

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Старкова Алена Владимировна

МОДЕРНИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ
КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Махоткин Алексей Феофилактович,
доктор технических наук,
профессор

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Анализ аммиачного способа производства кальцинированной соды	11
1.2 Физико-химические закономерности процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола	18
1.2.1 Закономерности хемосорбции аммиака.....	18
1.2.2 Закономерности хемосорбции диоксида углерода.....	23
1.2.3 Реакция в газе между аммиаком и диоксидом углерода.....	37
1.3 Технологическая схема и оборудование стадии получения аммонизированного рассола	45
1.4 Заключение по литературному обзору.....	60
2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	64
2.1 Характеристика объекта исследования.....	64
2.2 Определение концентрации аммиака в жидкости объемным методом.....	66
2.3 Определение содержания общего диоксида углерода в жидкости методом отгонки	67
2.4 Методика определения концентрации диоксида углерода в газе	68
2.5 Методика определения концентрации аммиака в газе.....	69
2.6 Аргентометрическое определение концентрации хлорид-ионов по методу Мора.....	70
2.7 Описание экспериментальных установок.....	72
2.7.1 Установка для исследования кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами	72
2.7.2 Установка для исследования кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака	74
2.7.3 Установки для исследования кинетики реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода	76

2.7.3.1 Установка непрерывного действия	76
2.7.3.2 Установка периодического действия	77
2.7.4 Установка для исследования кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия	79
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА	80
3.1 Кинетика абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами	80
3.2 Кинетика хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака	92
3.3 Кинетика газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода	108
3.4 Кинетика хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия	118
4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА	127
4.1 Описание технологической схемы и промышленной установки	127
4.2 Технико-экономическая оценка модернизированной технологии получения аммонизированного рассола	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150
ПРИЛОЖЕНИЕ А	168
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	172
ПРИЛОЖЕНИЕ В	175
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	185

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Кальцинированная сода играет важнейшую роль в функционировании и развитии химической промышленности Российской Федерации. Основным способом получения кальцинированной соды в Российской Федерации и в мире является аммиачный способ. Современная технология получения кальцинированной соды аммиачным способом имеет высокий уровень организации, который основан на непрерывности и автоматизации процессов. Однако действующая технология обладает рядом недостатков, в частности: значительными потерями аммиака и ограниченной пропускной способностью действующего оборудования. Повышение производительности на производстве кальцинированной соды достигают увеличением числа технологических линий с одновременной установкой нескольких аппаратов на стадии, что влечет за собой увеличение капитальных и эксплуатационных затрат. Суммарные потери аммиака в производстве кальцинированной соды составляют 15 кг/т.с., из них около 14,5 кг/т.с. теряется с отходящими газами стадии абсорбции. На стадии абсорбции получают промежуточный продукт – частично карбонизованный аммонизированный рассол¹ хемосорбцией парогазовой смеси, содержащей аммиак, диоксид углерода и пары воды. Кроме того, к недостаткам технологии на данной стадии относят: проведение процесса под значительным разрежением, низкую степень извлечения диоксида углерода, высокую материалоемкость и ограниченную пропускную способность оборудования. Только в одной технологической линии на стадии абсорбции установлено 2-3 абсорбционные колонны высотой 20 м каждая, выполненные из чугуна. Существующий способ проведения процесса под разрежением является ненадежным и

¹ Аммонизированный рассол – тривиальное название водно-аммиачного раствора хлорида натрия, используемого в производстве кальцинированной соды аммиачным способом.

малоэффективным. Поэтому модернизация технологии стадии получения аммонизированного рассола является актуальной.

Степень разработанности темы исследования

Технология получения кальцинированной соды аммиачным способом описана в монографиях и трудах: Гольдштейна Я.Р., Те Пан Го, Беньковского С.В., Шокина И.Н., Крашенинникова С.А., Зайцева И.Д., Зеликина М.Б. и др. Исследованию закономерностей хемосорбции диоксида углерода водно-аммиачными растворами посвящены работы: Гольдштейна Я.Р., Орловой Е.И., Кириченко Н.Е., Шокина И.Н., Авдеевой А.В., Юшкевича Н.Ф., Белопольского А.П. и др. Исследование равновесных составов газа и жидкости описано в работах: Шабалина К.Н., Удинцевой В.С., Федотьева П.П., Шокин И.Н., Соловьева А.С., Микулина Г.И. и др. Проблемам интенсификации и экологии производства кальцинированной соды посвящены работы: Цейтлина В.М., Титова М.А., Фальковского Н.Н., Ткача Г.А., Шапорева В.П., Балыбердина А.С., Махоткина И.А. и др. Значительный вклад в технологию внесли ученые Государственного научно-исследовательского и проектного института основной химии (НИОХИМ) г. Харьков.

Несмотря на значительное количество работ в рассматриваемой области известные результаты исследований хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода водными растворами аммиака противоречивы. Кроме того требуется увеличение производительности оборудования и продолжение работ по решению экологических проблем.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы состоит в научном обосновании способа сокращения потерь аммиака, повышения степени извлечения диоксида углерода и повышения производительности стадии получения аммонизированного рассола, при одновременном сокращении капитальных и эксплуатационных затрат на проведение процесса.

Для достижения цели в работе поставлены следующие **задачи**:

- анализ закономерностей физико-химических процессов, технологических схем и оборудования на стадии получения аммонизированного рассола;
- исследование кинетики гетерогенных и гомогенных реакций, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола;
- разработка научно-обоснованной технологической схемы процесса получения аммонизированного рассола и новой промышленной установки для эффективного сокращения потерь аммиака, повышения степени извлечения диоксида углерода при одновременном сокращении капитальных и эксплуатационных затрат на проведение процесса.

Объектом исследования является стадия получения аммонизированного рассола в технологии производства кальцинированной соды аммиачным способом. **Предметом исследования** являются кинетические закономерности физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола.

Научная новизна работы

1. Впервые установлено, что химическая реакция между аммиаком и диоксидом углерода в газовой фазе, протекающая в процессе хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола, завершается менее чем за одну минуту. Величина константы скорости реакции в газе при температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа составляет 0,026 с⁻¹. Первая стадия (1) многостадийной химической реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода с образованием карбамата аммония протекает в газовой фазе, а вторая стадия (2) – на границе раздела фаз:



2. Установлено, что скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака при постоянной концентрации CO₂ в газе и степени аммонизации раствора (степень аммонизации раствора – это отношение

количества общего аммиака² в растворе к количеству общего диоксида углерода³ в растворе, моль/моль) от двух до пяти зависит от концентрации растворенного аммиака в первой степени и описывается следующим уравнением:

$$-\frac{dP_{CO_2}}{d\tau} = \frac{d[CO_2]_{общ.}}{d\tau} = A \cdot [NH_3]. \quad (3)$$

Скорость процесса достигает максимального значения при степени аммонизации раствора равной пяти. При увеличении степени аммонизации раствора выше пяти скорость процесса остается постоянной.

Дальнейшее увеличение скорости хемосорбции CO_2 возможно только при увеличении концентрации CO_2 в газе. При этом скорость процесса хемосорбции CO_2 описывается уравнением:

$$-\frac{dP_{CO_2}}{d\tau} = \frac{d[CO_2]_{общ.}}{d\tau} = K_V P_{CO_2}, \quad (4)$$

где K_V – объемный коэффициент массопередачи.

3. Разработаны научно-технические основы модернизации технологии и оборудования стадии получения аммонизированного рассола, одновременно позволяющие сократить потери аммиака, повысить степень извлечения диоксида углерода и сократить эксплуатационные затраты на проведение процесса. При этом установлены технологические параметры для каждой стадии: для первой стадии – температура циркулирующего раствора 40 °С, кратность циркуляции – 7, концентрация общего аммиака в циркулирующем растворе 100-104 н.д., концентрация общего диоксида углерода 40–45 н.д., число тарелок – 8; для второй стадии – объем рассола, подаваемого со стадии очистки 2,5 м³/т.с., общее число ступеней контакта фаз – 2, число тарелок на каждой ступени – 2, температура жидкости, поступающей на вторую ступень 10–20 °С.

Теоретическая значимость работы заключается в уточнении закономерностей механизма и кинетики гомогенных и гетерогенных реакций,

² Общий аммиака – это аммиак, который образует в растворе следующие соединения: гидроксид аммония, растворенный аммиак, карбаминовою кислоту, карбамат, карбонат и бикарбонат аммония. Количество общего аммиака определяют прямым титрованием раствора кислотой.

³ Общий диоксид углерода – это диоксид углерода, который образует все карбонатные соединения в растворе, а именно: карбаминовою кислоту, карбаматы, карбонаты и бикарбонаты. Количество общего диоксида углерода определяют по ГОСТ 13455-91.

протекающих при хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом.

Практическая значимость работы

На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований разработана эффективная модернизированная технология получения аммонизированного рассола с разделением процесса на три стадии: стадию хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода с получением аммонизированного рассола, стадию абсорбции остатков аммиака и стадию фильтрации газового потока. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь аммиака (в три раза), уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов, возможность увеличения производительности стадии (до трех раз).

Разработана модернизированная технологическая схема и новая промышленная установка получения аммонизированного рассола. На установку получен патент Российской Федерации № 2771659, МПК C01D 7/18, B01D 53/18. Принципиальная работоспособность и надежность основных элементов новой установки проверена в промышленных условиях. Разработанная установка может быть рекомендована к внедрению на предприятиях содовой промышленности, использующих аммиачный способ производства кальцинированной соды.

Материалы диссертационной работы использованы в курсе лекций, лабораторных и практических занятий по дисциплинам: «Производство неорганических веществ», «Технология химических производств», «Проектирование технологических комплексов» для направления подготовки бакалавров 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Методология и методы исследования

Методология и методы исследований основаны на анализе закономерностей кинетики гетерогенных физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола, позволивших создать эффективное направление работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности гетерогенных физико-химических процессов, протекающих при хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола, в том числе: кинетика хемосорбции аммиака и диоксид углерода различными сорбентами, кинетика химических реакций взаимодействия аммиака и диоксида углерода в газовой фазе.

2. Модернизированная технология и высокопроизводительная установка стадии получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды аммиачным способом.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивается применением стандартных методик химического анализа, современных приборов для экспериментальных исследований, подтверждается воспроизводимостью и точностью результатов, согласованностью с литературными данными.

Личный вклад автора заключается в формулировке основных идей диссертации, в постановке и решении задач исследования. Автором разработаны экспериментальные установки, обоснованы методики и выполнены экспериментальные исследования, проанализированы и обобщены полученные результаты, разработаны основы модернизации технологии получения аммонизированного рассола, разработаны и научно обоснованы конструкции принципиально новых аппаратов и режимы их работы. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве статей.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на: Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» (Алушта, 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука» (Нижний Тагил, 2020 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире»

(Казань, 2021 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза» (Стерлитамак, 2021 г.); XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2022 г.).

Публикации по теме исследования

По теме диссертации опубликовано 11 научных трудов, из них: три статьи в журналах из перечня ВАК, одна статья, индексируемая базой Scopus, и одно свидетельство о государственной регистрации изобретения.

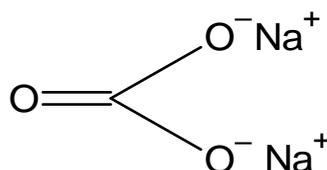
Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 71 рисунок и пять приложений. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 130 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Анализ аммиачного способа производства кальцинированной соды

Кальцинированная сода (карбонат натрия) – это важнейший продукт химической промышленности, который имеет многолетнюю историю производства. Химическая формула – Na_2CO_3 . Структурная формула:



Карбонат натрия относится к гетероядерным немолекулярным соединениям бертолидного (непрерывного) типа с преимущественно ионным типом связи: $C_{\text{и}} = 40,0 \%$, $C_{\text{к}} = 32,0 \%$, $C_{\text{м}} = 28,0 \%$, где $C_{\text{и}}$, $C_{\text{к}}$, $C_{\text{м}}$ – приведенная степень ионности, ковалентности и металличности связи соответственно. Ввиду того, что преобладает металло-ионная составляющая компонент связи карбонат натрия имеет немолекулярную кристаллическую структуру [1, 2, 3].

Na_2CO_3 – бесцветные кристаллы с температурой плавления $858 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость карбоната натрия в воде при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 218 г/дм^3 . Водные растворы карбоната натрия имеют сильнощелочную реакцию. Карбонат натрия гигроскопичен. На воздухе поглощает влагу и диоксид углерода с образованием кислой соли бикарбоната натрия – NaHCO_3 . При хранении на открытом воздухе слеживается.

Физико-химические показатели технической кальцинированной соды приведены в приложении А, таблица А.1 [4].

Кальцинированная сода используется в стекольной, целлюлозно-бумажной, химической и пищевой промышленности, черной и цветной металлургии, горнодобывающей отрасли, производстве строительных, отделочных и других материалов. Кроме того, карбонат натрия нашел применение в процессах

нефтепереработки и водоочистки, в агропромышленном комплексе, в нефтегазовой и легкой промышленности, а также в машиностроении, электроэнергетике и приборостроении [5].

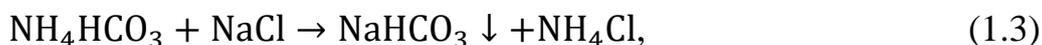
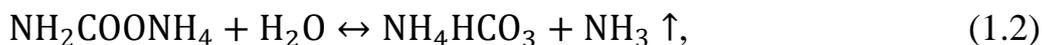
Общий объем потребления кальцинированной соды российскими предприятиями распределяется между следующими отраслями: около 56,0 % перерабатывается предприятиями стекольной промышленности, 21,0 % приходится на химическую промышленность, 15,0 % направляется на нужды цветной металлургии, в целлюлозно-бумажной промышленности используется 4,0 %, в горнодобывающей промышленности – 2,0 % [6].

Мировой объем производства кальцинированной соды достигает 70 млн. тонн в год [7]. В России в 2021 г. было выпущено 3,4 млн. тонн кальцинированной соды [8]. В соответствии с прогнозом изменения мощностей производства кальцинированной соды в Российской Федерации к 2025 году ожидается увеличение объемов производства кальцинированной соды до 4065 тыс. тонн в год [6].

Кальцинированную соду делят на синтетическую и природную. Природную соду получают из минерала трона. Крупнейшие залежи троны сосредоточены в США. Синтетическую соду получают несколькими способами: аммиачно-хлоридным способом, из нефелинов и карбонизацией гидроксида натрия [9]. Основным способом производства кальцинированной соды в мире является аммиачно-хлоридный способ. Лидирующее место в производстве синтетической кальцинированной соды занимает Китай. Производство кальцинированной соды играет важную роль в экономике Российской Федерации [7].

На территории Российской Федерации кальцинированную соду получают двумя способами: аммиачным способом по методу Сольве и при комплексной переработке нефелинового сырья [10]. Более 50 % производства приходится на первый способ. Основными производителями соды в России являются ОАО «Сода» г. Стерлитамак, АО «Березниковский содовый завод» г. Пермь, АО «Крымский содовый завод» г. Красноперекоск.

В общем виде процесс получения кальцинированной соды аммиачным способом можно представить в виде следующих уравнений:



Поскольку карбамат аммония ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) и бикарбонат аммония (NH_4HCO_3) являются промежуточными соединениями, реакции (1.1) – (1.4) объединяют в одну суммарную реакцию:



Аммиак не входит в состав конечного продукта, но служит для накопления ионов бикарбоната в растворе и связывания иона хлора. Аммиак находится в рецикле. Часть его теряется в технологическом процессе. Для восполнения потерь аммиака используют аммиачную воду и добавляют ее в количестве 10-15 кг/т.с. Затраты на восполнение потерь аммиака при средней стоимости аммиачной воды марки А 12,5 тыс. руб./т [11] и производительности 1000 т.с./сутки составляют 68 млн. руб. в год.

Принципиальная схема технологии производства кальцинированной соды аммиачным способом по методу Сольве показана на рисунке 1.1 [12]. Комбинированная общая схема производства представлена в приложении А на рисунке А.1.

Основные достоинства аммиачного способа получения кальцинированной соды заключаются в следующем:

- низкая цена исходного сырья;
- протекание основных технологических процессов при относительно низких температурах (30 – 100 °С) и близких к атмосферному давлению;
- отлаженность и устойчивость технологического процесса;
- высокое качество получаемой продукции;
- низкая себестоимость кальцинированной соды.

К недостаткам аммиачного способа относят:

- высокие энергетические и высокие капитальные затраты;
- низкая степень использования исходного сырья (натрий используют только на 2/3, а хлор и кальций не используют);
- значительное количество газообразных, жидких и твердых отходов.

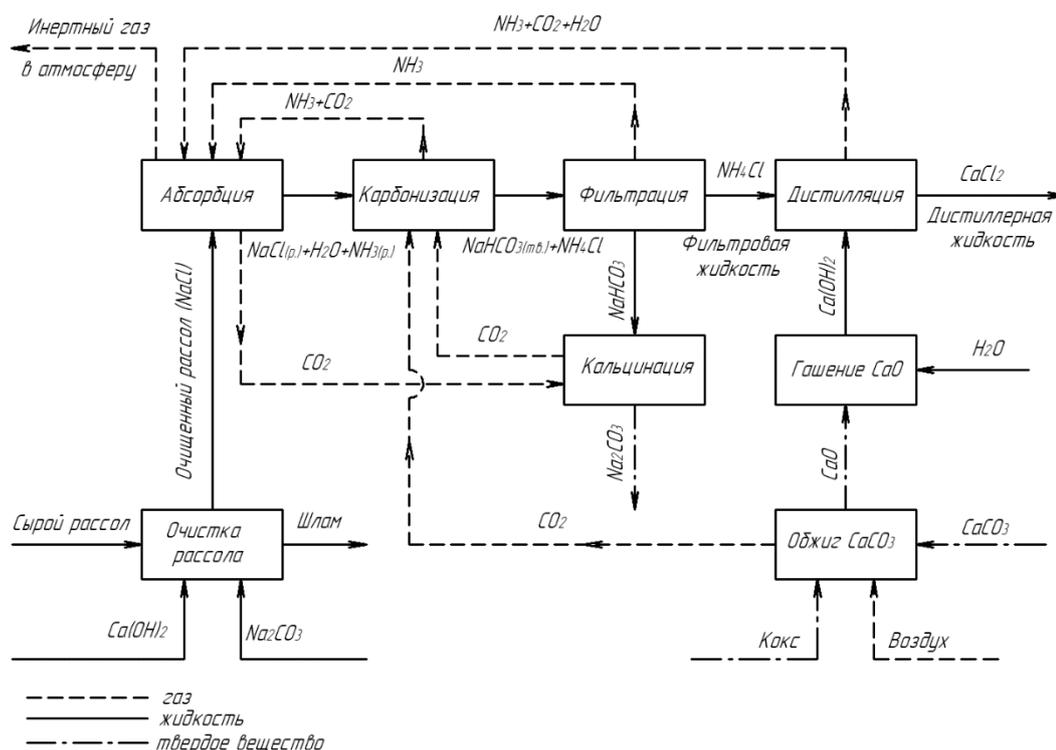


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема технологии производства кальцинированной соды аммиачным способом

В пересчете на одну тонну кальцинированной соды образуется: 9-10 м³ дистиллерной жидкости. В дистиллерной жидкости содержится: 110-120 г/дм³ CaCl₂, 54-58 г/ дм³ NaCl, 21-26 г/ дм³, взвеси Ca(OH)₂, CaSO₄ и CaCO₃, 50 кг шлама. Шлам образуется в результате получения известкового молока и золы топлива (CaCO₃, CaO). Около 0,1 м³ шлама образуется в результате очистки рассола, который содержит 240-300 г/ дм³ взвеси Mg(OH)₂ и CaCO₃ [12].

В отходящих газах после второго промывателя газов колонн остается смесь токсичных газов: аммиак, брызги рассола, оксид углерода, диоксид углерода, углеводороды и оксиды азота. Их суммарная концентрация достигает 2,3 г/м³. В

газовом потоке после печей обжига известняка содержится значительное количество твердых и газообразных токсичных веществ, основными из которых являются следующие: диоксид углерода (CO_2); кислород (O_2); пыль известняка (CaCO_3); пыль оксида кальция (CaO); пыль кокса (C); сажа (C); оксид углерода (CO); оксид азота (NO); сернистый газ (SO_2); сероводород (H_2S); углеводороды; кислородосодержащие органические вещества и другие [13].

В связи с тем, что предприятия по производству кальцинированной соды на территории Российской Федерации были построены в пятидесятые, шестидесятые годы 20-го века, то к основным проблемам добавились: высокая степень износа оборудования, экологические проблемы, низкая заинтересованность инвесторов в инвестициях в связи со значительными капитальными затратами и длительным сроком окупаемости, отсутствие у предприятий необходимых финансовых средств для масштабной модернизации [7].

Одним из решений экологической проблемы является малоотходная технология с замкнутым циклом движения жидкой фазы и производством не только соды, но и хлорида аммония – комбинированный или хлораммониевый метод (способ Хоу) [14]. В способе Хоу не используется гидроксид кальция. На территории Российской Федерации это направление сдерживается отсутствием рынка сбыта хлорида аммония. Однако этот метод получил широкое распространение в Китае и Японии, где хлорид аммония используется в рисоводстве и зерноводстве.

Существует также модифицированный способ Сольве с получением кальцинированной соды и хлористого кальция [15]. Способ включает все основные стадии. Отличие составляет применение на стадии дистилляции сухого оксид кальция вместо гидроксида кальция, что уменьшает количество сточных вод. Непрореагировавший хлорид натрия отделяют от сточных вод с помощью кристаллизационных установок и центрифуг и передают на стадию получения рассола. Из оставшихся сточных вод выпариванием извлекают хлорид кальция.

Во всех странах ведутся работы по поиску способов утилизации твердых и жидких отходов производства. Предлагается перерабатывать дистиллерную

жидкость в: пероксид кальция [16], [17], суперфосфатные удобрения [18], гидроксид кальция, гидроксид натрия, хлор [19], хлористый натрий [20], [21]; использовать дистиллерную жидкость для заводнения нефтяных пластов [22], [23], получения строительных материалов [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], для получения соляной кислоты [31], [32], предлагается применять шлам в качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов [33].

В [34] отмечено, что улучшения экологической ситуации производства кальцинированной соды аммиачным способом можно достичь использованием более чистого сырья или технологий, направленные на исключение твердых отходов или на повышение степени конверсии хлорида натрия, поскольку утилизация побочных продуктов из промышленных отходов часто сталкивается с техническими или экономическими проблемами.

Современное развитие производства кальцинированной соды идет по экстенсивному пути. Для повышения производительности на производстве создают несколько параллельных технологических линий, с параллельной установкой нескольких аппаратов на стадии, что влечет за собой увеличение и без того высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

В связи с тем, что технология получения кальцинированной соды аммиачным способом на территории Российской Федерации является основной, но имеет ряд значительных недостатков, как с экономической, так и с экологической точки зрения, то в настоящее время актуальными являются задачи модернизации технологии, создания принципиально новых компактных высокопроизводительных аппаратов с эффективным решением проблем экологии.

Стадия абсорбции является одной из основных стадий получения кальцинированной соды аммиачным способом. На стадии абсорбции получают промежуточный продукт – частично карбонизованный аммонизированный рассол абсорбцией парогазовой смеси, поступающей со стадии дистилляции, насыщенным водным раствором хлорида натрия (рассолом). Основные потери аммиака в производстве кальцинированной соды приходятся на стадию абсорбции. Отходящие газы после промывателя газов абсорбции направляют в

промыватель газа содовых печей (ПГСП), где получают аммонизированную жидкость, которую используют в качестве промывной жидкости барабанных или ленточных вакуум-фильтров на стадии фильтрации, а затем регенерируют на стадии малой дистилляции (см. приложение А, рис. А.1). Кроме этого диоксид углерода лишь частично абсорбируется из парогазового потока и в отходящих газах после промывателя газов абсорбции содержится от 75 до 90 % диоксида углерода. Поэтому газовый поток промывают и направляют на стадию карбонизации.

Существующий способ проведения процесса на стадии получения аммонизированного рассола под разрежением является ненадежным и малоэффективным. Разрежения на стадии приводит к снижению температуры кипения жидкости, резкому снижению движущей силы процесса абсорбции вплоть до перехода в процесс десорбции, закипанию жидкости на тарелках, прорыву гидрозатворов и выходу оборудования из рабочего состояния. Значительное гидравлическое сопротивление действующего оборудования ограничивает пропускную способность и соответственно производительность стадии. Для повышения производительности на стадии абсорбции параллельно устанавливают 2-3 абсорбционные колонны высотой 20 метров каждая, что увеличивает эксплуатационные затраты на оборудование. Кроме того, действующие аппараты стадии абсорбции выполнены из чугуна, обладают высокой материалоемкостью и требуют размещения в здании.

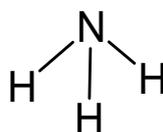
Поэтому модернизация стадии получения аммонизированного рассола с целью сокращения потерь аммиака, повышения степени извлечения диоксида углерода и разработки оборудования высокой производительности является актуальной.

Для этого необходимо, прежде всего, исследовать кинетику протекающих на стадии процессов, поскольку именно она в значительной степени определяет технологические режимы проведения процесса и его аппаратное оформление.

1.2 Физико-химические закономерности процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола

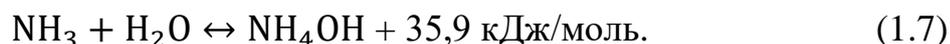
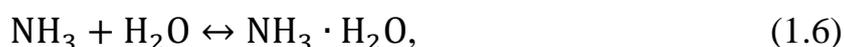
1.2.1 Закономерности хемосорбции аммиака

Аммиак (нитрид водорода) – легкорастворимый бесцветный газ с резким удушливым запахом. Молекула аммиака имеет форму правильной пирамиды. Структурная формула аммиака:



Аммиак относится к гетероядерным молекулярным химическим соединениям дальтонидного (дискретного) типа с преимущественно ковалентным типом связи: $C_K = 56,49 \%$, $C_H = 29,1 \%$, $C_M = 14,41 \%$ [35].

У атома азота имеется неподеленная пара электронов, которая обуславливает способность аммиака к образованию донорно-акцепторной и водородной связей. При температуре 20 °С и давлении 102 кПа в одном объеме воды растворяется 710 объемов аммиака [36]. Высокая растворимость аммиака в воде обусловлена его способностью к образованию водородных связей с молекулами воды [37]. При абсорбции аммиака водой в жидкости образуются гидрат аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидроксид аммония (NH_4OH):



Гидроксид аммония в растворе диссоциирует на ионы:



Константа равновесия реакции (1.7) имеет вид:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} . \quad (1.9)$$

Величина кажущейся константы равновесия реакции (1.9) при температуре 25 °С равна $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) [36]. Очевидно, что величина равновесной концентрации гидроксида аммония в растворе незначительна. Поэтому аммиак в растворе присутствует преимущественно в растворенной форме.

Зависимость равновесного давления аммиака $P_{NH_3}^*$ (мм рт. ст.) от температуры, концентрации растворенного аммиака и концентрации общего диоксида углерода в водно-аммиачном растворе хлорида натрия описывается уравнением [12]:

$$\lg P_{NH_3}^* = n \cdot \lg N + C - \frac{1750}{T}, \quad (1.10)$$

где N – концентрация аммиака в растворе, н.д.⁴;

n и C – коэффициенты, зависящие от концентрации общего CO_2 в жидкости (см.табл. 1.1);

T – абсолютная температура, К.

Уравнение (1.10) справедливо для концентрации хлорида натрия в водно-аммиачном растворе 85-90 н.д. (250-260 г/дм³).

Таблица 1.1 – Коэффициенты в уравнении (1.10)

Концентрация общего CO_2 в жидкости, н.д.	0	10	20	30	40	50	60	70	80
n	1,13	1,25	1,38	1,55	1,83	2,15	2,50	1,87	3,30
C	5,67	5,36	5,08	4,73	4,13	3,40	2,65	1,83	0,85

На рисунке 1.2 показана зависимость $P_{NH_3}^*$ от концентрации аммиака в растворе при разной температуре над водно-аммиачными растворами в присутствии хлорида натрия и без него.

Из зависимостей рисунка 1.2 видно, что присутствие хлорида натрия в водных растворах аммиака снижает растворимость аммиака и тем самым увеличивает равновесное давление NH_3 над растворами.

⁴ Для простоты вычислений концентрации веществ в растворах производства кальцинированной соды выражают в нормальных делениях (сокращенно н.д.). Число н.д. равно количеству миллилитров нормального раствора реактива, израсходованного на титрование 20 мл исследуемой жидкости. Таким образом, 1 н.д. соответствует концентрации раствора, равной 1/20 г-экв.

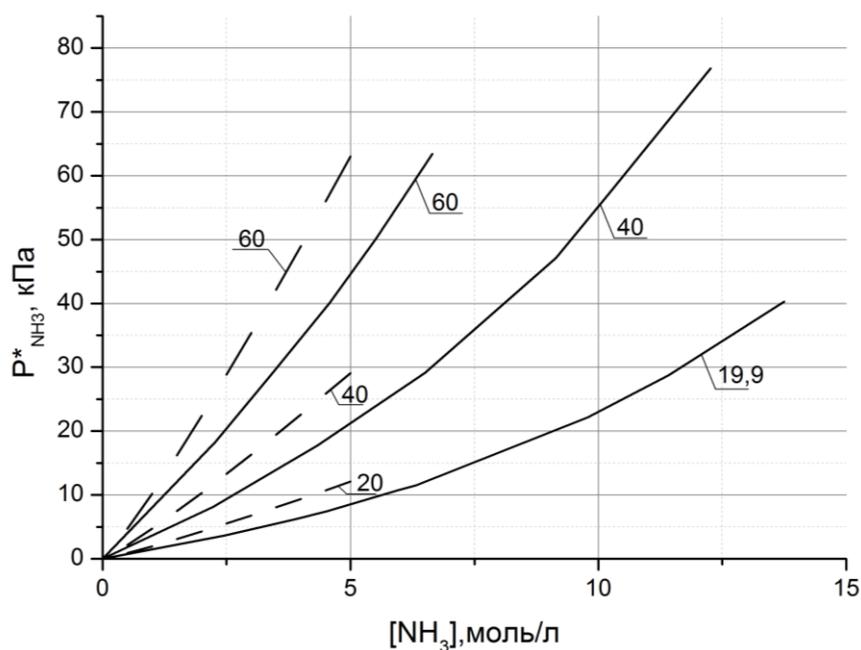


Рисунок 1.2 - Зависимость равновесного давления аммиака над водными растворами аммиака в присутствии хлорида натрия и без него от концентрации NH_3 в растворе при разной температуре. Сплошные линии – водные растворы аммиака без NaCl [35], штрихпунктирные линии – водные растворы аммиака в присутствии NaCl ($250\text{-}260 \text{ г/дм}^3$) [12]

На рисунке 1.3 представлена зависимость равновесного давления аммиака и диоксида углерода над аммонизированным рассолом с концентрацией $\text{NaCl} = 85$ н.д. (250 г/дм^3) и $\text{NH}_3 = 100$ н.д. по данным работы [38]. Присутствие соединений CO_2 в растворе существенно уменьшает величину равновесного давления аммиака над аммонизированным рассолом, что создает благоприятные условия для поглощения NH_3 .

При абсорбции аммиака водным раствором хлорида натрия объем раствора увеличивается. Принято, что при растворении 1 н.д. аммиака объем раствора увеличивается на 0,13 %. Таким образом, на выходе из абсорбера аммиака, содержащего 100-106 н.д. NH_3 , начальный объем раствора увеличивается примерно на 13 %. Увеличение объема жидкости ведет к снижению концентрации хлорида натрия на 13 % [12].

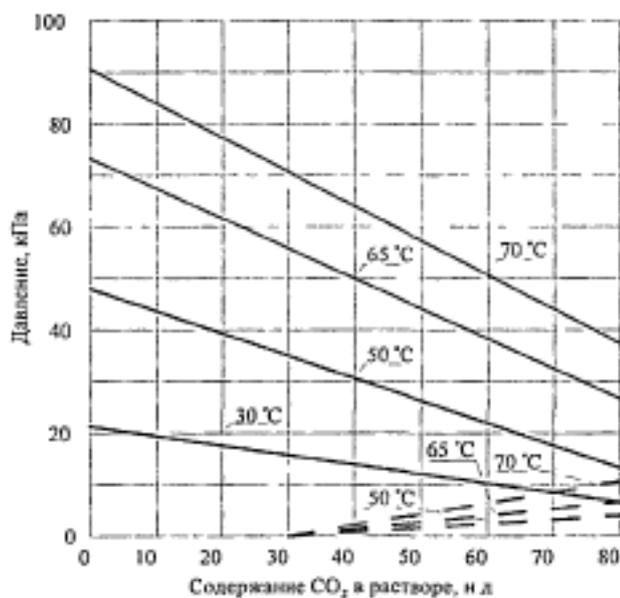


Рисунок 1.3 – Зависимость парциального давления NH₃ и CO₂ над водно-аммиачными растворами в присутствии хлорида натрия от содержания CO₂ в растворе. Сплошные линии – парциальное давление NH₃, пунктирные линии – парциальное давление CO₂. Состав раствора: NaCl=85 н.д. и NH₃=100 н.д.

Поступающий со стадии очистки рассол содержит NaCl с концентрацией 310 г/дм³ (5,3 моль/ дм³). В производственном аммонизированном рассоле содержание NaCl снижается до 250-265 г/дм³ (4,3-4,5 моль/ дм³). Для обеспечения максимальной степени использования хлорида натрия необходимо соблюдение отношения ($[\text{NH}_3]_{(\text{общ.})}/[\text{Cl}^-]_{(\text{общ.})}$) около единицы. Однако более 15 % аммиака выдувается из аммонизированного рассола на стадиях абсорбции и карбонизации. Поэтому на практике отношение ($[\text{NH}_3]_{(\text{общ.})}/[\text{Cl}^-]_{(\text{общ.})}$) поддерживают в избытке в пределах 1,12 - 1,18. Известно, что более высокая концентрация аммиака в рассоле нежелательна, поскольку при этом снижается растворимость хлорида натрия, что отрицательно влияет на выход продукта и степени использования натрия [39]. Однако авторами работы [40] предложен способ, в котором увеличение степени использования натрия до 78,9 % достигается за счет

повышения концентрации аммиака в аммонизированном рассоле на стадии абсорбции до 110-130 н.д.

Скорость процесса абсорбции аммиака водными растворами описывается уравнением массопередачи [41]:

$$Q = K \cdot F \cdot (P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3}^*) = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\text{г}}} + \frac{m}{\beta_{\text{ж}}}} \cdot F \cdot \Delta, \quad (1.11)$$

где K – коэффициент массопередачи;

F – площадь поверхности контакта фаз;

P_{NH_3} – давление аммиака в объеме газа;

$\beta_{\text{г}}, \beta_{\text{ж}}$ – коэффициенты массоотдачи в газе и в жидкости, соответственно;

m – коэффициент распределения;

Δ – движущая сила процесса абсорбции.

В уравнении (1.11) член $\frac{m}{\beta_{\text{ж}}}$ относительно мал. Поэтому скорость процесса абсорбции аммиака водными растворами лимитируется массоотдачей в газовой фазе ($K \approx \beta_{\text{г}}$).

Растворение аммиака сопровождается выделением тепла по реакции (1.7). С ростом температуры растет равновесное давление аммиака, что наглядно продемонстрировано на рисунке 1.2. В соответствии с уравнением (1.11) повышение равновесного давления аммиака над раствором ведет к резкому снижению скорости абсорбции, поскольку уменьшается величина движущей силы процесса. Поэтому для увеличения степени абсорбции аммиака жидкость охлаждают.

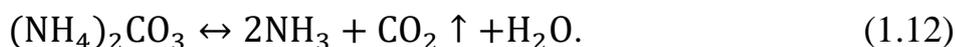
Аммиак в производстве кальцинированной соды находится в рецикле. Его регенерируют на стадии дистилляции из хлористого аммония и углеаммонийных солей, которые содержатся в фильтровой жидкости после барабанных или ленточных вакуум-фильтров. Регенерированный аммиак возвращают обратно на стадию абсорбции [42]. Поток аммиака составляет примерно 460 кг/т соды. Кроме того, аммиак поступает на стадию абсорбции с газами стадии

карбонизации (75 кг/т соды) и с воздухом из барабанных вакуум-фильтров (около 4 кг/т соды) (см. приложение А, рис. А.1).

Потери аммиака восполняют добавлением раствора 25 %-ой аммиачной воды в количестве 9,8-15,5 кг на тонну кальцинированной соды [43]. Аммиачную воду добавляют в сборник фильтровой жидкости [44] или в теплообменник стадии дистилляции [45]. Также из аммиачной воды получают слабоаммонизированный рассол (содержание аммиака 10-90 г/дм³, хлорида натрия 250-290 г/дм³), который добавляют к основному потоку насыщенного рассола на стадии абсорбции в массовом соотношении 0,05-0,005 [46].

1.2.2 Закономерности хемосорбции диоксида углерода

В результате разложения остатков углеаммонийных солей фильтровой жидкости на стадии дистилляции в газовую фазу вместе с аммиаком выделяется диоксид углерода по реакции:



Основное количество выделившегося диоксида углерода поглощается на стадии абсорбции. Однако из-за уменьшения объема газового потока объемная доля диоксида углерода в отходящих газах после стадии абсорбции не уменьшается, а, наоборот, увеличивается и достигает 70 – 90 %. По этой причине отходящие газы после стадии абсорбции смешивают с газами содовых печей и передают в колонны карбонизации.

Диоксид углерода или двуокись углерода – химическое соединение, представляющее собой кислотный оксид углерода. Структурная формула диоксида углерода: $\text{O} = \text{C} = \text{O}$. Относится к гетероядерным молекулярным химическим соединениям дальтонидного (дискретного) типа с преимущественно ковалентным типом связи: $C_K = 70,60 \%$, $C_H = 18,91 \%$, $C_M = 10,49 \%$ [47].

При нормальных условиях диоксид углерода - это бесцветный газ, почти без запаха. Плотность при нормальных условиях - 1,98 кг/м³ (в 1,5 раза тяжелее

воздуха). При атмосферном давлении диоксид углерода не существует в жидком состоянии, переходя непосредственно из твёрдого состояния в газообразное (возгонка). Твёрдый диоксид углерода называют сухим льдом.

Диоксид углерода обладает низкой растворимостью в воде. Зависимость растворимости диоксида углерода в воде и водном растворе хлорида натрия от температуры показана на рисунке 1.4.

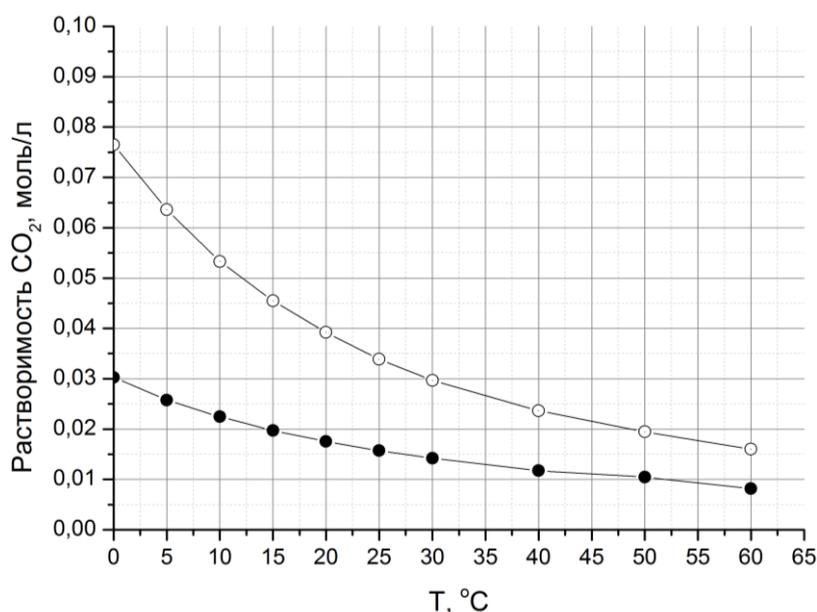


Рисунок 1.4 – Зависимость растворимости CO₂ в воде и водном растворе NaCl от температуры: ○ – вода; ● – водный раствор NaCl (18,7 вес. %) [35]

Данные рисунка 1.4 показывают, что растворимость CO₂ в водном растворе NaCl примерно в 2-2,5 раза меньше, чем в воде. При температуре 25 °C и давлении 0,1 МПа растворимость CO₂ в воде составляет 1,49 г/л (0,03 моль/л). При тех же условиях растворимость аммиака в воде значительно выше и равна 462 г/л (27,2 моль/л) [36].

Исследование равновесного состава газовой фазы над аммонизированным рассолом было выполнено К. Н. Шабалиным и В. С. Удинцевой [48]. С помощью статического метода они определили: общее давление смеси NH₃ – CO₂ – H₂O,

равновесное давление аммиака и равновесное давление диоксида углерода. Результаты исследования приведены на рисунках 1.5 и 1.6.

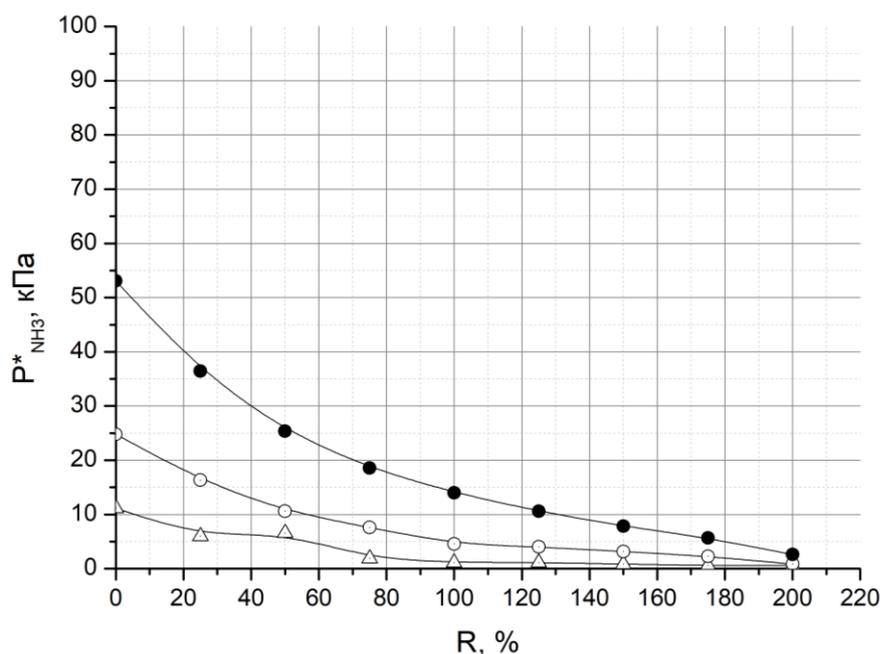


Рисунок 1.5 – Зависимость равновесного давления аммиака над аммонизированным рассолом от степени карбонизации раствора⁵ при концентрации $\text{NH}_3 = 89,4$ н.д. и $\text{NaCl} = 89,4$ н.д. и разной температуре:

Δ - 20 °C; ○ - 40 °C; ● - 60 °C

Равновесное давление CO_2 над аммонизированным рассолом для температуры 30 °C можно рассчитать по уравнению Белопольского А. П. [49]:

$$\lg P_{\text{CO}_2}^* = 9,95(\lg R - 2,02), \quad (1.13)$$

где R – степень карбонизации; или по уравнению [10]:

$$P_{\text{CO}_2}^* = 10^{8,565 - \frac{4137}{T}} \cdot N_a^{0,2128} \cdot R^{1,316} \cdot (1 - 0,007319 \cdot R)^{-2,202}. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) работоспособно в диапазоне степени карбонизации от 10 до 80 %, диапазоне концентрации общего аммиака N_a – 10–100 н.д., диапазоне температуры $310 < T < 350$ K.

⁵ Степень карбонизации – это отношение количества поглощенного диоксида углерода в растворе к общему содержанию аммиака в растворе.

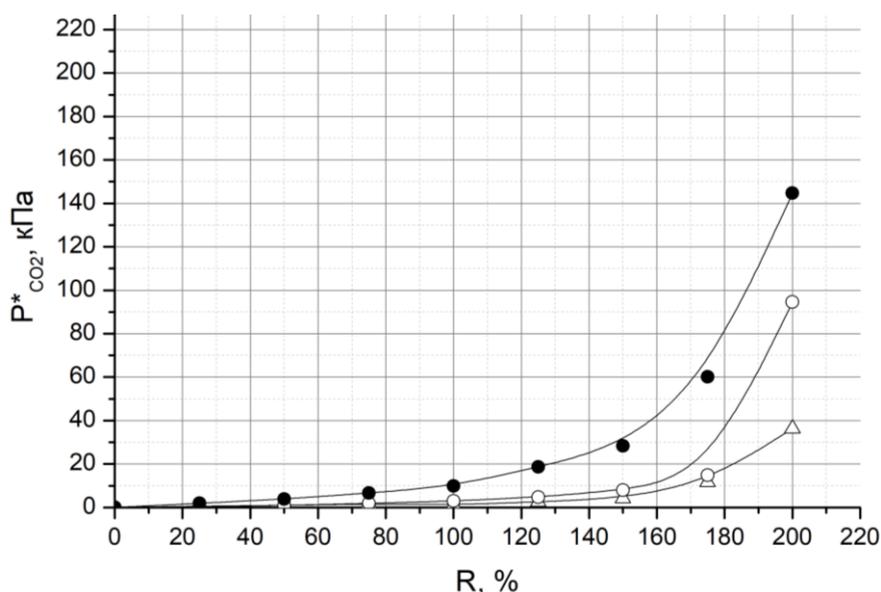


Рисунок 1.6 – Зависимость равновесного давления диоксида углерода над аммонизированным рассолом от степени карбонизации раствора при концентрации $\text{NH}_3 = 89,4$ н.д. и $\text{NaCl} = 89,4$ н.д. и разной температуре:
 Δ – 20 °C; \circ – 40 °C; \bullet – 60 °C

Гидратация углекислого газа водой протекает медленно. Согласно исследованиям [50], [41], [51] скорость процесса абсорбции CO_2 водой лимитируется массоотдачей в жидкой фазе и описывается уравнением массопередачи:

$$Q = K \cdot F \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*), \quad (1.15)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{m}{\beta_{\text{ж}}}}, \quad (1.16)$$

где P_{CO_2} – давление CO_2 в объеме газа;

$P_{\text{CO}_2}^*$ – равновесное давление CO_2 над раствором.

