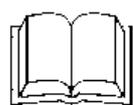


**Research Group**



***Info Mine*** 

Маркетинговые услуги в области минеральных ресурсов,  
металлургии и химической промышленности

---

# **Обзор рынка бикарбоната натрия в СНГ**

*Демонстрационная версия*

*Москва  
Сентябрь, 2007*

## СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация .....	7
Введение.....	8
I. Технология производства бикарбоната натрия и используемое в промышленности сырье.....	9
I.1. Способы производства бикарбоната натрия.....	9
I.2. Основные поставщики сырья в России и на Украине.....	22
I.3. Направления и объемы поставок сырья в России .....	25
II. Производство бикарбоната натрия в странах СНГ .....	26
II.1. Качество выпускаемой продукции .....	26
II.2. Объем производства бикарбоната натрия в СНГ в 1997-2006 гг.....	27
II.3. Основные предприятия-производители бикарбоната натрия в СНГ.....	28
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей бикарбоната натрия .....	29
II.4.1. ОАО «Сода» (Россия, Респ. Башкортостан, г. Стерлитамак).....	29
II.4.2. ОАО «Михайловский завод химических реактивов» (Россия, Алтайский край, пос. Малиновое озеро).....	32
II.4.3. ОАО «Лисичанская сода» (Украина, Луганская обл., г. Лисичанск) .....	33
III. Экспорт-импорт бикарбоната натрия.....	36
III.1. Экспорт-импорт бикарбоната натрия в России.....	36
III.1.1. Экспорт бикарбоната натрия .....	37
III.1.2. Импорт бикарбоната натрия .....	41
III.2. Экспорт-импорт бикарбоната натрия на Украине.....	47
III.2.1. Экспорт бикарбоната натрия .....	48
III.2.2. Импорт бикарбоната натрия .....	51
III.3. Экспорт-импорт бикарбоната натрия в Белоруссии .....	54
IV. Обзор цен на бикарбонат натрия.....	55
IV.1. Внутренние цены на бикарбонат натрия в России.....	55
IV.1.1. Внутренние цены в России .....	55
IV.1.2. Внутренние цены на Украине.....	56
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен .....	57
IV.2.1. Динамика экспортно-импортных цен в России .....	57
IV.2.2. Динамика экспортно-импортных цен на Украине.....	59
V. Потребление бикарбоната натрия в России.....	60
V.1. Баланс потребления бикарбоната натрия.....	60
V.2. Структура потребления бикарбоната натрия.....	62
V.3. Основные отрасли-потребители бикарбоната натрия .....	66
V.4. Основные предприятия-потребители .....	68
VI. Потребление бикарбоната натрия на Украине.....	72
VI.1. Баланс потребления бикарбоната натрия .....	72
VI.2. Основные предприятия-потребители .....	74
VII. Прогноз развития российского рынка бикарбоната натрия до 2010 г. ....	78
Адресная книга предприятий-производителей бикарбоната натрия в странах СНГ .....	80

## СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1. Растворимость бикарбоната натрия в воде при различных температурах.....	10
Таблица 2. Растворимость карбоната натрия в воде при различных температурах.....	10
Таблица 3. Плотность водных растворов $\text{NaHCO}_3$ при различных температурах.....	11
Таблица 4. Растворимость $\text{NaHCO}_3$ в присутствии $\text{Na}_2\text{CO}_3$ при различной температуре.....	11
Таблица 5. Равновесные давления $\text{CO}_2$ над растворами, содержащими $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaHCO}_3$ .....	14
Таблица 6. Распределение запасов поваренной соли различных промышленных типов в России по состоянию на 2007 г.....	22
Таблица 7. Месторождения каменной соли, используемой в производстве бикарбоната натрия в СНГ.....	23
Таблица 8. Основные месторождения карбонатного сырья для производства бикарбоната натрия в СНГ.....	24
Таблица 9. Показатели качества выпускаемого бикарбоната натрия.....	26
Таблица 10. Производство бикарбоната натрия в СНГ.....	27
Таблица 11. Производство бикарбоната натрия на предприятиях СНГ в 1997-2006 гг., тыс. т.....	28
Таблица 12. Показатели качества выпускаемого бикарбоната натрия ОАО «Сода» (ГОСТ 2156-76).....	30
Таблица 13. Внешняя торговля бикарбонатом натрия РФ в 1997-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., тыс. т.....	36
Таблица 14. Страны-импортеры российского бикарбоната натрия в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	38
Таблица 15. Основные потребители российского бикарбоната натрия в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	40
Таблица 16. Страны-экспортеры бикарбоната натрия в Россию в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	42
Таблица 17. Поставщики импортного бикарбоната натрия в Россию в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г. и его потребители, т, тыс. \$, \$/т.....	45
Таблица 18. Крупнейшие получатели импортного бикарбоната натрия в России в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	46
Таблица 19. Внешняя торговля бикарбонатом натрия на Украине в 1999-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., тыс. т.....	47
Таблица 20. Страны-импортеры украинского бикарбоната натрия в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	49
Таблица 21. Крупнейшие потребители украинского бикарбоната натрия в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	50
Таблица 22. Страны-экспортеры бикарбоната натрия на Украину в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	52

