

Изобретение относится к комплексному способу совместного получения хлорного производного и кристаллов карбоната натрия. Более конкретно, оно относится к комплексному способу совместного получения хлорного производного и кристаллов карбоната натрия, который предназначен для снижения выбросов диоксида углерода в окружающую среду.

Проблемы, связанные с чрезмерно высоким образованием диоксида углерода в общественном производстве, очень хорошо известны. Общеизвестно, что постоянное развитие планеты неизбежно приведет к контролю и действительному снижению этих выбросов.

Далее, карбонаты щелочных металлов и, в частности, карбонат натрия являются очень широко распространенными промышленными продуктами, имеющими множество применений. В стекольной промышленности карбонат натрия является существенным компонентом для облегчения обработки стекла. Примерами тех отраслей промышленности, которые потребляют большое количество карбоната натрия, являются также производство моющих средств, текстильная и целлюлозно-бумажная промышленности.

Для промышленного производства карбоната натрия широко используется способ Solvay или аммиачный способ. В этом известном промышленном процессе в большом количестве используется пар, при получении которого образуются большие количества диоксида углерода, который обычно выпускается в атмосферу.

Была также сделана попытка получать карбонат натрия путем карбонизации водных растворов гидроксида натрия, получаемых в электролизерах. Однако в этом известном способе расходуется очень много электроэнергии, при производстве которой на тепловых электростанциях также образуются большие количества диоксида углерода.

Задача изобретения состоит в том, чтобы снизить выбросы газов, содержащих диоксид углерода, в атмосферу.

Более частная задача изобретения состоит в том, чтобы предложить новый способ получения карбоната натрия, который снижает выбросы диоксида углерода в атмосферу.

Другая задача изобретения состоит в том, чтобы предложить комплексный способ совместного получения карбоната натрия и хлорного производного, с особым преимуществом сниженного, в действительности, по существу, нулевого, выброса диоксида углерода в атмосферу.

Как следствие, изобретение относится к комплексному способу совместного получения карбоната натрия и хлорного производного, согласно которому водный раствор хлорида натрия подвергают электролизу в электролизере с мембраной, избирательно проницаемой для ионов, для того, чтобы получить, с одной стороны, хлор, который преобразуется в установке получения хлорного производного, и, с другой стороны, содержащий гидроксид натрия водный раствор, этот содержащий гидроксид натрия водный раствор карбонизируют, полученный карбонизованный водный раствор выпаривают с получением кристаллов карбоната натрия, которые отделяют, и маточного раствора. Согласно изобретению способ отличается тем, что карбонизацию проводят, по меньшей мере частично, используя диоксид углерода, присутствующий в топочном газе, выходящем из установки когенерации, снабжающей комплексный процесс электричеством и/или паром.

В способе согласно изобретению электролизер с избирательно проницаемой для ионов мембраной является электролизером, содержащим по меньшей мере одно анодное отделение и по меньшей мере одно катодное отделение, разделенные по меньшей мере одной мембраной, по существу, непроницаемой для жидкостей (главным образом водных растворов), но избирательно проницаемой для ионов. Мембранные электролизеры хорошо известны в уровне техники и обычно применяются для получения водных растворов гидроксида натрия электролизом водных растворов хлорида натрия.

В способе согласно изобретению является предпочтительным, чтобы мембрана электролизера была избирательно проницаема для катионов. По определению, когда мембрана контактирует с электролитом между анодом и катодом, через нее проходят катионы электролита, но она, по существу, непроницаема для переноса анионов.

В этом предпочтительном варианте воплощения изобретения водный раствор хлорида натрия вводят в анодное отделение электролизера, а в катодном отделении электролизера образуется водный раствор гидроксида натрия. Одновременно с этим, в анодном отделении производится хлор, а в катодном отделении производится водород.

В способе согласно изобретению мембранный электролизер соединен с установкой получения хлорного производного, так что по меньшей мере часть хлора, образовавшегося в электролизере, используется для синтеза хлорного производного. Хлорное производное может быть органическим производным или неорганическим производным.

В способе согласно изобретению раствор гидроксида натрия карбонизируют, и полученный в результате этой карбонизации водный раствор подвергают выпариванию для того, чтобы кристаллизовать карбонат натрия.

В настоящем изобретении выражение «карбонат натрия» имеет очень широкое определение, которое включает безводный карбонат натрия и гидратированный карбонат натрия. Кислый карбонат или бикарбонат натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) исключен из дефиниции изобретения.