Для CO_2 член $\frac{m}{\beta_{\text{ж}}} \gg \frac{1}{\beta_{\Gamma}}$ в уравнении (1.16), тогда $K \approx \beta_{\text{ж}}$ и уравнение скорости процесса абсорбции CO_2 водой примет вид:

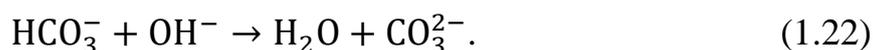
$$Q = \beta_{\text{ж}} \cdot F \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*). \quad (1.17)$$

Как известно, величина коэффициент диффузии в жидкости примерно в 10^5 раз меньше величины коэффициента диффузии в газе [52]. Этим объясняется медленная скорость абсорбции труднорастворимых газов.

При взаимодействии CO_2 с водой протекают следующие химические реакции:



Реакция (1.18) – это реакция первого порядка по CO_2 . Она протекает медленно, поскольку константа скорости реакции (1.18) мала. При температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ и бесконечном разбавлении по данным работы [50] она равна $0,016\text{ c}^{-1}$, по данным работы [53] $0,026\text{ c}^{-1}$. Однако, при наличии в растворе щелочного компонента, протекают дополнительные реакции:



Реакция (1.21) – это реакция второго порядка. Константа скорости реакции (1.21) при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $6000\text{ л}/(\text{г}\cdot\text{л}\cdot\text{с})$ [54]. Суммарная скорость прямой химической реакции в жидкости в присутствии щелочного компонента описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = k_1[\text{CO}_2] + k_2[\text{CO}_2][\text{OH}^-], \quad (1.23)$$

где k_1 – константа скорости реакции (1.18);

$[\text{CO}_2]$ – концентрация диоксида углерода в растворе;

k_2 – константа скорости реакции (1.21);

$[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксил-ионов в растворе.

Зная величину константы Генри K_H для диоксида углерода, можно рассчитать величину концентрации растворенного CO_2 в жидкости. Зависимость константы Генри от температуры имеет вид [55]:

$$\log K_H = \frac{1140}{T} - 5,3, \quad (1.24)$$

где K_H – константа Генри, моль/л·атм;

T – температура, К.

В работе [56] проведена оценка влияния реакции (1.18) и реакции (1.21) отдельно на общую скорость процесса при разном рН раствора. Показано, что при

$\text{pH} \leq 7$ суммарная скорость реакции в жидкости будет определяться медленной реакцией (1.18). Однако при $\text{pH} > 9$ реакция сильно ускоряется и описывается кинетикой реакции (1.21). Сравнение скорости химической реакции в жидкости при разном pH раствора показало, что при увеличении pH с 7 до 11 скорость реакции по уравнению (1.23) увеличивается в более чем 300 раз. Это означает, что применение щелочного сорбента может существенно ускорить реакцию в жидкости, протекающую при хемосорбции CO_2 .

В действующей технологии получения аммонизированного рассола щелочным компонентом является аммиак. При хемосорбции CO_2 водным раствором аммиака реакция (1.18) вносит незначительный вклад в общую скорость процесса, поскольку эта реакция по сравнению с другими очень медленная [57].

Известно несколько вариантов механизма реакции диоксида углерода с аммиаком в жидкой фазе: карбаматный механизм, цвиттерионный механизм, тримолекулярный механизм и бикарбонатный механизм. Проанализируем каждый из них отдельно.

Карбаматный механизм

В карбаматном механизме выделяют несколько стадий [58], [59]:

– Первая стадия. Образование карбаминовой кислоты:



– Вторая стадия. Образование аниона карбаминовой кислоты в результате переноса протона к любому из возможных оснований по реакции:



где B – основание. Это может быть OH^- , NH_3 или H_2O .

Если основанием выступает аммиак, то образуется нестойкий карбамата аммония:



Если основанием выступает молекула воды, то образуется бикарбонат аммония:



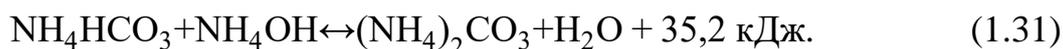
Если основанием выступает гидроксил-ион, то образуется ион бикарбоната:



– Третья стадия. Карбамат аммония в слабощелочной среде подвергается гидролизу с образованием бикарбоната аммония и аммиака:



В результате трех перечисленных стадий диоксид углерода переходит в ионную форму в виде HCO_3^- . По данным работы [60] из перечисленных трех последовательных стадий самая медленная – это стадия гидролиза карбамата аммония. Между образующимся NH_4HCO_3 и растворенным аммиаком в растворе устанавливается равновесие по реакции:



По мере поглощения диоксида углерода количество свободного аммиака⁶ в растворе уменьшается и равновесия реакций (1.30) и (1.31) сдвигаются в сторону накопления кислой соли - NH_4HCO_3 и накопления ионов HCO_3^- .

В работе [42] отмечено, что так как гидролиз карбамата протекает медленнее реакции его образования, то при поглощении CO_2 аммонизированным рассолом в растворе образуется карбаматное пересыщение. В результате одновременного протекания химических реакций в жидкой фазе достигается равновесие между карбонат-, бикарбонат-, карбамат-ионами и растворенным аммиаком. При этом одновременно в газовой фазе устанавливается равновесие между CO_2 и NH_3 . С повышением температуры скорость реакции гидролиза карбамата аммония увеличивается. При этом происходит уменьшение карбаматного пересыщения.

В настоящее время большинство ученых склоняются к карбаматному механизму протекания процесса.

Цвиттерионный механизм

⁶ Свободный аммиака – это аммиак, который находится в растворе в растворенной форме (NH_3) и в виде гидроксида аммония (NH_4OH).

Впервые цвиттерионный механизм предложен Каплой [61] и описан Данквертсом в работе [62]. По их мнению, при взаимодействии молекулы аммиака с молекулой диоксида углерода на первой стадии процесса может происходить образование цвиттер-иона. Цвиттер-ион представляет собой электронейтральную частицу, которая несет на себе как положительный, так и отрицательный заряд по реакции:



На второй стадии цвиттер-ион взаимодействуя с основанием по реакции:

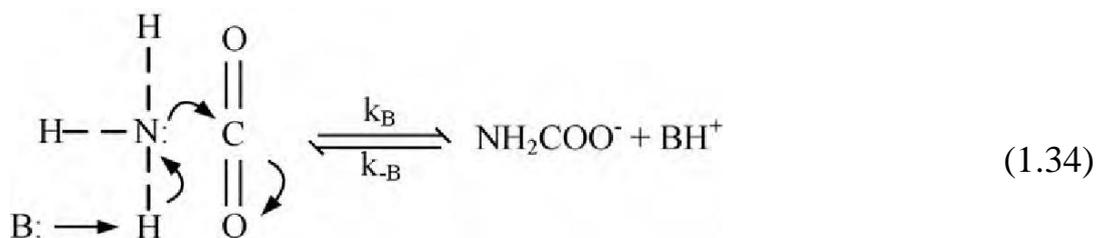


Основанием может быть как аммиак, так и вода.

Тримолекулярный механизм

Тримолекулярный механизм был предложен Круксом и Донелланом [63]. В своей работе они доказали, что при взаимодействии аминов с диоксидом углерода образуется комплексное соединение, которое может распадаться на исходные вещества. Большая часть исходных веществ не реагируют ни со второй молекулой амина, ни с молекулой воды. Образование связей и разделение зарядов происходит только на второй стадии. Этот механизм был рассмотрен Де Силва и Свендсенем [64]. На основании исследования образования карбамата из CO_2 и алканоламинов они предложили тримолекулярный механизм. По мнению Де Силва и Свендсена реакция образования карбамата является одностадийной реакцией третьего порядка, т.е. три молекулы разных веществ сталкиваются одновременно.

Для системы аммиака и диоксида углерода тримолекулярный механизм описывается следующим уравнением:



Бикарбонатный механизм

Бикарбонатный механизм основан на том, что растворенный несвязанный диоксид углерода взаимодействует с молекулой воды с образованием угольной кислоты по реакции (1.18) или с ионом гидроксила по реакции (1.21). Полученный в результате реакций бикарбонат-ион вступает во взаимодействие с ионом аммония по реакции:



или переходит в карбонат-ион по реакции (1.22).

В работах [65, 66] показано, что реакции с образованием бикарбонат-иона по уравнению (1.21) протекает в водных растворах аммиака значительно медленнее реакции (1.25) с образованием карбаминовой кислоты.

Кинетика процесса хемосорбции CO_2 аммиачно-солевыми растворами описана в работах А. П. Белопольского [49, 67, 68]. Белопольский А.П. предложил уравнение скорости хемосорбции CO_2 в виде:

$$N_{\text{CO}_2} = \beta \cdot K_{\text{H}} \cdot K_{\text{ж}} \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^{\text{M}}), \quad (1.36)$$

где β – химический параметр, зависящий от концентрации растворенного аммиака в растворе;

K_{H} – коэффициент растворимости CO_2 ;

$K_{\text{ж}}$ – частный коэффициент жидкостной пленки при чисто диффузионном протекании процесса;

$P_{\text{CO}_2}^{\text{M}}$ – парциальное давление CO_2 над метастабильным раствором.

А. П. Белопольский предложил применять уравнение (1.36) для описания скорости хемосорбции CO_2 для начальной и конечной степеней карбонизации аммонизированного рассола.

В области низких степеней карбонизации, когда величиной парциального давления диоксида углерода над раствором можно пренебречь, скорость процесса хемосорбции CO_2 описывается уравнением вида:

$$N_{\text{CO}_2} = \beta \cdot K_{\text{H}} \cdot K_{\text{ж}} \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (1.37)$$

По данным [67] работы скорость процесса хемосорбции диоксида углерода аммиачно-солевыми растворами лимитируется массоотдачей в пленке жидкости.

В работе [42] предложено измененное уравнения (1.34) в виде:

$$N_{\text{CO}_2} = [\text{своб. NH}_3^{\text{M}}] \cdot K_a (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^{\text{M}}), \quad (1.38)$$

где $[\text{своб. NH}_3^{\text{M}}]$ – концентрация растворенного аммиака в метастабильном растворе;

$K_a = K_{\text{H}} \cdot K_{\text{ж}}$ – коэффициент.

Зависимость K_a от температуры описана уравнением:

$$\lg K_a = - \frac{760}{T} - 1,855. \quad (1.39)$$

Вычисленная на основе уравнения (1.39) энергия активации равна 14,3 кДж/моль, что, по мнению авторов [42], свидетельствует о зависимости скорости хемосорбции CO_2 аммонизированным рассолом от скорости диффузии активного компонента – аммиака – в жидкой фазе к поверхности раздела фаз.

Следует отметить, что как в уравнении (1.38), так и в уравнении (1.39) скорости хемосорбции CO_2 отсутствует член, учитывающий площадь поверхности контакта фаз. Однако известно, что величина площади поверхности контакта фаз влияет на скорость процесса, так как процесс является гетерогенным. Форма уравнений, описывающих процесс хемосорбции диоксида углерода водно-солевыми растворами аммиака, соответствует в большей степени уравнению скорости химической реакции.

Исследование кинетических закономерностей процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака проведено в ряде зарубежных работ.

Большинство исследований направлены на подбор оптимальных параметров ведения процесса (температура, давление, концентрация аммиака, степень загруженности раствора карбонатными солями) с целью повышения степени извлечения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектростанций. Однако в работе [69] отмечено, что необходимо заниматься не только подбором оптимальных параметров ведения процесса, но и разработкой новых конструкций

газожидкостных реакторов, так как от конструкции аппаратов зависит коэффициент массопередачи.

В работе [70] исследовали кинетические закономерности хемосорбции CO_2 поверхностью водных растворов аммиака в реакторе периодического действия по жидкой и газовой фазе с одновременным перемешиванием обеих фаз. Температуру изменяли в диапазоне от 5 до 25 °С, концентрацию аммиака изменяли в диапазоне от 0,1 до 7 моль/л. Кажущаяся константа скорости процесса возрастает с увеличением концентрации NH_3 в водно-аммиачном растворе и с ростом температуры.

В работе [71] исследовали влияние расхода газовой и жидкой фаз, температуры, концентрации аммиака в водно-аммиачном растворе, концентрации CO_2 в газе на степень извлечения CO_2 и общий коэффициент массопередачи при хемосорбции CO_2 водным раствором аммиака в насадочной башне. Концентрация CO_2 в газе на входе в насадочную башню изменяли в диапазоне от 5 до 21 % об., концентрации NH_3 в водном растворе аммиака изменяли в диапазоне от 2 до 10 % об.. Результаты экспериментального исследования показали, что степень поглощения CO_2 и общий коэффициент массопередачи в основном зависят от скорости жидкой фазы и концентрации NH_3 в водно-аммиачном растворе. По мнению авторов, последнее доказывает, что процесс абсорбции CO_2 в основном лимитируется сопротивлением в пленке жидкости.

В работе [72] исследовали хемосорбцию диоксида углерода водным раствором аммиака в насадочной колонке. Условия эксперимента: парциальное давление CO_2 5 – 15 кПа, расхода газа 76 – 214 м³/(м²·ч), расход жидкости 0,76 – 3,06 м³/(м²·ч), массовая доля аммиака в растворе 2% – 16%, температура водного раствора аммиака 20 – 55 °С. Результаты эксперимента показали, что процесс массопередачи при абсорбции CO_2 водным раствором аммиака в основном определяется сопротивлением в жидкой фазе, а концентрация аммиака оказывает большое влияние на общий коэффициент массопередачи. Температура и

парциальное давление CO_2 в исследуемых диапазонах не влияют на общий коэффициент массопередачи.

Следует отметить, что авторы исследования не обратили внимания на тот факт, что при массовой доле аммиака в водном растворе 6 и 8 % об. скорость газового потока начинает влиять на общий коэффициент массопередачи.

В работе [73] скорость хемосорбции диоксида углерода водным раствором аммиака исследовали на модели пленочной колонки. Общий коэффициент массопередачи при поглощении диоксида углерода водными растворами аммиака измеряли при концентрации аммиака в диапазоне 1 – 10 мас.%, степени загрузки раствора по CO_2 от 0 до 0,8 и температуре от 279 до 304 К. Было показано, что скорость хемосорбции CO_2 значительно увеличивается с температурой и концентрацией аммиака в растворе. Однако увеличение скорости между 279 К (6 °С) и 294 К (21 °С) намного ниже, чем между 294 К (21 °С) и 304 К (31 °С). Согласно представленным в работе графикам с увеличением концентрации общего CO_2 в жидкости коэффициент массоотдачи в жидкости уменьшается. Скорость хемосорбции CO_2 пропорциональна концентрации CO_2 в газе в первой степени.

В работе [74] исследовали кинетику хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака на пленочной модели. Диапазон изменения концентрации аммиака в водном растворе составил 0,9-5,4 моль/л, диапазон изменения концентрации CO_2 в газе – 0,3-0,6 % об., температуру изменяли от 25 до 49 °С. Авторы установили, что скорость реакции между аммиаком и диоксидом углерода сильно возрастает с увеличением концентрации аммиака в водном растворе и практически не зависит от температуры. Проведено сравнение полученной экспериментально зависимости кажущейся константы скорости процесса образования карбамата аммония от температуры с данными других авторов. Результаты представлены на рисунке 1.7. По мнению авторов работы [74], расхождение результатов исследования с данными литературы и данных между собой указывает на

трудности в определении кинетических закономерностей абсорбции CO_2 водными растворами аммиака.

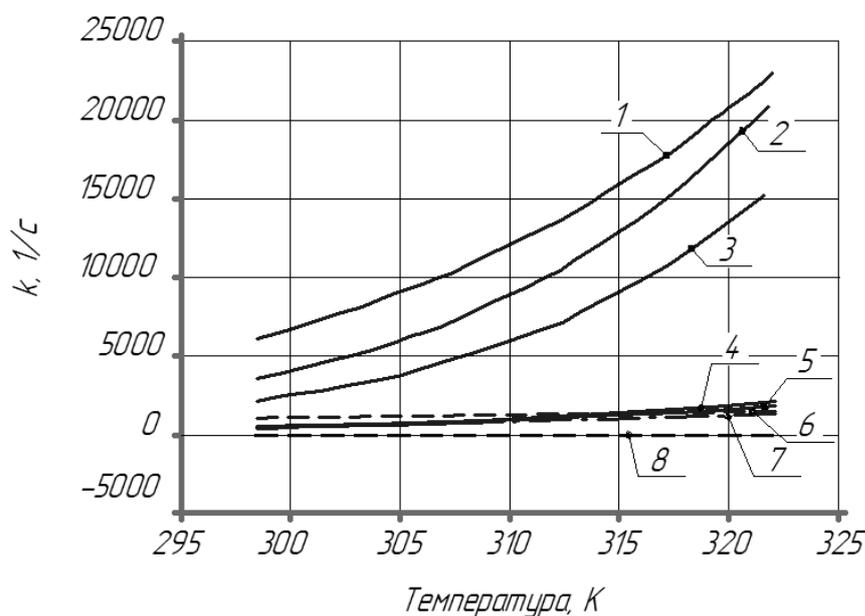


Рисунок 1.7 – Зависимость кажущейся константы скорости образования карбамата аммония в процессе хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от температуры по данным работ: 1 – [75], 2 – [70]; 3 – [76]; 4 – [77]; 5 – [53]; 6 – [78]; 7 – [74]; 8 – [79]

В работе [80] исследовали влияние концентрации аммиака (1-15%) в водных растворах на степень абсорбции диоксида углерода (5-20%) на пленочной модели. Условия проведения исследования: температура растворов 20 и 40 $^{\circ}\text{C}$, расход газа 4,5-5,5 $\text{дм}^3/\text{мин}$ при стандартных условиях, расход жидкости 2-3 $\text{см}^3/\text{с}$. Показано, что коэффициент массопередачи зависит от концентрации аммиака в растворе в первой степени и зависит от температуры.

В работе [81] исследовали кинетику процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака нагруженных по CO_2 , т.е. в присутствии карбонатных солей. Исследование проводили на модели пленочной колонки при температуре 15-35 $^{\circ}\text{C}$, концентрации аммиака в растворе от 5 % до 15 % и нагрузке по CO_2 от 0,2 до 0,6.

Общую скорость процесса рассчитывали по формуле:

$$r = K \cdot P_{\text{CO}_2} = r_{\text{CO}_2-\text{NH}_3} + r_{\text{CO}_2-\text{OH}^-}, \quad (1.40)$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}} - P_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}}}{\ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}}}{P_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}}}\right)}, \quad (1.41)$$

$$r_{\text{CO}_2-\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} [\text{CO}_2] [\text{OH}^-], \quad (1.42)$$

где K – коэффициент массопередачи;

$r_{\text{CO}_2-\text{NH}_3}$ – скорость реакции (1.25);

$r_{\text{CO}_2-\text{OH}^-}$ – скорость реакции (1.21);

$P_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}}$ – парциальное давление диоксида углерода на входе в пленочную колонку;

$P_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}}$ – парциальное давление диоксида углерода на выходе из пленочной колонки;

k_{OH^-} – константа скорости химической реакции (1.21).

Авторы экспериментально получили уравнение скорости химической реакции в жидкости между аммиаком и диоксидом углерода, константу скорости и ее температурную зависимость:

$$r_{\text{CO}_2-\text{NH}_3} = k_{\text{NH}_3} [\text{CO}_2] [\text{NH}_3]^{1,89}, \quad (1.43)$$

где $k_{\text{NH}_3} = 1,41 \cdot 10^8 \frac{\left(\frac{\text{м}^3}{\text{моль}^{1,89}}\right)}{\text{с}} \exp\left(-\frac{60680 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{RT}\right)$.

Однако ошибка в определении k_{NH_3} составила 40 %. Авторы связывают это с ошибкой определения константы Генри для водных растворов аммиака.

В работе [82] исследовали процесс хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака в распылительной башне. Авторы работы показали, что общий коэффициент массопередачи вместе с эффективностью извлечения CO_2 растет с увеличением температуры в диапазоне от 20 до 30 °С. А в диапазоне температур 30 – 40 °С эффективность удаления CO_2 уменьшается в связи с ускорением обратной реакции разложения карбамата аммония. Проведено сравнение зависимости константы скорости образования карбамата аммония в

жидкости от температуры по данным разных исследователей и сделан вывод, что константа скорости зависит от концентрации аммиака в растворе.

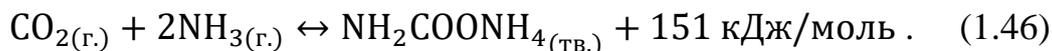
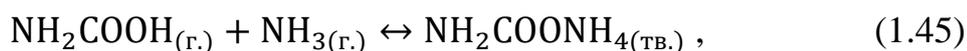
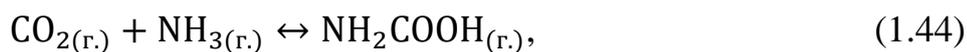
В работе [83] исследовали кинетику реакции образования карбаминовой кислоты из растворенных аммиака и диоксида углерода в разбавленных растворах ($[\text{NH}_3]_0=2,0 - 16,0$ ммоль, $[\text{CO}_2]_0=3,0 - 10,5$ ммоль). Определили константы скорости прямой и обратной реакции образования карбаминовой кислоты и константу скорости образования карбамата аммония. Энергия активации прямой реакции образования карбаминовой кислоты составила 52 кДж/моль (48 кДж/моль [53], 61 кДж/моль [76]), энергия активации обратной реакции составила 68 кДж/моль.

Авторы работ [84, 85] отмечают, что для более полного и правильного описания закономерностей процесса хемсорбции диоксида углерода водными растворами аммиака необходимо учитывать реакцию в газе между аммиаком и диоксидом углерода, которой до настоящего времени уделено незначительное внимание.

На основании данных литературы трудно обосновать способы интенсификации процесса хемсорбции диоксида углерода водными растворами аммиака в диффузионной и кинетической области, поскольку в литературе нет четкого выделения областей протекания процесса, а результаты исследований противоречивы. Причиной противоречивости результатов многочисленных исследований может быть не полное раскрытие закономерностей исследуемого процесса.

1.2.3 Реакция в газе между аммиаком и диоксидом углерода

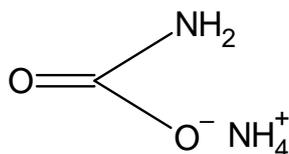
Как уже отмечалось ранее, парогазовая смесь, поступающая на стадию абсорбции, содержит аммиак, диоксид углерода и пары воды. В газовой фазе между аммиаком и диоксидом углерода может протекать химическая реакция с образованием карбаминовой кислоты и карбамата аммония:



Впервые предположение возможности протекания реакции между аммиаком и диоксидом углерода не в жидкой фазе, а в газовой фазе применительно к производству кальцинированной соды аммиачным методом было описано в работе [86].

Газофазная реакция между аммиаком и диоксидом углерода известна и лежит в основе технологии производства карбамида. Известная реакция образования карбамида протекает через реакцию образования карбамата аммония [87].

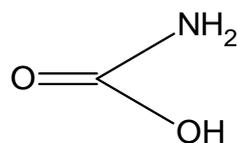
Продукт реакции (1.45) – карбамат аммония $\text{NH}_2\text{COONH}_4$. Структурная формула:



Карбамат аммония относится к гетероядерным молекулярным химическим соединениям дальтонидного (дискретного) типа с преимущественно ковалентным типом связи: $C_K = 64,0 \%$, $C_H = 24,7\%$, $C_M = 11,3 \%$ [35,47].

Карбамат аммония представляет собой белое твердое молекулярное кристаллическое вещество, которое хорошо растворимо в воде. По данным [88] растворимость карбамата аммония в воде составляет 667 г/дм^3 .

Карбамат аммония является производным от карбаминовой кислоты (NH_2COOH). Структурная формула карбаминовой кислоты:



Карбаминовая кислота относится к гетероядерным молекулярным химическим соединениям дальтонидного (дискретного) типа с преимущественно ковалентным типом связи: $C_K = 64,4 \%$, $C_H = 23,2 \%$, $C_M = 12,4 \%$ [35,47]. В

свободном состоянии очень неустойчива и при температуре выше 250 К (-23 °С) разлагается на аммиак и диоксид углерода [89].

Карбамат аммония – нестойкое вещество, которое диссоциирует на аммиак и диоксид углерода, давление паров которых значительно даже при обычной температуре. На рисунке 1.8 представлена зависимость давления диссоциации карбамата аммония от температуры.

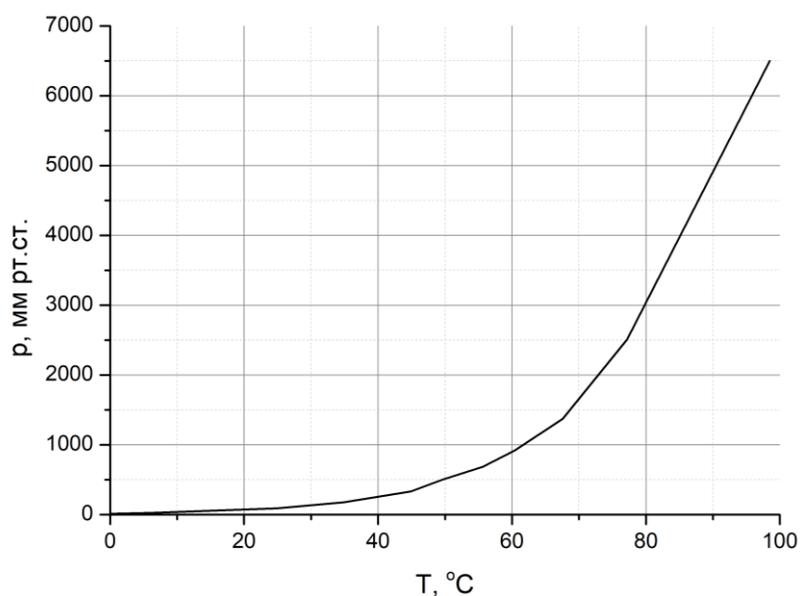
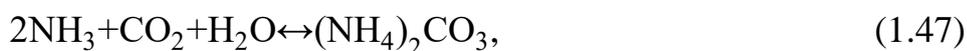


Рисунок 1.8 – Давление диссоциации карбамата аммония при разной температуре [87]

Как следует из рисунка 1.8, с увеличением температуры давление диссоциации карбамата аммония возрастает и, например, при температуре 58 °С составляет 760 мм рт. ст.

По данным [87] при взаимодействии сухого аммиака и сухого диоксида углерода карбамат аммония получается независимо от соотношения $\text{NH}_3:\text{CO}_2$.

При наличии в газовой фазе паров воды кроме реакций (1.44) и (1.45) может протекать дополнительные реакции с образованием карбоната аммония:



Однако в работе [90] показано, что действие паров воды не связано с образованием карбоната или бикарбоната аммония, так как в системе $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (1:1:1) сначала быстро образуется карбамат аммония, который затем очень медленно переходит в бикарбонат аммония.

При растворении в воде карбамат аммония вступает в реакцию гидролиза. В водном растворе гидролиз карбамата протекает практически мгновенно и карбамат аммония почти полностью переходит в карбонат. Однако в присутствии аммиака степень гидролиза карбамата аммония снижается [91].

Тепловой эффект реакции образования твердого карбамата аммония из газообразных аммиака и диоксида углерода равен 158 Дж/моль [92].

Вода и карбамат аммония образуют неустойчивую метастабильную систему. Эта система медленно превращается в смесь различных соединений, состав которых зависит от температуры и концентрации карбамата. Кривая на рисунке 1.9 характеризует растворимость системы карбамат аммония – вода. Как видно из диаграммы с понижением температуры ниже 60 °С карбамат аммония переходит в сесквикарбонат аммония по реакции:

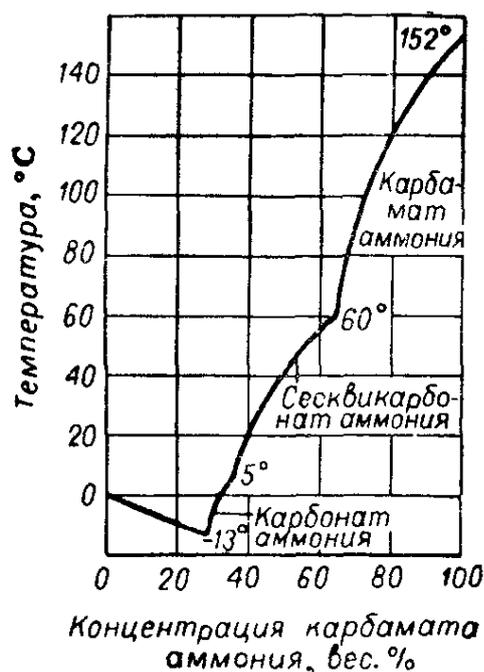


Рисунок 1.9 – Растворимость системы карбамат аммония–вода [92]

Растворимость сесквикарбоната аммония меньше растворимости карбамата аммония.

На стадии абсорбции газов в зоне ввода парогазовой смеси в холодильник газа дистилляции объемная доля паров воды достигает 20 %. Конденсация паров воды приводит к образованию пленки жидкости на поверхности холодильных труб, которая насыщается карбаматом аммония. При снижении температуры ниже 60 °С насыщенный раствор карбамат аммония переходит в раствор сесквикарбоната аммония, который кристаллизуется на охлажденных поверхностях и забивает холодильник газа дистилляции и холодильную зону абсорбера. Поэтому температура жидкости и поступающей со стадии дистилляции парогазовой смеси не должна быть ниже 60 °С.

На одну тонну соды из отделения дистилляции поступает примерно 450 кг аммиака, 260 кг CO₂ и 140 кг паров воды. Равновесное давление паров воды $P_{H_2O}^*$ над аммонизированным рассолом рассчитывается по уравнению [93]:

$$P_{H_2O}^* = P_0 \cdot (1 - 0,82 \cdot [NaCl] - 1,5 \cdot [NH_3] + 0,1 \cdot [CO_2]), \quad (1.50)$$

где P_0 – давление паров воды над чистой водой, мм рт. ст.;

$[NaCl]$, $[NH_3]$, $[CO_2]$ - концентрации соответствующих компонентов, кг/кг раствора.

В процессе абсорбции газов после стадии дистилляции основная доля паров воды быстро конденсируется в аммонизированном рассоле, что влечет за собой увеличение объема жидкости и уменьшение концентрации хлорида натрия. Для предотвращения этого отрицательного явления парогазовую смесь перед абсорбером передают в холодильник газа дистилляции (ХГДС). В ХГДС парогазовый поток охлаждают до температуры 58–60 °С. При охлаждении до температуры ниже 55 °С происходит образование твердых углеаммонийных солей, которые забивают трубопроводы.

Твердые углеаммонийные соли образуются преимущественно тогда, когда концентрация аммиака и диоксида углерода в газовой фазе значительно

превышает равновесную концентрацию над насыщенным раствором образующейся твердой соли.

На рисунке 1.10 представлена диаграмма состояния системы $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Линия A'B'C'D'E' соответствует составу насыщенных растворов. Точки пересечения этой линии с изотермами характеризуют температуру и состав газовой фазы, при которых образуется твердая соль.

Соотношения $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ в газах после стадии дистилляции практически постоянное и определяется по материальному балансу стадии дистилляции. Величина этого отношения равна 0,5 при любом давлении и любой температуре в колонне дистилляции.

В таблице 1.2 представлены условия начала процесса образования твердой соли в газовой фазе.

Таблица 1.2 – Условия начала кристаллизации твердых углеаммонийных солей из газа стадии дистилляции

P, мм рт. ст.	t, °C	Содержание, %			p, мм рт. ст.	t, °C	Содержание, %		
		CO ₂	NH ₃	H ₂ O			CO ₂	NH ₃	H ₂ O
120	22	26,2	49,3	24,5	700	52	31,3	59,1	9,6
170	30	26,9	50,8	22,3	720	50	32,1	60,5	7,4
190	33	27,3	51,5	21,2	755	40	33,0	62,3	4,7
290	40	28,3	53,4	18,3	760	38	33,2	62,5	4,3
380	45	29,4	55,4	15,2	820	30	34,2	64,5	1,3
570	50	30,6	57,6	11,8	–	–	–	–	–

Из таблицы 1.2 следует, что с повышением давления от 120 мм рт. ст. до 700 мм рт. ст. температура образования твердой фазы возрастает. При давлении выше 700 мм рт. ст., когда в газе почти не остается паров воды, в твердую фазу выделяется карбамат аммония, на образование которого не расходуется вода. При этом начальная температура выделения этой соли из газа, как и концентрация паров воды в газе, снижается с повышением давления.

При давлении в интервале $700 > P > 120$ мм рт. ст. образуется твердая соль сесквикарбонат аммония – $2 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а при $P < 120$ мм рт. ст. кристаллизуется бикарбонат аммония [42].

По данным [87] реакция образования карбамата аммония из аммиака и газообразного диоксида углерода при атмосферном давлении и обычной температуре протекает относительно медленно. Скорость этой реакции зависит от давления и при прочих равных условия пропорциональна квадрату давления. При давлении около 10 МПа и температуре 150 °С реакция протекает почти мгновенно.

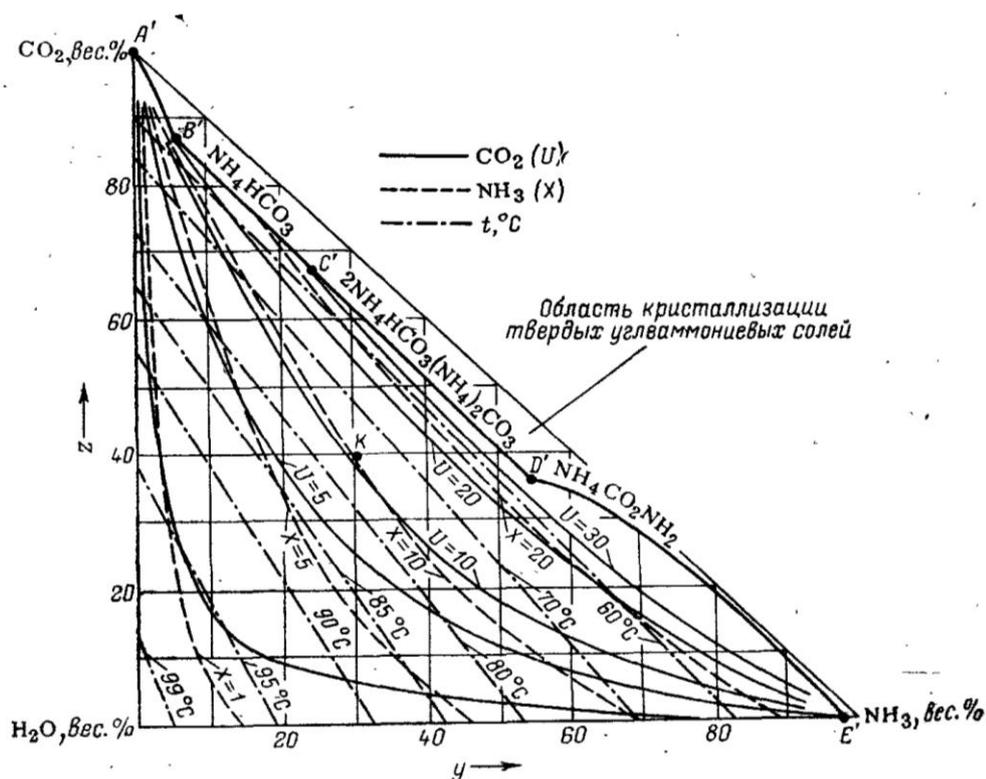


Рисунок 1.10 – Диаграмма системы $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при давлении 760 мм рт. ст. Состав газа: y – вес. % NH_3 и z – вес. % CO_2 ; состав раствора: x – вес. % NH_3 и u – вес. % CO_2 [42]

Исследование кинетики реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода описано в работе [94]. Авторы исследовали влияние на скорость прямой реакции таких параметров, как: температура (-78 °С ÷ $+ 20$ °С), давление

исходной газовой смеси (4,0 кПа – 13,3 кПа), величина поверхности реакционного сосуда и присутствие твердого продукта. Установлено, что реакция между газообразными аммиаком и диоксидом углерода с образованием твердого карбамата аммония является гетерогенной. Эта реакция начинается на поверхности сосуда и в дальнейшем протекает по поверхности твердого продукта, как автокаталитическая реакция. Важной стадией реакции является процесс зародышеобразования новой фазы. Реакция имеет период индукции и относится к числу низкотемпературных реакций, скорость которых возрастает с понижением температуры. Кажущаяся энергия активации реакции отрицательная и составляет – 21 кДж/моль. На начальной стадии, когда конечного продукта в системе еще нет, для протекания реакции требуется определенное критическое пересыщение газовой фазы. Закономерности реакции во многом аналогичны закономерностям физических процессов конденсации. Предложен механизм реакции образования твердого карбамата аммония из газообразной смеси аммиака и диоксида углерода.

Другие авторы считают, что реакция образования твердого карбамата аммония из газообразных аммиака и диоксида углерода быстрая и экзотермическая [95, 96].

В работе [59] показано, что в газовой фазе между аммиаком и диоксидом углерода протекает реакция с образованием молекулы карбаминовой кислоты по уравнению (1.44). Величина энергии активации прямой реакции (1.44) E_a равна 36,8–62,5 ккал/моль, энергия активации обратной реакции E_d – 51,7 ккал/моль, энергия реакции Δ_p – (– 5,6) ккал/моль (E_a , E_d – параметры, рассчитанные при температуре 313 К; Δ_p – параметр, рассчитанный при температуре 0 К). Реакция эндотермическая. В присутствии воды E_a значительно ниже и находится в диапазоне 6,4 – 9,6 ккал/моль, E_d = 10,2 ккал/моль, Δ_p – (–5,2) ккал/моль. Карбаминовая кислота реагирует с молекулой аммиака в газовой фазе с образованием молекулярного комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{HOOCN}_2$. Ионный комплекс $(\text{NH}_3) \cdot (\text{HOOCN}_2)$ не образуется. В присутствии воды реакция является

экзотермической. Различия в тепловом эффекте реакций автор объясняет тепловым эффектом растворения аммиака в воде.

Карбаминовая кислота, образованная в газовой фазе, при растворении в воде может распадаться на ионы или на аммиак и диоксид углерода. Образованный ион NH_2COO^- взаимодействует с NH_4^+ по реакции:



1.3 Технологическая схема и оборудование стадии получения аммонизированного рассола

Основной задачей стадии абсорбции газов является: максимально полное поглощение аммиака из парогазовой смеси, поступающей со стадии дистилляции и получения аммонизированного рассола с концентрации общего аммиака 100 – 106 н.д. и концентрацией общего CO_2 40 – 45 н.д.. На одну тонну соды из отделения дистилляции поступает примерно 450 кг аммиака, 260 кг CO_2 и 140 кг паров воды.

Суммарные потери аммиака в производстве соды составляют около 15 кг/т.с.. С газами после ПГКЛ-2 теряется около 0,3 – 0,4 кг/т.с. [42]. Остальные потери аммиака приходятся на отходящие газы после ПГАБ. Отходящие газы после ПГАБ направляют в ПГСЦ, где получают слабоаммонизированную жидкость, которую направляют на стадию малой дистилляции или на стадию фильтрации для промывки барабанных или ленточных вакуум-фильтров.

Для максимального эффективного поглощения аммиака на практике в основном используют противоточный способ взаимодействия газовой и жидкой фаз, при котором достигается максимальная движущая сила процесса абсорбции аммиака.

В процессе растворения аммиака и взаимодействия его с диоксидом углерода выделяется значительное количество тепла, поэтому в технологической

схеме предусмотрены холодильники. По способу отвода тепла известно несколько вариантов исполнения технологических схем стадии абсорбции. Технологические схемы с выносными оросительными или пластинчатыми холодильниками обеспечивают охлаждение жидкости. Технологические схемы со встроенными в абсорбер холодильниками обеспечивают охлаждение, как жидкости, так и газа.

Схема стадии абсорбции с охлаждением жидкой фазы в выносном холодильнике представлена на рисунке 1.11.

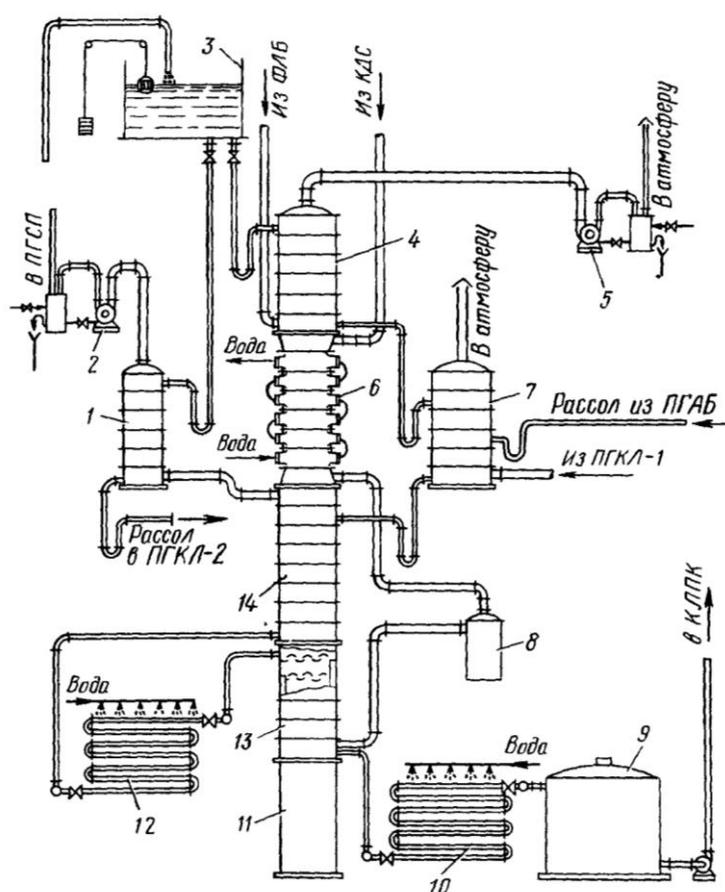


Рисунок 1.11 – Принципиальная технологическая схема стадии абсорбции с промежуточным охлаждением жидкой фазы: 1 – промыватель газа абсорбции, 2, 5 – вакуум-насосы, 3 – напорный бак, 4 – промыватель воздуха фильтров, 6 – холодильник газа дистилляции, 7 – второй промыватель газа колонн, 8 – сепаратор-брызгоуловитель, 9 – сборник аммонизированного рассола, 10, 12 – оросительные холодильники, 11 – постамент (резервуар), 13 – второй абсорбер, 14 - первый абсорбер [12]

Рассол со стадии очистки центробежными насосами поступает в напорный бак 3, откуда он самотеком попадает в аппараты стадии абсорбции. Способ подачи рассола через напорный бак облегчает регулировку процесса абсорбции, устраняет возможность утечки аммиака и рассола через сальниковые устройства насосов и снижает расход электроэнергии. Чистый рассол используют для поглощения аммиака из отходящих газов. Примерно 75 – 80 % рассола поступает из напорного бака 3 в промыватель воздуха фильтров 4 (ПВФЛ). В ПВФЛ также поступает воздух со стадии фильтрации, который содержит 0,5 – 1,0 об. % аммиака. После ПВФЛ рассол поступает во второй промыватель газа колонн (ПГКЛ-2). В ПГКЛ-2 поглощается аммиак и частично диоксид углерода из отходящих газов стадии карбонизации с содержанием NH_3 10 об. % и CO_2 8 об. %. Остальная часть чистого рассола (20-25 %) направляется в промыватель газа абсорбции (ПГАБ), где поглощается аммиак из газов после первого и второго абсорберов, содержащих 5 об. % NH_3 .

На стадии абсорбции также происходит частичное поглощение диоксида углерода, который содержится в отходящих газах стадии карбонизации и поступает на стадию абсорбции с газом дистилляции. Газ из ПВФЛ, проходя через вакуум-насос 5, создающий разрежение на вакуум-фильтрах, выбрасывается в атмосферу. Газ из ПГАБ поступает в вакуум-насос 2 и передается в холодильник газа содовых печей, так как содержит высокую концентрацию диоксида углерода – не менее 75 об. % (60-70 кг на одну тонну соды). Отходящие газы из ПГКЛ-2 выбрасываются в атмосферу, предварительно пройдя очистку в санитарных промывателях.