Таблица 23. Крупнейшие получатели импортного бикарбоната натрия на Украине в 2005-2006 гг. и 1 полугодии 2007 г., т, тыс. \$, \$/т.....	53
Таблица 24. Направления поставок российского бикарбоната натрия в Белоруссию в 2004-2006 гг., т,.....	54
Таблица 25. Цены ОАО «Сода» на бикарбонат натрия в 2004-2007 гг., руб./т без НДС .....	55
Таблица 26. Цены ОАО «Лейк» на бикарбонат натрия в августе 2007 гг., руб./т без НДС .....	55
Таблица 27. Экспортно-импортные цены на бикарбонат натрия в России в 1999-2006 гг., \$/т .....	57
Таблица 28. Экспортно-импортные цены на бикарбонат натрия на Украине в 1999-2006 гг., \$/т .....	59
Таблица 29. Внутреннее потребление бикарбоната натрия в России в 1997-2006 гг., тыс. т.....	60
Таблица 30. Структура потребления бикарбоната натрия в России в 2006 г., тыс. т, %.....	62
Таблица 31. Региональная структура поставок бикарбоната натрия по ж/д в России в 2005-2006 гг., тыс. т, %.....	64
Таблица 32. Внутреннее потребление бикарбоната натрия на Украине в 1999-2006 гг., тыс. т.....	72

## СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1. Технологическая схема отделения приготовления содового раствора декарбонизацией бикарбонатной суспензии .....	17
Рисунок 2. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «мокрым» способом.....	18
Рисунок 3. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «сухим» способом.....	20
Рисунок 4. Динамика производства бикарбоната натрия в СНГ в 1997-2006 гг., тыс. т .....	27
Рисунок 5. Динамика производства бикарбоната натрия ОАО «Сода» в 1997-2006 гг., тыс. т .....	30
Рисунок 6. Динамика производства бикарбоната натрия ОАО «Лисичанская сода» в 1997-2006 гг., тыс. т .....	35
Рисунок 7. Динамика российского экспорта бикарбоната натрия (тыс. т) и цен на него (\$/т) в 1997-2006 гг.....	37
Рисунок 8. Доля экспортных поставок в производстве бикарбоната натрия в России в 1997-2006 гг., % .....	38
Рисунок 9. Динамика российского импорта бикарбоната натрия (т) и цен на него (\$/т) в 1997-2006 гг.....	41
Рисунок 10. Среднегодовые цены импортного бикарбоната натрия по странам в 2005-2006 гг., \$/т.....	43
Рисунок 11. Динамика украинского экспорта и импорта бикарбоната натрия в 1999-2006 гг., тыс. т.....	47
Рисунок 12. Динамика украинского экспорта бикарбоната натрия (т) и цен на него (\$/т) в 1999-2006 гг.....	48
Рисунок 13. Динамика украинского импорта бикарбоната натрия (т) и цен на него (\$/т) в 1999-2006 гг.....	51
Рисунок 14. Динамика средних экспортно-импортных цен на бикарбонат натрия в России в 1999-2006 гг., \$/т.....	57
Рисунок 15. Динамика средних экспортно-импортных цен на бикарбонат натрия на Украине в 1999-2006 гг., \$/т .....	59
Рисунок 16. Динамика производства и потребления бикарбоната натрия в России в 1997-2006 гг., тыс. т.....	60
Рисунок 17. Структура потребления бикарбоната натрия в России в 2006 г., %	63
Рисунок 18. Структура поставок бикарбоната натрия по ж/д по федеральным округам в России в 2006 г., % .....	65
Рисунок 19. Динамика производства и потребления бикарбоната натрия на Украине в 1999-2006 гг., тыс. т .....	73
Рисунок 20. Индексы роста объема производства в отраслях потребляющих бикарбонат натрия (% к 2001 г.) .....	78
Рисунок 21. Прогноз потребления бикарбоната натрия в России до 2010 г., тыс. т	79

