Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности

ИНФОМАЙН
исследовательская группа
www.infomine.ru

Обзор рынка бикарбоната натрия (пищевой соды) в СНГ

3 издание

Москва
декабрь 2020

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: http://www.infomine.ru/research/45/194

Общее количество страниц: 91 стр.
Стоимость отчета – 60 000 рублей

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО «ИГ «Инфомайн» исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов Инфомайн, являются надежными, однако Инфомайн не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Инфомайн приложил все возможные усилия, чтобы проверить достоверность имеющихся сведений, показателей и информации, содержащихся в исследовании, однако клиенту следует учитывать наличие неустранимых сложностей в процессе получения информации, зачастую касающейся непрозрачных и закрытых коммерческих операций на рынке. Исследование может содержать данные и информацию, которые основаны на различных предположениях, некоторые из которых могут быть неточными или неполными в силу наличия изменяющихся и неопределенных событий и факторов. Кроме того, в ряде случаев из-за погрешности при округлении, различий в определениях, терминах и их толкованиях, а также использования большого числа источников, данные могут показаться противоречивыми. Инфомайн предпринял все меры для того, чтобы не допустить очевидных несоответствий, но некоторые из них могут сохраняться.
Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. Инфомайн не проводит какую-либо последующую работу по обновлению, дополнению и изменению содержания исследования и проверке точности данных, содержащихся в нем. Инфомайн не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации.
Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения Инфомайн либо тиражироваться любыми способами. Заказчик имеет право проводить аудит (экспертизу) исследований рынков, полученных от Исполнителя только в компаниях, имеющих членство ассоциации промышленных маркетологов ПРОММАР (http://www.prommar.ru) или силами экспертно-сертификационного совета ассоциации ПРОММАР. В других случаях отправка исследований на аудит или экспертизу третьим лицам считается нарушением авторских прав.

Copyright © ООО «ИГ «Инфомайн».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 10

I. Технология производства бикарбоната натрия и используемое в промышленности сырье 11
I.1. Способы производства бикарбоната натрия 11
I.2. Направления и объемы поставок сырья 24

II. Производство бикарбоната натрия в странах СНГ 26
II.1. Качество выпускаемой продукции 26
II.2. Объем производства бикарбоната натрия в СНГ в 1997-2020 гг. 31
II.3. Предприятия-производители бикарбоната натрия в СНГ 33
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей бикарбоната натрия 36
II.4.1. АО «Башкирская содовая компания» (Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия) ***36***
II.4.2. ПАО «Крымский содовый завод» (Красноперекопск, Республика Крым) ***43***
II.5. Предприятия, прекратившие выпуск бикарбоната натрия 46
II.5.1. ОАО «Лисичанская сода» (Лисичанск, Луганская обл., Украина) ***46***
II.5.2. ОАО «Михайловский завод химических реактивов» (Россия, Алтайский край, пос. Малиновое озеро) ***49***

III. Экспорт-импорт бикарбоната натрия 50
III.1. Экспорт-импорт бикарбоната натрия в России 50
III.1.1. Экспорт бикарбоната натрия ***52***
III.1.2. Импорт бикарбоната натрия ***55***
III.2. Экспорт-импорт бикарбоната натрия в Украине в 1999-2020 гг. 60
III.2.1. Особенности импорта бикарбоната натрия в 2016-2020 гг. ***62***
III.3. Внешнеторговые операции с бикарбоната натрия в прочих странах СНГ 65

IV. Обзор цен на бикарбонат натрия 69
IV.1. Динамика экспортно-импортных цен в России 69
IV.2. Динамика экспортно-импортных цен в Украине 72
IV.3. Экспортно-импортные цены в прочих странах СНГ 74

V. Потребление бикарбоната натрия в России 75
V.1. Баланс потребления бикарбоната натрия 75
V.2. Структура потребления бикарбоната натрия 77
V.3. Основные отрасли-потребители бикарбоната натрия 79
V.4. Потребители бикарбоната натрия в России 82

VI. Потребление бикарбоната натрия в Украине. Баланс потребления бикарбоната натрия 84

VII. Потребление бикарбоната натрия в прочих странах СНГ 86

VIII. Прогноз развития российского рынка бикарбоната натрия до 2030 г. 87

Приложение 1. Контактная информация предприятий-производителей бикарбоната натрия в странах СНГ.....90
Приложение 2. Контактная информация предприятий-потребителей бикарбоната натрия в России 91

