. Двухступенчатая выпарная установка и кристаллизатор оснащены механизмом нижнего перемешивания.

Предусмотрена холодильная система для охлаждения во время кристаллизации декагидрата карбоната натрия и для подачи тепла для растворения декагидрата карбоната натрия; и конденсатор на выходе из компрессора холодильной системы представляет собой двухступенчатый последовательный конденсатор. Блок конденсатора первой ступени сконфигурирован таким образом, чтобы принимать раствор декагидрата карбоната натрия, содержащий кристаллы декагидрата карбоната натрия, в качестве источника охлаждения.

(S5) Растворение декагидрата карбоната натрия

Кристаллы декагидрата карбоната натрия растворяют 1-м очищенным рассолом, полученным на этапе (S3), для получения 1660 т/ч раствора декагидрата карбоната натрия с общим содержанием щелочи 27-30 мас.% в пересчете на карбонат натрия.

Около 1570 т/ч раствора декагидрата карбоната натрия берут в виде рассола 4 для получения моногидрата карбоната натрия, а оставшийся раствор декагидрата карбоната натрия берут в виде рассола 5 для получения бикарбоната натрия.

(S6) Кристаллизация, разделение и сушка моногидрата карбоната натрия

Рассол 4 подвергают выпариванию, концентрированию, кристаллизации и разделению для получения 375 т/ч кристаллов моногидрата карбоната натрия и 476 т/ч сливной жидкости 2. Сливная жидкость 2 в основном включает 26~30 мас.% Na_2CO_3 , 1~2 мас.% NaHCO_3 и 2~3 NaCl. Температура кристаллизации составляет 104°C. Кристаллы моногидрата карбоната натрия высушивают для получения 316 т/ч продуктов карбоната натрия с содержанием карбоната натрия 99,79% и содержанием NaCl менее 1000 ppm.

Кроме того, смешанный раствор концентрированного рассола 3 и сливной жидкости 2 подвергают нейтрализации, а затем подают на кристаллизацию и разделение декагидрата карбоната натрия.

(S7) Кристаллизация, разделение и сушка бикарбоната натрия

Рассол 5 подвергают реакции карбонизации диоксидом углерода в кристаллизаторе бикарбоната натрия, охлаждению, кристаллизации с получением кристаллического бикарбоната натрия. Температура кристаллизации составляет 70-80°C. Кристаллы бикарбоната натрия подвергают разделению и сушке для получения 25,3 т/ч продуктов бикарбоната натрия и около 66 т/ч сливной жидкости 3. Продукты содержат 99,75 мас.% NaHCO_3 , в то время как содержание NaCl составляет около 400 ppm. Сливную жидкость 3 смешивают с рассолом 2, а затем используют на этапе (S3).

По сравнению с концентрированным рассолом, используемым в предшествующем уровне техники, раствор декагидрата карбоната используется для получения бикарбоната натрия. Поскольку раствор декагидрата карбоната натрия имеет более низкое содержание хлорида натрия/сульфата натрия, достигается меньшее количество примесей и лучшее качество бикарбоната натрия.

(S8) Каустизация

Сливную жидкость 1 подвергают каустизации для получения приблизительно 296 т/ч 7~9 мас.% раствора NaOH и приблизительно 54 т/ч каустизированного осадка. Каустизированный осадок содержит 32,3 т/ч карбоната кальция. Каустизированный осадок подвергают прокаливанию для получения 13 т/ч активного оксида кальция. Количество добавочного оксида кальция составляет 6,6 т/ч.

Перед прокаливанием каустизированный осадок подвергается промывке на

горизонтальном вакуумном ленточном фильтре для контроля содержания натрия в исходном сырье. Содержание натрия в кальцинированном сырье не превышает 0,5 мас.%. Для прокаливания предусмотрена вращающаяся печь.

(S9) Выпаривание

Раствор NaOH подвергают процессу выпаривания с тройной эффективностью для получения около 76 т/ч концентрированного 30 мас.% раствора NaOH, в котором содержание ТОС составляет 0,6-0,9 мас.%. При этом утилизируется около 43 т/ч примесей, в основном хлорида натрия и карбоната кальция. Содержание ТОС в концентрированном растворе NaOH снижается до менее чем 0,35 мас.% с помощью устройства для удаления ТОС. Затем концентрированный раствор NaOH используют для нейтрализации смеси концентрированного рассола 3 и сливной жидкости 2.