## Аннотация

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка бикарбоната натрия в странах СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 79 страниц, в том числе 21 рисунок, 32 таблицы. Данная работа является кабинетным исследованием. В качестве источников информации использовались данные ФСГС РФ, Государственного комитета по статистике стран СНГ, Федеральной таможенной службы РФ, официальной статистики железнодорожных перевозок РФ, отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, а также интернет-сайтов предприятий производителей и потребителей бикарбоната натрия.

В первой главе отчета приведены сведения о сырье, требуемом для производства бикарбоната натрия, его характеристика. Также в данной главе подробно рассмотрена технология производства бикарбоната натрия. Кроме того, приведены данные об основных поставщиках сырья, направлениях и объемах поставок.

Вторая глава отчета посвящена производству бикарбоната натрия в странах СНГ. В данном разделе отчета приводятся статистические и оценочные данные по объемам выпуска бикарбоната натрия в России и на Украине. Кроме того, приведены качественные показатели получаемой продукции.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с бикарбонатом натрия в России за период 1997-2006 гг. и на Украине за период 1999-2006 гг.

В четвертой главе приведены сведения об уровне цен на бикарбонат натрия на внутреннем российском рынке в 2004-2007 гг. и на Украине в 2007 г., а также проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на данную продукцию в России с 1997 по 2006 гг. и на Украине с 1999 по 2006 г.

В пятой главе отчета рассматривается потребление бикарбоната натрия в России. В данном разделе приведен баланс производства-потребления этой продукции, отраслевая и региональная структуры потребления, приведены основные потребители и текущее состояние и перспективы развития крупнейших предприятий-потребителей.

В шестой главе отчета рассматривается потребление бикарбоната натрия на Украине. В данной главе приведен баланс производства-потребления продукции, а также приведены основные потребители и их текущее состояние.

В седьмой главе отчета приводится прогноз развития российского рынка бикарбоната натрия на период до 2010 г. В приложении приведены адреса и контактная информация предприятий, выпускающих бикарбонат натрия в странах СНГ.

## Введение

Натрия гидрокарбонат (Natrii hydrocarbonas). Синонимы: Натрий двууглекислый, Натрия бикарбонат, Сода двууглекислая, Natrium bicarbonicum, Natrium hydrocarbonicum, Sodium bicarbonate. Белый кристаллический порошок без запаха, солоно-щелочного вкуса. Растворим в воде (1:2) с образованием щелочных растворов (рН 5% раствора 8,1), практически нерастворим в спирте.

$\text{NaHCO}_3$  – белый кристаллический порошок плотностью 2,16-2,22 г/см<sup>3</sup>. При нагревании около 50°C начинает отщепляться  $\text{CO}_2$ , а при 100-150 °С полностью разлагается, превращаясь в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Водные растворы  $\text{NaHCO}_3$  имеют слабощелочную реакцию.

Бикарбонат натрия впервые описан в 1801 г. немецким аптекарем Б. Розе. В промышленности  $\text{NaHCO}_3$  получают, пропуская под давлением  $\text{CO}_2$  в насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 75 °С:



Бикарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  (пищевая сода), применяется, главным образом, как источник диоксида углерода при выпечке хлеба, изготовлении кондитерских изделий, производстве газированных напитков и искусственных минеральных вод, как компонент огнетушащих составов и лекарственное средство. Это связано с легкостью его разложения при 50-100 °С.