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1. Растворимость бикарбоната натрия в воде при различных температурах
Таблица 2. Растворимость карбоната натрия в воде при различных температурах
Таблица 3. Плотность водных растворов $NaHCO_3$ при различных температурах
Таблица 4. Растворимость $NaHCO_3$ в присутствии Na_2CO_3 при различной температуре
Таблица 5. Равновесные давления CO_2 над растворами, содержащими Na_2CO_3 и $NaHCO_3$
Таблица 6. Наименования, химические названия, формулы и молекулярные массы пищевых карбонатов натрия
Таблица 7. Органолептические показатели пищевых карбонатов натрия в соответствии с ГОСТ 32802-2014
Таблица 8. Физико-химические показатели пищевых карбонатов натрия в соответствии с ГОСТ 32802-2014
Таблица 9. Показатели качества выпускаемого бикарбоната натрия
Таблица 10. Производство бикарбоната натрия в СНГ в 1997-2020 гг., тыс. т
Таблица 11. Производство бикарбоната натрия на предприятиях СНГ в 1997-2020 гг., тыс. т
Таблица 12. Железнодорожные поставки бикарбоната натрия АО «БСК» в 2018-2020 гг., т
Таблица 13. Железнодорожные поставки бикарбоната натрия ПАО «Крымский содовый завод» в 2016-2020 гг., т
Таблица 14. Направления экспортных поставок поставки бикарбоната натрия ПАО «Крымский содовый завод» в 2016-2020 гг., т
Таблица 15. Внешняя торговля бикарбонатом натрия в РФ в 1997-2020 гг., тыс. т
Таблица 16. Основные страны-импортеры российского бикарбоната натрия в 2016-2020 гг., т
Таблица 17. Страны-поставщики бикарбоната натрия
Таблица 18. Основные производители бикарбоната натрия,
Таблица 19. Крупнейшие российские импортеры бикарбоната натрия,
Таблица 20. Внешняя торговля бикарбонатом натрия в Украине в 1999-2020 гг., тыс. т
Таблица 21. Страны-поставщики бикарбоната натрия в Украину в 2016-2020 гг., т, %
Таблица 22. Крупнейшие украинские импортеры бикарбоната натрия
Таблица 23. Объемы импорта и экспорта бикарбоната натрия
Таблица 24. Импорт бикарбоната натрия в странах СНГ по странам-экспортерам в 2016-2019 гг., т, тыс. $
Таблица 25. Экспортно-импортные цены на бикарбонат натрия в России в 1999-2020 гг., $/т

Таблица 26. Цены на импортный бикарбонат натрия различных производителей в России в 2018-2020 гг., $/т
Таблица 27. Экспортно-импортные цены на бикарбонат натрия в Украине в 1999-2020 гг., $/т
Таблица 28. Экспортно-импортные цены на бикарбонат натрия в прочих странах СНГ в 2016-2020 гг., $/т
Таблица 29. Внутреннее потребление бикарбоната натрия в России в 1997-2020 гг., тыс. т, %
Таблица 30. Железнодорожные поставки бикарбоната натрия компаниям-потребителям 2018-2020 гг., тыс. т
Таблица 31. Крупнейшие российские потребители-импортеры
Таблица 32. Внутреннее потребление бикарбоната натрия в Украине в 1999-2020 гг., тыс. т, %
Таблица 33. «Видимое» потребление бикарбонат натрия в прочих странах СНГ в 2016-2019 гг., т

СПИСОК РИСУНКОВ

Рисунок 1. Технологическая схема отделения приготовления содового раствора декарбонизацией бикарбонатной суспензии
Рисунок 2. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «мокрым» способом
Рисунок 3. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «сухим» способом
Рисунок 4. Динамика производства бикарбоната натрия в СНГ в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 5. Динамика производства бикарбоната натрия в АО «Башкирская содовая компания» в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 6. Объем экспорта бикарбоната натрия АО «БСК» и его доля в объеме производства компании 2016-2020 гг., тыс. т
Рисунок 7. Динамика производства бикарбоната натрия в ПАО «Крымский содовый завод» в 2014-2020 гг., тыс. т
Рисунок 8. Динамика производства бикарбоната натрия ОАО «Лисичанская сода» в 1997-2008 гг., тыс. т
Рисунок 9. Динамика экспортно-импортных поставок бикарбоната натрия в РФ в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 10. Динамика российского экспорта бикарбоната натрия в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 11. Доли предприятий-производителей в общем объеме российского экспорта бикарбоната натрия в 2016-2020 гг., %
Рисунок 12. Динамика российского импорта бикарбоната натрия в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 13.Динамика поставок бикарбоната натрия в Россию
Рисунок 14. Динамика внешнеторговых операций с бикарбонатом натрия в Украине в 1999-2020 гг., тыс. т
Рисунок 15.Динамика поставок бикарбоната натрия в Украину
Рисунок 16. Динамика импортных поставок бикарбоната натрия в страны СНГ в 2016-2020 гг., т
Рисунок 17. Динамика средних экспортно-импортных цен на бикарбонат натрия в России в 1999-2020 гг., $/т
Рисунок 18. Динамика средних экспортно-импортных цен на бикарбонат натрия в Украине в 1999-2020 гг., $/т
Рисунок 19. Динамика производства и потребления бикарбоната натрия в России в 1997-2020 гг., тыс. т
Рисунок 20. Оценочная структура потребления бикарбоната натрия в России в 2019 г., %
Рисунок 21. Динамика «видимого» потребления бикарбоната натрия в Украине в 1999-2020 гг., тыс. т
Рисунок 22. Прогноз развития производства и потребления бикарбоната натрия в России на период до 2030 г., тыс. т

Аннотация

Настоящий обзор является третьим изданием исследования рынка **бикарбоната натрия (пищевой соды)** в России и СНГ.

Цель исследования – анализ рынка бикарбоната натрия и прогноз его развития на период до 2030 г.

Объектом исследования является бикарбонат натрия.

Хронологические рамки исследования – 1997-2020 гг., прогноз – 2020-2030 гг.

География исследования: Россия, Украина, страны СНГ.

Данная работа является, в основном, *кабинетным исследованием.* В качестве **источников информации** использовались данные Федеральной службы государственной статистики РФ (Росстат), Агентства по статистике РК, данные таможенной статистики РФ и Украины, базы данных UNdata, базы данных «Инфомайн», статистики железнодорожных перевозок Российской Федерации. Также были привлечены данные отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, интернет-сайтов предприятий-производителей и потребителей бикарбоната натрия.

Отчет состоит из **8** глав, содержит **91** страницу, **22** рисунка, **33** таблицы и **2** Приложения.