В соответствии со способом осуществления 1, общее количество натрия из рудника по добыче троновой руды составляет около 174 т/ч. Получают 316,8 т/ч карбоната натрия и 25,3 т/ч бикарбоната натрия. Около 45 т/ч карбоната натрия возвращается в рудник с водой для использования на этапе (S1). Оставшийся натрий теряется в процессе производства. Эффективность утилизации натрия составляет около 94,2%.

Вариант осуществления 2

Как показано на фиг. 1, способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия включает следующие этапы.

(S1) вода температурой 65-75°C (с 2 мас.% карбоната натрия) закачивается в рудник по добыче троновой руды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для получения рассола 1 с производительностью 2206 т/ч, где рассол 1 в основном содержит 12,78 мас.% Na_2CO_3 , 7,5 мас.% NaHCO_3 , 1,2 мас.%% NaCl и 0,11 мас.% Na_2SO_4 ; и TSS составляет 50 ppm.

(S3) Предварительная обработка

Рассол 1 подвергают предварительной обработке для снижения TSS до 10 ppm для получения рассола 2.

(S3) Отгонка и концентрирование

Рассол 2 подвергают двухступенчатой отгонке паром и концентрированию для получения концентрированного рассола 3, где концентрированный рассол 3 включает 21-24 мас.% Na_2CO_3 , 1,5-3 мас.% NaHCO_3 , 1,7 мас.% NaCl и 0,16 мас.% Na_2SO_4 .

(S4) Кристаллизация и разделение декагидрата

Концентрированный рассол 3 подвергают нейтрализации концентрированным

раствором гидроксида натрия, низкотемпературной кристаллизации и разделению для получения 1000 т/ч кристаллического декагидрата карбоната натрия и 258 т/ч сливной жидкости 1. Сливная жидкость 1 в основном включает 11-15 мас.% Na_2CO_3 , 0-1 мас.% NaHCO_3 , 8,5-13 мас.% NaCl и 0,8-1,4 мас.% Na_2SO_4 .

(S5) Растворение декагидрата карбоната натрия

Кристаллический декагидрат карбоната натрия растворяют 1-м очищенным рассолом, полученным на этапе (S3), для получения 1500 т/ч раствора декагидрата карбоната натрия с общим содержанием щелочи 27-30 мас.% в пересчете на карбонат натрия. Около 1410 т/ч раствора декагидрата карбоната натрия берут в виде рассола 4 для получения моногидрата карбоната натрия, а оставшийся раствор декагидрата карбоната натрия берут в виде рассола 5 для получения бикарбоната натрия.

(S6) Кристаллизация, разделение и сушка моногидрата карбоната натрия

Рассол 4 подвергают выпариванию, концентрированию, кристаллизации и разделению для получения 375 т/ч кристаллов моногидрата карбоната натрия и 336 т/ч сливной жидкости 2. Сливная жидкость 2 в основном включает 26-30 мас.% Na_2CO_3 , 1-2 мас.% NaHCO_3 и 2-3,5 NaCl . Температура кристаллизации составляет 104°C . Кристаллы моногидрата карбоната натрия высушивают для получения 316 т/ч продуктов карбоната натрия с содержанием карбоната натрия 99,79% и содержанием NaCl менее 1000 ppm.

Кроме того, смешанный раствор концентрированного рассола 3 и сливной жидкости 2 подвергают нейтрализации, а затем подают на кристаллизацию и разделение декагидрата карбоната натрия.

(S7) Кристаллизация, разделение и сушка бикарбоната натрия

Рассол 5 подвергают реакции карбонизации диоксидом углерода в кристаллизаторе бикарбоната натрия, охлаждению, кристаллизации с получением кристаллического бикарбоната натрия. Температура кристаллизации составляет $70-80^\circ\text{C}$. Кристаллический бикарбонат натрия подвергают разделению и сушке для получения 25,3 т/ч продуктов бикарбоната натрия и около 66 т/ч сливной жидкости 3. Продукты содержат 99,75 мас.% NaHCO_3 , в то время как содержание NaCl составляет около 400 ppm. Сливная жидкость 3 смешивается с рассолом 2, а затем используется на этапе (S3).