Рассол после ПВФЛ и ПГАБ направляют в ПГКЛ-2, а затем на основную стадию – абсорбцию газовой смеси после стадии дистилляции. Абсорбцию проводят в две ступени – в первом абсорбере (АБ-1) и во втором абсорбере (АБ-2). Наличие двух ступеней необходимо для промежуточного охлаждения рассола, нагревающегося в процессе растворения аммиака, взаимодействия аммиака с диоксидом углерода и конденсации водяного пара, поступающего с газом

дистилляции. После первого абсорбера температура рассола достигает 60 – 65 °С. Охлаждение рассола проводят в оросительном холодильнике 12. После холодильника рассол поступает во второй абсорбер, где также нагревается до температуры 65 °С. Затем рассол повторно охлаждается в оросительном холодильнике 9 и направляется в сборник аммонизированного рассола (САР) 10. Чтобы обеспечить самотек рассола на оросительный холодильник, второй абсорбер и стоящие на нем аппараты расположены на постаменте – резервуаре – 11.

В процессе абсорбции газов основная доля паров воды быстро конденсируется в аммонизированном рассоле, что влечет за собой увеличение объема жидкости и уменьшение концентрации хлорида натрия. Для предотвращения этого отрицательного явления парогазовую смесь перед абсорбером передают в холодильник газа дистилляции (ХГДС). В ХГДС 6 парогазовый поток охлаждают с температуры 68 °С до температуры 58 – 60 °С и отделяют от брызг в сепараторе-брызгоуловителе 8. После сепаратора-брызгоуловителя 8 газ последовательно проходит второй абсорбер 13, первый абсорбер – 14, промыватель газов абсорбции 1. После охлаждения газа дистилляции в ХГДС образуется конденсат, содержащий 150 – 200 н.д. аммиака и диоксид углерода. Данный конденсат называют «слабой» жидкостью и регенерируют на отдельной установке в малой дистилляционной колонне. Получаемый при этом газ охлаждают до температуры 58 – 60 °С и направляют в первый абсорбер. Охлаждение газового потока в ХГДС снижает содержание паров воды, тем самым увеличивая концентрацию аммиака и диоксида углерода на входе во второй абсорбер. При охлаждении газа до температуры ниже 55 °С происходит образование твердых углеаммонийных солей, которые забивают трубопроводы [12].

Описанная схема разделения потоков рассола по аппаратам осуществляется при наличии в технологической схеме нескольких абсорбционных колонн,

которые комплектуются одним промывателем воздуха фильтров и одним промывателем газа абсорбции.

Рассмотренная схема разделения потоков рассола по аппаратам не позволяет обеспечить эффективную очистку отходящих газов по аммиаку (20 мг/м^3 [97]), выбрасываемых в атмосферу после ПГКЛ-2. Поэтому была разработана другая схема, в которой 75 % чистого рассола подают в ПГКЛ-2, а остальные 25 % чистого рассола подают в ПВФЛ. Рассол из ПВФЛ и ПГКЛ-2 подается в ПГАБ, а затем в АБ-1, АБ-2. Такая принципиальная схема стадии абсорбции представлена на рисунке 1.12 [44].

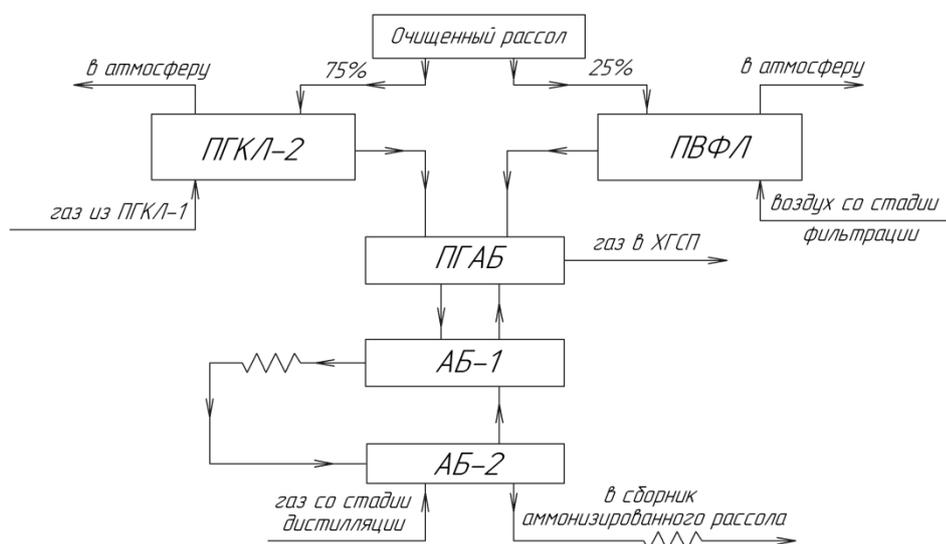


Рисунок 1.12 – Принципиальная схема стадии абсорбции [44]

При наличии в технологической схеме одной абсорбционной колонны 20 % рассола поступает в ПВФЛ, а остальные 80 % в ПГКЛ-2. После ПВФЛ рассол поступает в ПГАБ. Далее рассол из ПГКЛ-2 и ПГАБ подается непосредственно в абсорбер.

Принципиальная схема отделения абсорбции с одновременным охлаждением жидкой и газовой фазы представлена на рисунке 1.13.

Основным отличием технологической схемы стадии абсорбции, представленной на рисунке 1.11, от технологической схемы, представленной на рисунке 1.13, является отсутствие оросительного холодильника для жидкости

после первого абсорбера, проведение процесса абсорбции в одном абсорбере, нижняя часть которого состоит из холодильных бочек, и отсутствие холодильника газа дистилляции, функцию которого выполняет холодильная часть абсорбера. В холодильные бочки встроены трубки, по внутреннему пространству которых движется охлаждающая вода. Охлаждающие трубки сверху через распределительную плиту орошаются аммонизированным рассолом, а снизу в том же межтрубном пространстве поднимается парогазовая смесь со стадии дистилляции.

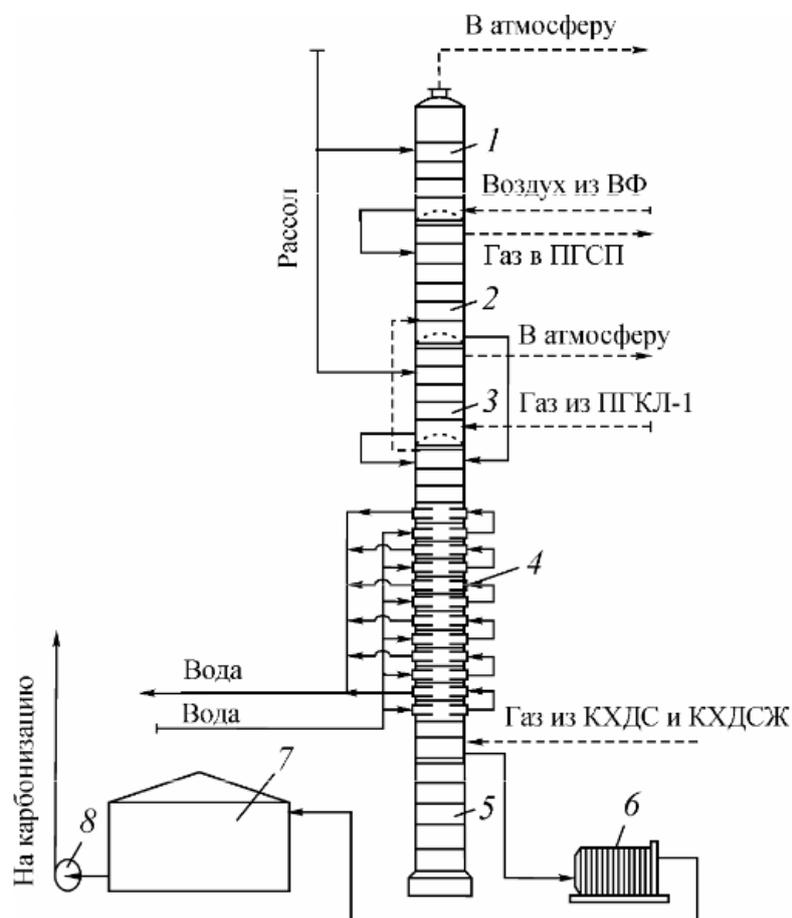
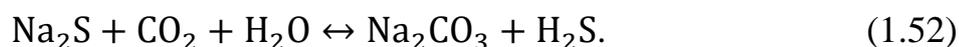


Рисунок 1.13 – Принципиальная схема стадии абсорбции с абсорбционной колонной со встроенными теплообменниками: 1– промыватель воздуха фильтров, 2 – первый промыватель газа абсорбции, 3– второй промыватель газа колонн, 4 – абсорбер, 5 – емкость, 6 – пластинчатый холодильник аммонизированного рассола, 7– сборник аммонизированного рассола, 8 – насос [98]

Конструкция абсорбера со встроенными теплообменниками требует высокой степени очистки рассола. Нарушение процесса предварительной очистки рассола приводит к загрязнению охлаждающей поверхности теплообменников углеаммонийными солями. Промывку от инкрустаций углеаммонийных солей на холодильных поверхностях аппаратов стадии абсорбции проводят соляной кислотой с концентрацией 18-23 %. При потере герметичности труб возможно разбавление рассола водой. Замена поврежденных труб и промывка от углеаммонийных солей требует остановки аппарата на определенное время. Последнее ввиду непрерывности технологического процесса требует наличия резервной линии стадии абсорбции.

Для предотвращения коррозии в аппаратах стадии абсорбции в АБ-1 подают раствор сульфида натрия Na_2S с расходом около 1 кг на тонну кальцинированной соды. При его взаимодействии с диоксидом углерода образуется сероводород H_2S по реакции:



Сульфид водорода в растворе взаимодействует с поверхностью чугунных и стальных аппаратов, образуя защитную пленку сульфида железа. Если потери аммиака компенсируют аммиачной водой с коксохимических предприятий, содержащих H_2S , то сульфид натрия не вводят [12].

Также в качестве материала для основных конструкций и теплообменных поверхностей аппаратов используют титан, поскольку он представляет собой единственный коррозионно-стойкий материал для производства кальцинированной соды аммиачным способом. Перспективным материалом для производства соды, является алюминий и сплавы на его основе [39].

Во всех аппаратах рассмотренных технологических схем газ и жидкость движутся в противотоке друг к другу.

Все аппараты стадии абсорбции кроме ПГКЛ-2 работают под разрежением. Жидкость между аппаратами передают с помощью труб через соответствующие

гидрозатворы. Гидрозатворы необходимы в связи с тем, что аппараты стадии абсорбции работают под разным давлением.

Абсолютное давление парогазовой смеси, поступающей со стадии дистилляции составляет примерно 700 мм рт. ст. и все разрежение, создаваемое вакуум-насосами на стадии абсорбции расходуется на преодоление сопротивления барботажных аппаратов. Вакуум-насосы расположены после сепаратора газа абсорбции. Сепаратор газа расположен после ПГАБ.

Нормы работы аппаратов стадии абсорбции для технологической схемы с одной абсорбционной колонной представлены в таблице А.2, приложение А. Как видно из данных таблицы, суммарное гидравлическое сопротивление абсорбционной колонны и промывателя газов абсорбции составляет 200 мм рт. ст.

В настоящее время на действующем производстве кальцинированной соды в городе Стерлитамак стадия абсорбции работает по технологической схеме с одновременным охлаждением жидкой и газовой фазы. Материальные потоки стадии абсорбции распределены следующим образом. Большую часть насыщенного рассола (80-85 %) с расходом не более 250 м³/ч подают в ПКГЛ-2. Меньшую часть насыщенного рассола 15-20% с расходом 5-80 м³/ч подают в ПВФЛ. Из ПВФЛ рассол с концентрацией аммиака 4 н.д. поступает в ПГАБ, где насыщается аммиаком до концентрации 40 н.д. Частично аммонизированный рассол из ПКГЛ-2 с содержанием аммиака 24 н.д. и рассол из ПГАБ подают на распределительную тарелку в АБ-1. Далее рассол поступает в АБ-2, а из него в сборник аммонизированного рассола.

На стадии абсорбции расположено по семь элементов АБ-1, АБ-2, ПКГЛ-2, ХГДС и по три элемента ПГАБ и ПВФЛ. Большинство аппаратов стадии абсорбции это аппараты барботажного типа с многоколпачковыми и ситчатыми тарелками. Абсорберы АБ-1 элементов абсорбции № 2, № 5, второй абсорбер АБ-2, и холодильники газа дистилляции ХГДС элементов абсорбции № 1 – 7 оборудованы встроенными холодильными бочками.

В аппаратах элементов абсорбции № 1, 3, 4, 6, 7 движение жидкости и газа осуществляется по принципу противотока. В элементах абсорбции № 2, 5 внутри первого абсорбера АБ-1 и второго абсорбера АБ-2 движение газа и рассола осуществляется в режиме прямотока.

Для поглощения аммиака и диоксида углерода на стадии абсорбции из парогазовой смеси стадии дистилляции исторически применяли как аппараты барботажного типа, так и аппараты скрубберного типа. Принято считать, что для поглощения аммиака предпочтительны скрубберные аппараты, для поглощения CO_2 – барботажные. Для полноты поглощения CO_2 большое значение имеет присутствие аммиака – активного компонента, взаимодействующего с CO_2 и тем самым способствующего его поглощению. С этой точки зрения для перспективной абсорбции CO_2 более предпочтительны аппараты с прямотоком газа и жидкости, а также с циркулирующей жидкости, что может осуществляться в аппаратах скрубберного типа. В этих условиях поступающий в аппарат диоксид углерода с самого начала и до выхода из аппарата контактирует с жидкостью, богатой аммиаком. При действующем противотоке газ на выходе из аппарата встречается с рассолом, который содержит меньшее количество растворенного аммиака.

Гидравлическое сопротивление скрубберных аппаратов меньше, чем гидравлическое сопротивление колонных барботажных аппаратов. Скрубберные аппараты могут обеспечить возможность полного высвобождения вакуумных насосов и работать от разрежения, создаваемого компрессором.

Кроме того, при применении скрубберных абсорберов после ХГДС давление газа составило бы 800 – 840 мм рт. ст.. При таком давлении газ можно охладить до температуры 30 °С без конденсации углеаммонийных солей (см. таблицу 1.2). В таких условиях снижается содержание водяных паров и, следовательно, повышается концентрация хлорида натрия в аммонизированном рассоле. Очевидно, что применение скрубберных аппаратов в системе дистилляция – абсорбция имеет положительные стороны. Однако известные

скрубберные аппараты не являются надежными из-за забивания насадки осадком солей. Поэтому в производстве кальцинированной соды используют аппараты барботажного типа с противотоком газа и жидкости. При этом абсолютное давление газа на входе в АБ-2 составляет 700 – 760 мм рт. ст. и на выходе из ПГАБ – 480 – 500 мм рт. ст. Давление газа на выходе из ПВФЛ равно 400 мм рт. ст., на входе газа в ПГКЛ-2 около 900 мм рт. ст. и на выходе – 800 мм рт. ст. [42].

Основным конструкционным элементом барботажного аппарата является барботажная тарелка. На рисунке 1.14 изображена конструкция многоколпачковой барботажной тарелки.

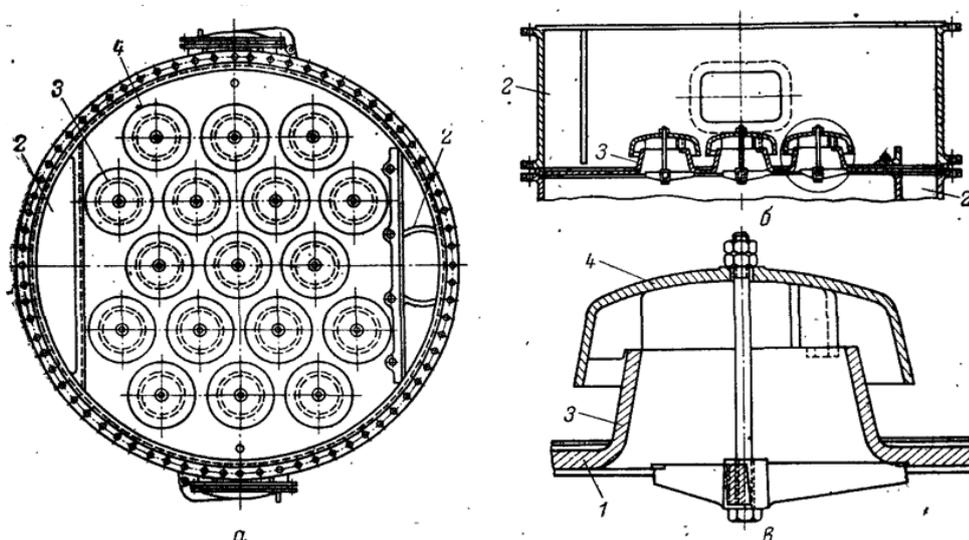


Рисунок 1.14 – Барботажная тарелка: а, б – план и разрез, в – горловина и колпачок, 1 – днище тарелки, 2 – перелив, 3 – горловина, 4 колпачок горловины

Каждый аппарат стадии абсорбции монтируется из нескольких цилиндрических бочек (царг) с фланцами, между которыми болтами зажаты барботажные тарелки.

Все аппараты стадии абсорбции имеют диаметр 2,8 м и отличаются друг от друга числом барботажных тарелок. В промывателе воздуха фильтров и промывателе газов абсорбции размещено по 4 тарелки, ПГКЛ-2 – шесть, АБ-1 – пять. Высота ПГКЛ-2 – 8,8 м, остальные аппараты – 7 м. АБ-2 представляет собой

абсорбционную колонну скрубберного типа, состоящую из 9 чугунных бочек. Схема абсорбера АБ-2 представлена на рисунке 1.15.

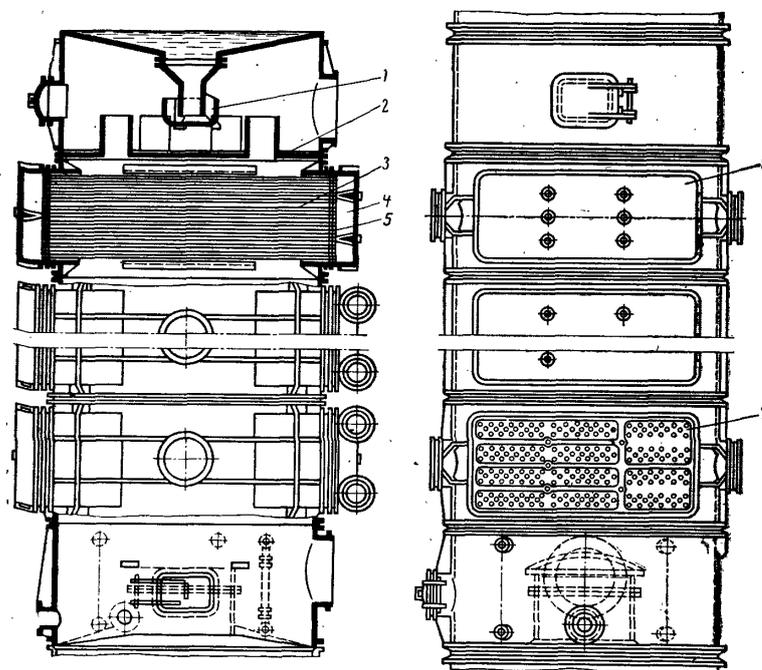


Рисунок 1.15 – Действующий абсорбер АБ-2: 1 – гидравлический затвор; 2 – распределительная тарелка; 3 – холодильные трубки; 4 – перегородочная камера; 5 – трубная решетка; 6 – крышка трубной решетки; 7 – окно в царге

Высота абсорбера АБ-2 – 12 метров. В качестве насадки в аппарате используются охлаждаемые водой трубы. Трубы вмонтированы в трубные решетки. Каждый теплообменник размещен внутри чугунной бочки. Всего в аппарате установлено семь чугунных бочек. Поверхность охлаждения одной бочки – 170 м^2 . Трубки в холодильниках диаметром $50 \times 6,5 \text{ мм}$ и длиной 3150 мм , выполнены из легированного хромоникелевого чугуна [14]. Но в настоящее время чугунные трубы ввиду слабой коррозионной стойкости заменены на титановые трубы. Объем занимаемый холодильными трубками в АБ-2 составляет 80 %.

Холодильник газа дистилляции ХГДС также входит в состав абсорбционной колонны и имеет пять холодильных бочек с суммарной поверхностью охлаждения – 850 м^2 . Схема ХГДС представлена на рисунке 1.16.

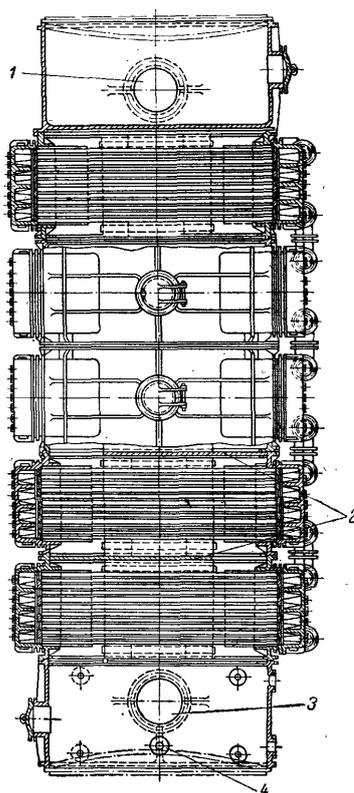


Рисунок 1.16 – Холодильник газа дистилляции: 1 – штуцер для входа газа; 2 – перегородки между царгами; 3 – штуцер для выхода газа; 4 – штуцер для выхода конденсата

На рисунке 1.17 представлена конструкция абсорбера с противоточными трубно-решетчатыми и решетчатыми контактными элементами, разработанная в середине 80-х годов [10].

Противоточный абсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат высотой 19,8 м, диаметром – 2,8 м. Абсорбер состоит из 20 царг, выполненных из чугуна марки СЧ 24-44 (ГОСТ 1412-70) со стенками толщиной 30 – 40 мм. В верхней части абсорбера расположены четыре противоточные решетчатые тарелки и одна распределительная тарелка, необходимая для равномерного распределения жидкости по всему сечению аппарата.

Противоточная решетчатая тарелка выполнена из титана марки ВТ1-0. В верхней части абсорбера абсорбция ведется без отвода тепла.

Слабоаммонизированный рассол нагревается до 60 °С. Схема противоточной решетчатой тарелки представлена на рисунке 1.18.

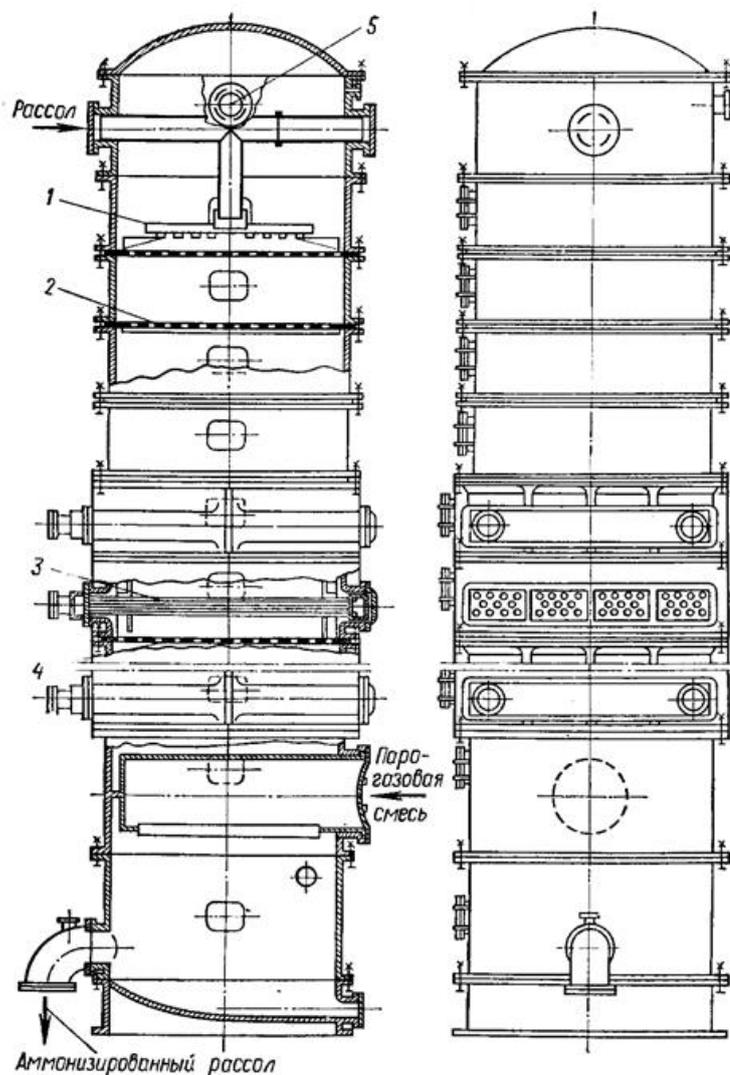


Рисунок 1.17 – Абсорбер с трубно-решетчатыми тарелками: 1 – распределительное устройство, 2 – противоточная решетчатая тарелка, 3 – противоточный трубно-решетчатый контактный элемент, 4 – перераспределительная тарелка, 5 – штуцер выхода парогазовой смеси

В нижней части абсорбера расположено 12 восьмиходовых противоточных трубно-решетчатых тарелок и три перераспределительные решетчатые противоточные тарелки. Последние предназначены для равномерного распределения потока стекающей жидкости и устанавливаются через каждые три

царги с трубно-решетчатыми контактными элементами. Перераспределительная тарелка по конструкции аналогична противоточной решетчатой тарелке.

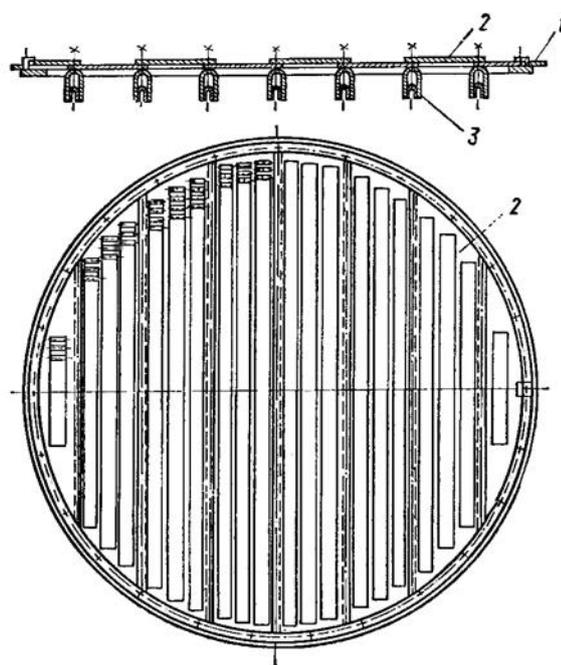


Рисунок 1.18 – Противоточная решетчатая тарелка: 1 – опорное кольцо, 2 – съемная секция тарелки, 3 – опорная балка

Объем занимаемый холодильными трубками в холодильной части абсорбере составляет 40 %.

Противоточные трубно-решетчатые контактные элементы более эффективны по сравнению с традиционными колпачковыми тарелками и трубчатыми холодильниками поскольку обладают большей поверхностью контакта фаз и могут работать в широком диапазоне нагрузок по жидкости и газу.

На основе конструкции абсорбционной колонны с противоточными трубно-решетчатыми и решетчатыми контактными элементами в начале 2000-х годов была разработана абсорбционная колонна с прямоточным способом контакта фаз [99]. На рисунке 1.19 представлена схема абсорбционной колонны, в которой реализуется прямоточный способ.

Абсорбционная колонна состоит из пустотелых и холодильных чугунных бочек. Холодильные бочки образуют верхнюю 1 и нижнюю 2 холодильные зоны.

В верхней холодильной зоне охлаждающая жидкость движется сверху вниз, а в нижней холодильной зоне – снизу вверх. Преимуществом разработанной колонны является гидравлическое сопротивление, которое составляет 55 мм рт. ст. Применение абсорбционной колонны данного типа снижает сопротивление газа на пути от колонны дистилляции до ПГАБ. Последнее позволяет исключить использование вакуум-насоса, поскольку давление газа на выходе из ПГАБ становится равным давлению на входе в ПГСП [99].

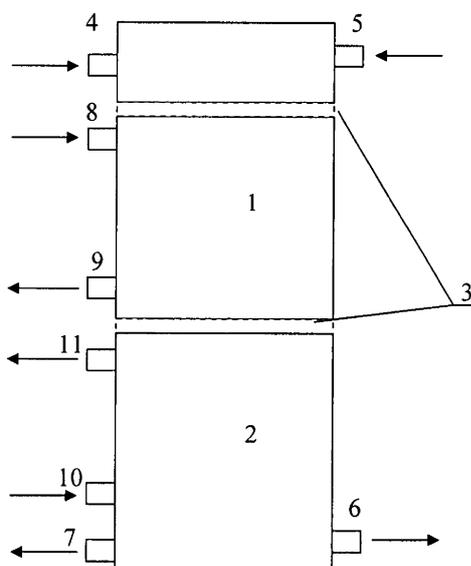


Рисунок 1.19 – Схема абсорбционной колонны с прямоточным способом контакта фаз: 1 – верхняя холодильная зона, 2 – нижняя холодильная зона, 3 – распределительные тарелки, 4 – патрубок входа рассола, 5 – патрубок входа парогазовой смеси, 6 – патрубок выхода газа, 7 – патрубок выхода аммонизированного рассола, 8, 10 – патрубки входа охлаждающей жидкости, 9, 11 – патрубки выхода охлаждающей жидкости [99]

В таблице 1.3 приведена характеристика действующих абсорберов: барботажного противоточного абсорбера с колпачковыми тарелками, барботажного противоточного абсорбера с противоточными трубно-решетчатыми и решетчатыми тарелками и абсорбера с прямоточным способом контакта фаз на охлаждаемых трубках.

Таблица 1.3 – Сравнительная характеристика действующих абсорберов стадии абсорбции

	Абсорбер барботажный			Абсорбер противоточный	Абсорбер прямоточный
	АБ-1	АБ-2	Всего		
Производительность, т/сутки	600	600	600	900	1100
Диаметр, м	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Высота, м	6,96	13,73	20,7	19,8	19,5
Гидравлическое сопротивление, мм рт. ст.	–	–	160-190	160-190	55
Доля объема холодильных трубок по отношению к общему объему холодильников, %	–	80	80	40	–
Доля объема холодильных трубок по отношению к общему объему всего абсорбера, %	–	–	54	25	–
Содержание CO_3^{2-} н.д.	22-24	36-38	36-38	31-41	41-52

К недостаткам перечисленных абсорберов можно отнести: сложность конструкции, высокое гидравлическое сопротивление, значительный брызгонос со ступени на ступень и на выходе из аппарата (особенно при повышении расхода газа), неустойчивая работа при изменении нагрузок по фазам, недостаточно интенсивный гидродинамический режим, ограниченная пропускная способность по газу и зарастание внутренних поверхностей твердыми углеаммонийными солями.

1.4 Заключение по литературному обзору

Анализ аммиачного способа производства кальцинированной соды показал, что, несмотря на значительные недостатки, аммиачный способ на территории Российской Федерации будет оставаться основным. Поэтому в настоящее время актуальной является задача модернизации технологии данного способа производства. Среди недостатков технологии можно выделить значительные потери аммиака, которые приходятся на стадию абсорбции.

Стадия абсорбции является одной из основных стадий производства кальцинированной соды. На стадии получают промежуточный продукт – частично карбонизованный аммонизированный рассол.

В процессе развития стадии получения аммонизированного рассола ее технологическая схема принципиально не изменилась. Произошли лишь изменения в распределении потоков жидкости между аппаратами, что связано с поиском способов сокращения потерь аммиака на данной стадии. Другим недостатком стадии является ведение процесса под значительным разрежением. Разрежение на стадии создают для преодоления гидравлического сопротивления действующих абсорберов. Высокое разрежение уменьшает величину движущей силы процесса абсорбции аммиака. Последнее компенсируют на практике увеличением числа ступеней контакта фаз, из-за чего возрастает гидравлическое сопротивление аппаратов. Увеличение разрежения на стадии абсорбции приводит к снижению температуры кипения аммонизированного рассола, возрастанию равновесного давления аммиака над аммонизированным рассолом, резкому снижению движущей силы процесса абсорбции вплоть до перехода процесса абсорбции в противоположный процесс десорбции. По этой причине жидкость на тарелках иногда закипает. Происходит прорыв гидрозатворов. Абсорберы на стадии абсорбции становятся неработоспособными. Поэтому известный способ проведения процесса на стадии получения аммонизированного рассола под разрежением является ненадежным, неэффективным и не позволяет создавать аппараты высокой производительности.

Расчет числа теоретических ступеней контакта фаз для абсорбции аммиака на стадии получения аммонизированного рассола показал, что для эффективной абсорбции аммиака достаточно трех теоретических ступеней контакта фаз. Однако в действующих многоступенчатых абсорберах число ступеней контакта фаз достигает 12. Это связано с тем, что процесс проводят при температуре 60 °С для обеспечения максимально возможной скорости химической реакции в жидкости между аммиаком и диоксидом углерода. Однако приведенные в литературе исследования по влиянию температуры на скорость процесса

неоднозначны. Кроме этого, диоксид углерода поглощается не полностью и его концентрация после ПГАБ составляет 75 – 90 % об. По этой причине в действующей технологии газовый поток после стадии абсорбции направляют через ПГСП на стадию карбонизации.

Анализ литературы показал, что ученые до сих пор не могут прийти к единому мнению по закономерностям механизма и кинетики процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака. В литературе математическое описание хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака основано на закономерностях массопередачи, осложненной химическими реакциями в жидкости. Однако этот подход не решает противоречия связанного с неполным поглощением диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола и не учитывает реакцию в газе между аммиаком и диоксидом углерода, протекающую с образованием твердых солей, которые накапливаются на внутренних поверхностях абсорберов и затрудняют проведение процесса.

Обзор конструкций аппаратов на стадии получения аммонизированного рассола показал, что наиболее эффективными являются не многоступенчатые барботажные аппараты, а аппараты скрубберного типа. Эти аппараты обладают меньшим гидравлическим сопротивлением, могут обеспечить повышение производительности и могут обеспечить полное высвобождение вакуумных насосов. При этом аппараты скрубберного типа могут работать от разрежения, создаваемого компрессором. Однако известные конструкции скрубберных аппаратов являются ненадежными из-за зарастания насадки углеаммонийными солями. Поэтому в действующей технологии до сих пор применяют аппараты барботажного типа с противотоком газа и жидкости. Кроме того, известные аппараты стадии получения аммонизированного рассола выполнены из чугуна, что требует размещения аппаратов в здании с большими капитальными затратами.

Источником перечисленных недостатков стадии получения аммонизированного рассола являются несовершенство не только способа ведения процесса, но и несовершенство конструкции действующего оборудования.

Для модернизации технологии на стадии получения аммонизированного рассола необходимо исследовать кинетику протекающих процессов, поскольку именно она в значительной степени определяет технологические режимы проведения процесса и его аппаратное оформление.

2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Во второй главе дана характеристика объекта исследования, перечислены химические вещества и лабораторное оборудование, используемые в экспериментальных исследованиях, представлены схемы экспериментальных установок и порядок проведения экспериментальных исследований, описаны методики определения состава жидкости и газа.

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является стадия получения аммонизированного рассола в технологии производства кальцинированной соды аммиачным способом. Предметом исследования являются кинетические закономерности физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола.

В процессе экспериментального исследования использовались материалы, характеристики которых приведены в таблице 2.1, и следующее оборудование: термостат циркуляционный LOIP LT-212а, газоанализатор ИГС-98 «Комета-М», весы аналитические Vibra HL, мешалка магнитная IKA C-MAG HS4 с подогревом, компрессор, рН- метр рН-150МА, установка для ускоренного метода определения диоксида углерода, реометр – 2 шт., колбы конические ГОСТ 25336 (объем 250 см³), мерный цилиндр (1000 см³), мерный цилиндр (100 см³), воронка коническая (диаметр 100 мм), бюретки для титрования, секундомер, пипетки для отбора проб жидкости и газа.

Таблица 2.1 – Характеристика химических веществ, используемых в исследованиях

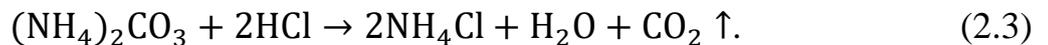
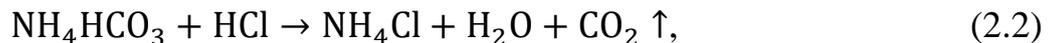
Наименование	Стандарт	Состав
1	2	3

1	2	3
Аммиак водный, ч.д.а	ГОСТ 3760-79 № ООН 2672	Массовая доля NH_3 не менее 25 %
Барий хлористый 2– водный $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч.	ГОСТ 4108-72	Массовая доля $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 99,6 %
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72	рН воды 5,4 – 6,6
Гелий марка А (чистый)	ТУ-0271-135-31323949- 2005	Объемная доля гелия не менее 99,995 %
Диоксид углерода газообразный, в.ч.	ТУ-2114-011-45905715- 2015	Объемная доля CO_2 не менее 99,995 %
Кислота азотная, х.ч.	ГОСТ 4461-77	Массовая доля азотной кислоты (HNO_3) – не менее 65 %
Кислота серная, конц., х.ч.	ГОСТ 4204-77	Массовая доля серной кислоты (H_2SO_4) 93,6 – 95,6 %
Метиловый оранжевый	ГОСТ 4919.1-77	Концентрация 0,01 г/дм ³
Натрий хлористый NaCl , х.ч.	ГОСТ 4233–77	Массовая доля NaCl – 99,9 %
Натрия гидроокись NaOH , х.ч.	ГОСТ 4328-77	Массовая доля гидроокиси натрия не менее 99,0 %
Серебро азотнокислое 0,1 н.	ТУ 3642-001-33813273- 97	$[\text{AgNO}_3]=0,1$ моль/ дм ³
Стандарт-титр 0,1 н. HCl	ГОСТ 25794.1-83	$[\text{HCl}]=0,1$ моль/ дм ³
Стандарт-титр 0,1 н. NaOH	ГОСТ 25794.1-83	$[\text{NaOH}]=0,1$ моль/ дм ³
Универсальная индикаторная бумага рН 0-12	ТУ 2642-054-23050963- 2008	–
Фенолфталеин	ГОСТ 4919.1-77	Концентрация 0,1 г/ дм ³
Хромат калия	ГОСТ 4459-75	Концентрация 0,1 г/ дм ³

2.2 Определение концентрации аммиака в жидкости объемным методом

Для определения концентрации аммиака в жидкости в экспериментальных исследованиях использовали титриметрический метод анализа [100].

Концентрацию аммиака в исследуемых растворах определяли прямым титрованием 0,1 н. раствором соляной кислоты по реакциям:



Реактивы и оборудование:

- а) кислота соляная, 0,1 н. раствор;
- б) метиловый оранжевый, 0,1%-ый водный раствор;
- в) колба коническая, объемом 250 мл;
- г) пипетки для отбора проб жидкости объемом 1 и 5 мл;
- д) бюретка для титрования, 100 мл, 2 класс точности, цена деления 0,1 мл.

Порядок проведения определения

1. Перед началом определения бюретку заполняли 0,1 н. раствором соляной кислоты и определяли поправочный коэффициент нормальности раствора титранта K_T .

2. Затем наливали в коническую колбу 50 – 100 мл дистиллированной воды.

3. Из барботажного аппарата пипеткой отбирали 1 (0,5) мл исследуемого раствора и добавляли 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого. Отмечали цвет раствора.

4. Фиксировали начальный уровень титранта в бюретке h_n с точностью до 0,1 мл и проводили титрование раствора в конической колбе, приливая небольшими порциями раствор титранта из бюретки. Коническую колбу постоянно перемешивали. Конец титрования определяли по появлению едва заметного изменения в окраске индикатора, не исчезающего 30 сек. (переход цвета окрашивания раствора с желтого на оранжевый).

5. Фиксировали конечный уровень титранта в бюретке h_k с точностью до 0,1 мл. Затем приливали еще одну каплю раствора титранта. Если окраска индикатора становилась ярче, то считали, что конечная точка титрования определена верно.

6. Далее проводили необходимые расчеты.

Расчет концентрации аммиака в жидкости

По разности конечного h_k и начального h_n уровней жидкости в бюретке определяли объем титранта:

$$V_T = h_k - h_n. \quad (2.4)$$

Расчет концентрации аммиака C_p , в соответствии с законом эквивалентов, определяли по формуле:

$$C_{\text{экв. т}} \cdot V_T = C_{\text{экв. р}} \cdot V_p, \quad (2.5)$$

$$C_{\text{экв. р}} = C_{\text{экв. т}} \cdot K_T \cdot V_T / V_p. \quad (2.6)$$

где $C_{\text{экв. т}} = 0,1$ моль экв/л,

K_T – поправочный коэффициент нормальности раствора титранта.

Массовую концентрацию аммиака определяли по формуле:

$$C_p = C_{\text{экв. р}} \cdot M / z_{\text{экв}}, \quad (2.7)$$

где M – молярная масса растворенного вещества, г/моль,

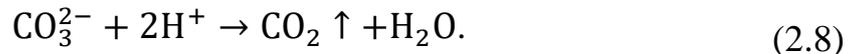
$z_{\text{экв}}$ – число эквивалентности растворенного вещества.

Содержание аммиака в растворах определяли параллельно в четырех навесках аналитической пробы. За результат принимали среднеарифметическое результатов четырех параллельных определений. Относительная погрешность составляла 3 – 5 %.

2.3 Определение содержания общего диоксида углерода в жидкости методом отгонки

Для определения количества поглощенного диоксида углерода водными растворами аммиака использовали ускоренный объемный метод определения диоксида углерода карбонатов [100, 101]. Метод основан на разложении

карбонатов соляной кислотой и определении объема выделившегося при этом диоксида углерода по уравнению реакции:



Выделившийся диоксид углерода в количестве, эквивалентном содержанию карбонатов в жидкости, собирали в градуированную бюретку. Объем выделившегося диоксида углерода v пересчитывали на объем сухого газа при нормальных условиях v_0 по формуле:

$$v_0 = \frac{v \cdot 273 \cdot (p - b)}{760 \cdot (273 + t)}, \quad (2.9)$$

где p – атмосферное давление, мм рт. ст.:

b – поправка на давление водяных паров, мм рт. ст. (приложение А, таблица А.3);

t – температура газа при проведении определения, °С.

Содержание CO_2 G_{CO_2} в г/л вычисляли по формуле:

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{1000 \cdot v_0 \cdot 44}{22400 \cdot v_{\text{ж}}}, \quad (2.10)$$

где $v_{\text{ж}}$ – объем анализируемой жидкости, мл.

Содержание диоксида углерода в растворах определяли параллельно в трех навесках аналитической пробы. За результат принимали среднеарифметическое результатов трех параллельных определений. Относительная погрешность составляла 5 – 10 %.

2.4 Методика определения концентрации диоксида углерода в газе

Анализ концентрации диоксида углерода в газе проводили методом абсорбционного поглощения [102]. В качестве поглотителя CO_2 применяли раствор гидроксида калия.

Метод абсорбционного поглощения основан на взаимодействии газовой смеси с абсорбентом, реагирующим только с одной составной частью газовой

смеси, но не реагирующим с другими. Приходя во взаимодействие с абсорбентом, составная часть газовой смеси вступает в реакцию:



Полученный продукт реакции остается в растворе. Таким образом, объем смеси уменьшается на объем прореагировавшей части.

Порядок проведения определения.

Система для отбора пробы газовой смеси представляла собой шприц соединенный резиновым шлангом с краном. В шприц, объемом 160 см³, через кран набирали 100 см³ газовой смеси. В другой шприц, объемом 20 см³, набирали 10 см³ 10 н. раствора гидроксида калия. Соединяли шприцы между собой, открывали кран между шприцами и выдавливали содержимое второго шприца в шприц с газовой смесью. Закрывали кран и ждали 30 минут. По истечении указанного времени оценивали объем непрореагировавшей части газовой смеси и проводили расчет по формуле:

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{газ.}} = \frac{V_{\text{н.}} - V_{\text{к.}}}{V_{\text{н.}}}, (\% \text{ об.}), \quad (2.12)$$

где $V_{\text{н.}}$ – объем газовой пробы, отобранной на анализ;

$V_{\text{к.}}$ – объем воздуха, оставшегося после абсорбционного поглощения.

Содержание диоксида углерода в газе определяли параллельно в четырех навесках аналитической пробы. За результат принимали среднеарифметическое результатов четырех параллельных определений. Относительная погрешность составляла 5 – 10 %. Полученное значение сравнивали с показаниями газоанализатора ИГС-98 «Комета-М».

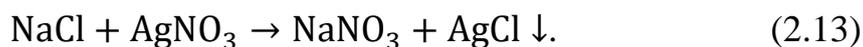
2.5 Методика определения концентрации аммиака в газе

Анализ концентрации аммиака в газе проводили методом абсорбционного поглощения аналогично методу определения концентрации диоксида углерода в газе. В качестве поглотителя NH₃ применяли 6 н. раствор серной кислоты.

Содержание аммиака в газе определяли параллельно в четырех навесках аналитической пробы. За результат принимали среднеарифметическое результатов четырех параллельных определений. Относительная погрешность составляла 5 – 10 %. Полученное значение сравнивали с показаниями газоанализатора ИГС-98 «Комета-М».

2.6 Аргентометрическое определение концентрации хлорид-ионов по методу Мора

Метод Мора [103] основан на титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра AgNO_3 в нейтральной и слабощелочной среде (рН от 6,5 до 10) в присутствии индикатора хромата калия K_2CrO_4 по реакции:



Хромат калия вступает в реакцию с нитратом серебра, образуя красный (бурый) осадок хромата серебра:



Так как растворимость хромата серебра гораздо больше растворимости хлорида серебра, то нитрат серебра в первую очередь реагирует с хлоридом натрия, и лишь после добавления избытка ионов Ag^+ , когда все хлорид-ионы осаждены, реагирует с хроматом калия. Конец титрования определяют по появлению красного (бурого) осадка.