В **первой главе** приведены данные о существующих технологиях производства пищевой соды, об источниках сырья для ее получения.

Во **второй главе** анализируется производство исследуемого химиката в России и СНГ в 1997-2020 гг. В ней приведены статистические данные об объемах производства данной продукции, а также представлены характеристики основных предприятий-производителей. Дано краткое описание предприятий ранее выпускавших пищевую соду.

Кроме того, глава содержит требования, предъявляемые к качеству продукта, режиму его транспортировки и упаковки.

Третья глава отчета посвящена внешнеторговым операциям с исследуемым продуктом в странах СНГ. Определены объемы и основные направления поставок.

В **четвертой главе** приведены статистические данные об экспортно-импортных ценах на бикарбонат натрия в период 1999-2020 гг.

Пятая глава посвящена потреблению рассматриваемого продукта в России в 1997-2020 гг. В ней приведены данные об объемах потребления, основных областях применения.

Шестая глава посвящена потреблению пищевой соды в Украине. В ней приведены данные о динамике и объемах потребления химиката в 1999-2020 гг.

Седьмая глава посвящена потреблению бикарбоната натрия в прочих странах СНГ. В ней приведены данные об объемах потребления, пищевой соды в 2016-2019 гг.

В **восьмой,** заключительной главе, представлен прогноз развития рынка бикарбоната натрия до 2030 г.

В **Приложениях** приведена контактная информация крупнейших производителей и потребителей бикарбоната натрия.

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка пищевой соды – производители, потребители, трейдеры;
- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль **справочного пособия** для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке перекиси водорода.

Введение

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

Порошок $NaHCO_3$ имеет плотность 2,16-2,22 г/см^3. При нагревании около 50°С начинает выделять CO_2, а при 100-150°С полностью разлагается, превращаясь в Na_2CO_3.

Бикарбонат натрия впервые описан в 1801 г. немецким аптекарем Б. Розе. В промышленности $NaHCO_3$ получают, пропуская под давлением CO_2 в насыщенный раствор Na_2CO_3 при 75 °С:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\ NaHCO_3$$

Бикарбонат натрия имеет широкий спектр применения. Больше всего бикарбонат натрия используется в пищевой, химической, медицинской, фармацевтической, легкой промышленностях и при производстве комбикормов.

В пищевой промышленности – в хлебопечении, производстве кондитерских изделий, приготовлении напитков.

В химической промышленности – для производства красителей, пенопластов и других органических продуктов, фтористых реактивов, товаров бытовой химии, наполнителей в огнетушителях.

В легкой промышленности – в производстве подошвенных резин и искусственных кож, кожевенном производстве (дубление и нейтрализация кож), текстильной промышленности (отделка шелковых и хлопчатобумажных тканей).

В медицинской и фармацевтической промышленности – в производстве лекарственных средств, биологически активных добавок (БАД), гемодиализе.

В странах СНГ транспортировка бикарбоната натрия осуществляется всеми видами транспорта (кроме авиации) в крытых транспортных средствах в соответствии с «Правилами перевозки грузов», действующими на транспорте данного вида.

Безопасность продукции подтверждена «Паспортом безопасности» и Свидетельством о государственной регистрации бикарбоната натрия как пищевой добавки Е-500.

Бикарбонат натрия зарегистрирован в соответствии с требованиями регламента ЕС REACH, номер регистрации 01-2119457606-32-0019.

Бикарбонат натрия является пищевой добавкой Е500, используемой в качестве разрыхлителя в хлебобулочных и кондитерских изделиях; стабилизатора при переработке мясопродуктов; при изготовлении газированных напитков.

I. Технология производства бикарбоната натрия и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы производства бикарбоната натрия

Свойства бикарбоната натрия

Бикарбонат натрия $NaHCO_3$, 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 $NaHCO_3$ 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 кг/м^3, насыпная плотность 0,9 г/см^3. Теплота растворения бикарбоната натрия 205 кДж (48,8 ккал) на 1 кг $NaHCO_3$, теплоемкость 1,05 кДж/кг·К (0,249 ккал/г·°С).

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

$$2NaHCO_3 \text{ (тв.)} \leftrightarrow Na_2CO_3 \text{ (тв.)} + CO_2 \text{ (г.)} + H_2O \text{ (пар)} - 126 \text{ кДж} \quad (1)$$

(-30 ккал)

Аналогично разлагаются и водные растворы бикарбоната натрия:

$$2NaHCO_3 \text{ (р.)} \leftrightarrow Na_2CO_3 \text{ (р.)} + CO_2 \text{ (г.)} + H_2O - 20{,}6 \text{ кДж} \quad (2)$$

(-4,9 ккал)

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 $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 в воде при различных температурах.

Таблица 1. Растворимость бикарбоната натрия в воде при различных температурах

Температура, °С	Растворимость $NaHCO_3$			Температура, °С	Растворимость $NaHCO_3$		
	г/100 г H_2O	%	н.д.*		г/100 г H_2O	%	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_2CO_3	
	г/100 г H_2O	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 $NaHCO_3$ сравнительно мало отличается от плотности чистой воды. В таблице 3 представлены некоторые величины плотности водных растворов $NaHCO_3$ при различных температурах.

Таблица 3. Плотность водных растворов $NaHCO_3$ при различных температурах

Концентрация $NaHCO_3$, %	Плотность, кг/м^3, 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 $NaHCO_3$ 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 кальцинированную соду, снижающую растворимость $NaHCO_3$. Растворимость $NaHCO_3$ в присутствии Na_2CO_3 при температуре 25 и 50°С показана в таблице 4.