Согласно изобретению водный раствор гидроксида натрия карбонизируют, по меньшей мере частич-

но, путем непосредственного контакта с топочным газом (содержащим диоксид углерода), выходящим из установки когенерации пара и электроэнергии.

Установки когенерации (совместного производства) пара и электроэнергии хорошо известны в уровне техники и широко применяются в промышленности. Они обычно содержат генераторы переменного тока, связанные с тепловыми двигателями (обычно газовыми турбинами), из которых отработанные газы направляются в бойлеры для производства пара, а затем выпускаются. Холодные газы (или топочные газы), собираемые за бойлерами, содержат большие количества диоксида углерода. Согласно изобретению, эти поточные газы используются для карбонизации водного раствора гидроксида натрия, образуемого в мембранном электролизере.

Для непосредственного контактирования водного раствора гидроксида натрия с топочным газом могут использоваться все подходящие средства. В частном варианте воплощения изобретения особенно рекомендуется, чтобы водный раствор гидроксида натрия циркулировал в противотоке топочному газу в реакторе, содержащем колонну, состоящую из стопки по меньшей мере двух установленных друг на друга сегментов, разделенных перегородкой, в которой проделано по меньшей мере два отверстия, причем эти сегменты содержат по меньшей мере одну поперечную стенку, чтобы вызвать конвекцию суспензии в указанном сегменте. Такой реактор облегчает и ускоряет реакцию газа с жидкостью и, следовательно, кристаллизацию карбоната натрия.

В предпочтительном варианте воплощения способа согласно изобретению содержащий гидроксид натрия водный раствор, по существу, не содержит карбонат- и/или бикарбонат-ионов при вступлении в непосредственный контакт с топочным газом. Таким образом, в этом варианте воплощения изобретения специально избегают того, чтобы указанный водный раствор подвергался карбонизации или частичной бикарбонизации до его непосредственного контакта с топочным газом.

В способе согласно изобретению карбонизованный раствор является раствором, содержащим растворенные карбонат-ионы. Карбонизованный раствор может необязательно содержать кристаллы карбоната натрия, хотя это не является непременным условием для реализации способа.

В частном варианте воплощения изобретения предпочтительно, чтобы карбонизованный раствор был суспензией кристаллов карбоната натрия.

Функция выпаривания карбонизованного раствора состоит в том, чтобы вызывать или предпочтительно продолжать кристаллизацию карбоната натрия. Обычно оно проводится в испарителе-кристаллизаторе. Преимущественно используется многоступенчатый испаритель или испаритель с механической рекомпрессией пара. Согласно рабочим условиям, применяющимся для выпаривания, кристаллизуется безводный карбонат натрия или гидратированный карбонат натрия.

По окончании выпаривания водную суспензию кристаллов карбоната натрия собирают. Ее обычно подвергают соответствующему разделению, которое может включать в себя, например, отстаивание, сушку центрифугированием, фильтрацию или комбинацию этих трех средств механического разделения.

Маточный раствор, собранный после механического разделения, состоит, по существу, из водного раствора карбоната натрия. Он может преимущественно использоваться для очистки вышеуказанного водного раствора хлорида натрия, подаваемого на мембранный электролизер.

В выгодном варианте воплощения изобретения электролиз в мембранном электролизере регулируется так, что водный раствор гидроксида натрия содержит от 25 до 40% (предпочтительно от 30 до 35%) по массе гидроксида натрия, а условия карбонизации и выпаривания регулируются так, чтобы кристаллизовать моногидрат карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). В этом варианте воплощения водный раствор гидроксида натрия обычно карбонизируют при температуре выше  $35^\circ\text{C}$  и ниже  $107,5^\circ\text{C}$  при стандартном атмосферном давлении. Преимущественно используют температуры выше  $50^\circ\text{C}$  (предпочтительно выше  $70^\circ\text{C}$ ) и ниже  $100^\circ\text{C}$  (предпочтительно  $90^\circ\text{C}$ ). Особенно предпочтительны температуры от  $75$  до  $85^\circ\text{C}$ . Кристаллизация моногидрата карбоната натрия выгодна для последующего производства концентрированной каустической соды.

В способе согласно изобретению карбонизация водного раствора гидроксида натрия может проводиться полностью диоксидом углерода из топочного газа. Как вариант, часть карбонизации может быть осуществлена другими средствами, например, другим газом, содержащим диоксид углерода. В этом варианте изобретения газ, содержащий диоксид углерода, может преимущественно получаться путем разложения известняка с использованием водного раствора соляной кислоты. Этот водный раствор соляной кислоты может преимущественно получаться путем растворения в воде хлороводорода, полученного при реагировании хлора с водородом, произведенным в мембранном электролизере.