# I. Технология производства бикарбоната натрия и используемое в промышленности сырье

## I.1. Способы производства бикарбоната натрия

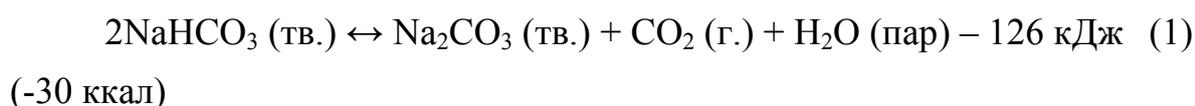
### Свойства бикарбоната натрия

Бикарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ , в чистом виде называемый гидрокарбонатом натрия, образуется как промежуточный продукт в производстве кальцинированной соды при насыщении аммиачно-соляного раствора диоксидом углерода. Отделенный от маточной жидкости осадок, называемый на заводах сырым бикарбонатом, содержит ряд примесей: хлориды натрия и аммония, соли железа, нерастворимые в воде вещества и др. При сушке сырого бикарбоната все примеси практически остаются в продукте. Поэтому он в ряде случаев по своему составу не отвечает требованиям, предъявляемым потребителями, и, следовательно, нуждается в очистке.

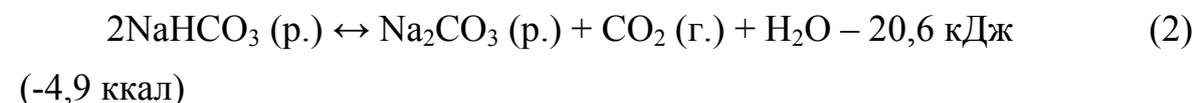
Производство очищенного бикарбоната натрия тесно связано с содовым производством, так как в качестве сырья для получения  $\text{NaHCO}_3$  применяют кальцинированную соду, или сырой бикарбонат, и диоксид углерода известковых печей. Поэтому цехи для получения очищенного бикарбоната натрия находятся на содовых заводах.

Бикарбонат натрия представляет собой кристаллический порошок белого цвета со средним размером кристаллов 0,05-0,2 мм. Его молекулярная масса 84,01, плотность  $2200 \text{ кг/м}^3$ , насыпная плотность  $0,9 \text{ г/см}^3$ . Теплота растворения бикарбоната натрия 205 кДж (48,8 ккал) на 1 кг  $\text{NaHCO}_3$ , теплоемкость  $1,05 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$  ( $0,249 \text{ ккал/г}\cdot\text{°C}$ ).

Гидрокарбонат натрия термически малоустойчив и при нагревании разлагается с образованием твердого карбоната натрия и выделением диоксида углерода и воды в газовую фазу:



Аналогично разлагаются и водные растворы бикарбоната натрия:



Водный раствор бикарбоната натрия имеет слабо выраженный щелочной характер, поэтому на животные и растительные ткани он не действует. Растворимость бикарбоната натрия в воде невелика. С повышением температуры она несколько увеличивается. В таблицах 1 и 2 приведены данные о растворимости  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде при различных температурах.

**Таблица 1. Растворимость бикарбоната натрия в воде при различных температурах**

Температура, °С	Растворимость NaHCO <sub>3</sub>			Температура, °С	Растворимость NaHCO <sub>3</sub>		
	г/100 г H <sub>2</sub> O	%	н.д.*		г/100 г H <sub>2</sub> O	%	н.д.
0	6,87	6,43	16,0	40	12,54	11,14	28,7
5	7,41	6,89	17,2	45	13,35	11,78	30,4
10	8,11	7,50	18,8	50	14,19	12,34	32,0
15	8,79	8,08	20,3	55	14,94	13,09	34,1
20	9,53	8,70	22,0	60	15,77	13,63	35,6
25	10,27	9,31	23,6	70	17,45	14,85	39,2
30	11,00	9,90	25,2	80	19,17	16,08	42,7
35	11,77	10,53	27,0				

\* - концентрация солей выражена в нормальных делениях (н.д.). Это измерение концентраций принято на содовых заводах. Одно н.д. соответствует 1/20 г-экв вещества в 1 л раствора. Измерение концентраций веществ в грамм-эквивалентах упрощает вычисления, облегчает просмотр и сравнительную оценку технических расчетов и лабораторных сводок. Для бикарбоната натрия коэффициент н.д. в г/л равен 4,200, г/л в н.д. – 0,2381.

Источник: Крашенинников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия», 1985

**Таблица 2. Растворимость карбоната натрия в воде при различных температурах**

Температура, °С	Растворимость Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	г/100 г H <sub>2</sub> O	н.д.
20	22,95	83,5
30	39,20	144,0
40	48,90	182,0
60	46,50	173,0
80	45,40	170,5
100	45,20	170,0

Источник: Крашенинников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия», 1985

Из сравнения приведенных данных видно, что при одной и той же температуре растворимость карбоната натрия (кальцинированной соды) в 3-5 раз больше, чем бикарбоната натрия.