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

Na_2CO_3 (р.) + CO_2 (г.) + H_2O (ж.) ↔ 2$NaHCO_3$ (тв.) + 52,4 кДж (3) (+12,5 ккал)

Применение метода карбонизации позволяет значительно сократить объем жидкости, необходимый для получения единицы продукта, так как растворимость соды в несколько раз выше растворимости $NaHCO_3$.

Таблица 4. Растворимость $NaHCO_3$ в присутствии Na_2CO_3 при различной температуре

Темпера-тура, °С	Растворимость $NaHCO_3$, %	Содержание Na_2CO_3, %	Темпера-тура, °С	Растворимость $NaHCO_3$, %	Содержание Na_2CO_3, %
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 $NaHCO_3$ с получением Na_2CO_3 в растворе.

Выпадающий при насыщении содового раствора диоксидом углерода чистый бикарбонат натрия отделяют, а маточную жидкость, содержащую $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и растворенные примеси, например 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 садового 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:

$$2NaCO_2NH_2 + H_2O \leftrightarrow Na_2CO_3 + 2NH_3 + CO_2 \qquad (4)$$

$$NH_4Cl + NaHCO_3 \leftrightarrow NaCl + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

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 Na_2CO_3, возможной при температурах окружающего помещения. Она будет примерно соответствовать общей щелочности раствора (в пересчете на Na_2CO_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. $NaHCO_3$. Эта концентрация более чем в 3 раза превышает растворимость $NaHCO_3$. Поэтому для декарбонизации используют суспензию $NaHCO_3$ в воде. При этом по мере разложения растворенного $NaHCO_3$ 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 $NaHCO_3$, или, что то же самое, степень декарбонизации, определяется отношением содержания в нл. Na_2CO_3 в растворе к его общей щелочности, выражаемым в процентах)

Из этих данных видно, что процесс разложения $NaHCO_3$, не идет до конца и что при высоких степенях декарбонизации скорость процесса значительно замедляется.

Скорость разложения $NaHCO_3$, 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 $NaHCO_3$ способствует удаление из жидкости продукта реакции CO_2. Движущей силой процесса десорбции является разность между равновесным давлением десорбируемого газа (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 CO_2 над жидкостью не станет равным его парциальному давлению в газовой фазе.

Равновесное давление CO_2 над раствором, содержащим Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, а также предельно достижимые степени декарбонизации в зависимости от температуры и давления CO_2 в газовой фазе можно рассчитать по следующему эмпирическому уравнению:

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

где X – доля натрия, присутствующая в виде $NaHCO_3$; *(I - X)* – доля натрия, присутствующая в виде Na_2CO_3, C – концентрация общего Na в растворе, н.д.; t – температура раствора, °С, S - растворимость CO_2 в воде при температуре t и давлении P_{CO_2}, равном 1 ат, моль/л; P^* – равновесное парциальное давление CO_2 над раствором, ат. (Полученные значения P^* в атмосферах пересчитываются на килопаскали).

Растворимость CO_2 в воде при давлении, равном 1 ат, следующая:

Температура, °С	**15**	**25**	**35**	**45**	**55**	**65**	**75**	**85**	**105**
Растворимость, 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 CO_2 над растворами, содержащими Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, в зависимости от температуры и степени декарбонизации, рассчитанные по уравнению (6). Расчеты в таблице сделаны для растворов, содержащих 1 г·экв общего Na на 1 л раствора. При увеличении концентрации Na в x раз парциальные давления CO_2 согласно уравнению (6) надо умножить на $x^{1,29}$.

Таблица 5. Равновесные давления CO_2 над растворами, содержащими Na_2CO_3 и $NaHCO_3$

Степень декарбонизации, °%	Равновесное давление CO_2 над раствором, кПа (мм рт. ст.)		
	при 20°С	при 40°С	при 60°С
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 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 $NaHCO_3$. 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 $NaHCO_3$. Степень разложения $NaHCO_3$ порядка 85% или ниже достаточна.

Суспензию $NaHCO_3$ 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 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 $NaHCO_3$ в твердую фазу по уравнению (3).

Если в процессе декарбонизация лимитирующей стадией является десорбция CO_2 из раствора, то скорость карбонизации определяется обратным процессом – скоростью абсорбции CO_2. Как и при поглощении CO_2 аммонизированным рассолом, скорость абсорбции 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 – CO_2 к поверхности контакта фаз, но, с другой стороны, снижается, так как уменьшается движущая сила абсорбции – разность давлений CO_2 в карбонизующем 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 CO_2 невелико, вторая – к конечному карбонизованному раствору, в котором возросшее содержание бикарбоната начинает с повышением температуры заметно влиять на равновесное давление CO_2 над раствором, а значит, уменьшать движущую силу абсорбции.

Количество осаждаемого $NaHCO_3$ при карбонизации содового раствора зависит от концентрации исходного раствора, температуры и степени карбонизация, определяемой как отношение общего содержания CO_2 в осадке и в растворе к общей щелочности исходного раствора.

Эту зависимость можно выразить уравнением:

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

где x – количество осажденного $NaHCO_3$ в исходном растворе, г·экв/л;
$C_{исх.Na}$ – щелочность исходного содового раствора, г·экв/л;
R – степень карбонизации, %;
$R_c = (общ.\ CO_2/общ.\ Na)\ 100$;
t – температура, °С.