Реактивы и оборудование:

- а) 0,1 н. водный раствор AgNO_3 ;
- б) насыщенный водный раствор K_2CrO_4 ;
- в) концентрированная азотная кислота;
- г) универсальная индикаторная бумага рН 0-12;
- д) пипетки для отбора проб жидкости объемом 10 мл;
- е) бюретка для титрования, 100 мл, 2 класс точности, цена деления 0,1 мл;

- ж) мерная колба, объем 500 мл;
- з) коническая колба, объем 250 мл.

Порядок проведения определения

1. Перед началом определения бюретку заполняли 0,1 н. раствором AgNO_3 и определяли поправочный коэффициент нормальности раствора титранта K_T .

2. Из реакционного сосуда пипеткой отбирали 10 мл раствора и помещали в мерную колбу вместимостью 500 мл.

3. Объем раствора доводили водой до метки 500 мл и перемешивали.

4. Из мерной колбы пипеткой отбирали 10 мл раствора в коническую колбу, добавляли 30-40 мл дистиллированной воды и 1-2 капли насыщенного раствора хромата калия.

5. Определяли начальный уровень титранта (0,1 н. водный раствор AgNO_3) в бюретке h_H с точностью до 0,1 мл.

6. Проводили титрование раствора, приливая небольшими порциями раствор титранта из бюретки. Коническую колбу постоянно перемешивали.

7. Конец титрования определяли по появлению не исчезающего красного (бурого) окрашивания осадка, свидетельствующего об образовании хромата серебра.

8. Определяли конечный уровень титранта в бюретке h_K с точностью до 0,1 мл.

9. Проводили необходимые расчеты.

При наличии свободного аммиака раствор из мерной колбы предварительно нейтрализовали по лакмусовой бумаге, добавляя несколько капель концентрированной азотной кислоты. Затем добавляли 1-2 капли кислоты для создания кислой среды.

Расчет концентрации хлорид-ионов

По разности конечного h_K и начального h_H уровней жидкости в бюретке определяли объем титранта:

$$V_T = h_K - h_H. \quad (2.15)$$

Концентрацию хлорид-иона в растворе C_{Cl} (г/л) определяли по формуле:

$$C_{Cl} = \frac{V_T \cdot 0,003546 \cdot 1000 \cdot K}{0,2}, \quad (2.16)$$

где 0,003546 – масса Cl^- , эквивалентная массе $AgNO_3$, содержащейся в 1мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$, г;

0,2 – количество анализируемого раствора в титруемой пробе, мл;

Концентрацию C_{NaCl} в растворе (г/л) определяли по формуле:

$$C_{NaCl} = \frac{V_T \cdot 0,005846 \cdot 1000 \cdot K_T}{0,2}, \quad (2.17)$$

где 0,005846 – масса $NaCl$, эквивалентная массе $AgNO_3$, содержащейся в 1мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$, г.

Содержание хлорид-ионов в растворах определяли параллельно в четырех навесках аналитической пробы. За результат принимали среднеарифметическое результатов четырех параллельных определений. Относительная погрешность составляла 3 – 5 %.

2.7 Описание экспериментальных установок

2.7.1 Установка для исследования кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами

Исследование кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами проводили на модели барботажного аппарата периодического действия по жидкой фазе с проточной газовой фазой. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.1.

Экспериментальная установка состояла из модели барботажного аппарата 1, закрепленной на штативе и погруженной в термостат 2, реометра 3 для контроля

расхода воздуха, нагнетаемого компрессором 4 в газогенератор аммиака 5, термометра 6 для контроля температуры абсорбента и трехходового крана 7.

Исследование проводили в следующей последовательности.

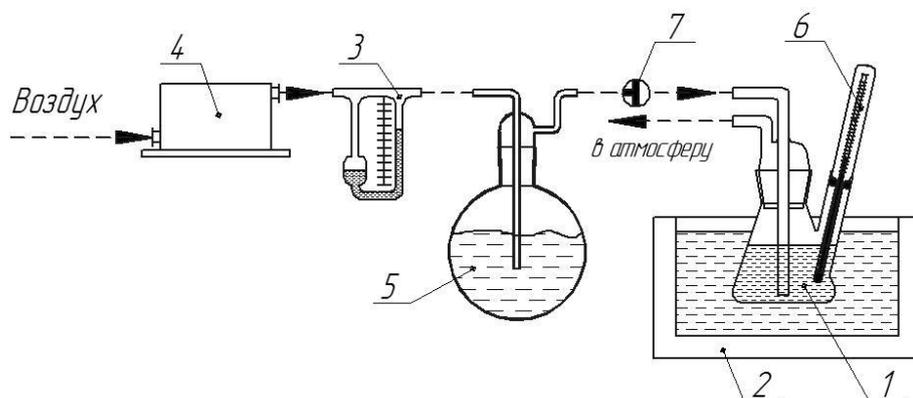


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для исследования кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами:

1 – модель барботажного аппарата; 2 – термостат; 3 – реометр; 4 – компрессор;
5 – газогенератор аммиака; 6 – термометр; 7 – кран трехходовой

Дистиллированную воду (или водный раствор хлорида натрия) объемом 200 мл переливали в барботажный аппарат 1, предварительно закрепленный на штативе и погруженный в термостат 2. Соединяли все части установки и переводили кран 7 в положение 1, так, чтобы система подачи газовой смеси была связана с атмосферой. Затем включали термостат 2, устанавливали температуру нагревающей воды, и выдерживали систему до тех пор, пока температура дистиллированной воды не достигала температуры нагревающей воды.

Включали компрессор 4 и по реометру 3 устанавливали требуемый расход воздуха, нагнетаемого в газогенератор 5, предварительно наполненный водным раствором аммиака известной концентрации.

Концентрацию аммиака в газе на входе в модель барботажного аппарата принимали постоянной и равной равновесному давлению паров аммиака над раствором при комнатной температуре.

Далее ожидали несколько минут для того, чтобы система наполнилась газовой смесью. Затем переводили кран 7 в положение 2, соответствующее подаче газовой смеси из газогенератора 5 в модель барботажного аппарата 1, и начинали отсчет времени по секундомеру. Через разные промежутки времени пипеткой отбирали пробу раствора на анализ.

Концентрацию аммиака в жидкости определяли по методике, описанной в параграфе 2.2. Концентрацию аммиака в газе определяли методом абсорбционного поглощения, описанного в параграфе 2.5, и с помощью газоанализатора ИГС-98 «Комета-М». Концентрацию хлорида натрия в жидкости определяли по методике, описанной в параграфе 2.6.

2.7.2 Установка для исследования кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака

Исследование кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака проводили на модели барботажного аппарата периодического действия по жидкой фазе с проточной газовой фазой. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.2.

Экспериментальная установка состояла из модели барботажного аппарата 1, закрепленной на штативе и погруженной в термостат 2, реометров 3 и 4 для контроля расхода газообразного диоксида углерода, подаваемого из баллона 5, и для контроля расхода воздуха, нагнетаемого компрессором 6, смесителя газов 7, термометра 8 для контроля температуры абсорбента, трехходового крана 9.

Исследование проводили в следующей последовательности. Аммиачную воду разбавляли дистиллированной водой до требуемой концентрации. Затем отмеряли 200 мл полученного водного раствора аммиака и переливали его в модель барботажного аппарата 1, предварительно закрепленную на штативе и погруженную в термостат 2. Соединяли все части установки и переводили кран 9 в положение 1, так, чтобы система подачи газовой смеси была связана с

атмосферой. Затем включали термостат 2, устанавливали температуру нагревающей воды, и выдерживали систему до тех пор, пока температура водно-аммиачного раствора не достигала температуры нагревающей воды.

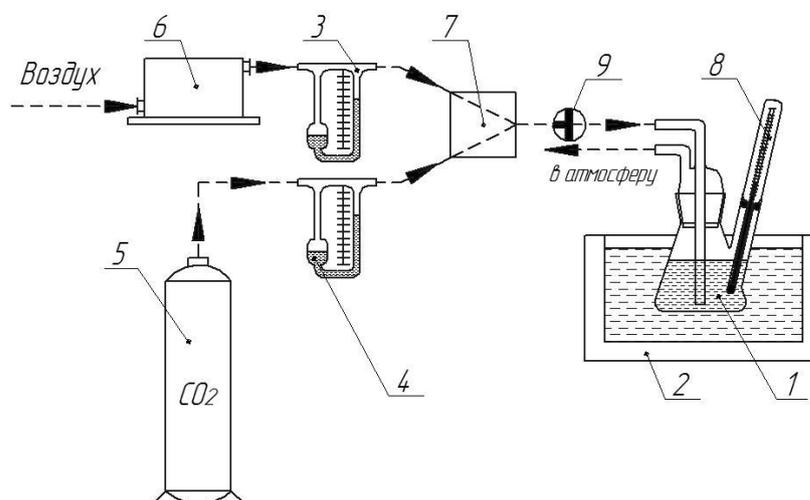


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для исследования кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака:

1 – модель барботажного аппарата; 2 – термостат; 3, 4 – реометры; 5 – баллон с углекислым газом; 6 – компрессор; 7 – смеситель; 8 – термометр; 9 – кран трехходовой

Включали компрессор 6 и по реометру 3 устанавливали требуемый расход воздуха. Открывали баллон с диоксидом углерода 5 и по реометру 4 устанавливали требуемый расход газа. Далее ожидали несколько минут для того, чтобы система наполнилась газовой смесью. Затем переводили кран 9 в положение 2, соответствующее подачи газовой смеси в модель барботажного аппарата 1, и начинали отсчет времени по секундомеру. Через разные промежутки времени пипеткой отбирали пробу раствора на анализ.

Концентрацию общего аммиака в жидкости определяли объемным методом, описанным в параграфе 2.2. Концентрацию общего диоксида углерода в жидкости определяли методом отгонки, описанным в параграфе 2.3. Концентрацию диоксида углерода в газе определяли по методике, описанной в параграфе 2.4, и с помощью газоанализатора ИГС-98 «Комета-М».

2.7.3 Установки для исследования кинетики реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода

2.7.3.1 Установка непрерывного действия

Исследование реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода проводили на модели реактора идеального вытеснения с проточной газовой фазой. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.3.

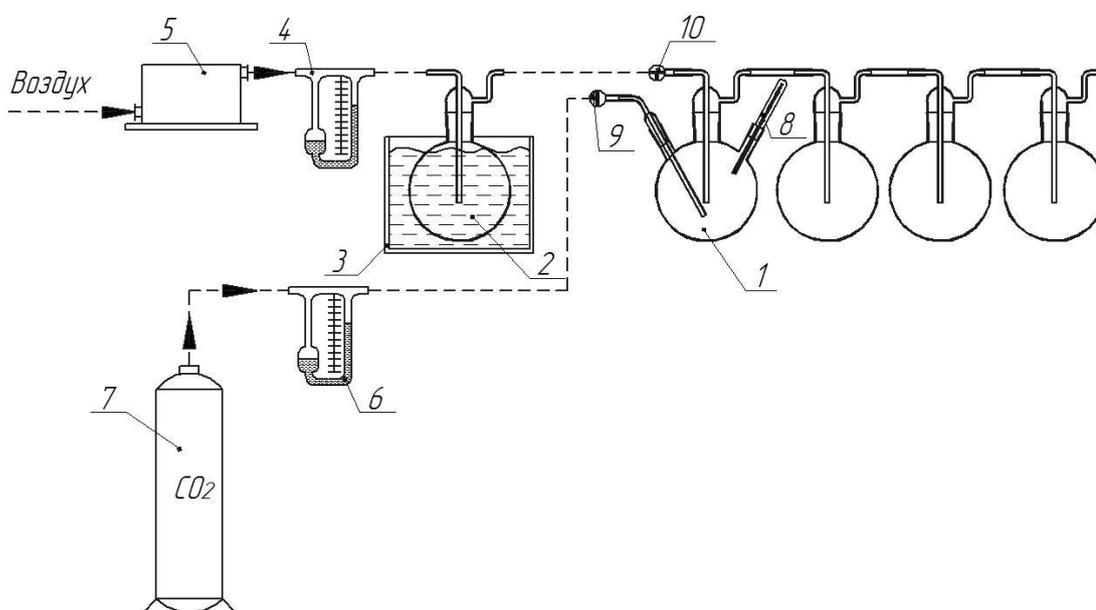


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки для исследования реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода: 1 – колба; 2 – газогенератор аммиака; 3 – термостат; 4, 6 – реометры; 5 – компрессор; 7 – баллон с диоксидом углерода; 8 – термометр; 9, 10 – трехходовой кран

Экспериментальная установка состояла из четырех последовательно соединённых сферических колб 1, объемом 1 дм³ каждая, закрепленных на лабораторных штативах, газогенератора аммиака 2, погруженного в термостат 3, реометра 4 для контроля расхода воздуха, нагнетаемого компрессором 5, в газогенератор аммиака 2, реометра 6 для контроля расхода диоксида углерода из

газового баллона 7, термометра 8 для контроля температуры газовой смеси в первой колбе и трехходовых кранов 9 и 10.

Исследование проводили в следующей последовательности. Установку собирали согласно схеме, представленной на рисунке 2.3. Затем кран 9 и кран 10 переводили в положение 1 так, чтобы система подачи газов была связана с атмосферой. Включали термостат 3 и задавали температуру нагревающей жидкости. Выдерживали некоторое время, пока температура жидкости в газогенераторе 2 не достигнет температуры жидкости в термостате. Затем открывали баллон с диоксидом углерода 7 и по реометру 6 устанавливали требуемый расход диоксида углерода. Далее включали компрессор 5 и по реометру 4 устанавливали требуемый расход воздуха. Переводили кран 9 и 10 в положение 2 так, чтобы система подачи газов была связана с колбой 1 и начинали отсчет времени по секундомеру. Через определенный промежуток времени процесс останавливали, переводя краны 9 и 10 в положение 1. В каждую колбу приливали 100 мл дистиллированной воды, закрывали колбы пробками на шлифах и смывали соли, образовавшиеся на стенках колб в процессе эксперимента. Жидкость в каждой колбе анализировали на содержание общего аммиака и общего диоксида углерода по методикам, описанным в параграфах 2.2 и 2.3.

2.7.3.2 Установка периодического действия

Исследование кинетики реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода проводили в устройстве для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость, при постоянном атмосферном давлении [104]. Схема устройства показана на рисунке 2.4.

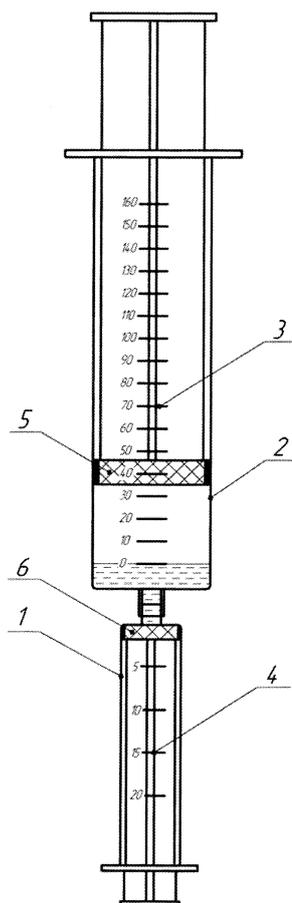


Рисунок 2.4 – Схема устройства для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость: 1– емкость для жидкости; 2 – емкость для газа; 3, 4 – мерная шкала емкости для газа и емкости для жидкости, соответственно; 5, 6 – подвижный поршень емкости для газа и емкости для жидкости, соответственно [104]

Исследование проводили в следующей последовательности. Емкость 2 обрабатывали силиконовой смазкой для уменьшения коэффициента трения между поршнем 5 и емкостью 2. В емкость 1 поочередно набирали газообразный аммиак, диоксид углерода и гелий. И поочередно вводили газы в емкость 2, предварительно закрепленную на штативе, таким образом, чтобы она была установлена строго вертикально. Далее емкость 2 снизу закрывали и начинали отсчет времени эксперимента по секундомеру. Через разные промежутки времени по мерной шкале емкости 2 определяли объем непрореагировавшей газовой

смеси. Далее строили зависимость объема непрореагировавшей газовой смеси от времени проведения процесса.

Диоксид углерода и гелий получали из баллона. Газообразный аммиак получали десорбцией из нагретого до 60 °С водно-аммиачного раствора и собирали в резиновый шар, предварительно пропустив газ через осушитель, содержащий твердый гидроксид натрия.

2.7.4 Установка для исследования кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия

Исследование кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия проводили в устройстве для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость, при постоянном атмосферном давлении [104], представленном на рисунке 2.4.

Исследование проводили в следующей последовательности. В емкости 1 набирали 10–40 мл водного раствора гидроксида натрия или водного раствора аммиака. В емкость 2 из баллона набирали 150-160 см³ диоксида углерода 100 % об. Емкость 2 снизу закрывали и закрепляли на штативе, таким образом, чтобы она была установлена строго вертикально. Емкость 1 соединяли с емкостью 2. Жидкость из емкости 1 выдавливали в емкость 2 и начинали отсчет времени по секундомеру. Через разные промежутки времени по мерной шкале емкости 2 определяли объем непрореагировавшего диоксида углерода. Далее строили зависимость объема непрореагировавшего диоксида углерода от времени проведения процесса.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА

3.1 Кинетика абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами

Экспериментальное исследование кинетики абсорбции NH_3 водными и солевыми растворами аммиака проводили на модели барботажного аппарата периодического действия по жидкой фазе с проточной газовой фазой, описанной в параграфе 2.7.1. Во всех экспериментах объем жидкой фазы в модельном аппарате составлял $0,2 \text{ дм}^3$, расход газовой фазы составлял $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$, концентрация аммиака в газовой фазе на входе в аппарат – 34 % об. Начальная концентрация хлорида натрия в растворе составляла 270 г/дм^3 . Температуру жидкости изменяли в диапазоне от 25 до 50 °С. Методики анализа жидкости и газа представлены в параграфах 2.2, 2.5, 2.6.

Скорость абсорбции NH_3 водными и солевыми растворами аммиака описывается уравнением вида:

$$Q_{\text{NH}_3} = KF\Delta_{\text{NH}_3}, \quad (3.1)$$

где Q_{NH_3} – масса аммиака, переносимого из фазы в фазу в единицу времени, кг/с;

Δ_{NH_3} – движущая сила процесса абсорбции аммиака.

В барботажном аппарате определить величину поверхности контакта фаз довольно трудно, поскольку она представляет собой сумму поверхностей высокотурбулизованной жидкости: брызг, пены и пузырей. Поэтому обычно величину коэффициента массопередачи относят не к поверхности контакта фаз, а к величине объема ступени аппарата $V \text{ (м}^3\text{)}$ [105]. При этом:

$$V = \frac{F}{a}, \quad (3.2)$$

где a – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Тогда уравнение массопередачи можно представить в виде:

$$Q_{\text{NH}_3} = K_V^{\text{NH}_3} V \Delta_{\text{NH}_3}, \quad (3.3)$$

где $K_V^{\text{NH}_3}$ – объемный коэффициент массопередачи, с^{-1} .

Движущую силу процессов рассчитывали по уравнению [105]:

$$\Delta = \frac{(y_{\text{ВХ.}} - y_{\text{ВХ.}}^*) - (y_{\text{ВЫХ.}} - y_{\text{ВЫХ.}}^*)}{\ln \frac{(y_{\text{ВХ.}} - y_{\text{ВХ.}}^*)}{(y_{\text{ВЫХ.}} - y_{\text{ВЫХ.}}^*)}}. \quad (3.4)$$

где $y_{\text{ВХ.}}$, $y_{\text{ВЫХ.}}$ – концентрация газа на входе и на выходе из барботажного аппарата соответственно;

$y_{\text{ВХ.}}^*$, $y_{\text{ВЫХ.}}^*$ – равновесная концентрация газа около границы раздела фаз на входе и на выходе из барботажного аппарата соответственно.

Известно, что при величине $\ln \frac{(y_{\text{ВХ.}} - y_{\text{ВХ.}}^*)}{(y_{\text{ВЫХ.}} - y_{\text{ВЫХ.}}^*)}$ меньше двух уравнение (3.4)

можно представить в виде:

$$\Delta = \frac{(y_{\text{ВХ.}} - y_{\text{ВХ.}}^*) - (y_{\text{ВЫХ.}} - y_{\text{ВЫХ.}}^*)}{2}. \quad (3.5)$$

Учитывая, что в принятой модели барботажного аппарата периодического действия по жидкой фазе вся жидкость интенсивно перемешивалась, то величина $y_{\text{ВХ.}}^*$ практически равна величине $y_{\text{ВЫХ.}}^*$. Следовательно, уравнение (3.5) можно записать в упрощенной форме в виде:

$$\Delta = \frac{(y_{\text{ВХ.}} - y_{\text{ВЫХ.}})}{2}. \quad (3.6)$$

Изменение концентрации аммиака в жидкости от времени процесса абсорбции аммиака водными и солевыми растворами аммиака при постоянной объемной доле аммиака в газе на входе в аппарат, равной 34 %, и разной температуре растворов представлены на рисунках 3.1 и 3.2. Из зависимостей следует, что с увеличением температуры раствора количество поглощенного аммиака уменьшается.

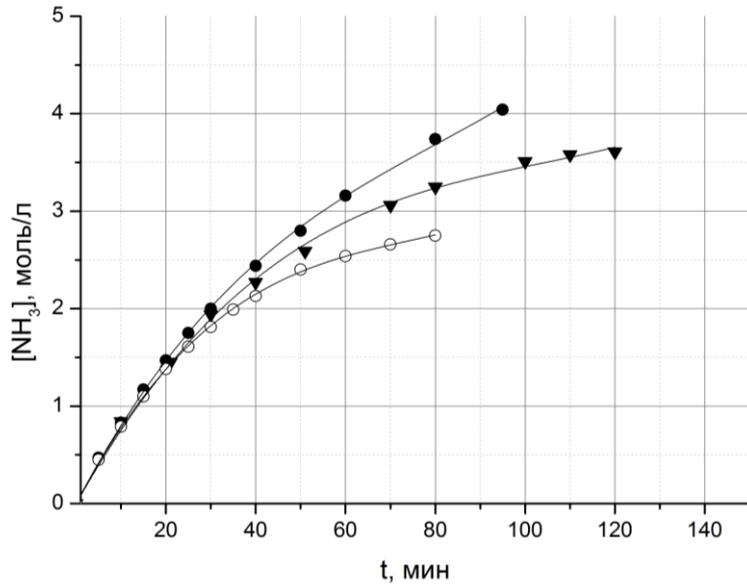


Рисунок 3.1 – Изменение концентрации NH_3 в жидкости от времени процесса абсорбции NH_3 водно-аммиачными растворами при концентрации NH_3 в газе на входе в барботажный аппарат 34 % об. и разной температуре раствора:

● – 26 °C; ▼ – 40°C; ○ – 50°C

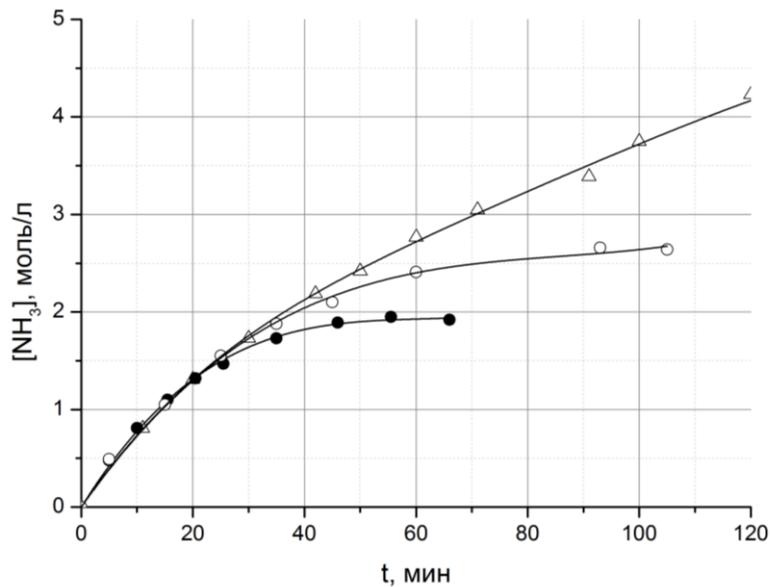


Рисунок 3.2 – Изменение концентрации NH_3 в жидкости от времени процесса абсорбции аммиака водным раствором хлорида натрия ($[\text{NaCl}]_0=270$ г/л) при разной температуре раствора: Δ – 26 °C; ○ – 40°C; ● – 50 °C

На рисунке 3.3 представлена зависимость степени абсорбции аммиака от времени процесса абсорбции аммиака водно-аммиачным раствором. В начальный

период времени, когда равновесное давление аммиака над раствором незначительно – степень абсорбции составляет 100 %. В процессе накопления концентрации аммиака в растворах возрастает равновесное давление аммиака над раствором и степень абсорбции аммиака уменьшается. Анализ концентрации аммиака в газе на выходе из барботажного аппарата показал, что при простом барботаже через слой жидкости высотой 0,07 м и времени контакта фаз одна секунда процесс абсорбции аммиака водными и солевыми растворами протекает до равновесия.

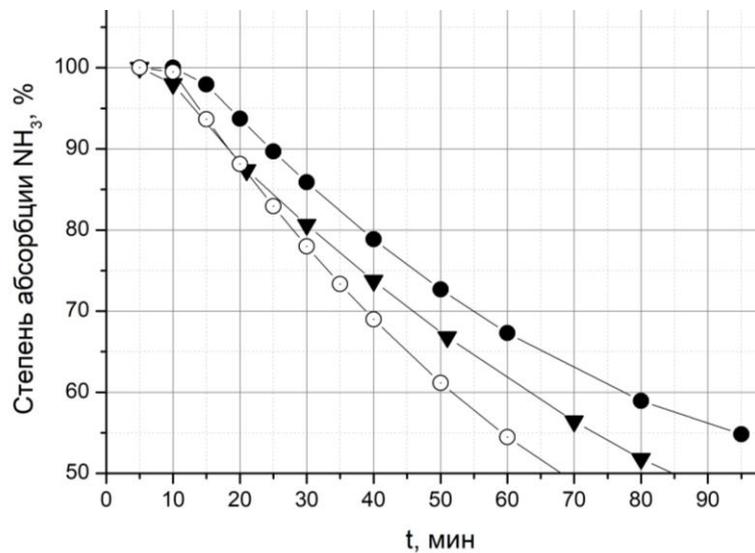


Рисунок 3.3 – Зависимость степени абсорбции NH_3 от времени процесса абсорбции NH_3 водно-аммиачными растворами при разной температуре раствора:

● – 26 °C; ▼ – 40°C; ○ – 50°C

Обработка полученных экспериментальных данных в виде зависимости скорости абсорбции аммиака водными и солевыми растворами аммиака от движущей силы процесса представлена на рисунках 3.4 и 3.5. Величину движущей силы процесса рассчитывали по уравнению (3.6). Полученные зависимости показывают, что скорость процесс абсорбции NH_3 водными и солевыми растворами аммиака описывается единым линейным уравнением (3.1) (рис. 3.6). Механизм и кинетические закономерности абсорбции аммиака

водными и солевыми растворами практически не отличаются друг от друга. Аммиак является легкорастворимым газом, как в водном, так и в солевом растворе.

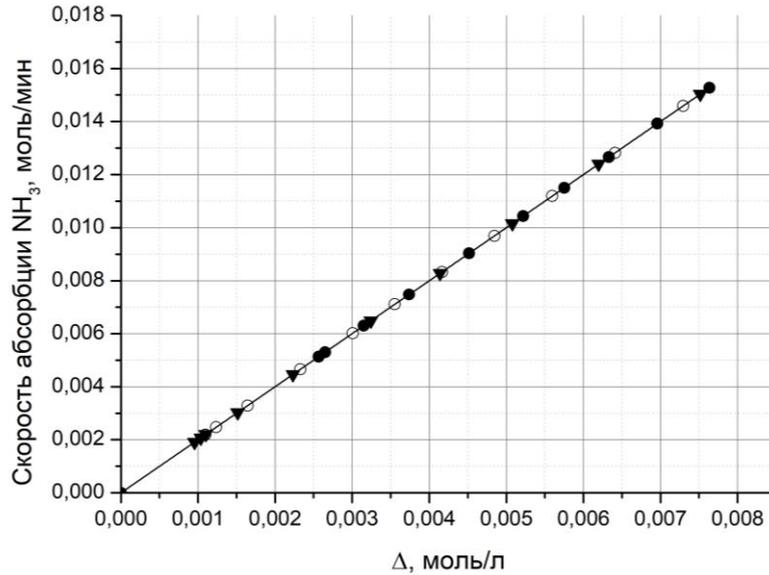


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости абсорбции NH_3 водно-аммиачными растворами от величины движущей силы процесса абсорбции при разной температуре растворов: ● – 26 °C; ▼ – 40 °C; ○ – 50 °C

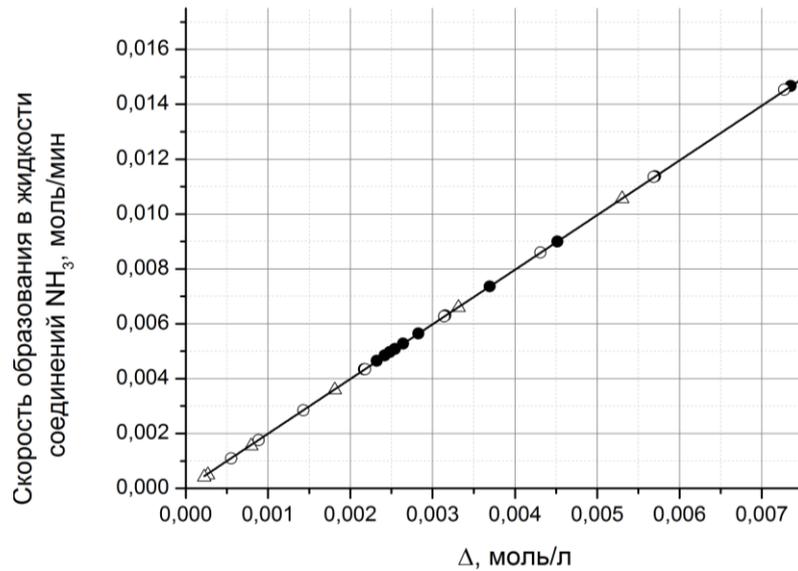


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости абсорбции NH_3 водно-солевыми растворами аммиака от величины движущей силы процесса при $[\text{NaCl}]_0=270$ г/л и разной температуре растворов: ● – 26 °C; ○ – 40 °C; Δ – 50 °C

Для увеличения скорости абсорбции аммиака водно-солевыми растворами аммиака необходимо увеличивать: величину активной площади поверхности контакта фаз, величину степени турбулизации газа или величину коэффициента массоотдачи в газе, а также величину движущей силы процесса.

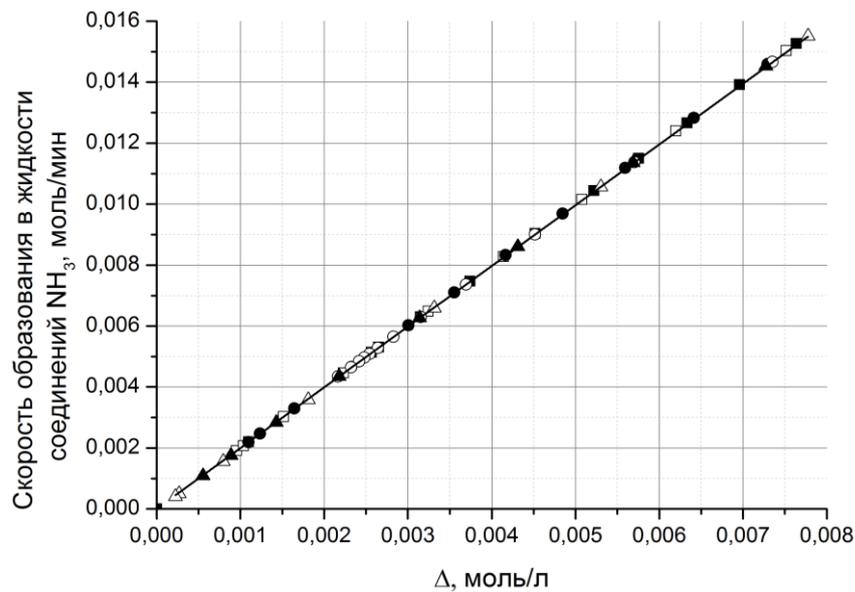


Рисунок 3.6 – Обобщающая зависимость скорости абсорбции NH_3 водными и водно-солевыми растворами аммиака от величины движущей силы процесса

Расчет минимального числа теоретических ступеней контакта фаз для эффективной абсорбции аммиака на стадии получения аммонизированного рассола при давлении 650 мм рт. ст. и разной температуре аммонизированного рассола приведен в приложении Б и представлен на рисунке 3.7.

Согласно рисунку 3.7 для эффективной абсорбции аммиака рассолом при температуре 40 °С достаточно трех теоретических ступеней контакта фаз. Снижение температуры рассола до 20 °С позволяет уменьшить число теоретических ступеней контакта фаз до двух. В действующей технологии получения аммонизированного рассола на стадии абсорбции температуру жидкости по всей высоте второго абсорбера поддерживают постоянной и равной 55 – 60 °С [12]. Это делают с целью увеличения скорости химической реакции в

жидкости между растворенными формами CO_2 и NH_3 и повышения степени поглощения CO_2 . Однако в литературе нет однозначных данных по влиянию температуры на скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака.

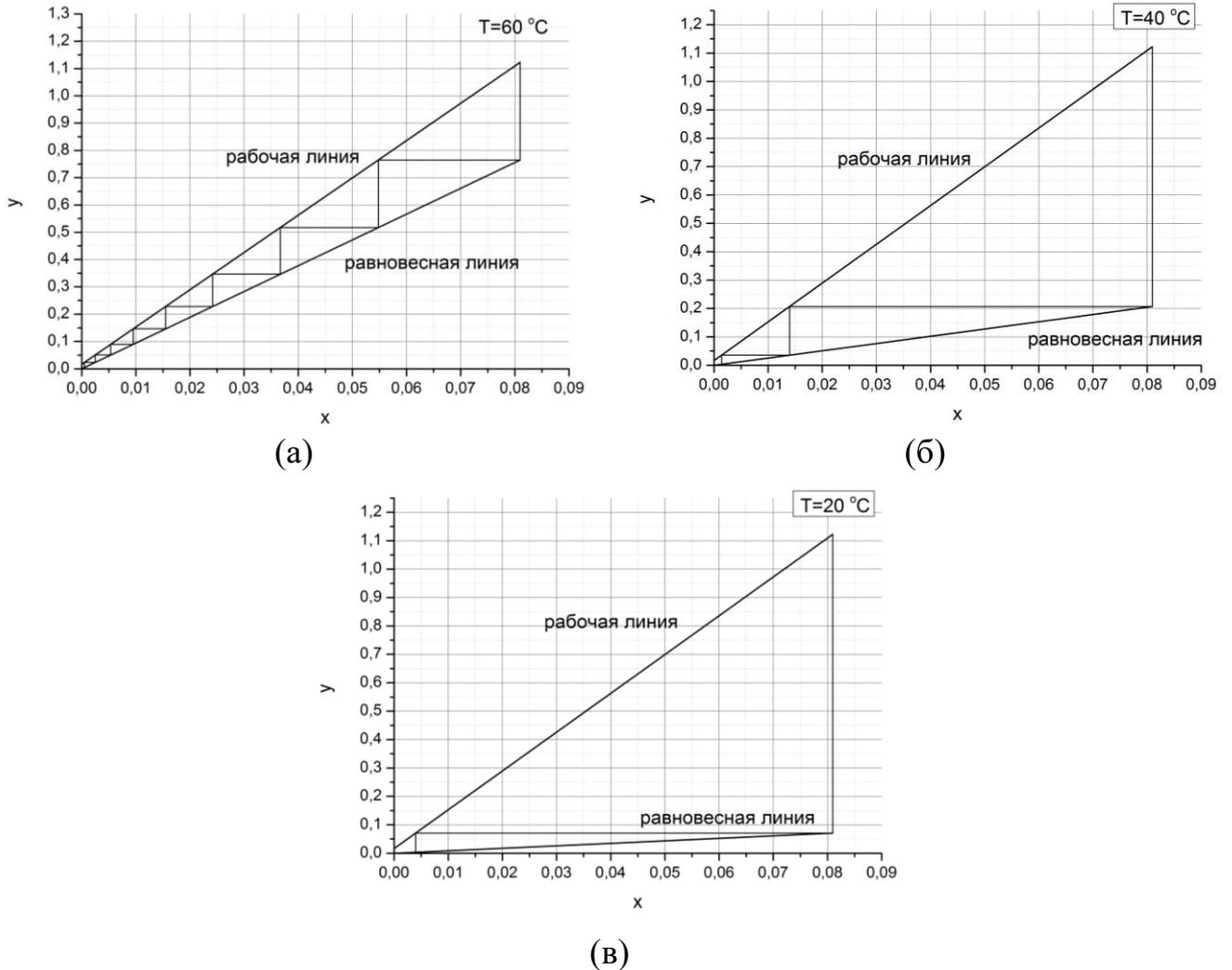


Рисунок 3.7 – Определение числа теоретических ступеней контакта фаз для процесса абсорбции аммиака водным раствором хлорида натрия ($[\text{NaCl}] = 250 - 260\text{ г/дм}^3$) при разной температуре жидкости: а – $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $20\text{ }^{\circ}\text{C}$;

x – относительная весовая доля аммиака в жидкости;

y – относительная весовая доля аммиака в газе

Дальнейшее уменьшение температуры рассола может привести к существенному пересыщению парогазовой фазы аммиаком и образованию тумана. Следует отметить, что туман при уменьшении температуры на стадии получения аммонизированного рассола может образовываться на всех ступенях контакта фаз.

Размер частиц туман аммиака может быть меньше микрона. Известно [106], что туман практически не улавливается в абсорберах, поэтому для эффективного улова тумана аммиака нужно применять дополнительную стадию фильтрации газа через рукавные фильтрующие элементы на последней по ходу газа ступени абсорбции аммиака. Однако в действующей технологии на стадии абсорбции рукавные фильтрующие элементы не применяются.

Следует особо отметить, что применение рукавных фильтрующих элементов может решить проблему не только эффективного улова тумана аммиака, но и проблему ликвидации брызгоуноса рассола из абсорбера. В качестве эффективного фильтрующего материала рекомендуется применять двухслойную стеклоткань. Исследование [107] показало, что гидравлическое сопротивление двухслойной стеклоткани при скорости фильтрации газа 0,1 – 0,25 м/с составляет менее 100 мм вод. ст. Трёхступенчатая абсорбция аммиака с фильтрацией газа на последней (четвертой) ступени обеспечит достижение общей степени абсорбции аммиака 99,99 %. При концентрации аммиака в газе на входе в абсорбер 50-60 % об. концентрация на выходе составит 0,003-0,004 % об.

Согласно пленочной модели, предложенной Льюисом и Уитменом [108], коэффициент массоотдачи β зависит от коэффициента диффузии D и от толщины пленки z :

$$\beta = \frac{D}{z}. \quad (3.7)$$

Толщина пленки определяется гидродинамическими условиями: чем больше турбулентность фазы, тем меньше z и, следовательно, тем выше β .

Таким образом, аппарат для абсорбции аммиака должен обеспечивать высокую степень турбулизации как жидкой, так и газовой фазы и минимальную толщину пленки в обеих фазах на границе раздела.

Минимальная толщина пленки жидкости достигается в момент дробления жидкости на капли. Однако поверхность капли быстро насыщается аммиаком и за счет сил поверхностного натяжения затягивается насыщенной пленкой жидкости. Поэтому в прогнозируемом аппарате необходимо создавать не только дробление жидкости на капли, но и постоянное обновление поверхности контакта фаз за счет сокращения времени контакта фаз, т.е. времени существования капель [109]. Согласно модели Хигби, коэффициент массоотдачи находится в обратной зависимости от времени контакта фаз τ :

$$\beta \approx \sqrt{\frac{D}{\tau}}. \quad (3.8)$$

Уменьшение времени контакта фаз повышает коэффициент массоотдачи.

На рисунке 3.8 представлена зависимость коэффициента массоотдачи в газе от скорости газового потока в сечении аппаратов разных конструкций.

Из зависимости, представленной на рисунке 3.8, следует, что коэффициент массоотдачи в газовой фазе с увеличением скорости газа всегда увеличивается по следующему приближенному уравнению:

$$\beta_{г.} = Aw^{0,8}, \quad (3.9)$$

где w – скорость газового потока, отнесенная к живому сечению аппарата, м/с.

Данные рисунка 3.8 показывают, что наибольшее значение величины коэффициента массоотдачи в газовой фазе обеспечивает скоростная распылительная труба Вентури с циклоном. Однако гидравлическое сопротивление скоростной трубы Вентури слишком велико. Для насадочных башен при низкой скорости газа обычно наблюдается ламинарный режим. В этом режиме гидравлическое сопротивление аппарата мало и описывается уравнением первого порядка по скорости газа:

$$\Delta P = K_1 w. \quad (3.10)$$

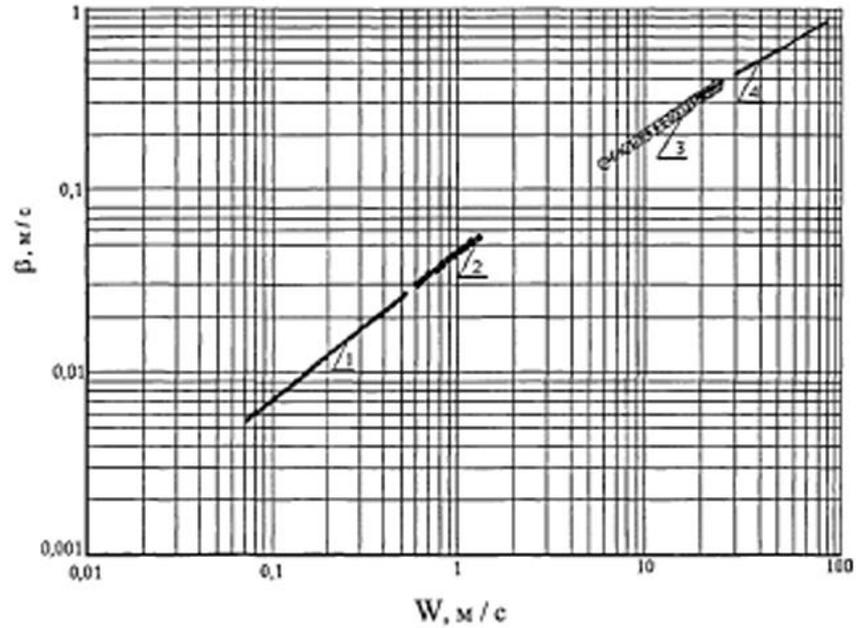


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента массоотдачи в газовой фазе, отнесенного к поверхности контакта фаз, для различных аппаратов от скорости газа: 1 – насадочная колонна; 2 – барботажный аппарат; 3 – вихревой аппарат; 4 – труба Вентури [107]

В распылительной трубе Вентури из-за высокой скорости газа характерным является автомодельный режим. При этом гидравлическое сопротивление аппарата резко возрастает. Последнее объясняется тем, что начинает работать уравнение второго порядка по скорости газа:

$$\Delta P = K_2 w^2. \quad (3.11)$$

При дальнейшем увеличении скорости газа происходит резкое увеличение энергетических затрат. Поэтому В.П. Майков [110] предложил сравнивать контактные устройства разных аппаратов не по величине коэффициента массопередачи, а по величине технико-экономического критерия, который представляет собой отношение коэффициента массопередачи к сумме капитальных и энергетических затрат. По В.П. Майкову обобщающая линия имеет максимум, который образуется при определенной скорости газа. Кривая рисунка 3.9 показывает, что для абсорбции аммиака этот максимум находится в области скорости газа 5 – 25 м/с, что характерно для прямоточных вихревых

контактных устройств с восходящим и нисходящим способом контакта фаз. Восходящий поток является высокоэнергетическим и значительно повышает гидравлическое сопротивление аппаратов, что недопустимо на стадии абсорбции, работающей под разрежением. Поэтому в аппаратах должен быть реализован нисходящий прамток. Нисходящий способ взаимодействия фаз обеспечивает значительное снижение величины гидравлического сопротивления аппаратов вихревого типа [111, 112, 107]. Таким образом, применение трубы Вентури на стадии абсорбции исключено из-за высокого гидравлического сопротивления.