Из-за небольшой растворимости плотность насыщенных водных растворов NaHCO<sub>3</sub> сравнительно мало отличается от плотности чистой воды. В таблице 3 представлены некоторые величины плотности водных растворов NaHCO<sub>3</sub> при различных температурах.

**Таблица 3. Плотность водных растворов NaHCO<sub>3</sub> при различных температурах**

Концентрация NaHCO <sub>3</sub> , %	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре	
	18°	50°
1	1006	1006
2	1013	1013
3	1021	1020
4	1028	1027
5	1035	1034
6	1043	1041
7	1050	1048
8	1053	1055
10	-	1069
12	-	1084

Крашенинников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия», 1985

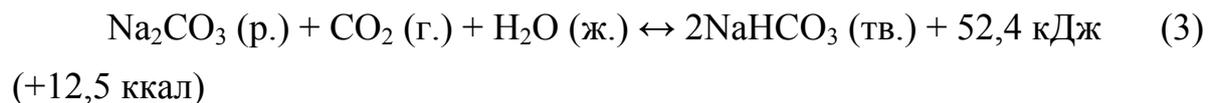
Зависимость вязкости водных растворов NaHCO<sub>3</sub> от их концентрации при температуре 18° С следующая:

Концентрация раствора, %	2,06	4,03	7,75
Вязкость, сП	1,204	1,851	2,238

#### **Принципиальная схема получения очищенного бикарбоната натрия**

Бикарбонат натрия плохо растворяется в воде и, кроме того, он термически неустойчив и при нагревании часть его переходит в соду, снижающую растворимость NaHCO<sub>3</sub>. Растворимость NaHCO<sub>3</sub> в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре 25 и 50°С показана в таблице 4.

В промышленных масштабах очищенный бикарбонат натрия получают карбонизацией содового раствора согласно реакции



Применение метода карбонизации позволяет значительно сократить объем жидкости, необходимый для получения единицы продукта, так как растворимость соды в несколько раз выше растворимости NaHCO<sub>3</sub>.

**Таблица 4. Растворимость NaHCO<sub>3</sub> в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при различной температуре**

Температура, °С	Растворимость NaHCO <sub>3</sub> , %	Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %	Температура, °С	Растворимость NaHCO <sub>3</sub> , %	Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %
25	9,3	0,0	50	12,40	0,00
25	9,1	0,9	50	12,22	0,27
25	7,8	5,4	50	11,68	1,08
25	4,9	6,1	50	9,93	4,78
25	3,9	10,0	50	8,27	10,04
25	3,3	16,7	50	6,80	14,90

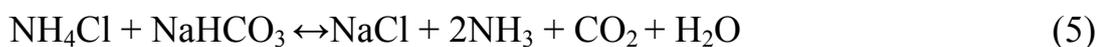
Источник: Крашенинников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия», 1985

Содовый раствор для карбонизации можно получить растворением в воде твердой технической соды, образующейся при кальцинации сырого бикарбоната («сухой» способ), или разложением бикарбоната в водной среде при нагревании согласно реакции (2) («мокрый» способ). Последний процесс называют декарбонизацией. В промышленности применяют оба способа. «Мокрый» способ более целесообразен, так как требует меньше тепла для разложения  $\text{NaHCO}_3$  с получением  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе.

Выпадающий при насыщении содового раствора диоксидом углерода чистый бикарбонат натрия отделяют, а маточную жидкость, содержащую  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и растворенные примеси, например  $\text{NaCl}$ , возвращают в начало процесса для получения исходного содового раствора. В результате многократной циркуляции маточной жидкости в ней накапливаются примеси, что может привести к появлению этих примесей в очищенном бикарбонате. Поэтому часть маточной жидкости выводят из цикла и направляют обычно на рассолоочистку для разбавления крепкого содового раствора.

### **Физико-химические основы отдельных стадий производства очищенного бикарбоната натрия**

Получение исходного содового раствора декарбонизацией суспензии технического бикарбоната натрия. При нагревании водного раствора бикарбоната натрия он переходит в соду согласно реакции (1), а присутствующие в нем примеси, содержащие аммиак, разлагаются по реакциям:



Сода и хлорид натрия остаются в растворе, а диоксид углерода и аммиак отгоняются из раствора в газовую фазу.