(S8) Каустизация

Сливную жидкость 1 подвергают каустизации для получения приблизительно 245 т/ч 8-11 мас.% раствора NaOH и приблизительно 58 т/ч каустизованного осадка.

Каустизированный осадок содержит 33,68 т/ч карбоната кальция. Каустизированный осадок смешивают с 12,6 т/ч активного оксида кальция, а затем подвергают прокаливанию с получением 18,9 т/ч активного оксида кальция.

Перед прокаливанием каустизированный осадок подвергается промывке в горизонтальном вакуумном ленточном фильтре для контроля содержания натрия в исходном. Содержание натрия в кальцинированном сырье не превышает 0,5 мас.%. Для прокаливания предусмотрена вращающаяся печь.

(S9) Выпаривание

Раствор NaOH подвергают процессу выпаривания с тройной эффективностью для получения около 78 т/ч концентрированного 30 мас.% раствора NaOH, в котором содержание ТОС составляет 0,6-0,9 мас.%. При этом утилизируется около 43 т/ч примесей, в основном хлорида натрия и карбоната кальция. Содержание ТОС в концентрированном растворе NaOH снижается до менее чем 0,35 мас.% с помощью устройства для удаления ТОС. Затем концентрированный раствор NaOH используют для нейтрализации смеси концентрированного рассола 3 и сливной жидкости 2.

В соответствии с вариантом осуществления 2, общее количество натрия из рудника по добыче троновой руды составляет около 170 т/ч. Получают 316,8 т/ч карбоната натрия и 25,3 т/ч бикарбоната натрия. Около 45 т/ч карбоната натрия возвращается в рудник с водой для использования на этапе (S1). Оставшийся натрий теряется в процессе производства. Эффективность утилизации натрия составляет около 96,5%.

Сравнительный вариант осуществления

Сравнительный вариант осуществления выполняется в соответствии с патентом US № 5283054, в котором утилизируется отработанная жидкость или частично отработанная жидкость, образующаяся при кристаллизации и разделению декагидрата карбоната.

При получении одних и тех же продуктов из карбоната натрия, и продуктов из бикарбоната натрия с помощью рассола на этапе (S1) варианта осуществления 1 образуется около 330 т/ч отработанной жидкости, в том числе около 43 т/ч карбоната натрия и 2,3 т/ч бикарбоната натрия. При этом расходуется около 23 т/ч каустической соды (100% NaOH), для чего требуется дополнительно 31 т/ч карбоната натрия, если используется процесс каустизации. Эффективность утилизации натрия составляет около 87,8%.

Выше описаны лишь некоторые варианты осуществления настоящего изобретения, которые не предназначены для ограничения изобретения. Следует понимать, что любые модификации, замены и усовершенствования, сделанные обычными специалистами в данной области без отступления от замысла изобретения, должны подпадать под объем изобретения, определенный прилагаемой формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия, включающий:

(S1) получение раствора:

закачка воды в троновую руду для растворения карбоната натрия и/или бикарбоната натрия с получением рассола 1;

(S2) предварительная обработка:

удаление твердых частиц и/или общего органического углерода в рассоле 1 для получения рассола 2;

(S3) отгонка и концентрирование:

рассол 2 подвергают отгонке для превращения большей части бикарбоната натрия в рассоле 2 в карбонат натрия и концентрируют для получения концентрированного рассола 3;

(S4) кристаллизация и разделение декагидрата:

концентрированный рассол 3 подвергают нейтрализации концентрированным раствором гидроксида натрия, кристаллизуют при низкой температуре в кристаллизаторе декагидрата карбоната натрия и разделяют для получения кристалла декагидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 1;

(S5) растворение декагидрата карбоната натрия:

растворение кристалла декагидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости для получения раствора декагидрата карбоната натрия; и разделение раствора декагидрата карбоната натрия на две части, соответственно рассол 4 и рассол 5;