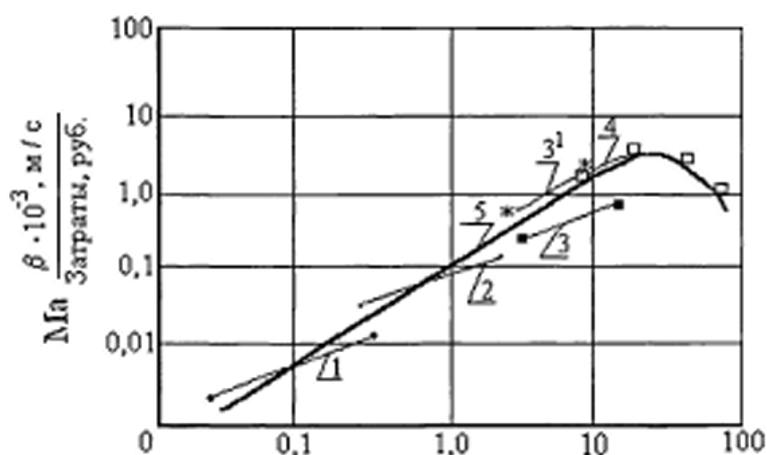


Рисунок 3.9 – Обобщающая зависимость эффективности работы различных массообменных аппаратов от скорости газа по технико-экономическому критерию В.П. Майкова Ma : 1 – насадочная колонна; 2 – барботажный аппарат; 3 – вихревой аппарат с восходящим способом контактирования фаз; 3¹ – вихревой аппарат с нисходящим способом контактирования фаз; 4 – труба Вентури; 5 – линия обобщающей зависимости эффективности различных аппаратов от скорости газа [107]

Следовательно, на основе вихревых устройств с нисходящим способом взаимодействия фаз могут быть созданы принципиально новые высокопроизводительные абсорберы аммиака, обеспечивающие повышение производительности по сравнению с действующими тарельчатыми барботажными абсорберами в несколько раз. При этом одновременно может быть уменьшено

гидравлическое сопротивление установки абсорбции аммиака, что обеспечит ликвидацию одного из основных недостатков действующей технологии на стадии абсорбции.

На рисунке 3.10 представлена зависимость гидравлического сопротивления вихревого контактного устройства с нисходящим способом контакта фаз от скорости газа в щелях вихревого контактного устройства.

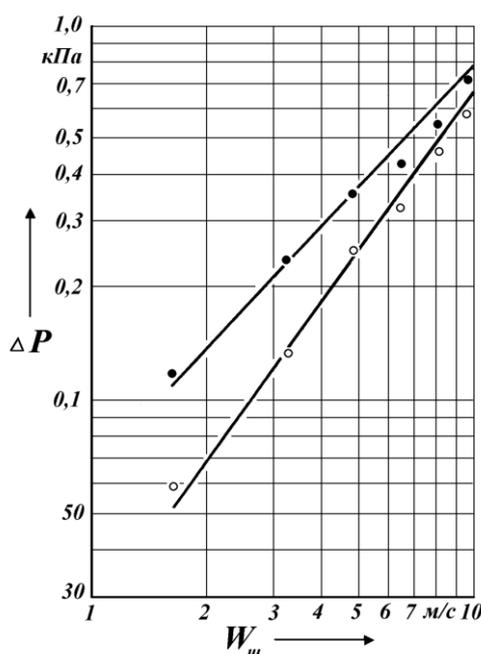


Рисунок 3.10 – Зависимость гидравлического сопротивления вихревого контактного устройства с нисходящим способом контакта фаз от скорости газа в щелях завихрителя: \circ – $\Delta P_{сух.}$; \bullet – $\Delta P_{ор.}$ – плотность орошения ступени $L=18,7$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ [113]

Из рисунка 3.10 видно, что гидравлическое сопротивление вихревого контактного устройства с нисходящим способом контакта фаз значительно меньше гидравлического сопротивления барботажной тарелки абсорберов, действующих в производстве кальцинированной соды на стадии абсорбции. Так, гидравлическое сопротивление вихревого контактного устройства с нисходящим способом контакта фаз при скорости газа в щелях завихрителя 10 м/с составляет 0,8 кПа, в то время как среднее гидравлическое сопротивление ступени

действующей абсорбционной колонны составляет 2–2,2 кПа (при разности давлений на входе и на выходе абсорбционной колонны 180 – 200 мм рт.ст., включающей только АБ-1 и АБ-2).

Наибольшая производительность при минимуме гидравлического сопротивления достигнута при внедрении нового аппарата с нисходящим способом контакта фаз в условиях производства серной кислоты [114, 115].

Однако в парогазовом потоке, поступающем на стадию получения аммонизированного рассола, кроме аммиака содержатся диоксида углерода и пары воды. Кинетика процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака до сих пор является спорной.

3.2 Кинетика хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака

На первый взгляд, хемосорбция диоксида углерода из парогазовой смеси на стадии абсорбции не является основной задачей, поскольку после стадии абсорбции, отходящие газы, содержащие значительное количество диоксида углерода, не выбрасывают в атмосферу, а направляют на утилизацию в колонны карбонизации. При этом в колоннах карбонизации диоксид углерода эффективно абсорбируется. Перед подачей в колонны карбонизации газовый поток с высококонцентрированным диоксидом углерода смешивают с запыленным потоком газа содовых печей и направляют на стадию промывки водой в ПГСП. Образующийся водный раствор аммиака направляют на стадию малой дистилляции. Кроме того, этот раствор используют для промывки фильтрующей ткани барабанных или ленточных вакуум-фильтров (см. приложение А, рис. А.1).

Следует отметить, что увеличение концентрации диоксида углерода в отходящих газах стадии абсорбции объясняется тем, что объём газового потока внутри абсорберов быстро уменьшается из-за хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода, конденсации паров воды. Начальные концентрации компонентов в парогазовой смеси, поступающей на стадию абсорбции находится

в следующих пределах: 15 – 20 % CO_2 , 50 – 60 % NH_3 , кроме того в газовом потоке содержится до 20 – 30 % паров воды. Расход газового потока, поступающего на стадию абсорбции, находится в пределах 15000 – 30000 $\text{м}^3/\text{ч}$ и зависит от производительности колонны дистилляции. Расход газового потока после стадии абсорбции составляет около 1000 $\text{м}^3/\text{ч}$. При этом объемная концентрация диоксида углерода в газовом потоке на выходе после стадии абсорбции увеличивается до 75-80 %. В продукционном аммонизированном рассоле стадии абсорбции кроме свободного аммиака содержатся карбонатные соли, концентрация которых в жидкости составляет 35 – 40 н.д.. Увеличение концентрации растворённого аммиака в продукционном аммонизированном рассоле недопустимо из-за образования осадка хлорида натрия. А увеличение концентрации карбонатных солей возможно, но технически трудно осуществимо, потому что скорость процесса хемосорбции диоксида углерода резко уменьшается. В литературе пока нет четкого объяснения закономерностям кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака. Поэтому для интенсификации процесса хемосорбции диоксида углерода на стадии абсорбции требуется дополнительное экспериментальное исследование закономерностей кинетики этого сложного гетерогенного процесса.

Нами проведено исследование хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака [116]. Исследование проводили на экспериментальной установке, описанной в параграфе 2.7.2.

Во всех экспериментах объем жидкости в лабораторной модели составлял 0,2 дм^3 , расход газовой смеси 1 $\text{дм}^3/\text{мин}$, концентрацию общего диоксида углерода в растворах определяли методом отгонки, концентрацию общего аммиака в растворах определяли титриметрическим методом анализа. Методики анализа жидкости и газа представлены в параграфах 2.2, 2.3, 2.5, 2.6. Концентрацию свободного аммиака в растворе определяли расчетным методом, придерживаясь карбаматного механизма взаимодействия аммиака с диоксидом углерода.

В первой серии экспериментов исследовали влияние начальной концентрации аммиака на скорость процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами. При этом концентрацию аммиака в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 5,3 моль/л, объемная доля CO_2 в газе на входе в лабораторный аппарат составляла 20 %, температура раствора составляла 47 °С.

На рисунке 3.11 представлена зависимость концентрации общего CO_2 в жидкости от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами. С увеличением начальной концентрации аммиака в растворе количество поглощенного диоксида углерода возрастает.

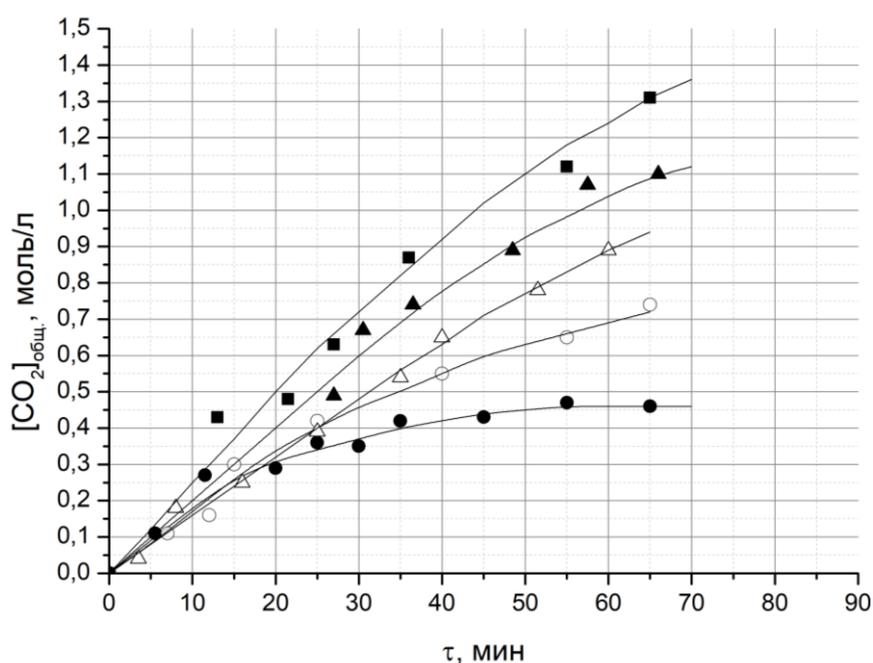


Рисунок 3.11 – Зависимость концентрации общего CO_2 в жидкости от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами при концентрации CO_2 в газе на входе 20 % об., температуре растворов 47 °С и разной начальной концентрации NH_3 : ● – 1 моль/л ○ – 2 моль/л; Δ – 3,3 моль/л; ▲ – 4,2 моль/л; ■ – 5,3 моль/л

Согласно карбаматному механизму взаимодействия аммиака с диоксидом углерода, при хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака в жидкости протекают последовательно две реакции: на первой стадии образуется карбаминовая кислота, а на второй стадии образуется карбамат аммония:





Далее карбамат аммония подвергается гидролизу с образованием бикарбоната аммония и аммиака:



Реакция (3.12) протекает медленнее реакции (3.13) и определяет скорость образования карбамата аммония [72].

Скорость реакции образования карбаминовой кислоты в жидкости описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{COOH}]}{dt} = k_1 [\text{CO}_2][\text{NH}_3] - k_2 [\text{NH}_2\text{COOH}], \quad (3.15)$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции по уравнению (3.12);

$[\text{NH}_3]$ – концентрация растворенного аммиака;

k_2 – константа скорости обратной реакции по уравнению (3.12);

$[\text{NH}_2\text{COOH}]$ – концентрация карбаминовой кислоты.

При избытке аммиака в жидкости вся карбаминовая кислота будет нейтрализована аммиаком. В этих условиях скоростью обратной реакции по уравнению (3.12) можно пренебречь. Тогда уравнение (3.15) упрощается и принимает вид:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{COOH}]}{dt} = k_1 [\text{CO}_2][\text{NH}_3]. \quad (3.16)$$

При избытке растворенного аммиака по отношению к растворенному диоксиду углерода уравнение (3.16) примет вид:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k'_1 [\text{CO}_2], \quad (3.17)$$

где $k'_1 = k_1 [\text{NH}_3]$.

Следовательно, при постоянном парциальном давлении CO_2 в газе и избытке в жидкости растворенного аммиака скорость процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака опишется уравнением вида:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \text{const}. \quad (3.18)$$

В условиях выполненного экспериментального исследования максимальная концентрация растворенного диоксида углерода составляла $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л [35].

При этом в жидкости начальная концентрация аммиака изменялась в диапазоне 1–5,3 моль/л, что значительно превышало концентрацию растворенного CO_2 . Очевидно, что растворенный аммиак находился в избытке по отношению к растворенному CO_2 .

Обработка экспериментальных данных в виде зависимости скорости хемосорбции CO_2 от начальной концентрации аммиака в водно-аммиачном растворе показана на рисунке 3.12. Из рисунка 3.12 следует, что экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией. На кинетической кривой экспериментально получена зависимость вида: $-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \text{const.}$

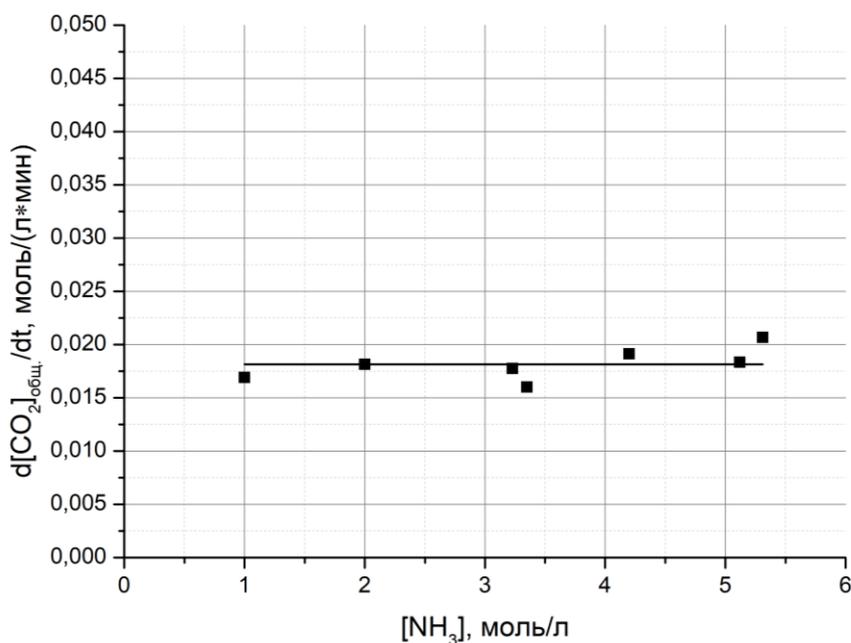


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 от начальной концентрации аммиака в водно-аммиачных растворах при объемной концентрации CO_2 в газе на входе 20 % и температуре растворов 47 °С

На рисунке 3.13 показана зависимость скорости хемосорбции CO_2 водно-аммиачным раствором от концентрации свободного аммиака. Из рисунка 3.13 видно, что на кинетической кривой наблюдается излом, разделяющий кинетику процесса на две области. В области влияния концентрации свободного аммиака в

жидкости скорость процесса хемосорбции CO_2 описывается уравнением первого порядка по NH_3 :

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = k \cdot [\text{NH}_3]_{\text{своб.}} \quad (3.19)$$

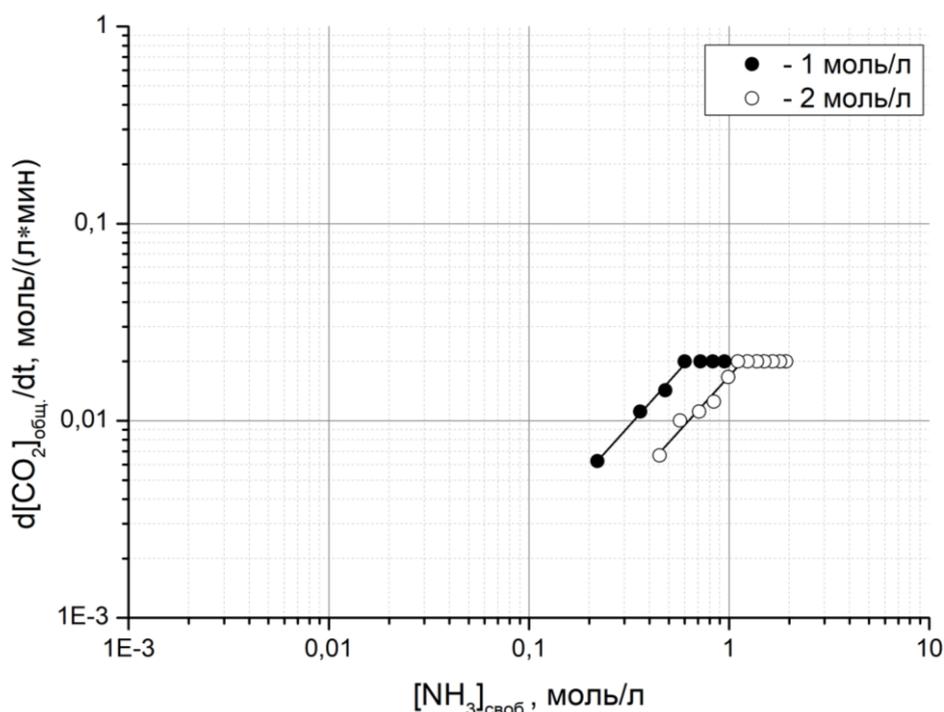


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от концентрации свободного аммиака в жидкости при объемной концентрации CO_2 в газе на входе 20 % и температуре растворов 47 °С. Начальная концентрация NH_3 в растворе: ● – 1 моль/л; ○ – 2 моль/л

Однако переход из одной области в другую наступает при разной концентрации свободного аммиака в растворе. Так при начальной концентрации аммиака в растворе 1 моль/л переход наступает при остаточной концентрации свободного аммиака в растворе равной 0,6 моль/л, а при начальной концентрации аммиака в растворе 2 моль/л – при остаточной концентрации свободного аммиака в растворе равной 1 моль/л. Это можно объяснить следующим образом. На скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака влияет не только концентрация свободного аммиака, но и присутствие карбонатных солей в растворе.

На рисунке 3.14 показана зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от степени аммонизации раствора. Степень аммонизации раствора – это отношение количества общего аммиака в растворе к количеству общего диоксида углерода в растворе $[\text{NH}_3]_{\text{общ.}}/[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}$, моль/моль. Из зависимости, представленной на рисунке 3.14 видно, что кинетические кривые для водных растворов аммиака с разной начальной концентрацией аммиака легли на одну кривую, а излом на кинетической кривой наблюдается при пятикратном избытке количества общего аммиака в жидкости по отношению к количеству общего CO_2 . Максимальная скорость хемосорбции CO_2 достигается при степени аммонизации раствора, равной пяти.

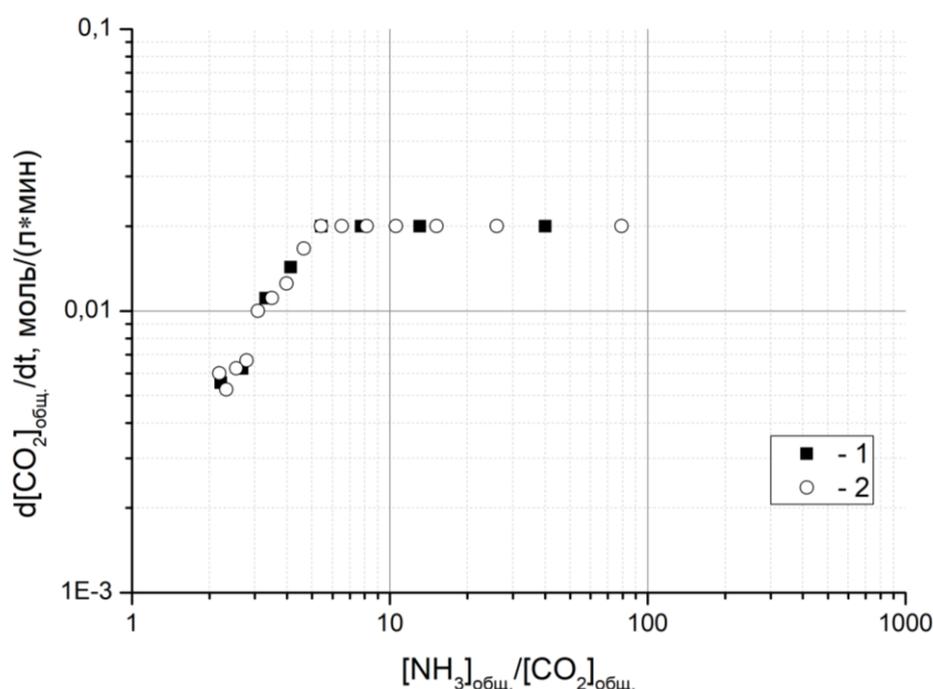


Рисунок 3.14 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от степени аммонизации раствора. Начальная концентрация NH_3 в растворе: ■ – 1 моль/л; ○ – 2 моль/л

На стадии абсорбции концентрация общего диоксида углерода $[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}$ в продукционном аммонизированном рассоле находится в пределах 35 – 40 н.д., что в пересчете на весовую концентрацию составляет 38,5 – 44 г/л, а в пересчете на

мольную концентрацию – 0,9 – 1 моль/л. Концентрация общего аммиака в продукционном аммонизированном рассоле находится в пределах 100 – 104 н.д. или 5 – 5,2 моль/л. Степень аммонизации продукционного аммонизированного рассола равна пяти. При отношении концентраций $[\text{NH}_3]_{\text{общ}}$ и $[\text{CO}_2]_{\text{общ}}$ в жидкости равном пяти скорость процесса хемосорбции CO_2 будет иметь максимальное значение. При дальнейшем увеличении концентрации NH_3 в жидкости не может быть достигнуто увеличение скорости хемосорбции CO_2 . Следовательно, принятый на стадии абсорбции многоступенчатый противоточный способ контакта фаз с получением аммонизированного рассола не является научно обоснованным и может быть заменен на более эффективный одноступенчатый способ с нисходящим прямоточным взаимодействием фаз.

Во второй серии экспериментов исследовали влияние концентрации диоксида углерода в газе на скорость хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами. При этом объемную долю CO_2 в газе на входе в модельный аппарат изменяли в диапазоне от 20 до 60 %, начальная концентрация аммиака в растворах составляла 5 моль/л, температура растворов составляла 30 °С. Результаты исследования показаны на рисунке 3.15.

Обработка данных рисунка 3.15 в зависимость скорости хемосорбции CO_2 от степени аммонизации раствора показана на рисунке 3.16. С увеличением концентрации CO_2 в газе скорость процесса возрастает. При степени аммонизации раствора, равной пяти, на всех кинетических линиях наблюдается излом.

На рисунке 3.17 показана зависимость скорости хемосорбции CO_2 от концентрации CO_2 в газе. Из зависимости, представленной на рисунке 3.17 видно, что скорость процесса хемосорбции CO_2 пропорциональна концентрации CO_2 в газе в первой степени и ее можно описать следующим уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = 0,45 \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (3.20)$$

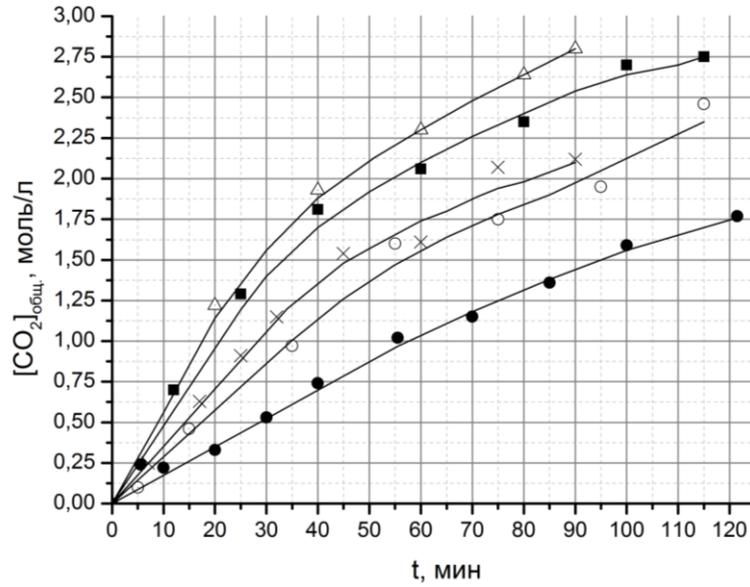


Рисунок 3.15 – Зависимость концентрации общего CO_2 в растворе от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами при температуре растворов 30°C и разной объемной доле CO_2 в газе на входе:

● – 20 %; ○ – 30 %; × – 40 %; ■ – 50 %; △ – 60 %

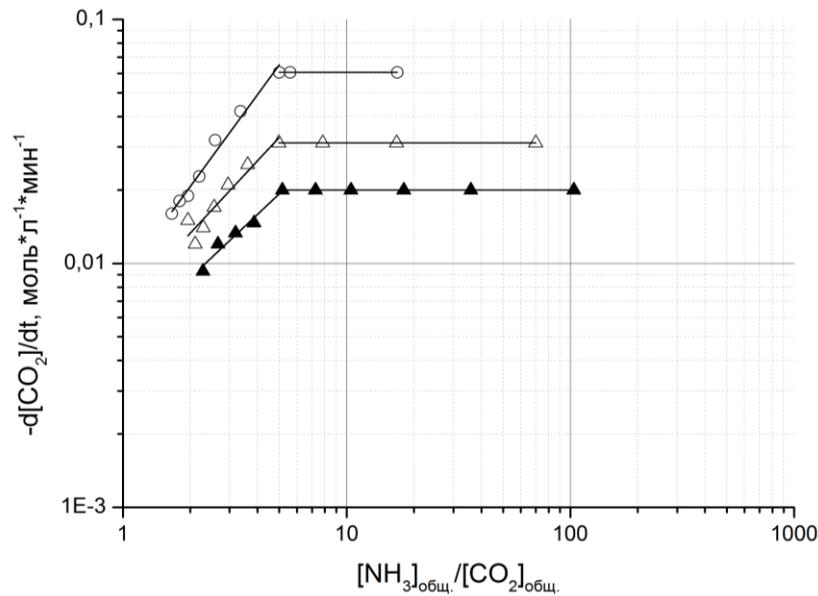


Рисунок 3.16 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами от степени аммонизации растворов при разной концентрации CO_2 в газе:

▲ – 20 % об.; △ – 30 % об.; ○ – 60 % об.

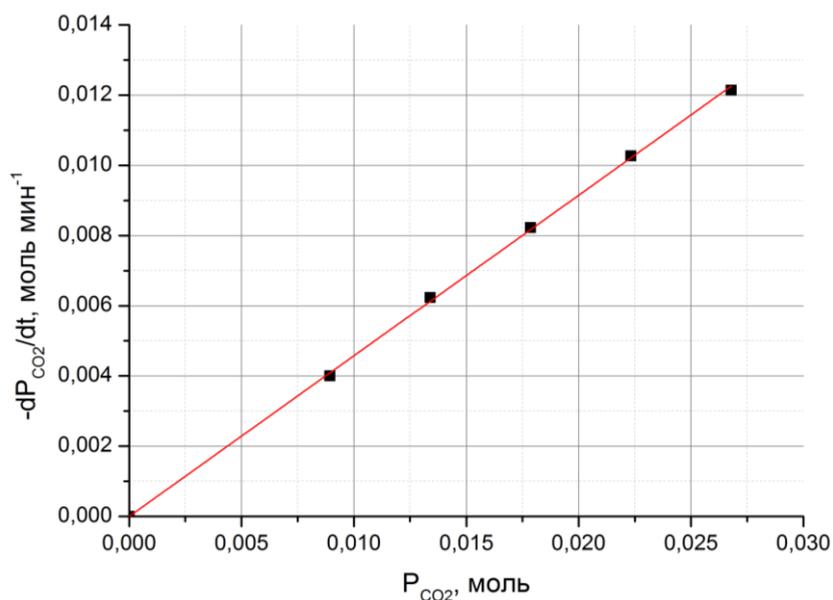


Рисунок 3.17 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами от концентрации CO_2 в газе

Полученная на рис. 3.17 зависимость согласуется с данными работы [81].

В следующей серии экспериментов исследовали влияние температуры растворов на скорость процесса хемосорбции CO_2 водными и водно-солевыми растворами аммиака с концентрацией хлорида натрия 250 г/л. При этом начальная концентрация растворенного аммиака составляла 5 моль/л. Температуру растворов изменяли в диапазоне от 30 до 55 °С. Результаты исследования показаны на рисунках 3.18 и 3.19.

На рисунках 3.20 и 3.21 представлены графики изменения концентрации общего аммиака в процессе хемосорбции CO_2 водными и водно-солевыми растворами аммиака при $[NH_3]_0 = 5$ моль/л и разной температуре растворов. Из графиков следует, что хемосорбция CO_2 водными и водно-солевыми растворами аммиака сопровождается десорбцией аммиака с поверхности растворов. С повышением температуры раствора количество десорбируемого аммиака увеличивается. Причем десорбция аммиака из растворов, содержащих хлорид натрия, протекает быстрее. Последнее связано с тем, что при одинаковой температуре равновесное давление аммиака над водно-аммиачными растворами,

содержащими хлорид натрия, выше, чем над водно-аммиачными растворами без хлорида натрия.

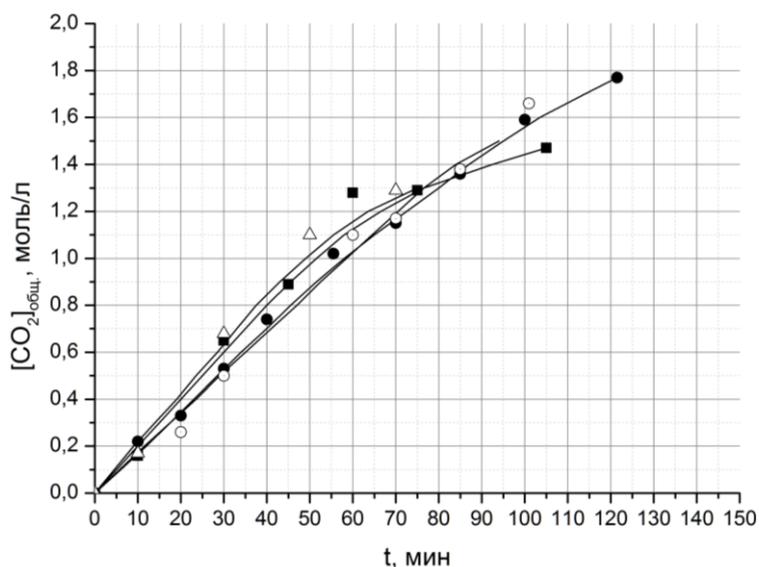


Рисунок 3.18 – Изменение концентрации общего CO_2 в растворе от времени процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака с начальной концентрацией аммиака 5 моль/л, объемной доле CO_2 в газе 20 % и разной температуре растворов: ○ – 30°C; ● – 40°C; ■ – 50 °C; Δ – 55 °C

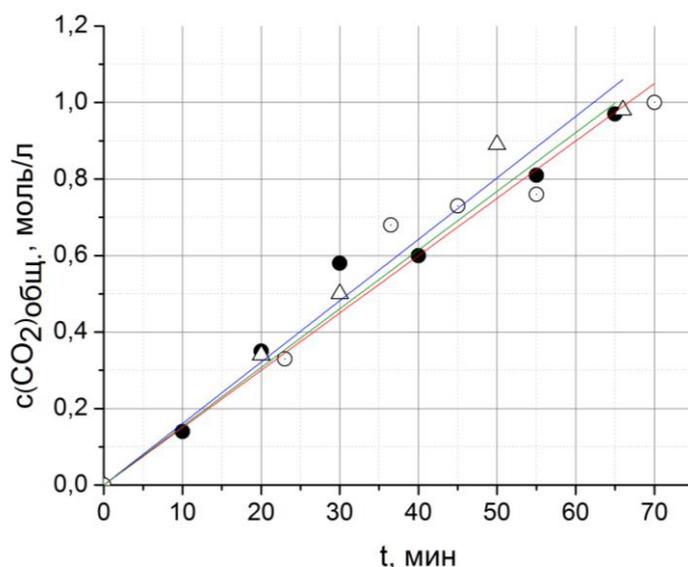


Рисунок 3.19 – Изменение концентрации общего CO_2 в растворе от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-солевыми растворами аммиака с начальной концентрацией аммиака 5 моль/л, концентрацией хлорида натрия 250 г/л, объемной доле CO_2 в газе 20 % и разной температуре растворов:
● – 30 °C; Δ – 40 °C; ○ – 50 °C

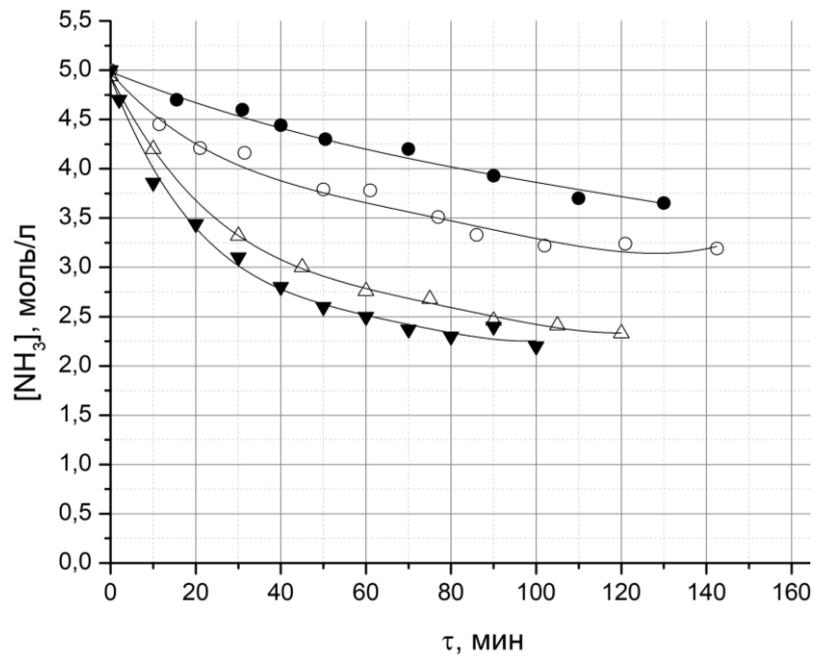


Рисунок 3.20 – Изменение концентрации общего аммиака в растворе от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами при разной температуре растворов: ● – 30 °C; ○ – 40 °C; Δ – 50 °C; ▼ – 55 °C

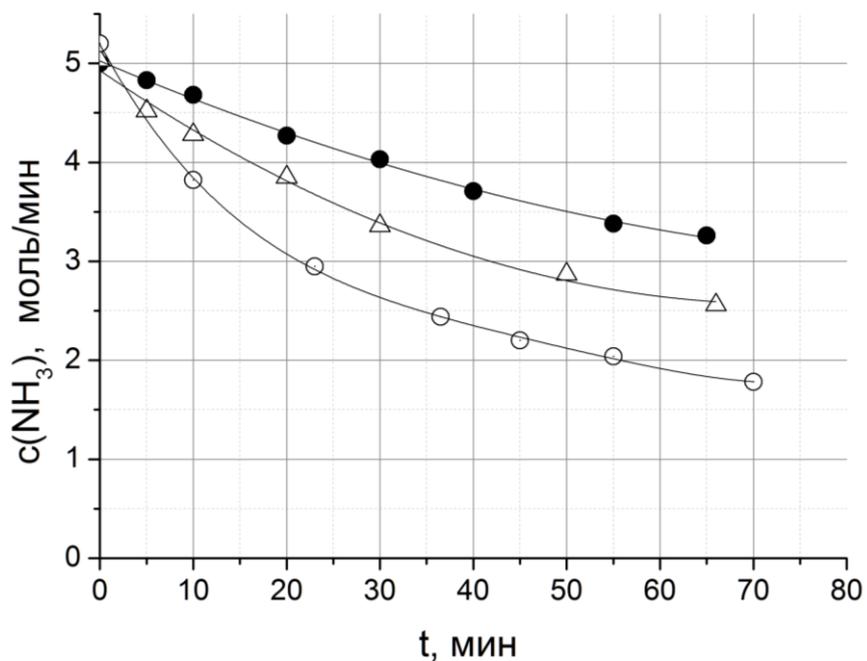


Рисунок 3.21 – Изменение концентрации общего аммиака в растворе от времени процесса хемосорбции CO_2 водно-солевыми растворами аммиака с начальной концентрацией аммиака 5 моль/л, концентрацией хлорида натрия 250 г/л при разной температуре растворов: ● – 30 °C; Δ – 40 °C; ○ – 50 °C

Кроме того, с увеличением концентрации диоксида углерода в газе степень десорбции аммиака также возрастает. Последнее можно объяснить тем, что в результате химической реакции между аммиаком и диоксидом углерода, которая сопровождается выделением тепла, происходит локальный перегрев поверхности жидкости, что повышает равновесное давление аммиака над раствором и ускоряет процесс десорбции аммиака с поверхности жидкости.

Зависимость константы скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от обратной температуры показана на рисунке 3.22 и описывается следующим уравнением:

$$\ln k = -0,75 - \frac{1015}{T}. \quad (3.21)$$

Величина кажущейся энергии активации процесса хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами составляет 8,4 кДж/моль. Это означает, что лимитирующей стадией является диффузионный процесс, протекающий на границе раздела фаз. Химическая реакция взаимодействия CO_2 с NH_3 протекает быстро и не лимитирует суммарную скорость процесса хемосорбции CO_2 . Полученное значение энергии активации процесса согласуется с данными работы [117].

В работе [117] исследовали скорость реакции гидролиза карбамата аммония в процессе карбонизации водно-солевых растворов аммиака с начальной концентрацией аммиака 5 моль/л, концентрацией хлорида натрия 250 г/л в условиях высокой турбулизации фаз. Экспериментально показано, что скорость образования карбонатов (сумма карбонатов и бикарбонатов аммония) в водно-солевых растворах аммиака пропорциональна концентрации карбамата аммония в первой степени и описывается уравнением вида:

$$\frac{d[\text{CO}_2]_{\text{кн.}}}{d\tau} = K \cdot [\text{CO}_2]_{\text{км.}} \quad (3.22)$$

В таблице 3.1 приведены константы скорости реакции образования карбонатов при разной температуре.

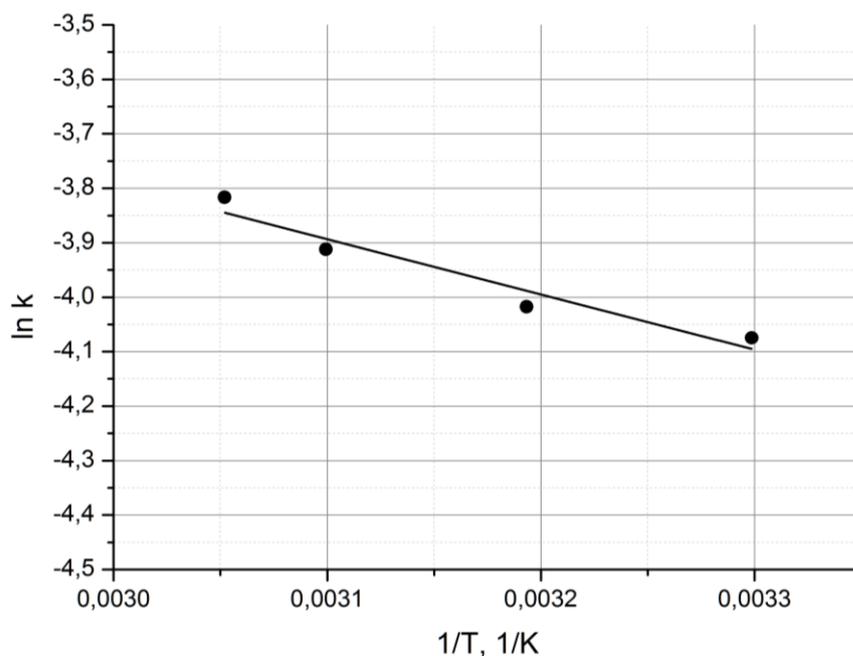


Рисунок 3.22 – Зависимость константы скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от обратной температуры

Таблица 3.1 – Константы скорости образования карбонатов

Температура, °C	Расход газа, л/мин	Константа скорости, мин ⁻¹
30	2	0,0960
50	1	0,0535
50	2	0,1265
50	3	0,2035
70	2	0,1500

По данным работы [117] нами определена зависимость константы скорости процесса гидролиза карбамата аммония от температуры. Зависимость представлена на рисунке 3.23 и описывается следующим уравнением:

$$\ln k = 1,51 - \frac{1164}{T}. \quad (3.23)$$

Величина энергии активации процесса гидролиза карбамата аммония составила 9,7 кДж/моль. Низкая величина энергии активации реакции говорит о том, что реакция гидролиза карбамата протекает относительно быстро и не лимитирует суммарную скорость процесса хемосорбции диоксида углерода водно-солевыми растворами аммиака. В работе [117] показано, что гидролиз карбамат протекает преимущественно на поверхности контакта фаз.

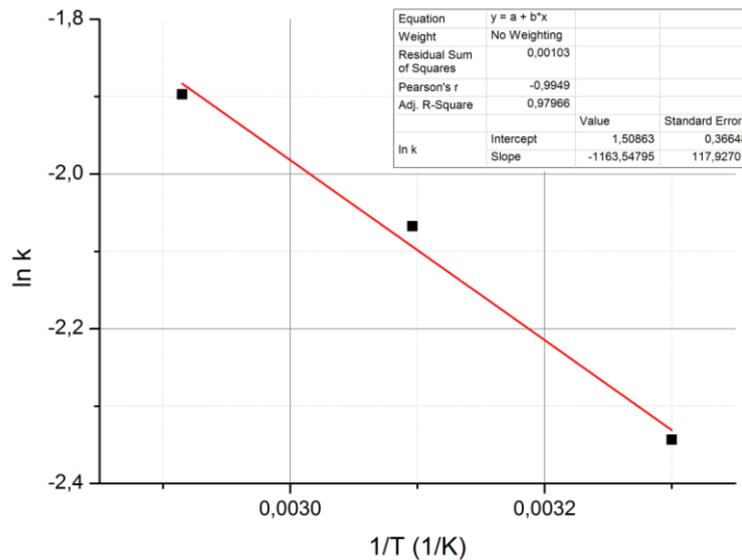


Рисунок 3.23 – Зависимость константы скорости реакции гидролиза карбамата аммония от температуры в координатах Аррениуса [118]

Процесс хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака лимитируется скоростью массообменных процессов и его можно описать уравнением массопередачи.

На рисунке 3.24 представлена зависимость скорости хемосорбции CO_2 водно-аммиачными растворами от величины движущей силы процесса, рассчитанной по формуле (3.6).

Из рисунка 3.24 следует, что скорость хемосорбции CO_2 описывается уравнением вида:

$$Q_{\text{CO}_2} = K_V^{\text{CO}_2} V \Delta_{\text{CO}_2}, \quad (3.24)$$

где Q_{CO_2} – масса диоксида углерода, переносимого из фазы в фазу в единицу времени, кг/с;

$K_V^{\text{CO}_2}$ – объемный коэффициент массопередачи диоксида углерода, с^{-1} ;

Δ_{CO_2} – движущая сила процесса хемосорбции диоксида углерода.

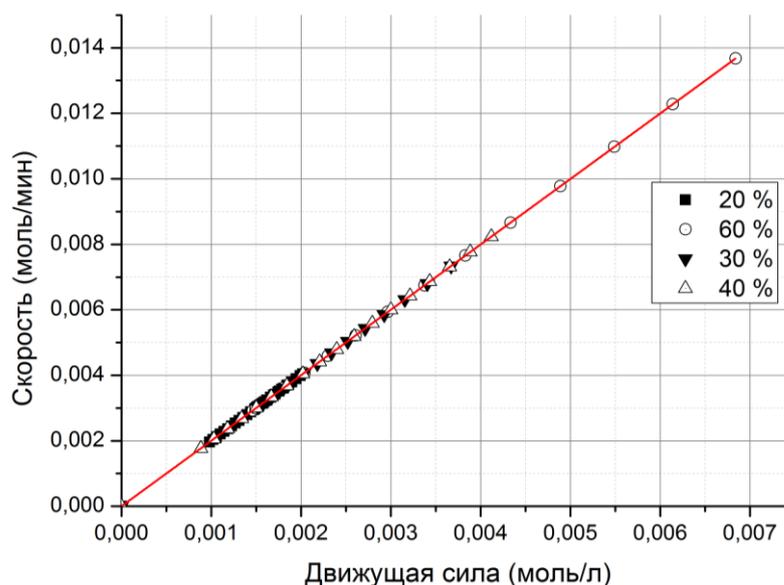


Рисунок 3.24 – Зависимость скорости хемосорбции CO₂ водно-аммиачными растворами от движущей силы процесса при объемной доле CO₂ в газе на входе в абсорбер от 20 до 60 % и температуре растворов 30 °C. Расход газа 1 дм³/мин

Сравнение закономерностей кинетики абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами (см. параграф 3.1) и хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака с начальной концентрацией аммиака в растворе 5 моль/л от величины движущей силы процессов – показано на рисунке 3.25 и опубликованы в работе [119].

Из рисунка 3.25 видно, что при одинаковой величине движущей силы скорости двух разных процессов совпадают. Это явление можно объяснить следующим образом. В связи с тем, что над водными растворами аммиака существует значительное парциальное давление аммиака, у поверхности жидкости в пленке газа между NH₃ и CO₂ протекает химическая реакция с образованием соединений, скорость растворения которых соизмерима со скоростью абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами. Смесь NH₃+CO₂ превращается в карбаминую кислоту, а затем в карбамат аммония. Оба эти вещества обладают кислой реакцией и легко растворяются в водном растворе аммиака.