В процессе декарбонизации стремятся получить раствор соды с максимальной концентрацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , возможной при температурах окружающего помещения. Она будет примерно соответствовать общей щелочности раствора (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 278 г/л, или 105 н.д. Для получения содового раствора такой концентрации исходный раствор бикарбоната натрия должен содержать по крайней мере 102 н.д.  $\text{NaHCO}_3$ . Эта концентрация более чем в 3 раза превышает растворимость  $\text{NaHCO}_3$ . Поэтому для декарбонизации используют суспензию  $\text{NaHCO}_3$  в воде. При этом по мере разложения растворенного  $\text{NaHCO}_3$  новые количества его будут переходить в раствор из твердой фазы до полного его растворения.

Повышение температуры сдвигает равновесие реакции (2) вправо. Поэтому процесс декарбонизации ведут в промышленных условиях при температурах, близких к температуре кипения раствора. Ниже приведена зависимость степени разложения бикарбоната натрия, или степени декарбонизации, от температуры и продолжительности нагревания:

Температура, °С	102	102	102	102
Степень разложения, %	87	90	92	92
Продолжительность нагревания, мин	30	40	50	70

(Степень разложения  $\text{NaHCO}_3$ , или, что то же самое, степень декарбонизации, определяется отношением содержания в нл.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе к его общей щелочности, выражаемым в процентах)

Из этих данных видно, что процесс разложения  $\text{NaHCO}_3$ , не идет до конца и что при высоких степенях декарбонизации скорость процесса значительно замедляется.

Скорость разложения  $\text{NaHCO}_3$ , как и скорость любой химической реакции, зависит от температуры. Повышение температуры положительно сказывается как на сдвиге равновесия в нужную сторону, так и на скорости реакции.

Разложению  $\text{NaHCO}_3$  способствует удаление из жидкости продукта реакции  $\text{CO}_2$ . Движущей силой процесса десорбции является разность между равновесным давлением десорбируемого газа ( $\text{CO}_2$ ) над жидкостью и его парциальным давлением в газовой фазе. Чем больше эта разность, тем интенсивнее протекает процесс. Десорбция продолжается до тех пор, пока равновесное давление  $\text{CO}_2$  над жидкостью не станет равным его парциальному давлению в газовой фазе.

Равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором, содержащим  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , а также предельно достижимые степени декарбонизации в зависимости от температуры и давления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе можно рассчитать по следующему эмпирическому уравнению:

$$\frac{X^2 C^{1.29}}{SP^*(1-X)(185-t)} = 26600 \quad (6)$$

где  $X$  – доля натрия, присутствующая в виде  $\text{NaHCO}_3$ ;  $(1-X)$  – доля натрия, присутствующая в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $C$  – концентрация общего  $\text{Na}$  в растворе, н.д.;  $t$  – температура раствора, °С,  $S$  – растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при температуре  $t$  и давлении  $P_{\text{CO}_2}$ , равном 1 ат, моль/л;  $P^*$  – равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  над раствором, ат. (Полученные значения  $P^*$  в атмосферах пересчитываются на килопаскаля).

Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при давлении, равном 1 ат, следующая:

Температура, °С	15	25	35	45	55	65	75	85	105
Растворимость, $\text{CO}_2$ , моль/л	0,045	0,033	0,026	0,021	0,017	0,015	0,012	0,009	0,001

В таблице 5 приведены равновесные давления  $\text{CO}_2$  над растворами, содержащими  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , в зависимости от температуры и степени декарбонизации, рассчитанные по уравнению (6). Расчеты в таблице сделаны для растворов, содержащих 1 г-экв общего  $\text{Na}$  на 1 л раствора. При увеличении концентрации  $\text{Na}$  в  $x$  раз парциальные давления  $\text{CO}_2$  согласно уравнению (6) надо умножить на  $x^{1,29}$ .