Так, при температуре 50° С и степени карбонизации 160% из каждого литра содового раствора с начальной щелочностью 4,5 г·экв/л выпадает в твердую фазу $NaHCO_3$:

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

Очевидно, что чем выше концентрация общего Na в исходном растворе, ниже конечная температура суспензии и выше степень ее карбонизации, тем больше будет в осадке $NaHCO_3$. 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 $NaHCO_3$. При кристаллизации $NaHCO_3$ в процессе карбонизации содовых растворов установлена непосредственная зависимость между скоростями кристаллизации – $W_{кр}$ и абсорбции CO_2, так как последняя определяет величину пересыщения раствора по $NaHCO_3$. С другой стороны, скорость кристаллизации бикарбоната натрия влияет на скорость абсорбции CO_2, так как в процессе кристаллизации $NaHCO_3$ уменьшается концентрация HCOi-ионов, отрицательно влияющих на поглощение CO_2 раствором. Кристаллизация $NaHCO_3$ 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, $W_{кр}$ в общем виде выражается уравнением

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

где $K_к$ – константа скорости кристаллизации $NaHCO_3$; Δc – пересыщение раствора по $NaHCO_3$, или разность между текущей и равновесной концентрациями $NaHCO_3$ в растворе; n – показатель степени, равный для диффузной 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 $NaHCO_3$ получаются при поддержании высокой температуры карбонизуемой суспензии (60-70 °С) вплоть до ее выхода из карбонизационной колонны. Получению крупных кристаллов $NaHCO_3$ способствует также сама конструкция карбонизационной колонны – с малым числом тарелок, обеспечивающая продольное перемешивание жидкости внутри колонны, вынос мелких кристаллов $NaHCO_3$ 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

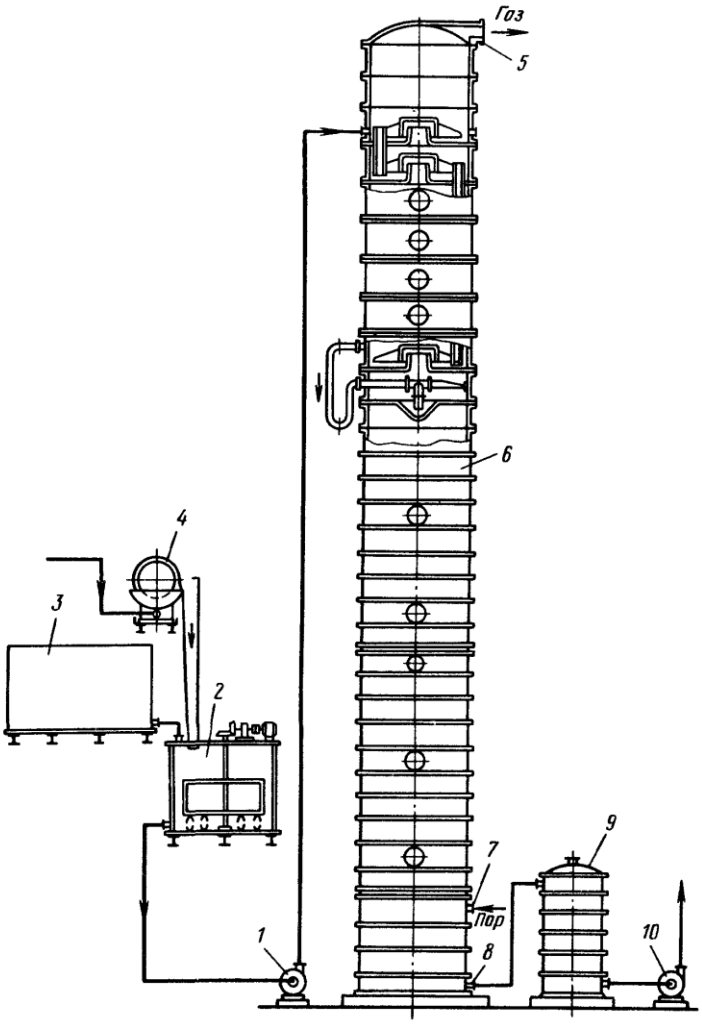
Технологические схемы получения бикарбоната натрия «мокрым» и «сухим» способами отличаются, главным образом, методом приготовления исходного раствора.

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 $NaHCO_3$, куда поступает и «обратный» содовый раствор из емкости *3*. Соотношение между «обратным» раствором и твердым $NaHCO_3$ должно обеспечивать общую щелочность приготовленной суспензии 110-115 н. д.

Приготовленную суспензию $NaHCO_3$ качают центробежным насосом *1* наверх 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 $NaHCO_3$. 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. % CO_2 в пересчете на сухой газ и некоторое количество 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 CO_2 и 20 кг NH_3.

Дальнейшая переработка содового раствора в очищенный бикарбонат натрия как при «мокром», так и при «сухом» 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.