(S6) кристаллизация, разделение и сушка моногидрата карбоната натрия:

рассол 4 подвергают выпариванию, концентрированию, кристаллизации в кристаллизаторе моногидрата карбоната натрия и разделению для получения кристалла моногидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 2; кристаллы моногидрата карбоната натрия с низким содержанием жидкости высушивают для получения плотной кальцинированной соды; смешивают сливную жидкость 2 с концентрированным рассолом 3 для получения смешанного раствора; нейтрализуют смешанный раствор; и подают смешанный раствор в кристаллизатор декагидрата карбоната натрия с последующей кристаллизацией и разделением;

(S7) кристаллизация бикарбоната натрия, разделение и сушка:

рассол 5 подвергают реакции карбонизации диоксидом углерода в

кристаллизаторе бикарбоната натрия, охлаждению, кристаллизации и разделению для получения кристалла бикарбоната натрия с низким содержанием жидкости и сливной жидкости 3, при этом сливную жидкость 3 собирают для использования на этапе (S3) и/или этапе (S1); и сушат кристаллы бикарбоната натрия для получения бикарбоната натрия;

(S8) каустизация:

сливную жидкость 1 и известковое молоко подвергают каустизации с последующим осветлением и разделением для получения раствора с низким содержанием NaOH и каустизированного осадка; и каустизированный осадок подвергают промывке и прокаливанию для получения негашеной извести, которая будет повторно использована для каустизации; и

(S9) выпаривание:

раствор NaOH подвергают выпариванию и концентрированию для удаления примесей с получением концентрированного раствора NaOH, при этом концентрированный раствор NaOH используют для нейтрализации остаточного бикарбоната натрия в концентрированном рассоле 3 и сливной жидкости 2.

2. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по пункту 1, отличающийся тем, что конденсаты, образующиеся на этапе (S3) и этапе (S6), собирают для получения раствора.

3. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что включает:

удаление ТОС в сливной жидкости 1; и/или

удаление ТОС в растворе с низким содержанием NaOH, полученном на этапе (S8), или концентрированном растворе NaOH, полученном на этапе (S9).

4. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.3, отличающийся тем, что ТОС удаляют посредством адсорбции активированным углем, озонирования или адсорбции смолой.

5. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что общее содержание щелочи в концентрированном рассоле 3 составляет 22-28 мас.% в пересчете на карбонат натрия.

6. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что на этапе (S5) кристаллы декагидрата карбоната натрия растворяют рассолом 2, конденсатом, образованным на этапе (S6), конденсатом, образованным на этапе (S3), очищенным рассолом, образованным на этапе (S3) или их комбинацией.

7. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что CO₂ на этапе (S3) собирают для реакции карбонизации на этапе (S7); и на этапе (S7) рассол для кристаллизации заменяют концентрированным рассолом 3 или смешанным раствором концентрированный рассола 3 и рассола 5.

8. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что концентрированный раствор NaOH, полученный на этапе (S9), составляет 20-35 мас.%, предпочтительно 25-30 мас.%.

9. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что кристаллизацию декагидрата карбоната натрия осуществляют с использованием двухступенчатой выпарной установки и кристаллизатора; нейтрализованный смешанный раствор сливной жидкости 2 и концентрированного рассола 3 последовательно проходит через двухступенчатую выпарную установку и кристаллизатор для кристаллизации с получением декагидрата карбоната натрия; и двухступенчатый выпарной аппарат и кристаллизатор снабжены механизмом нижнего перемешивания.

10. Способ получения кальцинированной соды и бикарбоната натрия по п.1, отличающийся тем, что на этапе (S4) предусмотрена холодильная система для охлаждения во время кристаллизации и разделения декагидрата карбоната натрия и для подачи тепла для растворения декагидрата карбоната натрия; и конденсатор на выходе из компрессора холодильной системы представляет собой двухступенчатый последовательный конденсатор, в котором блок конденсатора первой ступени сконфигурирован для приема растворенного декагидрата карбоната натрия, содержащего кристаллы декагидрата карбоната натрия, в качестве источника охлаждения.