**Таблица 5. Равновесные давления  $\text{CO}_2$  над растворами, содержащими  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$**

Степень декарбонизации, %	Равновесное давление $\text{CO}_2$ над раствором, кПа (мм рт. ст.)		
	при 20°C	при 40°C	при 60°C
10	12,6(95,00)	24(180,00)	40(300,0)
75	0,15(1,10)	0,24(1,80)	0,37(2,80)
90	0,01(0,13)	0,03(0,22)	0,04(0,32)

*Крашенинников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия», 1985*

Из таблицы 5 видно, что с увеличением степени декарбонизации равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором резко убывает и при декарбонизации около 90% составляет лишь десятые доли мм рт. ст. Следовательно, с повышением степени декарбонизации резко уменьшается движущая сила десорбции, что сильно замедляет процесс разложения  $\text{NaHCO}_3$ . Поэтому для достижения высоких степеней декарбонизации требуется не только высокая температура, но и длительное время пребывания жидкости в аппарате, что могут обеспечить лишь аппараты барботажного типа (с барботажными тарелками, с затопленной насадкой и т. п.).

Однако для производства очищенного бикарбоната достижение высоких степеней декарбонизации необязательно, так как в дальнейшем полученный в декарбонаторе раствор подвергают карбонизации с получением  $\text{NaHCO}_3$ . Степень разложения  $\text{NaHCO}_3$  порядка 85% или ниже достаточна.

Суспензию  $\text{NaHCO}_3$  нагревают до температуры разложения при помощи насыщенного водяного пара, подаваемого в суспензию. При непосредственном взаимодействии греющего пара с жидкостью увеличивается интенсивность процесса теплопередачи и снижается парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газе, что благоприятно сказывается на величине движущей силы десорбции, особенно в конце процесса разложения.

**Карбонизация содового раствора.** Полученный «мокрым» или «сухим» способом содовый раствор подвергают карбонизации для выделения из него  $\text{NaHCO}_3$  в твердую фазу по уравнению (3).

Если в процессе декарбонизация лимитирующей стадией является десорбция  $\text{CO}_2$  из раствора, то скорость карбонизации определяется обратным процессом – скоростью абсорбции  $\text{CO}_2$ . Как и при поглощении  $\text{CO}_2$  аммонизированным рассолом, скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  содовым раствором при повышении температуры, с одной стороны, возрастает, так как увеличивается скорость реакции и уменьшается вязкость раствора, что облегчает подвод активного компонента –  $\text{CO}_2$  к поверхности контакта фаз, но, с другой стороны, снижается, так как уменьшается движущая сила абсорбции – разность давлений  $\text{CO}_2$  в карбонизирующем газе и над раствором. Эти два фактора, влияющие в противоположных направлениях, говорят о наличии оптимума для температуры карбонизации. Он находится в пределах 80-60 °С. Первая температура относится к поступающему на карбонизацию раствору соды, в котором еще

мало бикарбоната и равновесное давление  $\text{CO}_2$  невелико, вторая – к конечному карбонизованному раствору, в котором возросшее содержание бикарбоната начинает с повышением температуры заметно влиять на равновесное давление  $\text{CO}_2$  над раствором, а значит, уменьшать движущую силу абсорбции.

Количество осаждаемого  $\text{NaHCO}_3$  при карбонизации содового раствора зависит от концентрации исходного раствора, температуры и степени карбонизация, определяемой как отношение общего содержания  $\text{CO}_2$  в осадке и в растворе к общей щелочности исходного раствора.

Эту зависимость можно выразить уравнением:

$$x = 0,0088C_{\text{исх. Na}} (R - 87) - 0,015t - 0,7, \quad (7)$$

где  $x$  – количество осажденного  $\text{NaHCO}_3$  в исходном растворе, г·экв/л;

$C_{\text{исх. Na}}$  – щелочность исходного содового раствора, г·экв/л;

$R$  – степень карбонизации, %;

$R_c = (\text{общ. CO}_2 / \text{общ. Na}) 100$ ;

$t$  – температура, °С.

Так, при температуре  $50^\circ \text{C}$  и степени карбонизации 160% из каждого литра содового раствора с начальной щелочностью 4,5 г·экв/л выпадает в твердую фазу  $\text{NaHCO}_3$ :

$$x = 0,0088 \cdot 4,5 (160 - 87) - 0,015 \cdot 50 - 0,7 = 1,44 \text{ г·экв.}$$

Очевидно, что чем выше концентрация общего Na в исходном растворе, ниже конечная температура суспензии и выше степень ее карбонизации, тем больше будет в осадке  $\text{NaHCO}_3$ . Однако следует отметить, что конечная температура суспензии определяется не количеством оседающего бикарбоната натрия, а его качеством, поэтому степень карбонизации поддерживается достаточно далекой от равновесной.