Однако рекомендуется, чтобы топочный газ, выходящий из установки когенерации, поставлял по меньшей мере 25 мол.% (предпочтительно 50 мол.%) диоксида углерода, необходимого для карбонизации всего гидроксида натрия в растворе. Предпочтительно, чтобы вся карбонизация целиком осуществлялась диоксидом углерода из топочного газа.

В способе согласно изобретению часть или вся электроэнергия, произведенная в установке когенерации, может использоваться для питания мембранного электролизера.

В частном варианте воплощения способа согласно изобретению по меньшей мере часть пара, произведенного в установке когенерации, используется для выпаривания карбонизованного водного раство-

ра. В этом частном варианте воплощения изобретения преимущественно используется многоступенчатый испаритель или испаритель с механической рекомпрессией пара, который снабжается паром, произведенным в установке когенерации.

В другом частном варианте воплощения способа согласно изобретению по меньшей мере часть пара, произведенного в установке когенерации, используется в установке получения хлорного производного. Этот вариант воплощения изобретения находит особенно выгодное применение для получения хлорных производных, выбранных из винилхлорида, винилиденхлорида, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида.

В способе согласно изобретению из мембранного электролизера собирается разбавленный рассол хлорида натрия. Этот рассол может сливаться или использоваться в какой-либо другой производственной установке.

В предпочтительном варианте воплощения изобретения разбавленный рассол, собранный из мембранного электролизера, после его очистки и концентрирования хлоридом натрия рециркулируют в анодное отделение электролизера. Очистка обычно и традиционно включает в себя дехлорирование, дехлорирование и десульфирование. Чтобы сделать разбавленный рассол концентрированным, в него можно добавлять твердый хлорид натрия, например каменную соль. Предпочтительно подвергать его циркуляции через пласты каменной соли.

Если для концентрирования разбавленного рассола в электролизере используется каменная соль, то концентрированный рассол должен быть очищен, в частности, от ионов кальция, ионов магния и сульфат-ионов. Чтобы очистить концентрированный рассол от ионов кальция, он может быть преимущественно обработан частью маточного раствора с кристаллизации карбоната натрия. Чтобы удалить из него ионы магния, его можно обработать частью водного раствора гидроксида натрия, произведенного в электролизере.

Способ по изобретению представляет собой оригинальное решение по снижению выбросов диоксида углерода в атмосферу. Его дополнительным преимуществом является снижение стоимости получения карбоната натрия и хлорного производного.

Конкретные признаки и подробности изобретения станут понятны из следующего описания единственной фигуры на приложенном чертеже, которая представляет собой схематическое изображение производственной установки для реализации частного варианта воплощения способа согласно изобретению.

Производственная установка, схематически показанная на фигуре, содержит электролизер (1), колонну (2) карбонизации, испаритель-кристаллизатор (3), камеру (4) центробежной сушишки, установку (5) когенерации и установку (6) производства винилхлорида.

Электролизер (1) относится к типу электролизеров с избирательно проницаемыми для катионов мембранами. Он содержит анодные отделения и катодные отделения, которые отделены от анодных отделений мембранами, избирательно проницаемыми для катионов. Электролизер может быть однополюсного или двухполюсного типа.

Электролизеры с мембранами, избирательно проницаемыми для катионов, хорошо известны в технологии электролиза и широко используются для промышленного производства водных растворов гидроксида натрия из рассолов или водных растворов хлорида натрия.

Установка когенерации обычно содержит газовую турбину (7), снабжаемую природным газом (8), генератор (9) переменного тока и бойлер (10), питаемый газами из газовой турбины. Генератор (9) переменного тока соединен с выпрямителем (не показан), а последний подсоединен (11) к электролизеру (1), чтобы снабжать его электроэнергией. Перегретый пар (12) из бойлера и топочный газ (13), богатый диоксидом углерода, собирают.

Водный раствор (14), по существу, насыщенный хлоридом натрия, вводится в анодные отделения электролизера (1), а вода (15) - в катодные отделения электролизера. При электролизе хлор (16) образуется в анодных отделениях электролизера и извлекается оттуда. Одновременно водород (17) и водный раствор (19) гидроксида натрия образуются в катодных отделениях и извлекаются оттуда.