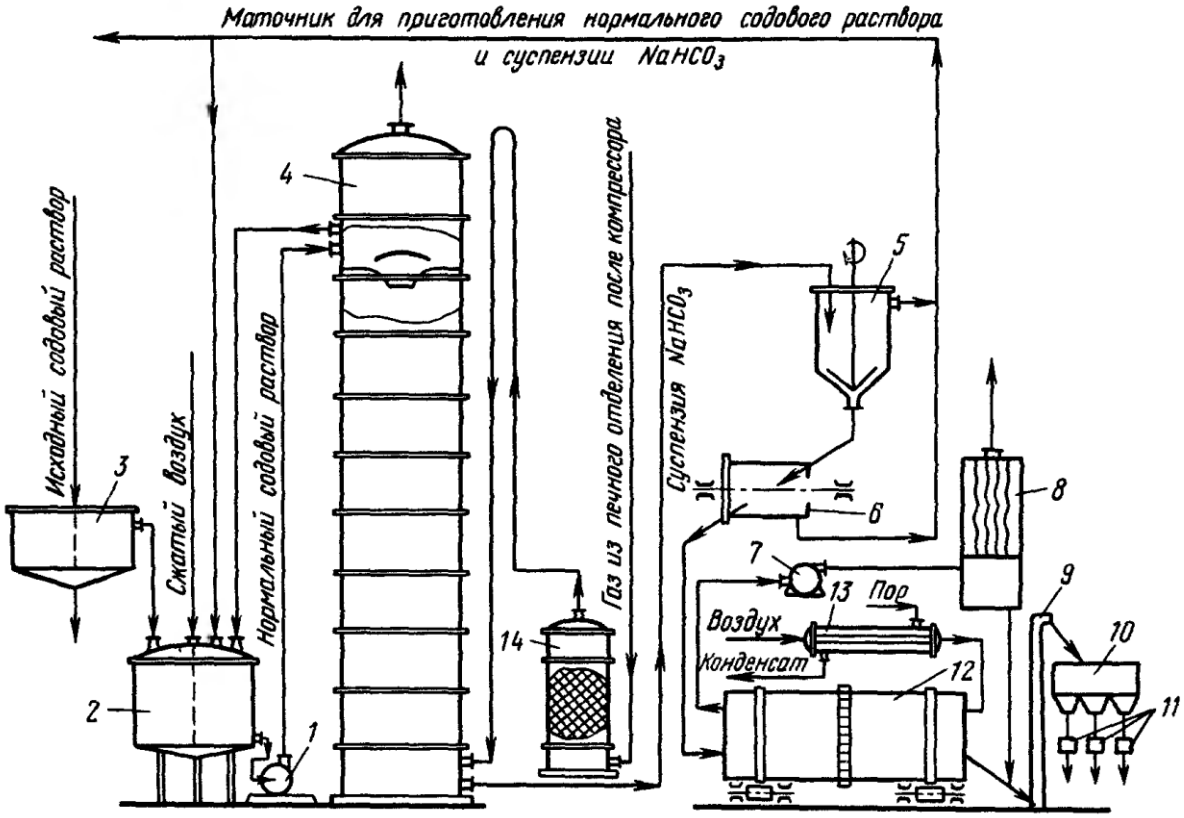
Рисунок 1. Технологическая схема отделения приготовления содового раствора декарбонизацией бикарбонатной суспензии



1, 10 - насосы, *2* - мешалка суспензии бикарбоната натрия, *3* - емкость для растворителя, *4* - барабанный вакуум-фильтр, *5* - штуцер для выхода парогазовой смеси, *6* - декарбонатор, 7 - штуцер дня подачи пара, *8* - штуцер для выхода содового раствора, *9* - сборник

На рисунке 2 показана технологическая схема производства бикарбоната натрия «мокрым» способом (без транспортных устройств и некоторых второстепенных аппаратов). Содовый раствор с концентрацией по общей щелочности 105-110 н. д. перекачивают из отделения декарбонизации в сборник *3* исходного содового раствора для отстаивания. Образующиеся в очень небольшом количестве осадки периодически выпускают из сборника *3* и подают в отделение очистки рассола для использования. Осветленный содовый раствор из сборника *3* перекачивают в два попеременно работающих сборника *2*, где приготовляют нормальный содовый раствор с концентрацией по общей щелочности около 86 н. д. Опытным путем установлено, что содовый раствор этой концентрации обеспечивает высокую скорость абсорбции CO_2 при сохранении достаточно высокой производительности карбонизационной колонны. Для разбавления исходного содового раствора в сборник 2 подают «оборотный» раствор, называемый слабой жидкостью.

Рисунок 2. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «мокрым» способом



1 - насос, *2* - сборник для приготовления «нормального» содового раствора. *3* - сборник исходного содового раствора, *4* - карбонизационная колонна, *5* - отстойник-сгуститель, *6* - центрифуга, *7* - вентилятор, *8* - рукавный фильтр, *9* - элеватор, *10* - сито-классификатор, *11* - магнитный сепаратор, *12* - барабанная сушилка, *13* - калорифер, *14* – промыватель газа

Для быстрого смешивания жидкостей в сборнике *2* к нему подведен сжатый воздух. Из сборника 2 нормальный содовый раствор, называемый колонной жидкостью, насосом *1* перекачивают наверх карбонизационной колонны *4*. Снизу в карбонизационную колонну компрессором под давлением 24,5 Па (2,5 ат) подают очищенный от механических загрязнений в промывателе *14* диоксид углерода из известковых печей. Содержание CO_2 в карбонизующем газе должно быть не ниже 32%. Диоксид углерода в колонне полностью не поглощается. В отходящем газе, выбрасываемом в атмосферу, его содержится 16-20%.