Ответственной операцией в процессе получения очищенного бикарбоната натрия является кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$ . При кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  в процессе карбонизации содовых растворов установлена непосредственная зависимость между скоростями кристаллизации –  $W_{\text{кр}}$  и абсорбции  $\text{CO}_2$ , так как последняя определяет величину пересыщения раствора по  $\text{NaHCO}_3$ . С другой стороны, скорость кристаллизации бикарбоната натрия влияет на скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ , так как в процессе кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$  уменьшается концентрация  $\text{HCO}_3^-$ -ионов, отрицательно влияющих на поглощение  $\text{CO}_2$  раствором. Кристаллизация  $\text{NaHCO}_3$  может определяться гидродинамическими условиями – турбулизацией системы (интенсивностью ее перемешивания) или температурой. В этих условиях скорость кристаллизации зависит только от температуры. Для обеих областей протекания процесса кристаллизации, носящих название диффузионной и кинетической,  $W_{\text{кр}}$  в общем виде выражается уравнением

$$W_{\text{кр}} = K_k \Delta c^n, \quad (8)$$

где  $K_k$  – константа скорости кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\Delta c$  – пересыщение раствора по  $\text{NaHCO}_3$ , или разность между текущей и равновесной концентрациями  $\text{NaHCO}_3$  в растворе;  $n$  – показатель степени, равный для диффузионной области 1 и для кинетической 2.

Опыты показали, что при малой интенсивности перемешивания процесс кристаллизации лежит в диффузионной области, при высоких интенсивностях перемешивания – при высокой степени турбулизации системы – в кинетической.

Крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы  $\text{NaHCO}_3$  получаются при поддержании высокой температуры карбонизируемой суспензии (60-70 °С) вплоть до ее выхода из карбонизационной колонны. Получению крупных кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  способствует также сама конструкция карбонизационной колонны – с малым числом тарелок, обеспечивающая продольное перемешивание жидкости внутри колонны, вынос мелких кристаллов  $\text{NaHCO}_3$  из нижней части колонны в верхнюю в качестве затравки, на которой протекает массовая кристаллизация. Пересыщение снижается, снижается скорость кристаллизации, и кристаллы укрупняются.

### **Технологические схемы производства очищенного бикарбоната натрия**

Технологические схемы получения бикарбоната натрия «мокрым» и «сухим» способами отличаются, главным образом, методом приготовления исходного раствора.

**Производство очищенного бикарбоната натрия «мокрым» способом.** На рисунке 1 показана принципиальная схема отделения приготовления исходного содового раствора декарбонизацией бикарбонатной суспензии. Бикарбонат натрия с вакуум-фильтров 4 содового производства подают в резервуар с мешалкой 2 для приготовления суспензии  $\text{NaHCO}_3$ , куда поступает и «обратный» содовый раствор из емкости 3. Соотношение между «обратным» раствором и твердым  $\text{NaHCO}_3$  должно обеспечивать общую щелочность приготовленной суспензии 110-115 н. д.

Приготовленную суспензию  $\text{NaHCO}_3$  качают центробежным насосом 1 вверх декарбонатора 6. Снизу в декарбонатор через штуцер 7 подается водяной пар с давлением 3,9-4,9 Па (0,4-0,5 ат), необходимый для разложения  $\text{NaHCO}_3$ . Содовый раствор концентрацией по общей щелочности 105-110 н. д. выходит из нижней части декарбонатора 6 в сборник 9, из которого насосом 10 его откачивают на производственные нужды. Отходящие из верхней части декарбонатора газы содержат до 95-98 об. %  $\text{CO}_2$  в пересчете на сухой газ и некоторое количество  $\text{NH}_3$ . Поэтому их не выбрасывают в атмосферу, а направляют через штуцер 5 в коллектор газа содовых печей производства кальцинированной соды. При получении 1 т содового раствора стандартного состава выделяется около 415 кг  $\text{CO}_2$  и 20 кг  $\text{NH}_3$ .

Дальнейшая переработка содового раствора в очищенный бикарбонат натрия как при «мокрым», так и при «сухим» способах аналогична и включает следующие операции: осветление содового раствора, карбонизацию содового раствора, фильтрацию суспензии бикарбоната натрия, сушку влажного бикарбоната натрия, классификацию (размол), магнитную сепарацию и затаривание готового продукта.