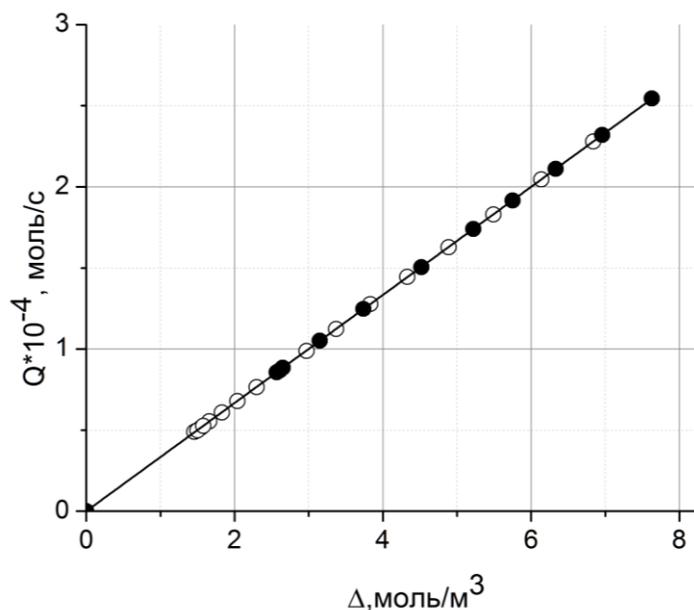


Рисунок 3.25 – Обобщение зависимости скорости абсорбции NH_3 (1) и скорости хемосорбции CO_2 (2) водными растворами аммиака от величины движущей силы каждого из процессов: ● – 1; ○ – 2

3.3 Кинетика газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода

Экспериментальное исследование закономерностей реакции в газе между CO_2 и NH_3 проводили на установке, состоящей из четырех последовательно соединенных круглодонных колб. Схема установки и описание принципа работы представлены в параграфе 2.7.3.1. Все эксперименты проводили при комнатной температуре 23 – 24 °С. Концентрацию аммиака и диоксида углерода в газе определяли методом абсорбционного поглощения (параграф 2.4, 2.5). Расход газовой смеси во всех экспериментах составлял 1 дм³/мин, время эксперимента составляло 5 – 5,5 минут.

В процессе экспериментов газообразный аммиак получали десорбцией из водно-аммиачного раствора с концентрацией аммиака 180 – 200 г/л. Согласно зависимости, представленной на рисунке 3.26 давление паров воды над такими растворами составляло 20 мм рт. ст. или 3 % об.

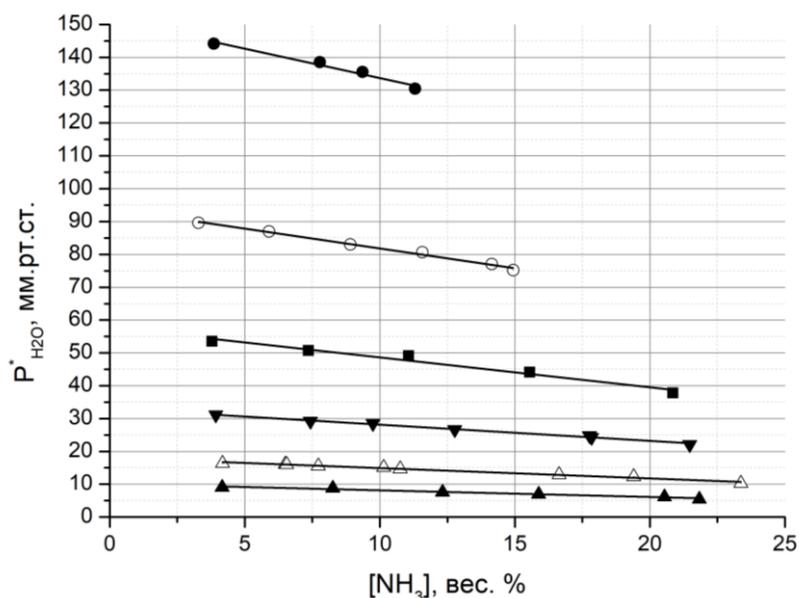


Рисунок 3.26 – Зависимость давления паров воды над водными растворами аммиака от концентрации аммиака в растворе при разной температуре:

▲ – 0 °C; △ – 19,9 °C; ▼ – 30 °C; ■ – 40 °C; ○ – 50 °C; ● – 60 °C [35]

Результаты экспериментальных исследований показаны на рисунках 3.27, 3.31.

В ходе химической реакции между аммиаком и диоксидом углерода на внутренней поверхности пустых круглодонных колб наблюдалось образование белой соли. Образующаяся соль нестабильна и при сообщении колбы с атмосферой разлагалась. Полученную соль сразу после завершения эксперимента смывали со стенок дистиллированной водой. Образующуюся промывную жидкость анализировали на содержание общего аммиака и на содержание общего диоксида углерода по методикам, представленным в параграфах 2.2. и 2.3. Соль легко и быстро растворялась в дистиллированной воде. Промывная жидкость имела слабощелочную реакцию (pH=9 по лакмусовой бумаге). Анализ состава жидкости, образующейся после промывки колб, показал, что мольное отношение NH₃ к CO₂ в жидкости составляет 2:1 независимо от объемного соотношения газов, поступающих в колбу. При добавлении к анализируемой жидкости раствора хлорида бария образовывался белый осадок карбоната бария, что

свидетельствовало о том, что в промывной жидкости карбамат аммония превратился в карбонат аммония. Если анализ промывной жидкости проводили через сутки, то отношение NH_3 к CO_2 в жидкости менялось и составляло 1:1. Последнее говорит о превращении карбоната аммония в бикарбонат аммония.

Согласно данным рисунков 3.27–3.29, 3.31 объем газов в газовой смеси в процессе эксперимента существенно уменьшался. Степень превращения аммиака за 5,5 минут достигала 93%, а степень превращения диоксида углерода достигала 60 % (рис. 3.30). С увеличением объемной доли аммиака в газовой смеси первой колбы с 25% об. до 40 % об. степень превращения CO_2 возрастала с 60 до 75 % (рис. 3.33).

Результаты исследования опубликованы в работе [120].

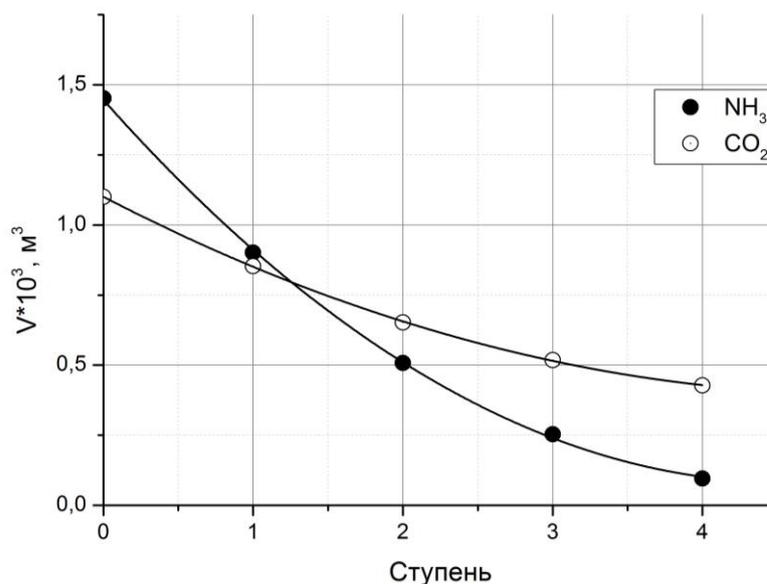


Рисунок 3.27 – Уменьшение объема NH_3 (\bullet) и CO_2 (\circ) при прохождении смеси газов через пустые стеклянные колбы (ступени) за время эксперимента 5,5 минут.

Объемная концентрация газов в смеси на входе в первую ступень: NH_3 – 25 %, CO_2 – 20 %

CO_2 – 20 %

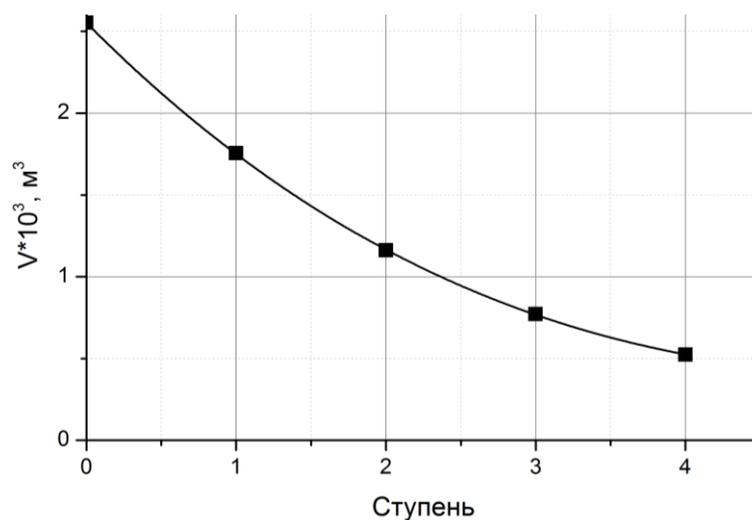


Рисунок 3.28 – Уменьшение суммарного объема газов ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) при прохождении смеси газов через пустые стеклянные колбы (ступени) за время эксперимента 5,5 минут. Объемная концентрация газов в смеси на входе в первую ступень: NH_3 – 25 %, CO_2 – 20 %

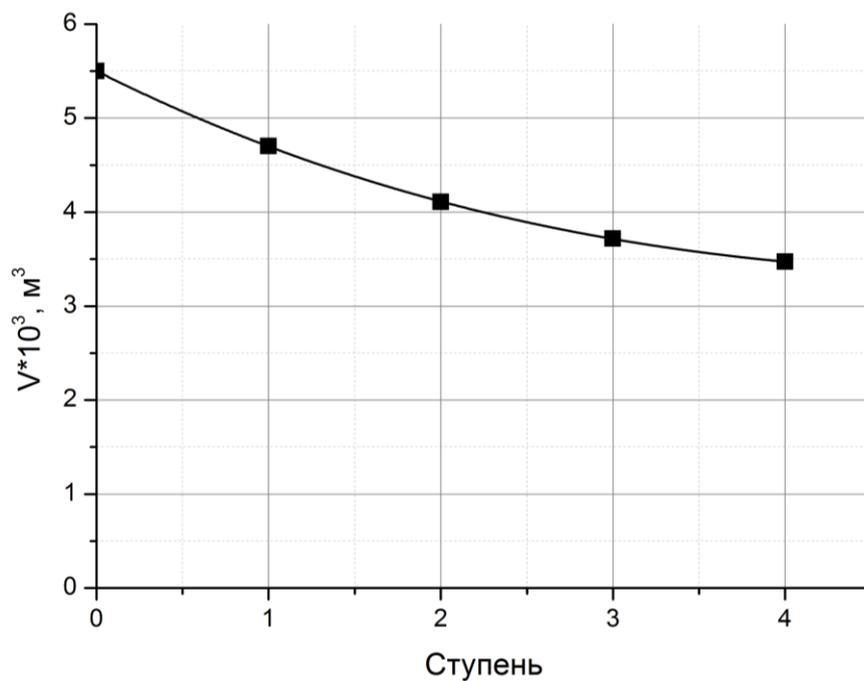


Рисунок 3.29 – Уменьшение суммарного объема газов ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{воздух}$) при прохождении смеси газов через пустые стеклянные колбы (ступени) за время эксперимента 5,5 минут. Объемная концентрация газов в смеси на входе в первую ступень: NH_3 – 25 %, CO_2 – 20 %

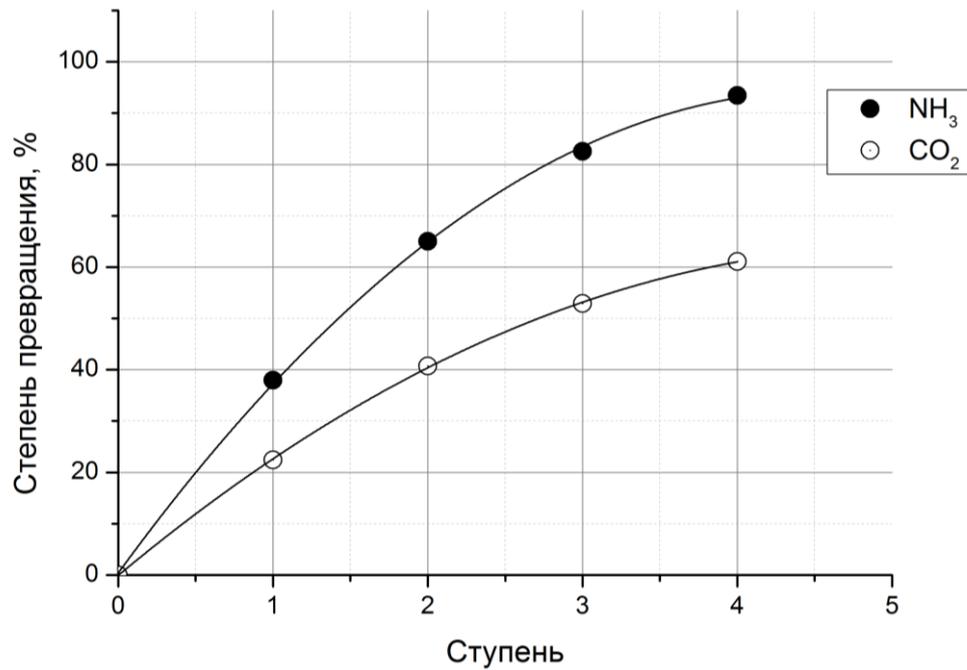


Рисунок 3.30 – Увеличение степени извлечения из газа NH₃ (●) и CO₂(○) по ходу движения газовой смеси по ступеням за время эксперимента 5,5 минут. Объемная концентрация газов на входе в первую ступень: NH₃ – 25 %, CO₂ – 20 %

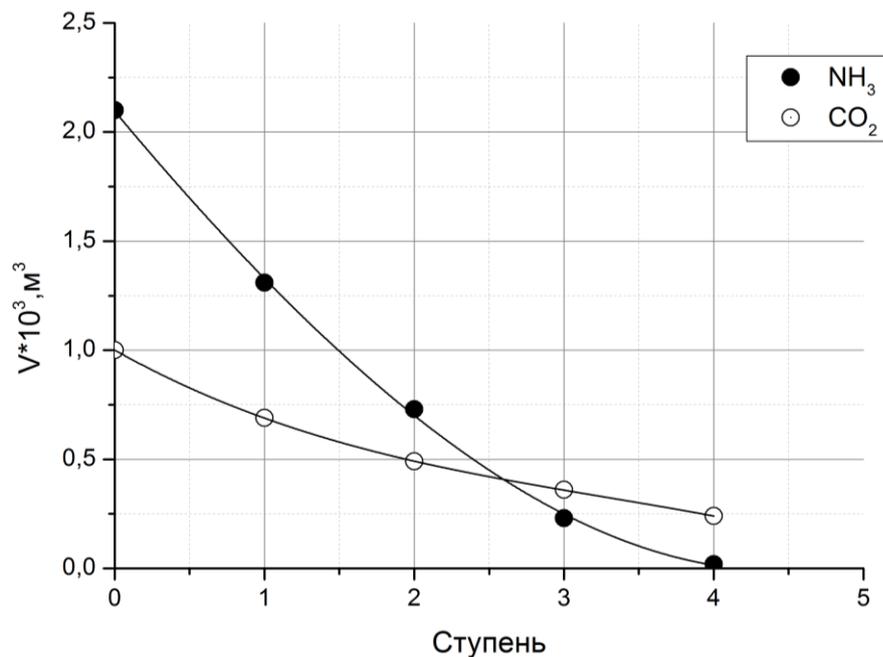


Рисунок 3.31 – Уменьшение объема NH₃ (●) и CO₂(○) в газовой смеси по ходу движения газа по ступеням за время эксперимента 5 минут. Объемная концентрация газов на входе в первую ступень: NH₃ – 40 %, CO₂ – 20 %

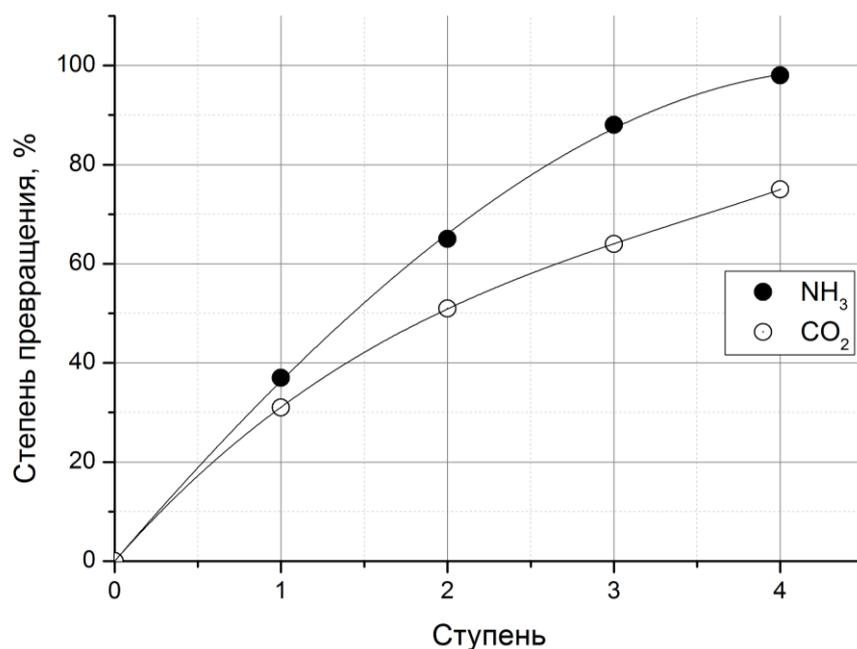


Рисунок 3.32 – Увеличение степени извлечения NH₃ (●) и CO₂(○) по ходу движения газоздущной смеси по ступеням. Объемная концентрация газов на входе в первую ступень: NH₃ – 40 %, CO₂ – 20 %

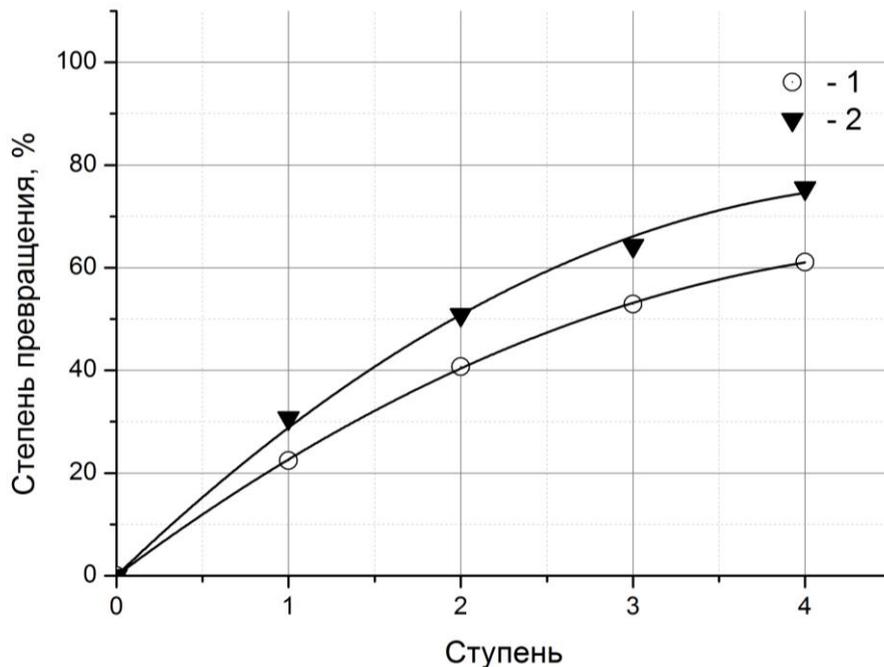


Рисунок 3.33 – Увеличение степени извлечения CO₂ по ходу движения газовой смеси по ступеням при объемной доле CO₂ в газе первой колбы 20 % и разной объемной доле NH₃ в газе: 1 – 25 % об.; 2 – 40 % об.

Парогазовая смесь, поступающая на стадию абсорбции газов, содержит до 60 % аммиака, до 20 % диоксида углерода и до 20 % паров воды. При таком соотношении аммиака и диоксида углерода в газовой фазе протекает химическая реакция с образованием карбамата аммония. Конденсирующиеся на поверхности холодильных труб пары воды насыщаются карбаматом аммония. При снижении температуры ниже 60 °С карбамат аммония в растворе переходит в соединение с меньшей растворимостью – сесквикарбонат аммония, который кристаллизуется на охлажденных, сухих поверхностях и ухудшает работу абсорберов. Для исключения пересыщения поверхности пленки жидкости карбонатными солями необходимо интенсивное перемешивание жидкой и газовой фазы и обновление поверхности контакта фаз. В зоне протекания реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода не должно быть сухих стенок аппарата. Для повышения степени извлечения, как аммиака, так и диоксида углерода из парогазовой смеси необходимо увеличить время пребывания парогазовой смеси в зоне протекания реакции между газообразными аммиаком и диоксидом углерода. Этого можно достичь за счет увеличения свободного объема газовой фазы внутри аппарата и за счет деления свободного пространства аппарата на ряд секций для исключения продольного перемешивания и постепенного снижения средней концентрации CO_2 и NH_3 в газе по высоте аппарата. Следовательно, аппарат должен работать в режиме промывного аппарата с интенсивной циркуляцией жидкости насосом через выносной теплообменник.

Также экспериментальное исследование закономерностей реакции в газе между CO_2 и NH_3 проводили в реакторе периодического действия по газовой фазе при постоянном давлении и переменном объеме. Схема экспериментальной установки и порядок проведения исследования приведены в параграфе 2.7.3.2. Все эксперименты проводили при комнатной температуре 23 – 24 °С.

На рисунке 3.34 представлена зависимость изменения объема газовой реакционной смеси от времени проведения реакции в реакторе периодического действия при разной объемной доле газов в смеси [121, 122].

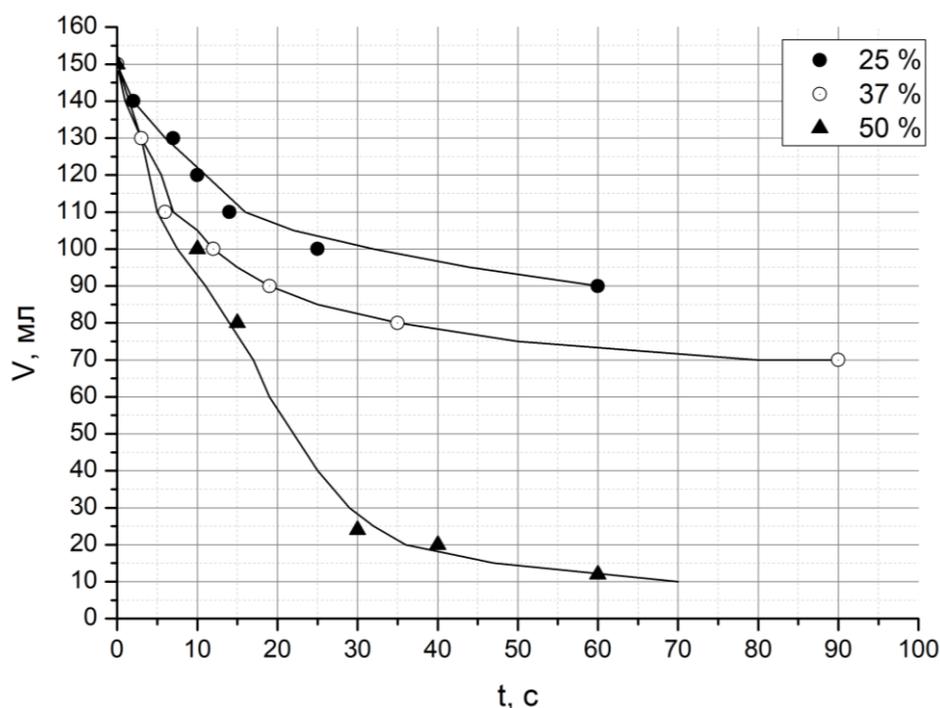


Рисунок 3.34 – Зависимость изменения объема газовой реакционной смеси от времени проведения реакции в реакторе периодического действия по газовой фазе с постоянным давлением и переменным объемом. Объемная доля газов в смеси:

- – 25 % NH₃, 25 % CO₂, 50 % гелий; ○ – 37 % NH₃, 37 % CO₂, 26 % гелий;
- ▲ – 50 % NH₃, 50 % CO₂

Из представленных зависимостей следует, что обратимая реакция в газе между аммиаком и диоксидом углерода доходит до равновесия за 30-45 секунд.

При взаимодействии аммиака с диоксидом углерода в газовой фазе согласно карбаматному механизму протекает реакция с образованием на первой стадии карбаминовой кислоты, а на второй стадии – карбамата аммония. Стадия образования карбаминовой кислоты является основной и определяет общую скорость процесса [72]. Скорость образования карбаминовой кислоты прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих компонентов, но только в том случае, если их количество эквимольно на протяжении всего процесса взаимодействия. Согласно экспериментальным данным, полученным в параграфе 3.3, концентрация аммиака в газовой смеси убывает быстрее

концентрации диоксида углерода, в связи с чем, концентрация диоксида углерода становится избыточной и не влияет на скорость процесса. Таким образом, скорость процесса можно описать уравнением псевдопервого порядка.

Для обработки полученных экспериментальных данных использовали интегральный метод. Интегральный метод заключается в проверке заданного кинетического уравнения интегрированием и последующего сравнения предсказанной и экспериментальной зависимостей C от τ [123].

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением скорости реакции первого порядка вида:

$$-r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{NH}_3}}{d\tau} = kC_{\text{NH}_3}. \quad (3.25)$$

Заменяя концентрацию аммиака C_{NH_3} в уравнении скорости (3.25) на степень превращения, при помощи следующих уравнений

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{N_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{N_{\text{NH}_30}(1 - X_{\text{NH}_3})}{V_0(1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3})} = C_{\text{NH}_30} \frac{1 - X_{\text{NH}_3}}{1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3}}, \quad (3.26)$$

$$-r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3})} \frac{N_{\text{NH}_30}d(1 - X_{\text{NH}_3})}{d\tau} = \frac{C_{\text{NH}_30}}{1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3}} \frac{dX_{\text{NH}_3}}{d\tau}, \quad (3.27)$$

где N_{NH_3} – количество аммиака;

V – объем реакционной смеси;

X_{NH_3} – степень превращения аммиака;

V_0 – объем реакционной смеси при $\tau = 0$ сек;

$\varepsilon_{\text{NH}_3}$ – относительное изменение объема системы при изменении степени превращения от нуля до единицы;

C_{NH_30} – концентрация аммиака при $\tau = 0$ сек.

и соответствующих преобразований, получим:

$$-r_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_30}}{1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3}} \frac{dX_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \frac{kC_{\text{NH}_30}(1 - X_{\text{NH}_3})}{1 + \varepsilon_{\text{NH}_3}X_{\text{NH}_3}}, \quad (3.28)$$

После интегрирования находим:

$$\int_0^{X_{\text{NH}_3}} \frac{dX_{\text{NH}_3}}{1 - X_{\text{NH}_3}} = -\ln(1 - X_{\text{NH}_3}) = k\tau. \quad (3.29)$$

Полулогарифмический график уравнения (3.29) представляет собой прямую линию с наклоном k , проходящую через центр начала координат. Полученная зависимость, представленная на рисунке 3.35, описывается следующим уравнением:

$$-\ln(1 - X_{\text{NH}_3}) = k\tau, \quad (3.30)$$

где $k = 0,02628$ – константа скорости реакции между аммиаком и диоксидом углерода в газе, $1/\text{с}$.

Применение кинетических уравнений нулевого и второго порядка дало неудовлетворительные результаты.

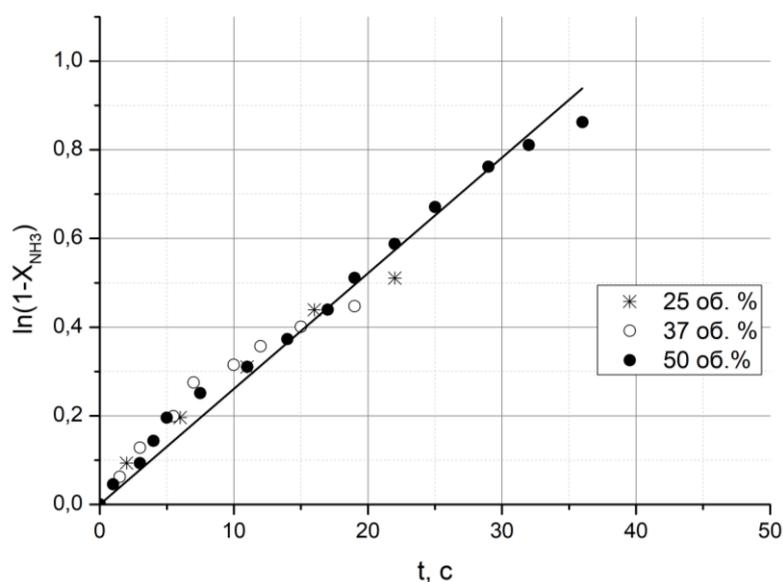


Рисунок 3.35 – Проверка кинетического уравнения реакции первого порядка в реакторе при постоянном давлении и переменном объеме

Полученное значение константы скорости реакции между аммиаком и диоксидом углерода в газе позволяет рассчитать необходимое время пребывания парогазовой смеси в абсорбере диоксида углерода и аммиака для более полного поглощения диоксида углерода и аммиака в условиях производства кальцинированной соды на стадии получения аммонизированного рассола. Расчет приведен в приложении В, таблица В.1

3.4 Кинетика хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия

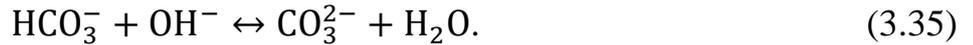
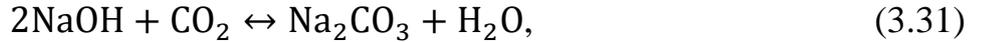
В большинстве научных работ, посвященных исследованию процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака, процесс рассматривают как хемосорбцию, осложненную химическими реакциями в жидкости. Однако водные растворы аммиака имеют значительное парциальное давление аммиака над раствором, что допускает протекание химических реакций в газовой фазе, с образованием соединений растворимых в водно-аммиачном растворе.

Для подтверждения этой гипотезы проведено экспериментальное исследование и сравнение кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и водными растворами гидроксида натрия. Экспериментальное исследование проводили в устройстве для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость – реакторе периодического действия по газовой фазе, переменном объеме и постоянном давлении [104]. Схема экспериментальной установки и порядок проведения исследования приведены в параграфе 2.7.4. Результаты проведенного исследования опубликованы в [124].

Во всех экспериментах количество щелочного компонента оставалось постоянным, объем жидкой фазы увеличивали от 10 до 40 мл, концентрацию NaOH , NH_3 в растворах изменяли в диапазоне от 1,2 до 5 моль/л, объемная доля диоксида углерода в газовой фазе составляла 100 %. Исследование проводили при температуре растворов 20 °С и давлении 0,1 МПа.

Хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия относится к классическому процессу массопередачи, осложненной химическими реакциями в жидкости. Скорость процесса лимитируется массоотдачей в жидкой фазе, т.е. диффузией диоксида углерода в пленке жидкости. При хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия в жидкости

протекают реакции с образованием на первой стадии карбоната натрия, а затем гидрокарбоната натрия согласно реакциям:



Скорость реакции (3.31) описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = k_1 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-], \quad (3.36)$$

где k_1 – константа скорости реакции (3.31);

$[\text{CO}_2]$ – концентрация растворенного диоксида углерода;

$[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксил-ионов в растворе.

На рисунке 3.36 представлена зависимость концентрации гидроксил-ионов от концентрации гидроксида натрия в водном растворе. Видно, что при концентрации гидроксида натрия в растворе выше 0,6 моль/л концентрация гидроксил-ионов принимает постоянное значение и не зависит от концентрации гидроксида натрия в растворе. В этих условиях уравнение (3.36) принимает вид уравнения псевдопервого порядка:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = k'_1 \cdot [\text{CO}_2], \quad (3.37)$$

где $k'_1 = k_1 \cdot [\text{OH}^-]$.

Общая скорость процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия при избытке NaOH в растворе определяется скоростью диффузии диоксида углерода и описывается уравнением [109]:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} = K_V \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (3.38)$$

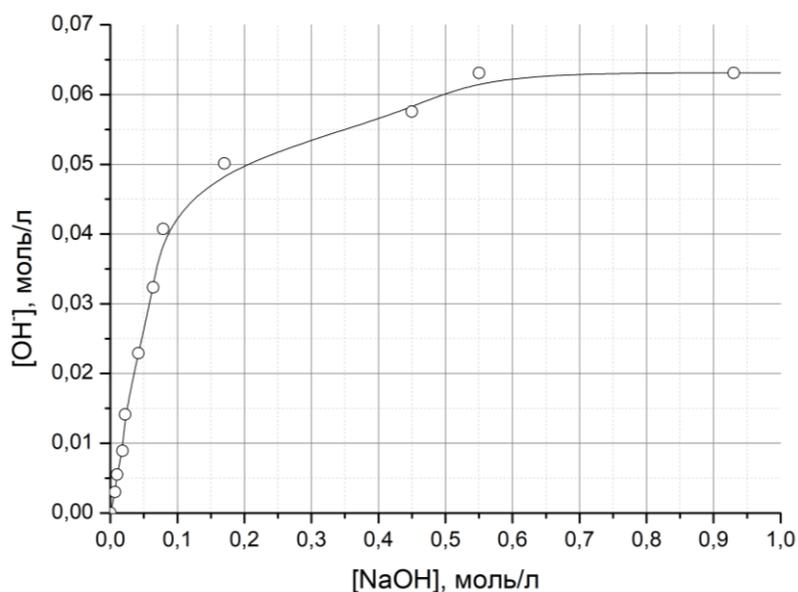


Рисунок 3.36 – Изменение концентрации гидроксил-ионов от концентрации гидроксида натрия в водном растворе при температуре раствора 20 °С

При постоянном парциальном давлении CO_2 в газе скорость процесса хемосорбции CO_2 раствором гидроксида натрия опишется уравнением вида:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \text{const.} \quad (3.39)$$

На рисунке 3.37 представлено изменение объема диоксида углерода от времени хемосорбции CO_2 водными растворами гидроксида натрия при разной концентрации гидроксида натрия в растворе. Обработка полученных данных в виде зависимости скорости процесса от концентрации гидроксида натрия в растворе показана на рисунке 3.38. Как видно из представленной зависимости в условиях эксперимента скорость процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия не зависит от концентрации гидроксида натрия в растворе и согласуется с теоретическим уравнением (3.39).

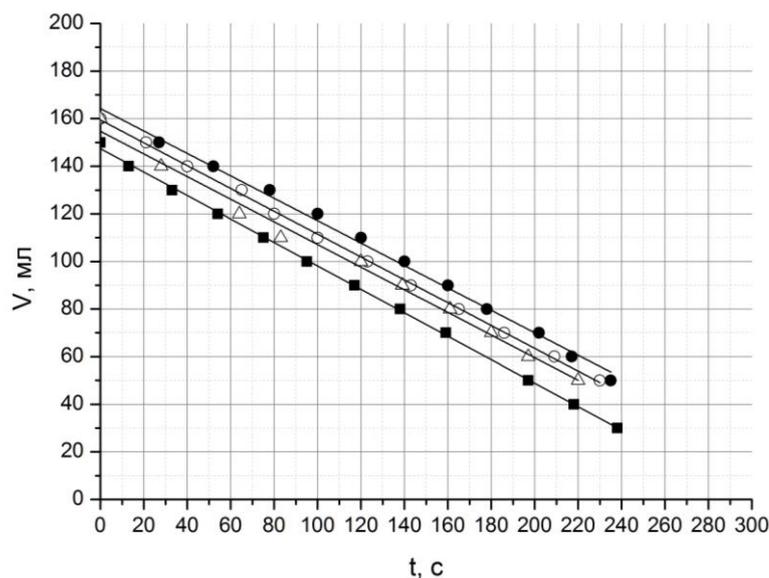


Рисунок 3.37 – Зависимость изменения объема CO_2 от времени процесса хемосорбции CO_2 водными растворами гидроксида натрия при разной концентрации NaOH в растворе: Δ – 1,17 моль/л; \circ – 2,3 моль/л; \blacksquare – 2,3 моль/л; \bullet – 4,7 моль/л

На рисунке 3.39 представлено изменение объема диоксида углерода от времени процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака. Обработка полученных данных в виде зависимости скорости процесса от концентрации аммиака в растворе показана на рисунке 3.40.

Если скорость процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака определяется диффузией CO_2 в пленке жидкости, то в одинаковых условиях скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака будет идентична скорости хемосорбции CO_2 водными растворами гидроксида натрия и опишется уравнением (3.39). Разница будет заключаться лишь в том, что в качестве второго реагента будет выступать не гидроксил-ион, а растворенный аммиак.

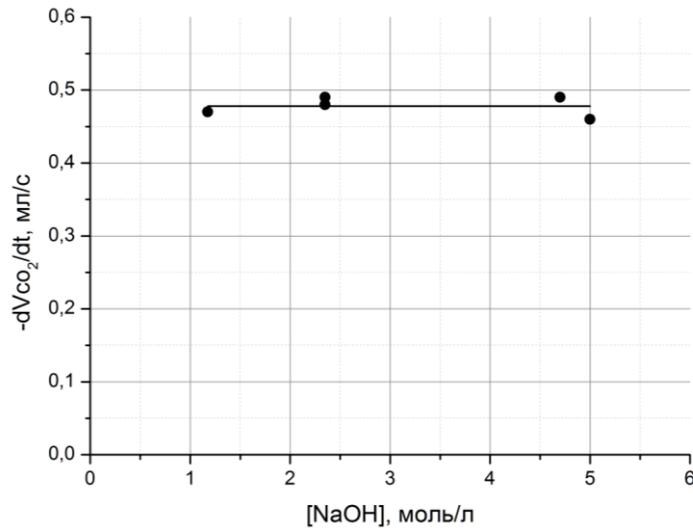


Рисунок 3.38 – Зависимость скорости хемосорбции CO₂ от концентрации NaOH в водном растворе

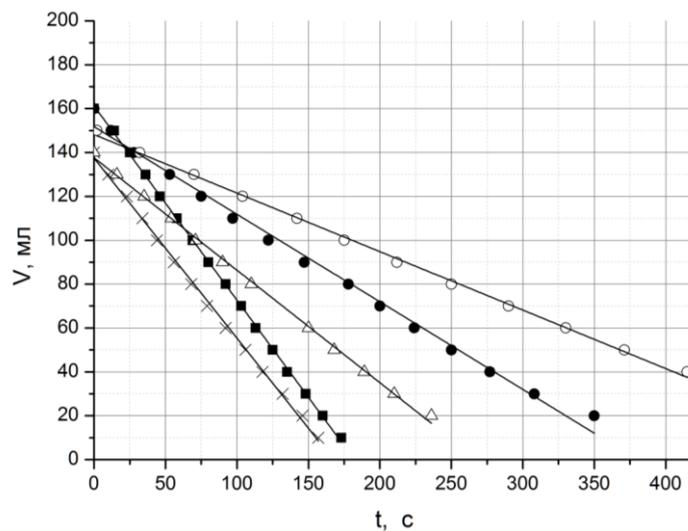


Рисунок 3.39 – Зависимость изменения объема CO₂ от времени процесса хемосорбции CO₂ водными растворами аммиака при разной концентрации NH₃ в растворе: ■ – 5,3 моль/л; × – 4,2 моль/л; Δ – 2,6 моль/л; ● – 2,1 моль/л; ○ – 1,32 моль/л

Однако, как показало экспериментальное исследование, скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака пропорциональна концентрации аммиака в растворе в первой степени и описывается следующим уравнением:

$$-\frac{dV_{\text{CO}_2}}{d\tau} = 0,18 \cdot [\text{NH}_3]. \quad (3.40)$$

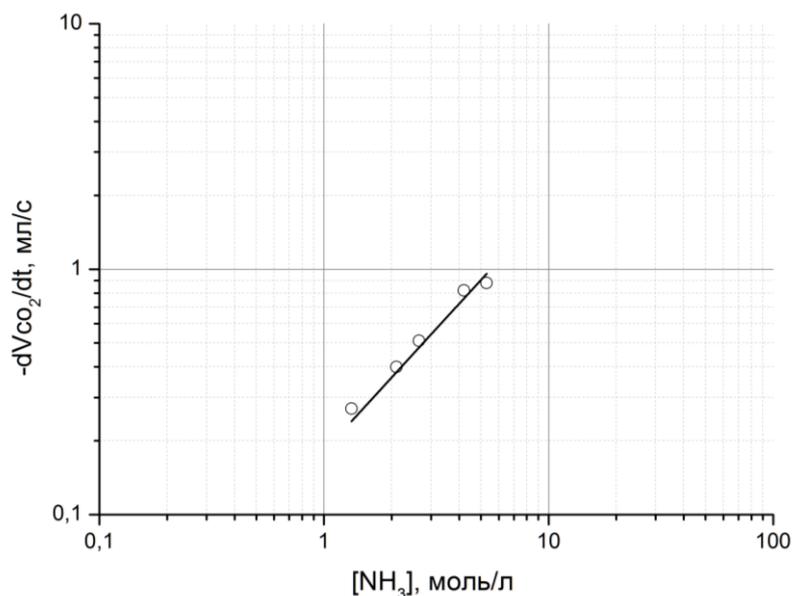


Рисунок 3.40 – Зависимость скорости хемосорбции CO₂ от концентрации NH₃ в водном растворе

Последнее не согласуется с представлением о протекании процесса хемосорбции CO₂ водными растворами аммиака, как о массопередаче, осложненной химическими реакциями в жидкости.

Рассмотрим реакцию в газе между аммиаком и диоксидом углерода. По карбаматному механизму при хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака в жидкости протекают последовательно две реакции: на первой стадии образуется карбаминовая кислота, а на второй стадии образуется карбамат аммония:



Поскольку аммиак присутствует в газовой фазе эти реакции могут протекать и в газе.

Суммарная скорость образования карбаминовой кислоты в газовой фазе по реакции (3.41) будет равна разности скорости прямой и обратной реакций:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COOH}}}{dt} = K_{1\text{пр.}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3} - K_{1\text{обр.}} P_{\text{NH}_2\text{COOH}}, \quad (3.43)$$

где $P_{\text{NH}_2\text{COOH}}$ – давление паров карбаминовой кислоты в газе по уравнению (3.41);

$K_{1\text{пр.}}$ – константа скорости прямой реакции образования карбаминовой кислоты в газе;

$K_{1\text{обр.}}$ – константа скорости обратной реакции образования карбаминовой кислоты в газе по уравнению (3.41).

Суммарная скорость образования карбамата аммония в газовой фазе по реакции (3.42) описывается уравнением:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}}{d\tau} = K_{2\text{пр.}} P_{\text{NH}_2\text{COOH}} P_{\text{NH}_3} - K_{2\text{обр.}} P_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}, \quad (3.44)$$

где $K_{2\text{пр.}}$ – константа скорости прямой реакции образования карбамата аммония в газе;

$K_{2\text{обр.}}$ – константа скорости обратной реакции образования карбамата аммония в газе.

При наличии жидкой фазы карбамат аммония и пары карбаминовой кислоты будут растворяться и выходить из сферы реакции. Поэтому вторыми членами уравнений (3.43) и (3.44) можно пренебречь. Тогда уравнения скорости реакций примут вид:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COOH}}}{d\tau} = K_{1\text{пр.}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{NH}_3}, \quad (3.45)$$

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COONH}_4}}{d\tau} = K_{2\text{пр.}} \cdot P_{\text{NH}_2\text{COOH}} \cdot P_{\text{NH}_3}. \quad (3.46)$$

При избытке аммиака по отношению к диоксиду углерода в газовой фазе уравнение (3.40) принимает вид:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COOH}}}{d\tau} = -\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = K'_{1\text{пр.}} P_{\text{CO}_2}, \quad (3.47)$$

где $K'_{1\text{пр.}} = K_{1\text{пр.}} P_{\text{NH}_3}$.

Соответственно при избытке диоксида углерода по отношению к аммиаку в газовой фазе уравнение скорости образования карбаминовой кислоты в газе принимает вид:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COOH}}}{d\tau} = -\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = K''_{1\text{пр.}} P_{\text{NH}_3} \quad (3.48)$$

где $K''_{1пр.} = K_{1пр.} P_{CO_2}$.

Обработка экспериментальных данных в виде зависимости скорости хемосорбции CO_2 от равновесного давления аммиака над раствором представлена на рисунке 3.41. Скорость процесса пропорциональна равновесному давлению аммиака над раствором в первой степени, что согласуется с уравнением (3.48). Следовательно, у поверхности жидкости протекает реакция между аммиаком и диоксидом углерода с образованием карбаминовой кислоты по уравнению (3.41).

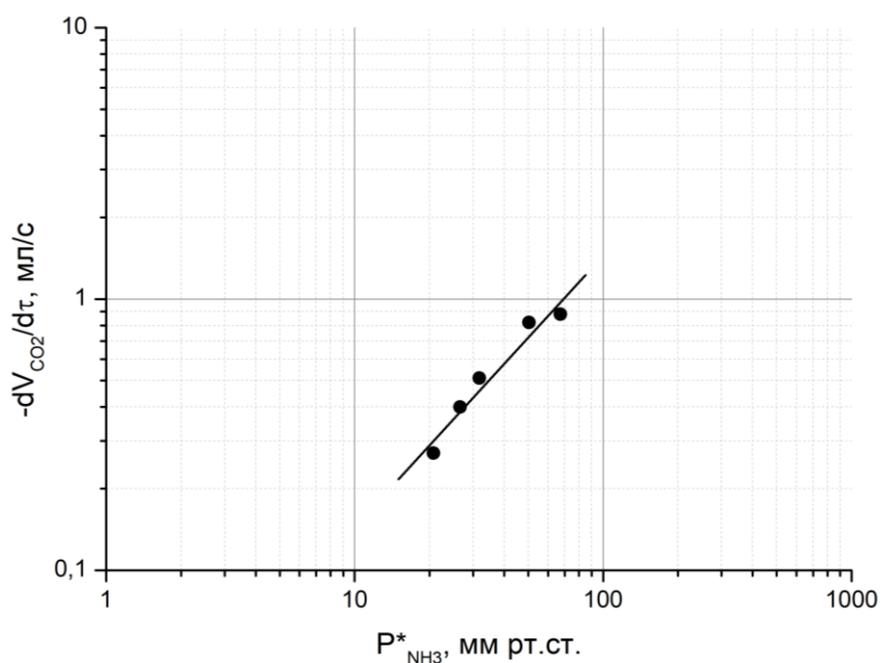


Рисунок 3.41 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водным раствором аммиака от равновесного давления аммиака над раствором

На рисунке 3.42 представлено сравнение скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака и водными растворами гидроксида натрия от концентрации соответствующих абсорбентов в растворах. Из зависимостей видно, что линии пересекаются. Например, при концентрации абсорбентов в растворе выше 5 моль/л скорость хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака выше скорости хемосорбции CO_2 водными растворами гидроксида натрия в два раза. Однако при относительно низкой концентрации абсорбентов в растворе видно, что скорость реакции в газовой фазе у поверхности водного раствора аммиака

меньше скорости хемосорбции CO_2 водным раствором гидроксида натрия. Реакция образования карбаминной кислоты при такой концентрации аммиака в газе протекает медленнее хемосорбции диоксида углерода поверхностью водного раствора гидроксида натрия. Таким образом, скорость хемосорбции диоксида углерода определяется скоростью реакции у поверхности жидкости в пленке газа между аммиаком и диоксидом углерода.