Образовавшаяся в карбонизационной колонне суспензия бикарбоната натрия отводится снизу колонны в отстойник-сгуститель *5*. Необходимость в сгущении суспензии $NaHCO_3$ перед подачей ее на центрифугу связана с тем, что для обеспечения нормальной работы центрифуги суспензия должна иметь соотношение Ж:Т = 1,1:1,0, так как разбавленная суспензия плохо фильтруется и резко снижает производительность центрифуги. Сгущенная часть суспензии

(пульпа) из нижней часта отстойника-сгустителя *5* поступает на центрифугу *6* для разделения. Осадок $NaHCO_3$ в случае необходимости промывают водой, выгружают из центрифуги и оправляют в сушилку *12*. Маточник и промывная вода из центрифуги и осветленный раствор из отстойника *5* идут в соответствующие сборники (на рис. 2 не показаны), смешиваются и в виде «оборотного» раствора или слабой жидкости поступают в сборник *2* для разбавления содового раствора и в отделение декарбонизации для приготовления суспензии бикарбоната натрия. Влажность выгружаемого из центрифуги осадка $NaHCO_3$ 2,5-3%.

Для сушки бикарбоната натрия применяют барабанные сушилки, в которых влажный бикарбонат при вращении барабана перемещается вдоль него и подсушивается идущим навстречу ему горячим воздухом с температурой 105-110 °С. На выходе из сушилки температура воздуха снижается до 55-59 °С. Сухой бикарбонат натрия, выгружаемый из барабанной сушилки элеватором *9*, поступает на сито-классификатор *10*, где разделяется по крупности на несколько фракций. На некоторых заводах крупную фракцию измельчают, после чего она вновь поступает на сито *10*. Перед расфасовкой бикарбонат натрия проходит магнитный сепаратор *11* для отделения случайных металлических частиц.

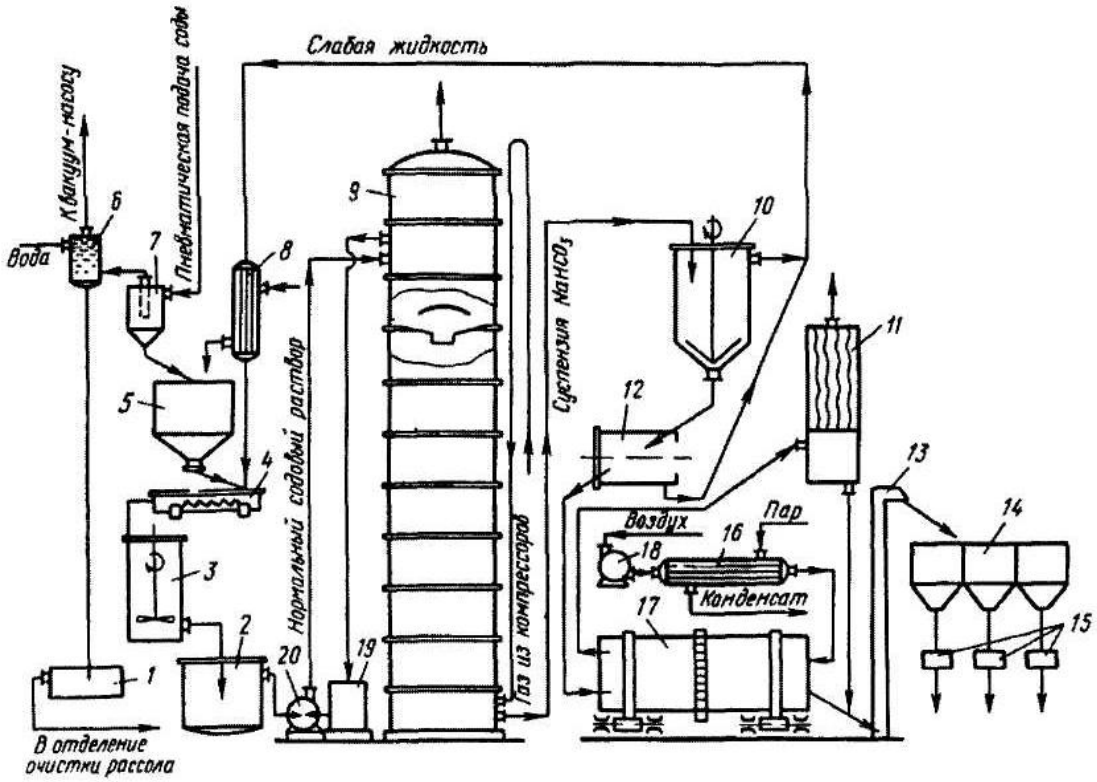
Воздух, необходимый для сушки бикарбоната натрия, проходит кожухотрубный калорифер *13*, нагревается в нем водяным паром до 105-110 °С и с помощью вентилятора *7* просасывается через сушилку. Проходя через сушилку, воздух захватывает с собой до 12% $NaHCO_3$, поэтому перед выпуском в атмосферу его пропускают через рукавный фильтр *8*. Из фильтра задержанные частицы бикарбоната натрия попадают в основной поток $NaHCO_3$, идущий на классификацию. Применение в барабанных сушилках противотока уменьшает унос пыли, так как уходящий из сушилки воздух при противотоке соприкасается с влажными частицами бикарбоната натрия.

Производство очищенного бикарбоната натрия «сухим» способом. Твердую кальцинированную соду подают пневмотранспортом из отделения кальцинации в циклон *7* (Рисунок 3). Очищенный от содовой пыли воздух проходит промыватель *6* и засасывается вакуум-насосом (на схеме не показан). Промывная вода из промывателя *6* собирается в бачке *1* и направляется в отделение очистки рассола. Кальцинированная сода из нижней части циклона *7* идет в бункер для соды *5*, а оттуда в шнековый растворитель *4*. В качестве растворителя применяют слабую жидкость, нагретую в подогревателе *8* до 90-95 °С.