Водный раствор (19) гидроксида натрия и топочный газ (13) направляются в колонну (2) карбонизации, где они циркулируют в противотоке и в контакте друг с другом. Чтобы интенсифицировать контакт топочного газа с водным раствором и, следовательно, повысить выход реакции между диоксидом углерода в топочном газе и раствором, колонна состоит из стопки нескольких сегментов, разделенных, по существу, горизонтальными или чуть наклонными перегородками. В каждой перегородке проделано отверстие около ее периметра для протекания вниз раствора и одно или множество отверстий в ее центральной зоне для протекания вверх топочного газа. Эти сегменты дополнительно подразделены вертикальными перегородками, образующими дефлекторы для циркуляции раствора.

В колонне (2) карбонизации создается температура в примерно 80°C с тем, чтобы кристаллизовать моногидрат карбоната натрия.

Водная суспензия (18) кристаллов моногидрата карбоната натрия собирается в колонне (2) карбонизации и сразу же отправляется в испаритель-кристаллизатор (3). Последний преимущественно является испарителем типа с механической рекомпрессией пара. Он питается частью (20) пара (12) из установки (5) когенерации.

В испарителе-кристаллизаторе (3) суспензия (18) подвергается контролируемому выпариванию для кристаллизации карбоната натрия. Выпаривание обычно осуществляется при низком давлении и при температуре, соответствующей кристаллизации карбоната натрия в моногидратной форме. Суспензия (21), собранная из испарителя-кристаллизатора (3), направляется в камеру (4) центробежной сушки, где разделяются кристаллы моногидрата карбоната натрия (22) и маточный раствор (23). Кристаллы моногидрата карбоната натрия (22) направляются в непоказанную установку получения концентрированной каустической соды.

Установка (6) производства поливинилхлорида снабжается хлором (16), этиленом (24) и другой частью (25) пара (12), сгенерированного в установке (5) когенерации. В установке (6) производится винилхлорид, затем он полимеризуется и собирается поливинилхлорид (26).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Комплексный способ совместного получения карбоната натрия и хлорного производного, согласно которому водный раствор хлорида натрия подвергают электролизу в электролизере (1) с избирательно проницаемой для ионов мембраной для того, чтобы получить, с одной стороны, хлор (16), который преобразуют в установке (6) получения хлорного производного, и, с другой стороны, содержащий гидроксид натрия водный раствор (19), этот содержащий гидроксид натрия водный раствор карбонизируют, полученный карбонизованный водный раствор (18) выпаривают с получением кристаллов (21) карбоната натрия, которые отделяют, и маточного раствора, отличающийся тем, что карбонизацию (2) проводят, по меньшей мере частично, используя диоксид углерода, присутствующий в топочном газе (13), выходящем из установки (5) когенерации, снабжающей комплексный процесс электроэнергией и/или паром.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере часть (20) пара (12), произведенного в установке (5) когенерации, используют для выпаривания (3) карбонизованного водного раствора (18).

3. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что водный раствор (18) карбоната натрия выпаривают в испарителе-кристаллизаторе (3), выбранном из многоступенчатых испарителей и испарителей с механической рекомпрессией пара.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что по меньшей мере часть (25) пара (12), произведенного в установке (5) когенерации, используют в установке (6) для получения хлорного производного (26).

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что карбонизацию (2) проводят путем непосредственного контакта между топочным газом (13) и содержащим гидроксид натрия водным раствором (9) в условиях, которые вызывают превращение этого водного раствора в водную суспензию (16) кристаллов карбоната натрия.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что непосредственный контакт топочного газа (13) с водным раствором (19) гидроксида натрия осуществляют путем циркуляции указанного раствора в противотоке топочному газу в колонне (2), состоящей из стопки по меньшей мере двух установленных друг на друга сегментов, разделенных перегородкой, в которой проделано по меньшей мере два отверстия, причем эти сегменты содержат по меньшей мере одну поперечную стенку, чтобы вызвать конвекцию суспензии в указанном сегменте.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что содержащий гидроксид натрия водный раствор (19), по существу, не содержит (би)карбонат-ионов при вступлении в непосредственный контакт с диоксидом углерода.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что электролиз (1) регулируют так, что водный раствор (19) гидроксида натрия содержит примерно 32 мас.% гидроксида натрия, а рабочие условия карбонизации (2) регулируют так, что карбонизованный водный раствор (18) содержит кристаллы моногидрата карбоната натрия.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что рабочие условия регулируют в испарителе-кристаллизаторе (3) так, что кристаллы карбоната натрия, полученные в результате выпаривания, являются кристаллами моногидрата карбоната натрия.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что хлорное производное (26) выбрано из винилхлорида, винилиденхлорида, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида.