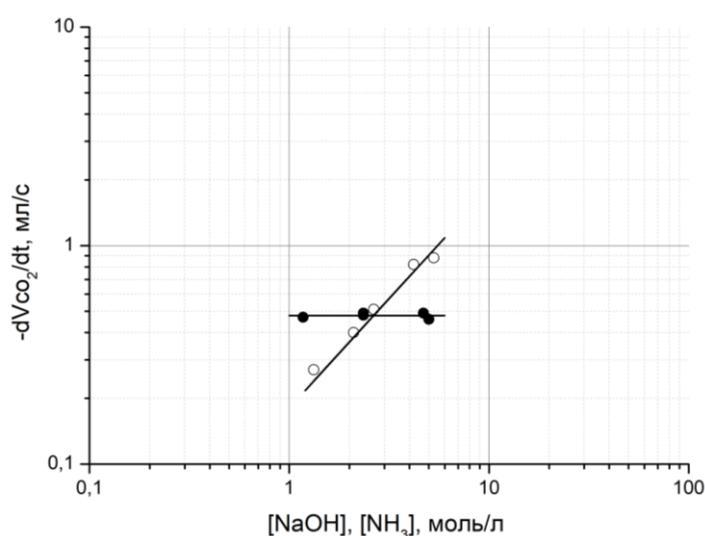


Рисунок 3.42 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 от концентрации аммиака и гидроксида натрия в водных растворах: ● – NaOH ; ○ – NH_3

Для интенсификации процесса хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола необходимо повышать эффективность реакций не только в жидкости, но и в газе. Следовательно, необходима не только высокоразвитая площадь поверхности контакта фаз, не только научное обоснование концентраций веществ и температуры жидкости, но и увеличение времени пребывания газовой фазы для более полного завершения реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода.

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА

4.1 Описание технологической схемы и промышленной установки

Суммарная норма потерь аммиака с отходящими газами из второго промывателя газа колонн и со слабыми жидкостями стадии фильтрации составляет 3 кг на одну тонну кальцинированной соды (кг/т.к.с.). Однако на практике потери аммиака достигают 15 кг/т.к.с., из них около 14,5 кг/т.с. теряется с отходящими газами стадии получения аммонизированного рассола [42]. Потери аммиака на стадии связаны с неполной степенью поглощения аммиака и со значительным брызгоуносом жидкости. Следовательно, при проектировании новой технологической схемы стадии получения аммонизированного рассола необходимо предусмотреть полную ликвидацию брызгоуноса жидкости.

Анализ данных литературы и проведенное экспериментальное исследование показали, что для проведения процесса абсорбции аммиака рассолом необходимо не менее трех ступеней контакта фаз. Кроме того, требуется увеличение степени турбулизации газовой фазы, быстрое обновление активной поверхности контакта фаз, сокращение брызгоуноса между ступенями и эффективный улов тумана.

При абсорбции парогазовой смеси в аппаратах на стадии получения аммонизированного рассола, а именно в первом и втором абсорбере происходит конденсация паров и может образовываться туман. Улов тумана возможен только фильтрующими материалами, которые в производстве кальцинированной соды аммиачным способом в настоящий момент не применяют. Поэтому в технологической схеме стадии на выходе газового потока должен быть установлен брызготуманоуловитель с рукавными фильтрующими элементами. При этом фильтр должен быть всегда мокрым, так как на сухом фильтре будет

происходить осаждение солей. Исследование показало, что углеаммонийные соли быстро растворяются как в рассоле, так и в слабоаммонизированном рассоле [107].

Хемосорбция парогазовой смеси на стадии получения аммонизированного рассола сопровождается выделением значительного количества тепла. Теплота растворения аммиака составляет 8430 ккал/кг-моль, теплота растворения CO_2 – 5880 ккал/кг-моль. Теплота реакции нейтрализации диоксида углерода аммиаком еще больше и достигает 16850 ккал/кг-моль NH_3 [125]. Кроме того, значительное количество тепла выделяется при конденсации паров воды, содержащихся в газах дистилляции. Общее количество выделяющегося тепла приводит к нагреванию аммонизированного рассола в абсорберах до 80-90 °С. При такой температуре аммонизированный рассол закипает, происходит прорыв гидрозатворов и действующее оборудование становится неработоспособным. Поэтому для охлаждения рассола и парогазовой смеси применяют теплообменники. Теплообменники могут быть выносными, либо встроенными внутрь абсорбера. Выносные теплообменники имеют преимущество перед встроенными теплообменниками. Протечка труб в выносном теплообменнике менее опасна, т.к. его можно отключить и перейти на резервный теплообменник без остановки абсорбера. Циркуляция жидкости через выносной теплообменник позволит создать необходимую площадь поверхности теплообмена для охлаждения аммонизированного рассола при любой производительности, в то время как величина поверхности охлаждения встроенных теплообменников ограничена.

Кроме аммиака парогазовая смесь стадии дистилляции содержит диоксид углерода и пары воды. Равновесное давление CO_2 над продукционным аммонизированным рассолом, содержащим 100 н.д. NH_3 , при температуре 70 °С составляет 8 мм рт. ст. В газе дистилляции, поступающем на стадию абсорбции, парциальное давление CO_2 составляет примерно 100 мм рт. ст. Большая движущая сила должна обеспечивать достаточно высокую скорость поглощения CO_2 аммонизированным рассолом. Однако диоксид углерода поглощается медленно и

не полностью. Возникающее противоречие трудно объяснить с точки зрения существующих взглядов на протекание процесса. В отходящих газах после промывателя газов абсорбции массовая доля аммиака достигает 14 %, массовая доля CO_2 – 64 %, массовая доля паров воды – 18 % (см. приложение Г, таблица Г.12).

Проведенное экспериментальное исследование показало, что кроме известных физико-химических процессов протекающих при хемосорбции смеси аммиака и диоксид углерода на стадии получения аммонизированного рассола, представленных на рисунке 4.1, дополнительно в газовой фазе протекает химическая реакция между аммиаком и диоксидом углерода, которая ранее была известна, но ее влияние не учитывалось при описании закономерностей процесса.

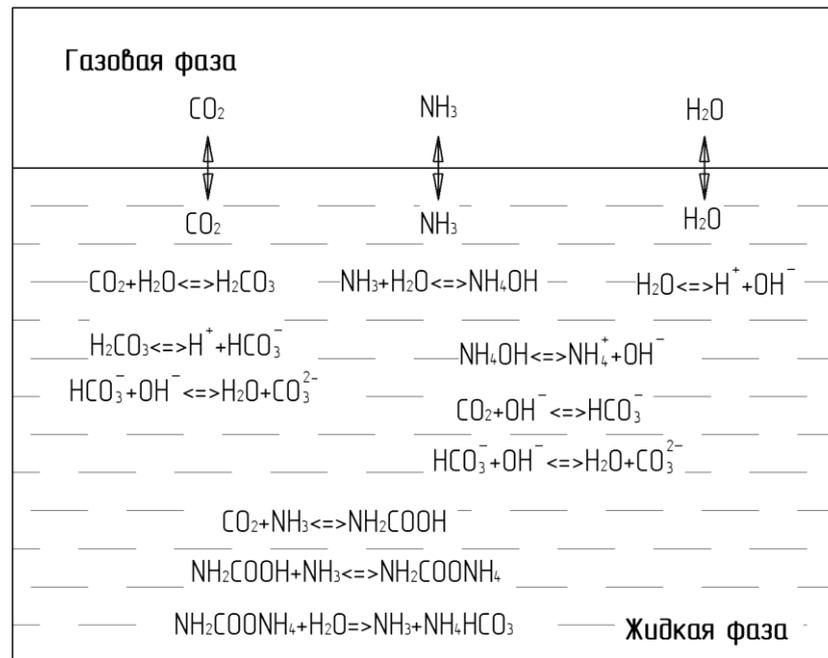


Рисунок 4.1 – Схема физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола по данным литературы

Более полное представление о физико-химических процессах, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола, иллюстрирует рисунок 4.2, где учтена дополнительная реакция в газе между аммиаком и диоксидом углерода. Исследование показало, что реакция в газе между аммиаком

и диоксидом углерода завершается за 30–45 секунд, что соизмеримо с временем пребывания парогазовой смеси в аппаратах на стадии получения аммонизированного рассола. Например, при средней скорости газа в поперечном сечении абсорберов 1,2-1,5 м/с [125] и средней высоте абсорбционной колонны (состоящей из АБ-1 и АБ-2) 20 метров время пребывания парогазовой смеси в действующих аппаратах стадии составляет около 15 секунд. Однако этого времени недостаточно для завершения реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода.

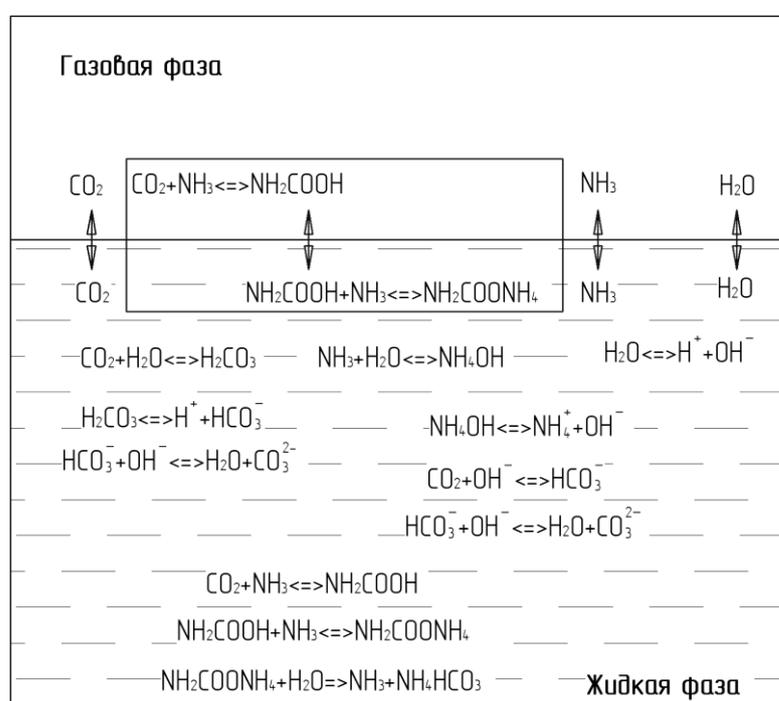


Рисунок 4.2 – Схема физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола, с учетом реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода

С увеличением концентрации аммиака в газовой смеси степень превращения диоксида углерода возрастает. Поэтому в зоне реакции в газе необходимо поддерживать максимально высокую концентрацию аммиака в газовой фазе. Последнее можно достичь поддержанием высокой температуры

аммонизированного рассола, что обеспечивает увеличение равновесного давления аммиака над аммонизированным рассолом.

Реакция между аммиаком и диоксидом углерода приводит к образованию на сухих стенках действующих абсорберов и на поверхности холодильных трубок слоя твердых углеаммонийных солей. Поэтому в промышленном абсорбере в зоне протекания реакции в газе не должно быть сухих стенок аппарата. Для предотвращения забивания внутренних поверхностей абсорбера твердыми солями необходимо промывать абсорбер значительным количеством циркулирующей жидкости. Температура подаваемой жидкости должна быть максимально высокой, что обеспечит максимально возможную скорость растворения образующихся солей. Становится очевидным, что необходима циркуляция жидкости насосом через выносной теплообменник и абсорбер. Однако на практике циркуляцию жидкости через абсорбер пока не применяют.

Для завершения реакции в газе необходимо: увеличение времени пребывания газа, увеличение концентрации аммиака в газе, интенсивное обновление активной поверхности контакта фаз и интенсификация процесса растворения продуктов реакции в аммонизированном рассоле.

Полученное значение константы скорости реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода позволило рассчитать необходимый объем аппарата для достижения степени превращения диоксида углерода (77%) и аммиака. Расчет приведен в приложении В.

Исследование кинетики хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака показало, что скорость процесса описывается уравнением первого порядка по аммиаку. Однако при увеличении концентрации аммиака в растворе в начале скорость процесса хемосорбции диоксида углерода увеличивается по линейной зависимости, а затем наступает излом, после которого скорость хемосорбции CO_2 практически не зависит от концентрации аммиака в растворе. Следовательно, известная противоточная схема контакта фаз в действующих тарельчатых колонных абсорберах не является эффективной. Для повышения эффективности абсорберов нужен не многоступенчатый противоток фаз, а прямоток фаз с

циркуляцией высокоаммонизированного рассола насосом через выносной теплообменник.

Исследование показало, что максимальная скорость хемосорбции диоксида углерода достигается при степени аммонизации раствора равной пяти. Следует особо отметить, что состав производственного аммонизированного рассола соответствует степени аммонизации раствора равной пяти. Поэтому производственный аммонизированный рассол обеспечивает максимальную скорость поглощения диоксида углерода.

В действующем абсорбере АБ-1 из газовой фазы, в первую очередь, абсорбируется аммиак. При этом концентрация аммиака в газе быстро уменьшается, что отрицательно сказывается на скорости реакции в газе между аммиаком и диоксидом углерода и на суммарной степени поглощения диоксида углерода и аммиака. Разработанный способ увеличения степени поглощенного CO_2 на стадии абсорбции открывает путь для дальнейшего увеличения производительности колонн карбонизации.

В существующей технологической схеме газовоздушную смесь из абсорбера аммиака направляют в ПГАБ, а затем – в ПГСР. Затем газовый поток промывают и направляют на стадию компрессии для сжатия перед подачей в колонну карбонизации. Таким образом, обеспечивают степень использования CO_2 . На стадии карбонизации диоксид углерода подают под давлением в нижнюю часть карбонизационных колонн, где поглощение CO_2 протекает, в основном, за счет физической абсорбции, поскольку концентрация растворенного аммиака в жидкости мала. Поэтому степень хемосорбции CO_2 в нижней части колонны карбонизации незначительна. Для повышения движущей силы абсорбции диоксида углерода увеличивают давление газа, подаваемого в колонны карбонизации. Однако последнее требует увеличения мощности компрессоров.

Становится очевидным, что повышение степени хемосорбции аммиака и диоксида углерода на стадии получения аммонизированного рассола позволяет сократить объем отходящих газов после ПГАБ. Последнее открывает возможности не возвращать газы на стадию карбонизации, а направлять газовый

поток во второй промыватель газа колонн, а затем – в атмосферу. Такой способ организации технологической схемы процесса абсорбции требует применения специальной газодувки после ПГКЛ-2 для создания в ПГКЛ-2 необходимого разрежения. Поэтому гидравлическое сопротивление аппаратов стадии получения аммонизированного рассола должно быть минимальным и требует разработки новой конструкции ПГКЛ-2.

В действующей технологии все основные аппараты стадии получения аммонизированного рассола работают под разрежением, которое создается вакуумными насосами. В действующей технологической схеме получения аммонизированного рассола суммарное гидравлическое сопротивление аппаратов (ПВФЛ, ПГАБ, АБ-1, АБ-2) достигает 300 мм рт. ст. [12]. Высокое гидравлическое сопротивление аппаратов стадии абсорбции отрицательно влияет не только на скорость процесса хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода, но и на эффективность работы колонны дистилляции. Высокое гидравлическое сопротивление действующих абсорберов требует применения вакуумных насосов, что создает внутри аппаратов стадии абсорбции сильное нежелательное разрежение. Увеличение разрежения внутри аппаратов приводит к тому, что жидкость начинает закипать. При этом величина движущей силы абсорбции уменьшается вплоть до перехода в противоположный процесс десорбции. Происходит прорыв гидрозатворов и оборудование стадии получения аммонизированного рассола выходит из строя. Очевидно, что только из-за этого действующие колонны на стадии аммонизированного рассола морально устарели. Кроме того, в действующих абсорберах реализован противоточный способ контакта фаз, который имеет существенное ограничение по производительности, поскольку барботажные аппараты имеют ограниченную пропускную способность, как по газу, так и по жидкости.

Таким образом, для стадии необходимы новые аппараты с минимальным гидравлическим сопротивлением и прямоточным способом контакта фаз.

Исследования показали, что необходимые технологические режимы для проведения хемосорбции аммиака и для проведения хемосорбции диоксида

углерода аммонизированным рассолом значительно отличаются друг от друга. Последнее требует создания отдельных стадий с разными параметрами проведения технологического процесса. Предлагается три стадии. На первой по ходу газа стадии необходим контур циркуляции продукционного аммонизированного рассола насосом через выносной теплообменник и абсорбер, на второй стадии необходима хемосорбция остатков аммиака, на третьей стадии – фильтрации газового потока через рукавные фильтрующие элементы. Каждую стадию предлагается осуществлять в отдельном аппарате. Внутри аппаратов первой и второй стадии предлагается применять вихревые устройства с нисходящим способом контакта фаз.

На основании результатов проведенного теоретического и экспериментального исследования разработана модернизированная технологическая схема и новое аппаратное оформление стадии получения аммонизированного рассола.

На рисунке 4.3 представлена комбинированная общая схема производства кальцинированной соды аммиачным способом. В прямоугольник выделена модернизированная стадия получения аммонизированного рассола, включающая разработанную установку для получения аммонизированного рассола (см. рис. 4.4). Установка состоит из вихревого абсорбера диоксида углерода и основной доли аммиака 1 (далее ВАБ-1), вихревого абсорбера остатков аммиака 2 (ВАБ-2), холодильника 3 и насоса 4 с контуром циркуляции жидкости через теплообменник 3 и ВАБ-1, а также брызготуманоуловителя 5.

Процесс получения аммонизированного рассола осуществляют следующим образом. Очищенный рассол со стадии очистки рассола делят на три потока. Первый поток (10% от общего объема рассола) подают в промыватель воздуха фильтров, где осуществляют поглощение аммиака из воздуха, проходящего через фильтрующую ткань вакуум-фильтров.

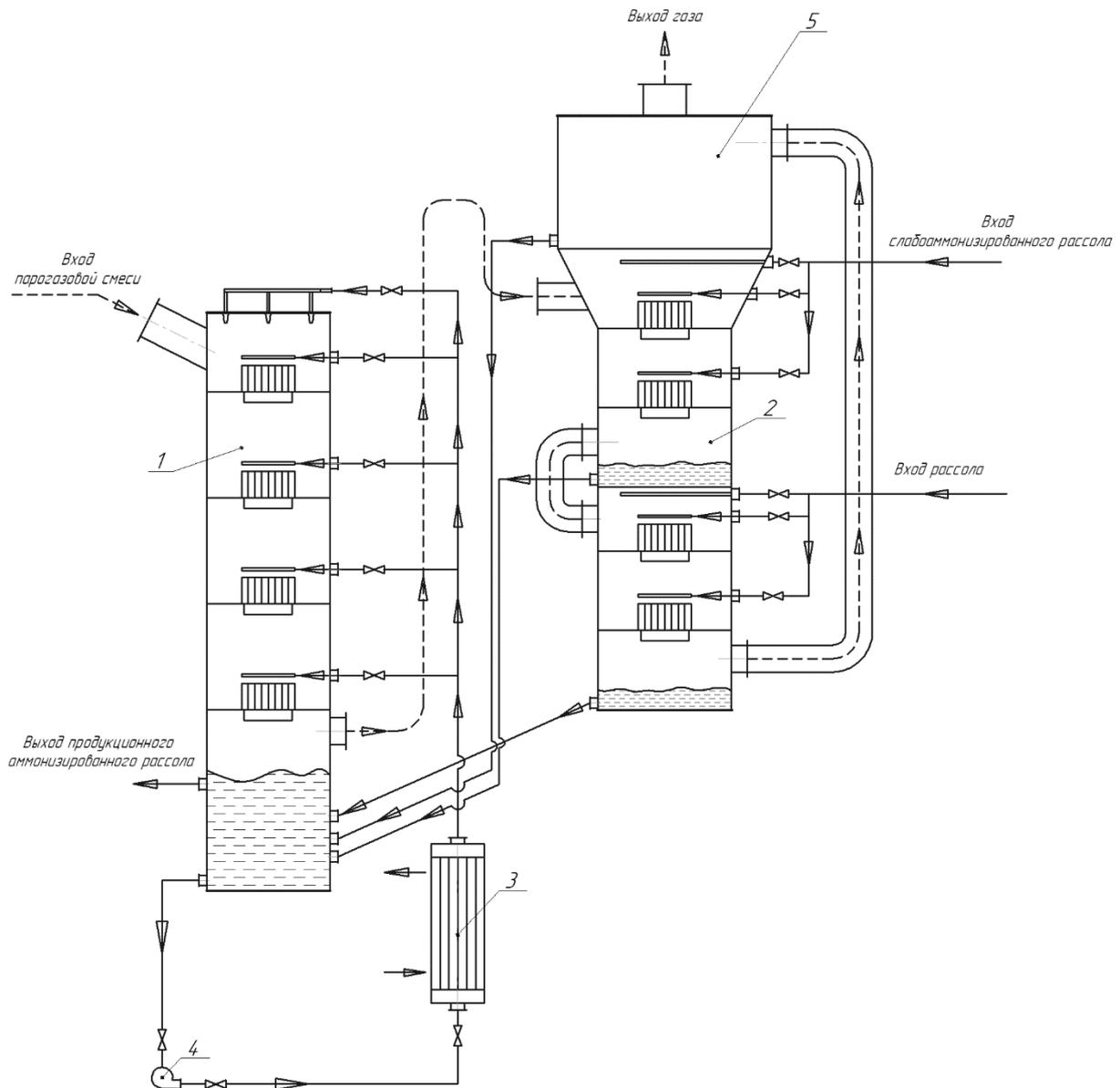


Рисунок 4.4 – Общая схема разработанной установки получения аммонизированного рассола [126]

Второй поток (40% от общего объема рассола) рассола подают в ПГКЛ-2, где происходит поглощение аммиака и диоксида углерода из отходящих газов стадии карбонизации. Полученный слабоаммонизированный рассол после ПВФЛ вместе со слабоаммонизированным рассолом после ПГКЛ-2 по патрубку 25 передают на первую по ходу газа ступень ВАБ-2 для взаимодействия с газовым потоком, поступающим по газоходу в ВАБ-2 по патрубку 24 из ВАБ-1 (рис. 4.5). Третий поток (50% от общего объема рассола) рассола со стадии очистки рассола по патрубку 31 подают на вторую по ходу газа ступень ВАБ-2 для взаимодействия

с газовым потоком, поступающим по газоходу 26 из первой по ходу газа ступени ВАБ-2.

Полученный в ВАБ-2 частично аммонизированный рассол, образовавшийся после взаимодействия слабоаммонизированного рассола и рассола с газовым потоком на первой и второй ступени ВАБ-2 и в брызготуманоуловителе, через патрубки 32 самотеком выходит из ВАБ-2 и поступает в нижнюю часть ВАБ-1 через патрубки 16 (рис. 4.6).

Парогазовую смесь стадии дистилляции после холодильника газа дистилляции с температурой $58 \div 61$ °С подают в верхнюю зону ВАБ-1 по патрубку 13. Аммонизированный рассол из нижней зоны ВАБ-1 по патрубку 17 с помощью насоса 4 передают через теплообменник 3 в распределитель жидкости 10 с форсунками 11. Аммонизированный рассол в форме мелкодисперсных капель распыляется в парогазовой смеси форсунками 11. Часть мелкодисперсных капель жидкости оседает на верхнем основании вихревого контактного устройства и в виде сплошной завесы жидкости стекает внутрь вихревого контактного устройства. А другая часть мелкодисперсных капель жидкости захватывается парогазовой смесью и проходит внутрь вихревого контактного устройства 9 через боковые щели, пронизывая слой стекающей жидкости. На внутренней поверхности вихревого контактного устройства 9 образуется высоко турбулентный слой жидкости, который принимает вращательное движение и под действием силы тяжести проходит сквозь отверстие в тарелке и в виде кольцевой завесы жидкости падает на верхнее основание нижерасположенного вихревого контактного устройства. При этом газовый поток пронизывает завесу жидкости и поступает на нижерасположенную ступень. Последовательно пройдя через все тарелки ВАБ-1, газожидкостной поток поступает в нижнюю часть ВАБ-1, откуда газовый поток по патрубку 14 отводится в ВАБ-2.

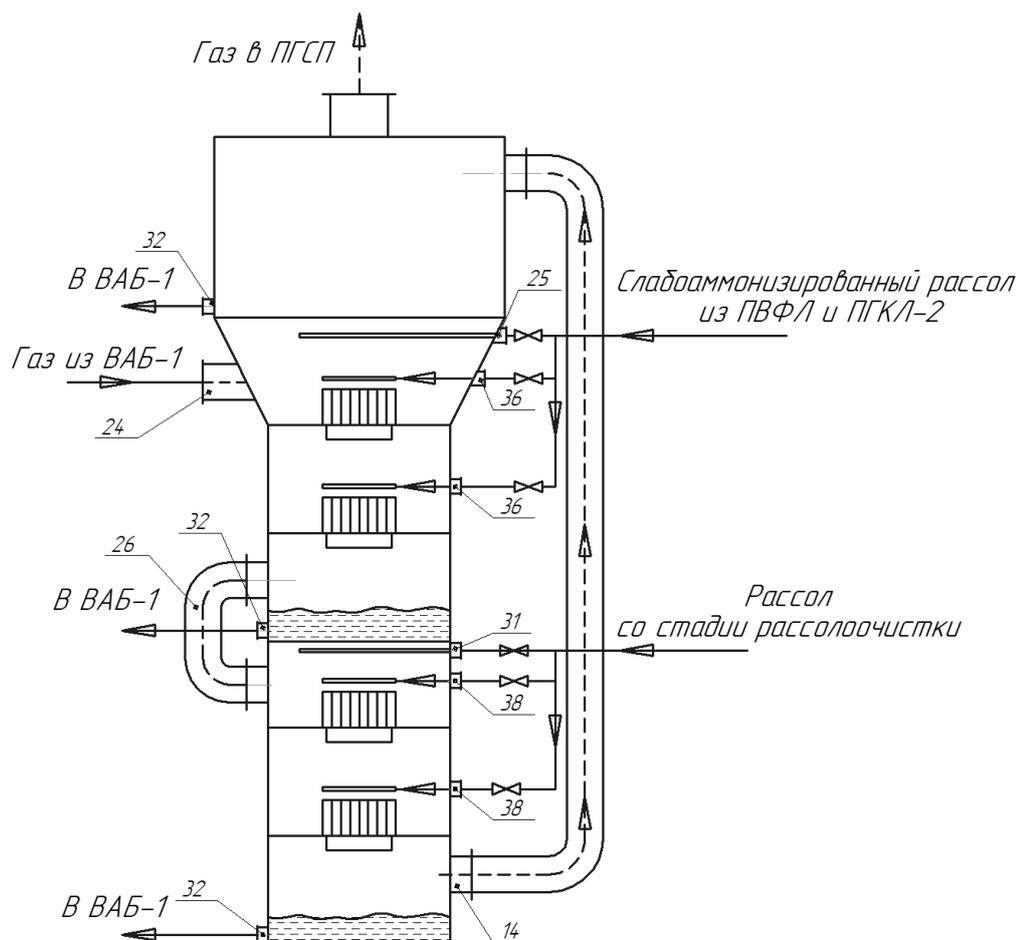


Рисунок 4.5 – Схема абсорбера остатков аммиака (VAB-2)

Охлаждение аммонизированного рассола в абсорбере диоксида углерода и основной доли аммиака происходит в теплообменнике, расположенном в циркуляционном контуре. Температура циркулирующего аммонизированного рассола находится в диапазоне $40 \div 65^\circ\text{C}$. Расход циркулирующей жидкости находится в пределах $800\text{-}1200 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Газовый поток после VAB-1 через патрубок 24 поступает в первую по ходу газа ступень VAB-2, где контактирует со слабоаммонизированным рассолом после промывателя воздуха фильтров и второго промывателя газа колонн. Затем газовый поток через газоход 26 поступает во вторую ступень VAB-2 для взаимодействия с рассолом со стадии очистки рассола и далее поступает в брызготуманоуловитель для очистки от брызг и тумана аммонийных солей.

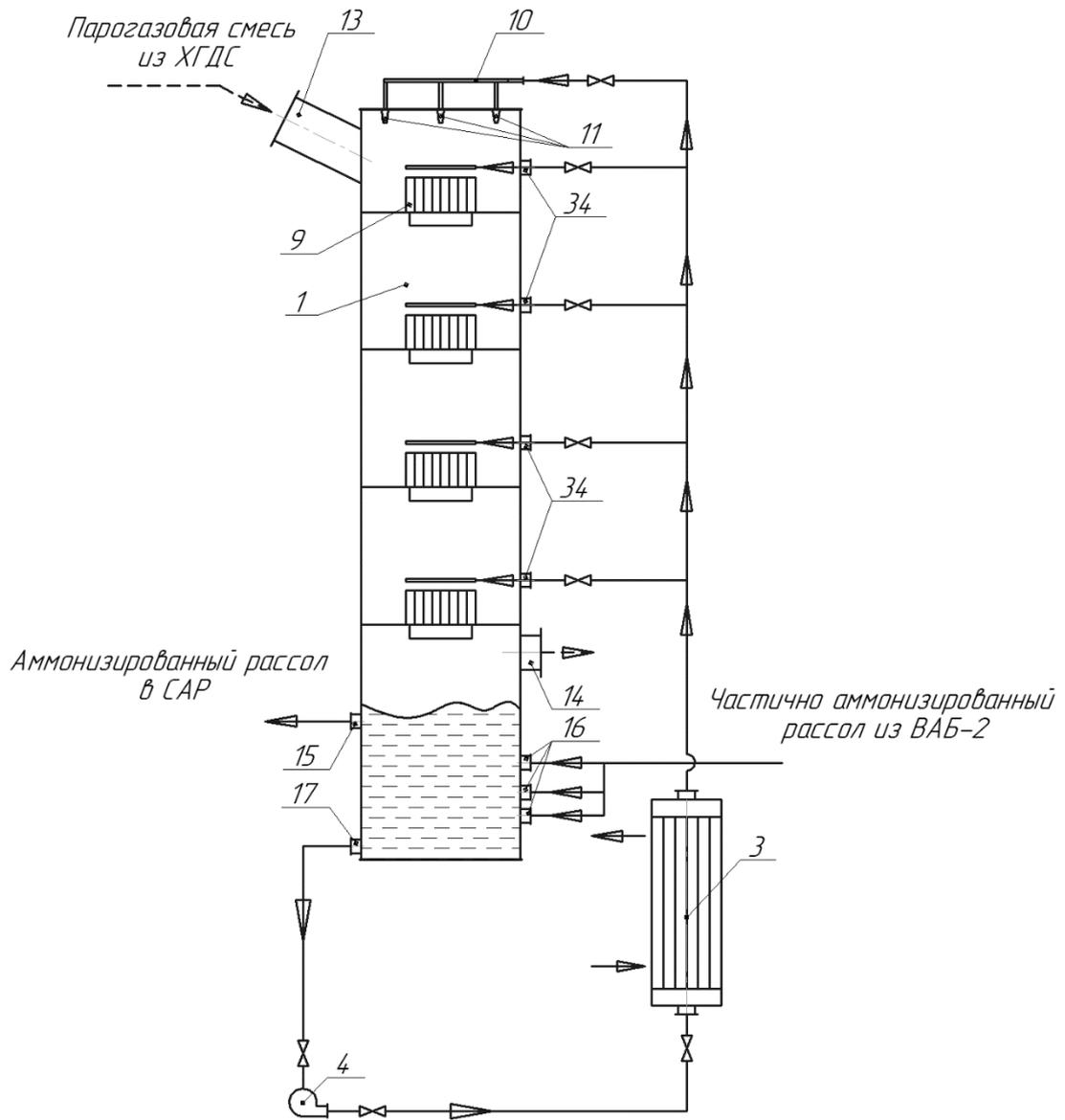


Рисунок 4.6 – Схема вихревого абсорбера диоксида углерода и основной доли аммиака (ВАБ-1)

С целью снижения гидравлического сопротивления в ВАБ-1 и в ВАБ-2 предусмотрено разделение потока входящей жидкости и подача его в дополнительно установленные над каждым вихревым контактным устройством распределители жидкости через патрубки 34, 36 и 38 соответственно (см. рис. 4.5, рис. 4.6).

Продукционный аммонизированный рассол с концентрацией аммиака 100-110 н.д., концентрацией CO_3^{2-} 41-57 н.д. отводят через патрубков 15 в холодильник

для охлаждения (на схеме не указан), а затем в сборник аммонизированного рассола.

Расчет материального, теплового баланса разработанной модернизированной технологии получения аммонизированного рассола и кратности циркуляции раствора приведен в приложении Г.

В таблице 4.1 приведена сравнительная характеристика технико-экономических показателей разработанной установки с действующими в промышленности установками стадии получения аммонизированного рассола.

На основании данных, представленных в таблице 4.1, можно сделать вывод о том, что разработанная установка для получения аммонизированного рассола имеет существенные преимущества.

Гидравлическое сопротивление предлагаемой установки для получения аммонизированного рассола снизилось в 3,75 раза, а пропускная способность, как по газу, так и по жидкости возросла в 3 раза. Причем при повышении пропускной способности в 3 раза сохраняются технологические показатели по содержанию CO_3^{2-} и аммиака в продукционном аммонизированном рассоле.

При создании на производстве нескольких параллельных линий получения кальцинированной соды данная установка позволит сократить количество абсорберов на стадии получения аммонизированного рассола до одной установки, включающей два абсорбера. Установка обладает высокой надежностью в процессе длительной эксплуатации.

Кроме того, новые конструкции вихревых аппаратов, выполненные из нержавеющей стали, могут быть установлены на открытых площадках и не требуют размещения в высотных зданиях.

Повышение степени извлечения аммиака из парогазовой смеси после колонн дистилляции в разработанной установке позволяет сократить потери аммиака в производстве на стадии получения аммонизированного рассола в три раза и повысить степень извлечения диоксида углерода на 14%.

Таблица 4.1 – Сравнительная характеристика технико-экономических показателей действующих и разработанной абсорбционных установок

Параметр	Типы абсорбционных установок			
	Барботажная противоточная с одновременным охлаждением жидкости и газа внутри второго абсорбера [14]	Прямоточная [99]	Барботажная противоточная с охлаждением жидкости в выносном холодильнике [12]	Разработанная установка
Гидравлическое сопротивление при равной производительности по расходу газа 30 000 м ³ /час, мм. вод. ст.	2700-4100	750	2450-2600	200
Число установок при производительности по расходу газа 30 000 м ³ /час	2-3	2-3	2-3	1
Диаметр промышленных аппаратов, м	2,8	2,8	2,8	3,2
Материал для изготовления аппаратов	СЧ 24-44 (ГОСТ 1412-70); ВТ 1-0	СЧ 24-44 (ГОСТ 1412-70); ВТ 1-0	СЧ 24-44 (ГОСТ 1412-70)	12Х18Н10Т нержавеющая сталь
Пропускная способность по расходу газа, тыс. м ³ /час	10-15	10-15	10-15	от 30 и более
Пропускная способность по расходу жидкости с получением на выходе продукционного аммонизированного рассола с содержанием аммиака 100-110 н.д., содержанием СО ₃ ²⁻ 41-57 н.д., м ³ /час	до 200-250	до 200-250	до 200-250	до 750 и более
Содержание СО ₃ ²⁻ , н.д.	36-38	41-54	36-38	41-57
Содержание аммиака, н.д.	100-106	100-106	100-106	100-110
Объемная доля аммиака в газе после АБ-1, ВАБ-2, %	28,3 ⁷	28,3	28,3	4,9 ⁸

⁷ См. приложение Г, таблица Г.13

⁸ См. приложение Г

4.2 Технико-экономическая оценка модернизированной технологии получения аммонизированного рассола

В таблице 4.2 и 4.3 представлены капитальные затраты на оборудование модернизированной и типовой технологии получения аммонизированного рассола на производительность 230 тыс. т.с./год. Общие капитальные затраты по модернизированной технологии составят 41 785 000 руб., а по типовой технологии – 45 660 000 руб.

Таблица 4.2 – Стоимость технологического оборудования модернизированной стадии получения аммонизированного рассола

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Стоимость, тыс. руб.	
		Единицы	Общая
Холодильник газа дистилляции	2	3650	7300
Первый вихревой абсорбер	1	11125	11125
Второй вихревой абсорбер	1	6360	6360
Теплообменник	2	2500	5000
Центробежный насос на циркуляцию жидкости через теплообменник	2	1000	2000
Вакуумный насос	2	5000	10000
Итого:	10		41785

Таблица 4.3 – Стоимость технологического оборудования типовой стадии получения аммонизированного рассола

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Стоимость, тыс. руб.	
		Единицы	Общая
Промыватель газа абсорбции	1	2500	2500
Холодильник газа дистилляции	2	3660	7320
АБ-1 (с колпачковыми тарелками)	2	2500	5000
АБ-2 (с холодильными бочками)	2	5420	10840
Вакуумный насос	4	5000	20000
Итого:	11		45660

В таблице 4.4 представлена сравнительная калькуляция цеховой себестоимости кальцинированной соды по модернизированной и типовой технологии получения аммонизированного рассола.

Таблица 4.4 – Сравнительная калькуляция цеховой себестоимости кальцинированной соды по модернизированной и типовой технологии получения аммонизированного рассола (планируемый годовой выпуск V_r , 230 тыс. т.с./год; калькуляционная единица – 1 тонна кальцинированной соды) [129]

Статьи затрат	Единицы измерения	Цена за единицу измерения, руб.	По типовой технологии		По модернизированной технологии		Отклонение (+;-)
			Расходный коэффициент	Сумма, руб.	Расходный коэффициент	Сумма, руб.	
1. Сырье и материалы:							
Аммиак (восполнение потерь)	кг	12,5	15,0	187,5	5,0	62,5	-125,0
2. Топливо и энергия на технологические цели: Электроэнергия	кВт/ч	6,3 [130]	90,0	568,9	48,4	306,3	-262,6
3. Заработная плата ОПР, включая ОСВ	руб.	–	–	337,1	–	325,0	-12,2
4. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	руб.	–	–	355,3	–	353,8	-1,5
5. Цеховые расходы	руб.	–	–	282,2	–	282,2	0
Цеховая себестоимость	руб.	–	–	1731,0	–	1329,7	-401,4

Сокращение потерь аммиака на стадии получения аммонизированного рассола при внедрении модернизированной технологии снижает расходы на восполнение потерь аммиака в три раза. Так, например, при производительности технологической линии 230 т.с./год (640 т.с./сут.), стоимости аммиачной воды марки А 12,5 тыс. руб./т [11] экономического эффект составит 30 000 тыс. руб./год. При производительности технологической линии 365 т.с./год (1000 т.с./сут.) – экономический эффект составит 45 000 тыс. руб./год.

За счет применения в модернизированной технологии ступеней с нисходящим способом контакта фаз в два раза снижаются расходы на электроэнергию.

Расходы на заработную плату основных производственных рабочих снижаются на 12 % за счет сокращения численности основных рабочих.

Число обслуживаемых аппаратов по модернизированной технологии и по типовой технологии меняется незначительно, поэтому расходы на содержание и эксплуатацию оборудования практически не изменяются.

Цеховые расходы остаются одинаковыми для обеих технологий, т.к. оборудование модернизированной технологии монтируется в действующих зданиях. Однако следует отметить, что в перспективе для вихревых аппаратов новой установки здания не потребуются, и это приведет к более существенному сокращению капитальных и текущих затрат.

Срок окупаемости капитальных вложений K на оборудование модернизированной технологии составит:

$$T_{OK} = \frac{K}{(C_1 - C_2) \cdot V_r} = \frac{41\,785\,000}{(1731,0 - 1329,7) \cdot 230\,000} = 0,45 \approx 0,5 \text{ года,}$$

где C_1 – себестоимость единицы продукции по типовой технологии, руб.;

C_2 – себестоимость единицы продукции по модернизированной технологии, руб.;

V_r – годовой объем производства, тыс. т.

Цеховая себестоимость кальцинированной соды по модернизированной технологии снизится на 23,2 % по сравнению с типовой технологией (см. табл. 4.5).

Условная годовая экономия от снижения себестоимости составит:

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot V_r = (1731,0 - 1329,7) \cdot 230 = 92312,3 \text{ тыс. руб.}$$

Таблица 4.5 – Сравнительные технико-экономические показатели производства

Показатели	Единицы измерения	Типовая технология	Модернизированная технология	Отклонение, %
Годовой выпуск продукции	тыс. т	230	230	–
Капитальные затраты	тыс. руб.	45660,0	41785,0	– 8%
Численность рабочих	чел.	51	48	– 6%
Производительность труда одного рабочего	т/чел.	4509,8	4791,7	+6%
Среднегодовая зарплата: одного рабочего	тыс. руб.	2050,1	2136,5	+4%
Цеховая себестоимость 1 т продукта	руб.	1731,0	1329,7	– 23%
Условная годовая экономия от снижения себестоимости	тыс. руб.	–	92312,3	–

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что капитальные затраты по модернизированной технологии снизятся по сравнению с типовой на 8 %. За счет сокращения трудоемкости обслуживания оборудования численность основных рабочих уменьшится на 3 человека. Производительность труда возрастет на 6 %. Текущие затраты на 1 т продукта снизятся на 23,2 %. Применение модернизированной технологии позволит в три раза сократить расходы на восполнение потерь аммиака, в два раза снизить затраты на электроэнергию. Условная годовая экономия от снижения себестоимости продукции составит 92 312 тыс. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании экспериментальных результатов исследования закономерностей кинетики сложных физико-химических процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола в условиях производства кальцинированной соды аммиачным способом, впервые установлено, что в процессе хемосорбции существенную роль играет многостадийная химическая реакция в газе между аммиаком и диоксидом углерода с образованием карбамата аммония:



Первая стадия (1) многостадийной химической реакции протекает в газовой фазе, а вторая стадия (2) – на границе раздела фаз. Равновесие реакции без использования жидкого сорбента наступает за одну минуту. Величина константы скорости реакции при температуре 25 °С и давлении 0,1 МПа составляет 0,026 с⁻¹.

Выполненное исследование позволило впервые научно обосновать объем аппарата для взаимодействия смеси аммиака и диоксида углерода на первой по ходу газа продукционной ступени промышленного абсорбера аммиака.

2. Для повышения эффективности хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода выполнено исследование кинетики хемосорбции CO₂ водными растворами аммиака. Установлено, что скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака при постоянной концентрации CO₂ в газе и степени аммонизации раствора (степень аммонизации раствора – это отношение количества общего аммиака в растворе к количеству общего диоксида углерода в растворе, моль/моль) от двух до пяти зависит от концентрации растворенного аммиака в первой степени и описывается следующим уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = A \cdot [\text{NH}_3]. \quad (3)$$

Скорость процесса достигает максимального значения при степени аммонизации раствора равной пяти. При увеличении степени аммонизации раствора выше пяти скорость процесса остается постоянной.

Дальнейшее увеличение скорости хемосорбции CO_2 возможно только при увеличении концентрации CO_2 в газе. При этом скорость процесса хемосорбции CO_2 описывается уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = K_V P_{\text{CO}_2}. \quad (4)$$

3. На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований разработана эффективная модернизированная технология получения аммонизированного рассола с разделением процесса на три стадии: стадию хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода с получением аммонизированного рассола, стадию абсорбции остатков аммиака и стадию фильтрации газового потока. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь аммиака (в три раза), уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов, возможность увеличения производительности стадии (до трех раз).

4. Установлены научно-обоснованные технологические режимы ведения процесса: для первой стадии: температура циркулирующего раствора $40\text{ }^\circ\text{C}$, кратность циркуляции – 7, концентрация в циркулирующем растворе общего аммиака 100–104 н.д., общего диоксида углерода 40–45 н.д., число тарелок – 8; для второй стадии: температура жидкости, поступающей на нижнюю тарелку второй по ходу газа ступени $10\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$, объем рассола, подаваемого со стадии очистки рассола $2,5\text{ м}^3/\text{т.с}$, число ступеней контакта фаз – 2, число тарелок на ступени – 2.

5. Разработана модернизированная технологическая схема и новая промышленная установка получения аммонизированного рассола. На установку получен патент Российской Федерации № 2771659, МПК C01D 7/18, B01D 53/18. Принципиальная работоспособность и надежность основных элементов новой установки проверена в промышленных условиях. Разработанная установка может

быть рекомендована к внедрению на предприятиях содовой промышленности, использующих аммиачный способ производства кальцинированной соды.