Приготовленный содовый раствор поступает в сборник нормального содового раствора *3* и из него в отстойник *2*. Осветленный раствор перекачивают насосом *20* наверх карбонизационной колонны *9*. Избыток раствора из колонны *9* через перелив идет в бачок *19*. Снизу в колонну газовым компрессором подают диоксид углерода. Выходящий из колонны газ проходит брызгоуловитель и высасывается в атмосферу. Суспензия бикарбоната натрия

из колонны *9* идет в отстойник-сгуститель *10*. Уплотненный осадок $NaHCO_3$ поступает на центрифугу *12* и затем в сушилку *17*.

Рисунок 3. Технологическая схема производства очищенного бикарбоната натрия «сухим» способом



1 - бачок, *2* - отстойник, *3* - сборник нормального содового раствора, *4* - шнековый растворитель, *5* - бункер для соды, *6* – промыватель воздуха с барометрической трубой, *7* - циклон, *8* - подогреватель, *9* – карбонизационная колонна, *10* – отстойник, *11* - рукавный фильтр, *12* –центрифуга, *13* - элеватор, *14* - сито-классификатор, *15* - магнитный сепаратор, *16* - калорифер, *17* – барабанная сушилка, *18* - вентилятор, *19* – бачок перелива, *20* - насос

Сушат бикарбонат натрия горячим воздухом, нагнетаемым в сушилку вентилятором *18*. Воздух подогревается в калорифере *16* водяным паром и очищается от частиц $NaHCO_3$ рукавным фильтром *11*, после чего выбрасывается в атмосферу. Для классификации частиц сухого бикарбоната натрия служит сито-трясучка *14*. Разделенный на фракции бикарбонат натрия проходит через магнитные сепараторы *15* и идет на расфасовку.

В процессе работы карбонизационная колонна, как при «мокром», так и при «сухом» способах постепенно зарастает осадком бикарбоната натрия. Начинает расти гидравлическое сопротивление, повышается концентрация CO_2 на выходе из колонны, ухудшается качество кристаллов, снижается производительность колонны. Поэтому после 12-18 суток непрерывной работы карбонизационную колонну ставят на промывку. Если в цехе одна колонна, выдачу продукта прекращают, колонну опорожняют, прекратив подачу жидкости и газа, и промывают вначале слабой жидкостью, а потом водой.

Вместе с жидкостью в колонну подают острый пар, что обеспечивает поддержание температуры жидкости при ее циркуляции через колонну 85-90 °С.

Слабую жидкость после промывки колонны обычно выводят из цикла, благодаря чему содержание NaCl в оборотном растворе сохраняется на одном уровне. (В процессе работы колонны в слабой жидкости, находящейся в замкнутом цикле, накапливается NaCl.) Если колонн две, их промывают попеременно, что обеспечивает непрерывность выпуска готового продукта. Продолжительность промывки 35-40 ч.

На некоторых заводах относительно малопроизводительные барабанные сушилки бикарбоната натрия заменены более эффективными, например аэрофонтанными.

I.2. Направления и объемы поставок сырья

Как подробно описано ниже, бикарбонат натрия в СНГ выпускается на трех предприятиях. Производителями являются два российских завода по производству кальцинированной соды (в качестве основной продукции): АО «Башкирская содовая компания» и ПАО «Крымский содовый завод». В республике Узбекистан действует опытно-промышленная установка в АО «Ферганаазот».

В промышленности бикарбонат натрия $NaHCO_3$ получают, пропуская под давлением диоксид углерода CO_2 через насыщенный раствор карбоната натрия Na_2CO_3. Карбонат натрия (кальцинированную соду) в свою очередь получают из поваренной соли NaCl, из которой в готовый продукт поступает натрий, и мела или известняка $CaCO_3$, являющегося карбонатным сырьем (источником CO_2).

АО «Башкирская содовая компания» – БСК (Республика Башкортостан) начиная с 1951 г. года ведет разработку Правобережного участка Яр-Бишкадакского месторождения ***каменной соли***. Разработка залежей производится методом подземного послойного выщелачивания через одиночные и сдвоенные скважины. В настоящее время в эксплуатации находится около 60 скважин. У скважин ограниченный срок эксплуатации (25-50 лет), по мере размыва заканчиваются промышленные запасы соли, и в среднем каждый год одна из скважин выводится из эксплуатации по причине отработки запасов. В 2007 г. по причине острой нехватки рассола руководством было принято решение по возобновлению строительства новых скважин. В 2008 г. на рассолопромысле построена сотая по счету скважина. Для производства кальцинированной соды предприятие с 2000 г. ежегодно потребляет более 2 млн т соли.

Применяемая интенсивная схема разработки месторождения привела к тому, что его Правобережный участок в пределах утвержденного горного отвода разбурен полностью. И, как следствие, в 2010 г. рассолопромысел переведен на Левобережный участок.

В последние годы для обеспечения потребности производств «БСК» в каменной соли компания ведет поисково-оценочные работы в районе деревни Карайганово. Подрядчик ОАО «Уральская геологосъемочная экспедиция» (Екатеринбург) выполняет работы на участке, площадь которого не превышает 1600 м^2.

ПАО «Крымский содовый завод» является актодержателем более 2000 км^2 Сивашского горного отвода. Сиваш – это мелководный залив Азовского моря у берегов Крыма. Акватория Сиваша разделена дамбами на 3 сектора. Месторождение уникально тем, что его запасы возобновляются за счет поступления в него вод Азовского моря. При движении рапы с востока на запад в результате естественного испарения концентрация солей многократно увеличивается.

В садочных бассейнах цеха соляного рассола происходит естественная садка соли. На садку соли в рабочих бассейнах площадью 1500 гектаров в