б. Экономический эффект от сокращения потерь аммиака по модернизированной технологии составит 45 000 тыс. руб./год при производительности технологической линии 1000 т.с./сут. Цеховая себестоимость кальцинированной соды по модернизированной технологии по сравнению с типовой технологией снизится на 23,2 %. Условная годовая экономия от снижения себестоимости продукции составит 92 312 тыс. руб. (цены приведены в пересчете на 2023 г.)

Проведенные исследования позволили предложить технические решения для интенсификации стадии получения аммонизированного рассола в условиях производства кальцинированной соды аммиачным способом. Дальнейшие исследования могут быть направлены на решение проблемы интенсификации процесса кристаллизации на стадии карбонизации с целью повышения производительности этой стадии, что в дальнейшем позволит повысить производительность трех основных стадий (абсорбция – карбонизация – дистилляция) и увеличить производительность всей технологии в целом. Актуальным для производства соды является решение проблем создания новых коррозионностойких материалов для технологического оборудования и сокращения значительного количества образующихся отходов производства.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АБ-1 – первый абсорбер;

АБ-2 – второй абсорбер;

ВАБ-1 – первый вихревой абсорбер;

ВАБ-2 – второй вихревой абсорбер.

ПВФЛ – промыватель воздуха фильтров;

ПГАБ – промыватель газа абсорбции;

ПГКЛ-2 – второй промыватель газа колонн;

ПГСП – промыватель газа содовых печей;

САР – сборник аммонизированного рассола;

ХГДС – холодильник газа дистилляции;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сироткин, О. С. Химия. Учебник / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин. – Москва : КНОРУС, 2023. – 364 с. – ISBN 978-5-406-11854-2. – Текст : непосредственный.
2. Сироткин, О. С. О необходимости и методике учета металлической компоненты гетероядерной связи / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубачева. – Текст : непосредственный // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 71–75.
3. Сироткин, Р. О. «Металличность» химических связей, ее роль в их систематизации и влияние на структуру и свойства веществ / Р. О. Сироткин, О. С. Сироткин. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 6. – С. 866–872.
4. ГОСТ 5100-85. Сода кальцинированная техническая. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 5 марта 1985 г. № 478 : введен впервые : дата введения 1986-01-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. – Москва : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 27 с. – Текст : непосредственный.
5. Куленцан, А. Л. Анализ основных видов продукции химического производства / А. Л. Куленцан, Н. А. Марчук. – Текст : непосредственный // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62., вып. 11. – С. 156–160.
6. Колпакова, Н. С. Оценка деятельности химических корпораций на рынке кальцинированной соды России / Н. С. Колпакова. – Текст : непосредственный // Вестник Сибирского института бизнеса и информационных технологий. – 2021. – Т. 10, № 4. – С. 48–52.

7. Ким, С. Содовый баланс / С. Ким. – Текст : электронный // The Chemical Journal. – 2013. – июль-август. – С.43–41. – URL : TCJ_jule_avg_2013.indd (дата обращения: 20.02.2022).
8. Анализ рынка кальцинированной соды (карбоната натрия) в России в 2018-2022 г.г., прогноз на 2023-2027 г.г. в условиях санкций / Businesstat : готовые обзоры рынка. – Москва, 2022. – 83 с. – URL : <https://businesstat.ru> (дата обращения: 23.02.2022). – Текст : электронный.
9. Шатов, А. А. Производство кальцинированной соды - от прошлых к новым технологиям / А. А. Шатов. – Текст : непосредственный // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. – 2017. – № 1. – С. 3–43.
10. Зайцев, И. Д. Производство соды / И. Д. Зайцев, Г. А. Ткач, Н. Д. Стоев. – Москва: Химия, 1986. – 312 с. – Текст : непосредственный.
11. Аммиак водный марки А 25 % технический. – Текст : электронный // МАГНА: [сайт]. – 2023. – URL : <https://www.mkmagna.ru/catalog/ammiachnaya-voda/> (дата обращения: 10.09.2023).
12. Крашенинников, С. А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия : учеб. пособие для сред. ПТУ / С. А. Крашенинников. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Высшая школа, 1985. – 287 с.: ил. – Текст : непосредственный.
13. Моїсеєв, В. Ф. Інтенсифікація промивача газу колон у виробництві кальцинованої соди / В. Ф. Моїсеєв В., Є. В. Манойло, А. О. Грубнік. – Текст : непосредственный // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – Т. 6, № 4(26). – С. 72–77.
14. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологии : монография / Г. А. Ткач, В. П. Шапорев, В. М. Титов. – Харьков : ХГПУ, 1998. – 429 с.– ISBN 5-7763-9008-7. – Текст : непосредственный.
15. Патент № 008591852 США, МПК C01D 7/12 (2006.01). Method of producing soda ash and calcium chloride : № 13/651534 : заявл. 15.10.2012 : опубл. 26.11.2013 / Abu-Sharkh V. F. ; заявитель и патентообладатель : Basel Fathi Abu-Sharkh, Al-Khobar (SA). – 5 с. – Текст : непосредственный.

16. Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды / И. Х. Бикбулатов, Р. Р. Насыров, Р. Р. Даминев, А. Ю. Бакиев. – Текст : электронный // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 2. – С. 1–9. – URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/BikbulatovI/BikbulatovI_2.pdf (дата обращения: 01.03.2020).
17. Насыров, Р. Р. Новые подходы к утилизации отходов производства кальцинированной соды / Р. Р. Насыров, А. Ю. Бакиев, Р. Р. Даминев. – Текст : непосредственный // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 67–69.
18. Технология производства фосфорных удобрений в присутствии дистиллерной жидкости - отхода производства кальцинированной соды / М. Б. Ганбаров, А. М. Алиев, М. С. Алосманов [и др.]. – Текст : непосредственный // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – № 9. – С. 3–6.
19. Быковский, Н. А. Утилизация дистиллерной жидкости - отхода производства кальцинированной соды / Н. А. Быковский, Р. Р. Даминев, Л. Р. Курбангалеева. – Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. – 2012. – № 7. – С. 32–33.
20. Курбангалеева, М. Х. Усовершенствование технологии получения хлористого натрия из отхода производства кальцинированной соды с использованием барабанных сушилок / М. Х. Курбангалеева, И. А. Кудашева, А. Ш. Тазетдинов. – Текст : непосредственный // Уральский научный вестник. – 2018. – Т. 5, № 6. – С. 19–21.
21. Шугаев, И. Р. Оптимизация технологии получения хлористого натрия из отхода производства кальцинированной соды / И. Р. Шугаев, И. А. Кудашева. – Текст : непосредственный // Современные технологии в образовании и промышленности: от теории к практике: сборник материалов II внутривузовской научно-практической конференции (Стерлитамак, 25 апреля 2018 г.). – Уфа : Изд-во ООО «Полиграфия», 2018. – С. 42–44.
22. Методы переработки дистиллерной жидкости как отхода производства кальцинированной соды аммиачным способом / В. К. Касьянов, Ю. М. Аверина,

В. В. Меньшиков, А. С. Стрельникова. – Текст : непосредственный // *Sciences of Europe*. – 2018. – № 8–1(28). – С. 12–15.

23. Наркевич, И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва : Химия, 1984. – 240 с. : ил. – Текст : непосредственный.

24. Шатов, А. А. Специальные тампонажные композиции для низкотемпературных скважин на основе вторичных материальных ресурсов соды / А. А. Шатов, М. А. Дрямина. – Текст : непосредственный // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т. 13, № 5. – С. 663–667.

25. Калинина, Е. В. Наилучшие доступные технологии утилизации шламов содового производства / Е. В. Калинина. – Текст : непосредственный // *Экология и промышленность России*. – 2013. – № 11. – С. 43–47.

26. Патент № 2506237 Российская Федерация, МПК С04В 14/10 (2006.01), С04В 18/04 (2006.01). Масса для изготовления аглопорита: № 2012142755/03 : заявл. 08.10.2012 : опубл. 10.02.2012 / Щепочкина Ю. А. ; заявитель, патентообладатель Щепочкина Юлия Алексеевна. – 3 с. – Текст : непосредственный.

27. Патент № 2267466 Российская Федерация, МПК С04В 28/02 (2006.01), С04В 111/20 (2006.01). Сухая строительная смесь: № 2004116901/03 : заявл. 03.06.2004 : опубл. 10.01.2006 / Титов В. М., Воронин А. В., Шатов А. А. [и др.] ; заявитель, патентообладатель ОАО «СОДА». – 8 с. – Текст : непосредственный.

28. Использование отходов производства кальцинированной соды для получения известьсодержащих вяжущих и строительных материалов на их основе / А. А. Оратовская, Д. А. Синицин, Л. Ш. Галеева [и др.]. – Текст : непосредственный // *Строительные материалы*. – 2012. – № 2. – С. 52–53.

29. Калинина, Е. В. Обоснование возможности выпуска строительных материалов на основе отходов производства кальцинированной соды / Е. В. Калинина. – Текст : непосредственный // *Строительные материалы*. – 2012. – № 9. – С. 64–67.

30. Использование отходов производства кальцинированной соды в сырьевой смеси для изготовления цемента / А. А. Шатов, В. Г. Фидельман, Н. Н. Феоктистова, Т. В. Сай. – Текст : непосредственный // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 5. – С. 32–34.
31. Быковский, Н. А. Переработка дистиллерной жидкости с получением товарных продуктов / Н. А. Быковский, Л. Р. Курбангалеева, Р. Р. Даминев. – Текст : непосредственный // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 6–1. – С. 209–213.
32. Быковский, Н. А. Электрохимическая переработка дистиллерной жидкости аммиачно-содового производства / Н. А. Быковский, Л. Н. Пучкова, Н. Н. Фанакова. – Текст : непосредственный // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43, № 7. – С. 122–126.
33. Демина, Е. Н. Извлечение ионов тяжелых металлов модифицированным сорбентом на основе шлама содового производства / Е. Н. Демина, И. С. Глушанкова. – Текст : непосредственный // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (Пермь, 19-20 апреля 2018 г.). – Пермь : ПНИПУ, 2018. – С. 86–90.
34. Steinhauser, G. Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments / G. Steinhauser. – Текст : электронный // Journal of Cleaner Production. – 2008. – Vol.16, № 7. – p. 833-841. – URL : 10.1016/j.jclepro.2007.04.005.
35. Сироткин, О. С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубачева. – Казань : КГЭУ, 2009. – 303 с. – Библиогр.: с. 286–303. – ISBN 978-5-89873-229-5. – Текст : непосредственный.
36. Справочник химика. В 3-х томах. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б. П.

Никольского. – [2-е изд. перераб. и доп.]. – Москва : Химия, 1965. – 1008 с. – Текст : непосредственный.

37. Москва, В. В. Водородная связь в органической химии / В. В. Москва. – Текст : непосредственный // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 2. – С. 58–64.

38. Производство кальцинированной соды / М. Б. Зеликин, Э. М. Миткевич, Э. С. Ненно [и др.]; под ред. М. Б. Зеликина. – Москва : Госхимиздат, 1959. – 422 с. – Текст : непосредственный.

39. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учебник для техникумов / Е. Я. Мельников, В. П. Салтанова, А. М. Наумова, Ж. С. Блинова. – Москва : Химия, 1983. – 432 с. : ил. – Текст : непосредственный.

40. Патент № 3312143 Европа, МПК C01C 1/26 (2006.01), B01D 3/14 (2006.01), B01D 53/14 (2006.01), C01D 7/18 (2006.01). Method for brine carbonization with additional amount of ammonia in a process of soda production and system of devices for carrying out this method : № 17197331.6 : заявл. 19.10.2017 : опубл. 25.04.2018 / Skowron K., Sobczak W., Kiedzik L. [и др.]; заявитель, патентообладатель : CIECH R&D Sp. z o.o. 00-684 Warszawa (PL). – 12 с. – Текст : непосредственный.

41. Рамм, В. М. Абсорбция газов. / В. М. Рамм. – [2-е изд. перераб. и доп.] – Москва : Химия, 1976. – 656 с. – Текст : непосредственный.

42. Шокин, И. Н. Технология соды / И. Н. Шокин, С. А. Крашенинников. – Москва : Химия, 1975. – 288 с. – Текст : непосредственный.

43. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство твердых и других неорганических химических веществ. – Москва : Бюро НДТ, 2016. – 305 с. – Текст : непосредственный.

44. Крашенинников, С. А. Материальные, тепловые и технологические расчеты в производстве кальцинированной соды / С. А. Крашенинников, Т. С. Греф; МХТИ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 1984. – 145 с. – Деп. в ВИНТИ 26.06.1984, №.54825-84. – Текст : непосредственный.

45. Беньковский, С. В. Технология содопродуктов / С. В. Беньковский, С. М. Круглый, С. К. Секованов. – Москва : Химия, 1972. – 352 с. – Текст : непосредственный.
46. Патент № 2213056 Российская Федерация, МПК C01D 7/18 (2000.01). Способ получения кальцинированной соды : № 2001125782/12 : заявл. 20.09.2001 : опубл. 27.09.2003 / Бердичевский Н. И., Белкин А. В., Фальковский Н. Н. [и др.] ; заявитель, патентообладатель ОАО «Березниковский содовый завод». – 9 с. – Текст : непосредственный.
47. Сироткин, О. С. Основы инновационного материаловедения / О. С. Сироткин. – Москва : ИНФРА-М, 2011. – 158 с. – ISBN 978-5-16-004948-9. – Текст : непосредственный.
48. Шабалин, К. Н. Упругость паров CO_2 и NH_3 в аммиачно-содовом производстве / К. Н. Шабалин, В. С. Удинцева. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1929. – Т. III, № 2. – С. 165–190.
49. Белопольский, А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. VI. Зависимость скорости карбонизации аммиачно-солевых растворов от парциального давления CO_2 в карбонизирующем газе / А. П. Белопольский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1947. – Т. XX, № 11. – С. 1133–1144.
50. Астарита, Д. Массопередача с химической реакцией / Д. Астарита ; под ред. д-ра. техн. наук Л. А. Серафимова ; [пер. с англ. канд. техн. наук М. И. Балашова]. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1971. – 224 с. – Текст : непосредственный.
51. Крашенинников, С. А. Массопередача в процессе пленочной абсорбции. Абсорбция двуокиси углерода водой / С. А. Крашенинников, А. А. Сытник. – Текст : непосредственный // Труды Московского ордена Ленина Химико-техн. института им. Д.И. Менделеева. – 1955. – Т. XX. – С. 200–206.
52. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу «Процессы и аппараты химической промышленности» : учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков ; под редакцией чл.-корр. АН СССР П. Г. Романкова. –

[10-е изд., перераб. и доп.] — Ленинград : Химия, 1987. — 576 с. : ил. — Текст : непосредственный.

53. Pinsent B. R. W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions / B. R. W. Pinsent, L. Pearson, F. J. W. Roughton. — Текст : непосредственный // Transactions of the Faraday Society. — 1956. — Vol. 52. — p. 1512–1520.

54. Данквертс, П. В. Газо-жидкостные реакции / П. В. Данквертс ; [пер. с англ. канд. техн. наук И.А. Гильденבלата]. — Москва : Химия, 1973. — 296 с. — Текст : непосредственный.

55. Danckwerts, P. V. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkali and amines / P. V. Danckwerts, M. M. Sharma. — Текст : непосредственный // Chemical Engineering. — 1966. — Vol. 202. — p. 244–280.

56. Старкова, А. В. Механизм и кинетика хемосорбции углекислого газа / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин — Текст : непосредственный // Молодежь и наука : материалы международной научно-практической конференции старшеклассников, студентов и аспирантов (Нижний Тагил, 29 мая 2020 г.) ; Министерство науки и высшего образования РФ, ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Нижнетагильский технологический институт филиал. — Нижний Тагил : НТИ филиал УрФУ, 2020. — С. 201–204.

57. Blauwhoff, P. M. M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions / P. M. M. Blauwhoff, G. F. Versteeg, W. P. M. Van Swaaij. — Текст : электронный // Chemical engineering science. — 1983. — Vol. 38, № 9. — p. 1411–1429. — DOI 10.1016/0009-2509(83)80077-3.

58. Белопольский, А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. II. Критический обзор работ по теории карбонизации аммиачно-солевых растворов / А. П. Белопольский. — Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. — 1946. — Т. XIX, № 12. — С. 1259–1264.

59. Артемьева, Е. Л. Моделирование реакции поглощения углекислого газа водными растворами аммиака и аминов: специальности : 02.00.13 «Нефтехимия», 02.00.03 «Органическая химия» : автореферат диссертации на соискание ученой

степени кандидата химических наук / Елена Леонидовна Артемьева ; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2010. – 24 с. : ил. – Библиогр.: с. 23–24. – Место защиты: ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – Текст : непосредственный.

60. Белопольский, А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. III. О химизме процессов, сопровождающих абсорбцию CO_2 аммиачно-солевыми растворами / А. П. Белопольский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1946. – Т. XIX, № 12. – С. 1265–1270.

61. Caplow, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown / M. Caplow. – Текст : электронный // Journal of the American Chemical Society. – 1968. – Vol. 90, № 24. – p. 6795–6803. – DOI 10.1021/ja01026a041.

62. Danckwerts, P. V. The reaction of CO_2 with ethanolamines / P. V. Danckwerts. – Текст : электронный // Chemical Engineering Science. – 1979. – Vol. 34, № 4. – p. 443–446. – DOI 10.1016/0009-2509(79)85087-3.

63. Crooks, J. E. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution / J. E. Crooks, J. P. Donnellan. – Текст : электронный // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1989. – Vol. 4. – P. 331–333. – DOI: 10.1039/P29890000331.

64. Da Silva, E. F. Ab initio study of the reaction of carbamate formation from CO_2 and alkanolamines / E. F. Da Silva, H. F. Svendsen. – Текст : электронный // Industrial & engineering chemistry research. 2004. – Vol. 43, № 13. – p. 3413–3418. – DOI 10.1021/ie030619k.

65. Faurholt, C. Über die Prozesse « $\text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ » und « $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ » / C. Faurholt – Текст : непосредственный // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1921. – Vol. 120, № 1. – p. 85–102.

66. Орлов, Е. И. К вопросу о карбамат-карбонатной теории аммиачно-содового процесса / Е. И. Орлов. – Текст : непосредственный // Украинский химический журнал. – 1928. – № 4 – С. 139–140.

67. Белопольский, А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. V. Об относительной роли сопротивления газовой и жидкостной пленок при карбонизации аммиачно-солевых растворов / А. П. Белопольский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1947. – Т. XX, № 7. – С. 577–583.
68. Белопольский, А. П. Физико-химические исследования в области аммиачно-содового процесса. VII. Приложение теории абсорбции, осложненной химической реакцией в жидкой фазе, к карбонизации аммиачно-солевых растворов / А. П. Белопольский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1947. – Т. XX, № 11. – С. 1145–1154.
69. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review / B. Zhao, Y. Su, W. Tao, L. Li [et al.]. – Текст : электронный // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2012. – Vol. 9. – P. 355–371. – DOI 10.1016/j.ijggc.2012.05.006.
70. Derks, P. W. J. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions / P. W. J. Derks, G. F. Versteeg. – Текст : электронный // Energy Procedia. – 2009. – Vol. 1, № 1. – p. 1139–1146. – DOI 10.1016/j.egypro.2009.01.150.
71. CO₂ absorption characteristics in ammonia solution inside the structured packed column / F. Chu, Ch. Jon, L. Yang, X. Du [et al.]. – Текст : электронный // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55, № 12. – p. 3696–3709. – DOI 10.1021/acs.iecr.5b03614.
72. Mass transfer coefficients for CO₂ absorption into aqueous ammonia solution using a packed column / Q. Zeng, Y. Guo, Z. Niu, W. Lin. – Текст : электронный // Industrial & engineering chemistry research. – 2011. – Vol. 50, № 17. – p. 10168–10175. DOI 10.1021/ie101821b.
73. Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia / V. Darde, W. J. M. Well, Ph. L. Fosboel, E. H. Stenby [et al.]. – Текст : электронный // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2011. – Vol. 5, № 5. – p. 1149–1162. – DOI 10.1016/j.ijggc.2011.07.008.

74. Qin, F. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous ammonia solution / F. Qin, Sh. Wang, A. Hartono, H.F. Svendsen [et al.]. – Текст : электронный // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2010. – Vol. 4, № 5. – p. 729–738. – DOI 10.1016/j.ijggc.2010.04.010.
75. Hsu, C. H. Study on carbon dioxide removals from flue gas using chemical absorption method / C. H. Hsu // Cheng Kung University, Taiwan. – 2003.
76. Puxty, G. Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine / G. Puxty, R. Rowland, M. Attalla. – Текст : электронный // Chemical Engineering Science. – 2010. – Vol. 65, № 2. – p. 915–922. – DOI 10.1016/j.ces.2009.09.042.
77. Diao, Y.-F. Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing / Y.-F. Diao, X. Zheng, B.-Sh. He, Ch.-H. Chen [et al.]. – Текст : электронный // Energy conversion and management. – 2004. – Vol.45, № 13-14. – p. 2283–2296. – DOI 10.1016/j.enconman.2003.10.011.
78. A study on absorption rate of CO₂ into pure ammonia aqueous solutions / S. J. Qin, Z. S. Zheng, C. F. Zhang, X. Y. Shen – Текст : непосредственный // Journal of East China Institute of Chemical Technology. – 1983. – Vol. 2. – p. 155–167.
79. Versteeg, G. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview / G. Versteeg, L. Dijck, W. V. Swaaij. – Текст : электронный // Chemical Engineering Communications. – 1996. – Vol.144, №1. – p. 113–158. – DOI : 10.1080/00986449608936450.
80. Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia / J. Liu, Sh. Wang, B. Zhao, H. Tong [at al.]. – Текст : электронный // Energy Procedia. – 2009. – Vol. 1, № 1. – p. 933–940. – DOI 10.1016/j.egypro.2009.01.124.
81. Experimental study of the aqueous CO₂-NH₃ rate of reaction for temperatures from 15 °C to 35 °C, NH₃ concentrations from 5% to 15% and CO₂ loadings from 0,2 to 0,6 / S. Lillia, D. Bonalumi, Ph. L. Fosbol, K. Thomsen [at al.]. – Текст : электронный // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – Vol. 70. – p. 117–127. – DOI 10.1016/j.ijggc.2018.01.009.

82. Numerical simulation of aqueous ammonia-based CO₂ absorption in a sprayer tower: An integrated model combining gas-liquid hydrodynamics and chemistry / Y. Xu, B. Jin, Y. Zhao, E. J. Hu [et al.]. – Текст : электронный // Applied Energy. – 2018. – Vol. 211. – p. 318–333. – DOI 10.1016/j.apenergy.2017.11.054.
83. Kinetics of the reversible reaction of CO₂ (aq) with ammonia in aqueous solution / X. Wang, W. Conway, D. Fernandes, G. Lawrance [et al.]. – Текст : электронный // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115, № 24. – p. 6405–6412. – DOI 10.1021/jp108491a.
84. Райко, В. Ф. Математическое моделирование абсорбции аммиака и диоксида углерода водными растворами / В. Ф. Райко, М. А. Цейтлин. – Текст : непосредственный // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т. 2, №. 10. – С. 25–29.
85. CO₂ absorption in aqueous NH₃ solutions: Novel dynamic modeling of experimental outcomes / F. Atzori, F. Barzagli, A. Varone, G. Cao [et al.]. – Текст : непосредственный // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 451. – p.138999. DOI 10.1016/j.cej.2022.138999.
86. Гольдштейн, Я. Р. Теория и практика аммиачно-содового процесса. К теории процесса карбонизации аммиачного рассола / Я. Р. Гольдштейн. – Текст : непосредственный // ЖПХ. – 1948. – т.21, №1. – С. 82–100.
87. Зотов, А. Т. Мочевина / А. Т. Зотов. – Москва : ГОСНТИХИМЛИТ, 1963. – 175 с. – Текст : непосредственный.
88. Кертис, Г. Связанный азот / Г. Кертис ; пер. с англ. под ред. В. А. Каржавина, Н. И. Кобозева, М. Ф. Синявского. – Москва ; Ленинград : Госхимтехиздат, 1934. – 408 с. – Текст : непосредственный.
89. Krieg, B. Chemie für Mediziner und Studierende anderer life sciences / B. Krieg, Ch. Janiak. – Berlin: De Gruyter, 2004. – С. 281. – 393 с. – ISBN 978-3-11-017999-6, 3-11-017999-7. – Текст : непосредственный.
90. Вант-Гофф, Я. Г. Очерки по химической динамике / Я. Г. Вант-Гофф. – Ленинград : ОНТИ-Химтеорет., 1936. – 178 с. – Текст : непосредственный.

91. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). В 2-х частях. Часть 2 / М. Е. Позин. – [изд. 4-е испр.] – Ленинград : Химия, 1974. – 768 с. – Текст : непосредственный.
92. Мельников, Б. П. Производство мочевины / Б. П. Мельников, И. А. Кудрявцева. – Москва : Химия, 1965. – 168 с. – Текст : непосредственный.
93. Труды научно-исследовательского института основной химии / Ткач Г. А., Цейтлин Н. А., Смоляк В. Д., Заир-Бек Я. С. – Харьков : НИОХИМ, 1971. – Т.23. – С. 365. – Текст : непосредственный.
94. Лишнеvский, В. А. Кинетические закономерности низкотемпературной реакции аммиака с двуокисью углерода / В. А. Лишнеvский, Т. А. Мадзиевская. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 9. – С. 2199–2204.
95. Barzagli, F. From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO₂ and NH₃ in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions / F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini. – Текст : электронный // Green chemistry. – 2011. – Vol. 13, № 5. – p. 1267–1274. – DOI 10.1039/C0GC00674B.
96. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. – Москва : Бюро НДТ, 2015. – 898 с. – Текст : непосредственный.
97. Лазарев, Н. В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. В 3-х томах. Том 3. Неорганические и элементарноорганические соединения / под ред. засл. деят. науки проф. Н. В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И. Д. Гадаскиной. – [изд. 7-е, пер. и доп.]. – Ленинград : Химия, 1977. – 608 с. – Текст : непосредственный.
98. Островский, С. В. Химическая технология неорганических веществ : учебное пособие / С. В. Островский. – Пермь : ПНИПУ, 2008. – 300 с. — ISBN 978-5-398-00040-5. – Текст : непосредственный.
99. Патент № 2454367 Российская Федерация, МПК C01D 7/18 (2006.01). Способ получения аммонизированного рассола и абсорбционная колонна для его

осуществления : № 2010126350/05 : заявл. 28.06.2010 : опубл. 27.06.2012 / Иванов Ю. А., Лобастов С. А. ; заявитель, патентообладатель ОАО «Сода». – 9 с. – Текст : непосредственный.

100. Грошев, А. П. Технический анализ / А.П. Грошев ; под. ред. канд. хим. наук Н.А. Филипповой. – [изд. 2-е]. – Москва : ГОСТИХИМЛИТ, 1958. – 432 с. – Текст : непосредственный.

101. ГОСТ 13455-91. Твердое минеральное топливо. Метод определения диоксида углерода карбонатов. межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26 декабря 1991 г. № 2149 : введен впервые : дата введения 1993-01-01 / разработан и внесен Техническим комитетом ТК 179 «Уголь и продукты его обогащения». – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 12 с. – Текст : непосредственный.

102. Клячко, Ю. А. Курс химического качественного анализа / Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. – Москва : ГОСТИХИМЛИТ, 1960. – 709 с. – Текст : непосредственный.

103. Практикум по общей химической технологии: учебное пособие / А. Я. Авербух, Е. С. Тумаркина, И. П. Мухленов [и др.] ; под ред. И. П. Мухленова. – [2-е изд., испр. и доп.]. – М.: Высшая школа, 1973. – 424 с. : ил. – Текст : непосредственный.

104. Патент № 2659462 Российская Федерация, МПК G01N 7/04 (2006.01). Устройство для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость: № 2017122505 : заявл. 26.06.2017 : опубл. 02.07.2018 / Сахаров Ю. Н., Махоткин А. Ф., Сахаров И. Ю., Махоткин И. А. ; заявитель, патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – 9 с. – Текст : непосредственный.

105. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – [12-е изд., стереотип., дораб.] – Москва : ООО ТИД «Альянс», 2005. – 753 с. – ISBN 5-98535-018-5. – Текст : непосредственный.

106. Амелин, А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара / А. Г. Амелин. – [изд. 3-е, доп. и перераб.] – Москва : Химия, 1972. – 304 с. – Текст : непосредственный.
107. Махоткин И. А. Очистка газовых выбросов от паров, аэрозолей и пыли токсичных веществ: специальность 03.02.08 «Экология (в химии и нефтехимии)» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Игорь Алексеевич Махоткин; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2011. – 246 с. – Библиогр.: с. 217–231. – Текст : непосредственный.
108. Lewis, W. K. Principles of Gas Absorption / W. K. Lewis, W. G. Whitman. – Текст : электронный // Ind. Eng. Chem. – 1924. – Vol. 16, № 12. – p. 1215–1220. – DOI 10.1021/ie50180a002.
109. Балыбердин А. С. Интенсификация абсорбции смеси аммиака и диоксида углерода после колонн дистилляции в производстве кальцинированной соды : специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Алексей Сергеевич Балыбердин ; Казанский государственный технологический университет имени С. М. Кирова. – Казань, 2008. – 199 с. – Библиогр.: с. 136–148. – Текст : непосредственный.
110. Цветков, А. А. Системный анализ эффективности контактных массообменных устройств / А. А. Цветков, В. П. Майков, О. С. Чехов. – Текст : непосредственный // Химия и технология топлив и масел. – 1973. – №2. – С. 32–36.
111. Николаев, А. Н. Комплексная очистка промышленных газовых выбросов в аппаратах вихревого типа : теоретические основы и методология расчета : специальность 11.00.11 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Андрей Николаевич Николаев ; Казанский государственный технологический университет. – Казань, 1999. – 287 с. – Текст : непосредственный.

112. Махоткин, И. А. Основы интенсификации абсорбции аммиака и диоксида углерода при очистке отходящих газов в промывателе газов колонн - 2 производства кальцинированной соды / И. А. Махоткин, Р. А. Халитов. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 179–185.
113. Махоткин, А. Ф. Разработка установки абсорбции и каталитической очистки оксидов азота после стадии денитрации отработанных кислот для ФКП "Алексинский химкомбинат" / А. Ф. Махоткин, Р. А. Халитов, Р. Ф. Каримов. – Текст : непосредственный // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.68, № 10. – С.9–15.
114. Патент № 2287359 Российская Федерация, МПК В01D 53/18 (2006.01), В01D 47/06 (2006.01), В01D 3/30 (2006.01). Вихревой аппарат для проведения физико-химических процессов с нисходящим потоком фаз : № 2004134710/15 : заявл. 30.11.2004 : опубл. 10.05.2006 / Махоткин А. Ф., Халитов Р. А., Седов Б. С. [и др.]; заявитель, патентообладатель ОАО «МХК «ЕвроХим», ООО «Промышленная экология». – 9 с. – Текст : непосредственный.
115. Разработка и результаты внедрения вихревого моногидратного абсорбера триоксида серы в производство серной кислоты / Р. А. Халитов, И. А. Махоткин, А. Ш. Шарипов [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 522–527.
116. Исследование закономерностей механизма и кинетики хемосорбции углекислого газа водными растворами аммиака / А. В. Старкова, Н. Г. Бакиров, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 7. – С. 59–63.
117. Долганова, З. В. К вопросу о роли карбамата в процессе карбонизации аммиачно-соляного раствора / З. В. Долганова, И. А. Легенченко. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1956. – Т. XXIX. – С. 961–971.
118. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – [3-е изд. испр. и доп.]. – Москва : Химия, 1985. – 592 с. : ил. – Текст : непосредственный.

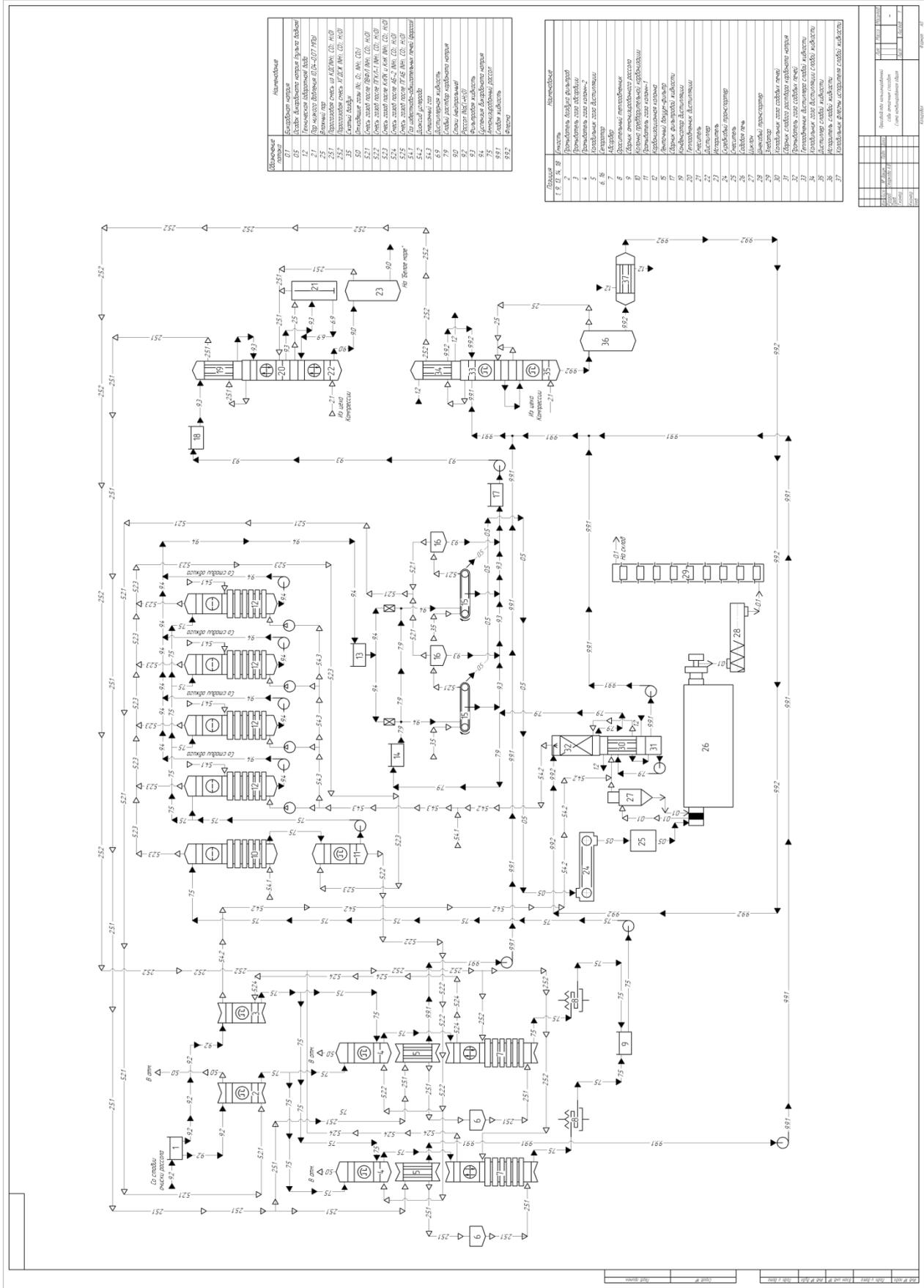
119. Старкова, А. В. Гетерогенные процессы хемосорбции аммиака и диоксида углерода водными растворами аммиака / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 6. – С.38–43.
120. Старкова, А. В. Исследование газофазной реакции взаимодействия диоксида углерода с аммиаком / А. В. Старкова. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера (Томск, 16–19 мая 2022 г.). – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 157–158.
121. Bakirov, N. G. Investigation of the interaction of CO₂ and NH₃ in the gaseous phase / N. G. Bakirov, A. F. Makhotkin, A. V. Starkova. – Текст : электронный // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Kazan, 2021. – Vol. 815. – p. 012011. – DOI 10.1088/1755-1315/815/1/012011.
122. Бакиров, Н. Г. Исследование газофазной реакции взаимодействия CO₂ и NH₃ в условиях производства кальцинированной соды / Н. Г. Бакиров, А. Ф. Махоткин, А. В. Старкова. – Текст : непосредственный // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире : материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Казань, 18-19 марта 2021 г.). – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – С. 551–554.
123. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль ; [перевод с англ. под ред. и с доп. чл.-корр. АН СССР Н. Г. Слинько]. – Москва : Издательство «Химия», 1969. – 624 с. – Текст : непосредственный.
124. Старкова, А. В. Сравнение кинетики процессов хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и водными растворами гидроксида натрия / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 10. – С. 46–51.
125. Чернов, В. Ф. Производство кальцинированной соды / В. Ф. Чернов. – Москва : ГОСНИТИХИМЛИТ, 1956. – 286 с. – Текст : непосредственный.

126. Патент № 2771659 Российская Федерация, МПК C01D 7/18 (2006.01), B01D 53/18 (2006.01). Установка для получения аммонизированного рассола: № 2021123208/05 : заявл. 04.08.2021 : опубл. 11.05.2022 / Старкова А. В., Махоткин А. Ф., Халитов Р. А., Махоткин И. А. ; заявитель, патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – 18 с. – Текст : непосредственный.
127. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005. – 608 с. – ISBN 985-6751-04-7. – Текст : непосредственный.
128. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков ; под ред. чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова. – [10-е изд., перераб. и доп.]. – Ленинград : Химия, 1987. – 576 с. : ил. – Текст : непосредственный.
129. Бизнес-план для обоснования дипломных проектов и работ : методические указания для технико-экономических расчетов / сост.: Ю. Н. Барышев, Е. П. Логинова. – Казань : Изд-во КГТУ, 2001. – 44 с. – Текст : непосредственный.
130. Тарифы на электроэнергию для малых предприятий и ИП. – Текст : электронный // TIME2SAVE : [сайт]. – 2023. – URL : <https://time2save.ru/tarify-na-elektroenergiu-dla-malih-predpriyatij-i-ip> (дата обращения: 05.11.2023).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Физико-химические показатели технической кальцинированной соды

Наименование показателя	Норма для марки и сорта				
	Марка А ОКП 21 3111 0200	Марка Б ОКП 21 3111 0100			
	Высший сорт ОКП 21 3111 0220	Первый сорт ОКП 21 3111 0230	Второй сорт ОКП 21 3111 0240	Высший сорт ОКП 21 3111 0120	Первый сорт ОКП 21 3111 0130
1. Внешний вид	Гранулы белого цвета	Порошок белого цвета			
2. Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не менее	99,4	99,0	98,5	99,4	99,0
3. Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3) в пересчете на непрокаленный продукт, %, не менее	98,7	98,2	97,0	98,9	98,2
4. Массовая доля потери при прокаливании (при 270- 300) °С, %, не более	0,7	0,8	1,5	0,5	0,8
5. Массовая доля хлоридов в пересчете на NaCl , %, не более	0,2	0,5	0,8	0,4	0,5
6. Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,003	0,005	0,008	0,003	0,003
7. Массовая доля веществ, нерастворимых в воде, %, не более	0,04	0,04	0,08	0,03	0,04
8. Массовая доля сульфатов в пересчете на Na_2SO_4 , %, не более	0,04	0,05	Не нормируется	0,04	0,05
9. Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	1,1	0,9	0,9	Не нормируется	
10. Гранулометрический состав:				То же	
остаток на сите с сеткой № 2К по ГОСТ 6613, %, не более	Не нормируется	5	5	-	
прохождение через сито с сеткой № 1, 25К по ГОСТ 6613, %	100	Не нормируется		-	
остаток на сите с сеткой № 1К по ГОСТ 6613, %, не более	3	То же		-	
прохождение через сито с сеткой № 01К по ГОСТ 6613, %, не более	7	15	25	-	
11. Магнитные включения более 0,25 мм	Отсутствуют	Не нормируется		То же	



Номерная таблица	Наименование
1	Складной корпус
2	Складной корпус
3	Складной корпус
4	Складной корпус
5	Складной корпус
6	Складной корпус
7	Складной корпус
8	Складной корпус
9	Складной корпус
10	Складной корпус
11	Складной корпус
12	Складной корпус
13	Складной корпус
14	Складной корпус
15	Складной корпус
16	Складной корпус
17	Складной корпус
18	Складной корпус
19	Складной корпус
20	Складной корпус
21	Складной корпус
22	Складной корпус
23	Складной корпус
24	Складной корпус
25	Складной корпус
26	Складной корпус
27	Складной корпус
28	Складной корпус
29	Складной корпус
30	Складной корпус
31	Складной корпус
32	Складной корпус
33	Складной корпус
34	Складной корпус
35	Складной корпус
36	Складной корпус
37	Складной корпус

Линейная таблица	Наименование
1	Складной корпус
2	Складной корпус
3	Складной корпус
4	Складной корпус
5	Складной корпус
6	Складной корпус
7	Складной корпус
8	Складной корпус
9	Складной корпус
10	Складной корпус
11	Складной корпус
12	Складной корпус
13	Складной корпус
14	Складной корпус
15	Складной корпус
16	Складной корпус
17	Складной корпус
18	Складной корпус
19	Складной корпус
20	Складной корпус
21	Складной корпус
22	Складной корпус
23	Складной корпус
24	Складной корпус
25	Складной корпус
26	Складной корпус
27	Складной корпус
28	Складной корпус
29	Складной корпус
30	Складной корпус
31	Складной корпус
32	Складной корпус
33	Складной корпус
34	Складной корпус
35	Складной корпус
36	Складной корпус
37	Складной корпус

Рисунок А.1 – Производство кальцинированной соды аммиачным способом. Схема комбинированная общая

Таблица А.2 – Нормы работы аппаратов отделения абсорбции для технологической схемы с одной абсорбционной колонной [14]

Промыватель воздуха фильтров	
Жидкость на входе:	
прямой титр, н.д.	1
содержание Cl^- , н.д.	102-104
Газ на выходе:	
разрежение (вакуум), кПа	47,0-51,0 (352-382 мм рт. ст.)
Второй промыватель газа колонн	
Газ на входе:	
давление, кПа	111,0-121,0 (830-910 мм рт. ст.)
содержание CO_2 , % (об.)	5-7
температура, °С	37-47
Газ на выходе:	
содержание CO_2 , % (об.)	3-5
давление, кПа	103,0-107,0
Жидкость на выходе:	
прямой титр ,н.д.	15-21
содержание Cl^- , н.д.	102-103
Промыватель газа абсорбции	
Газ на выходе:	
разрежение (вакуум), кПа	34,0-37,0 (260-280 мм рт. ст.)
содержание CO_2 , % (об.)	75-80
температура, °С	25-30
Жидкость на выходе:	
прямой титр, н.д.	5-10
Абсорбер	
Жидкость на входе:	
температура, °С	20-30
прямой титр, н.д.	12-50
содержание CO_3^{2-} , н.д.	2-5
Газ на выходе:	
температура, °С	30-41
разрежение (вакуум), кПа	33,0-35,0 (250-260 мм рт. ст.)
Газ на входе:	
температура, °С	58-60
разрежение (вакуум), кПа	8,5-13,0 (60-100 мм рт. ст.)
Жидкость до пластинчатого холодильника:	
температура, °С	60-65
Жидкость после до пластинчатого холодильника:	
температура, °С	28-32
прямой титр, н.д.	100-106
содержание CO_3^{2-} , н.д.	31-41
содержание Cl^- , н.д.	не менее 89

Таблица А.3 – Давление водяных паров над водой и водными растворами

Температура, °С	Давление водяных паров над насыщенным раствором NaCl, мм рт. ст.	Давление водяных паров над водой, мм рт. ст.	Давление водяных паров над 10-% раствором серной кислоты, мм рт. ст.
12	7,9	10,52	10,0
13	8,5	11,23	10,7
14	9,1	11,99	11,5
15	9,7	12,79	12,3
16	10,3	13,63	13,2
17	11,0	14,53	14,1
18	11,7	15,48	15,0
19	12,4	16,48	15,9
20	13,2	17,53	16,8
21	14,1	18,65	17,8
22	15,0	19,86	18,9
23	15,9	21,07	20,3
24	16,9	22,38	21,5
25	17,9	23,76	22,7
26	19,0	25,21	23,9
27	20,2	26,74	25,2

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Расчет числа теоретических ступеней контакта фаз для абсорбции аммиака аммонизированным рассолом в действующей технологии

Концентрация аммиака в рассоле на выходе газа из установки равна нулю, так как подают чистый рассол: $x=0$, $y^*=0$ (x , y - относительные весовые доли).

На входе парогазовой смеси в установку рассол имеет следующий состав: $[\text{NH}_3]=104$ н.д., $[\text{CO}_2]=40$ н.д., $T=60$ °C.

Тогда по формуле $\lg P_{\text{NH}_3}^* = n \cdot \lg N + C - \frac{1750}{T}$ находим:

$$n = 1,83; C = 4,13.$$

$$\text{При } T = 60 \text{ °C: } \lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,83 \cdot \lg 104 + 4,13 - \frac{1750}{333} = 2,566$$

$$P_{\text{NH}_3}^* = 368,1 \text{ мм рт. ст.}$$

$$y^* = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}^*}{P - P_{\text{NH}_3}^*} = \frac{17}{29} \cdot \frac{368,1}{650 - 368,1} = 0,765 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

$$\text{При } T = 50 \text{ °C: } \lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,83 \cdot \lg 104 + 4,13 - \frac{1750}{323} = 2,403$$

$$P_{\text{NH}_3}^* = 252,93 \text{ мм рт. ст.}$$

$$y^* = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}^*}{P - P_{\text{NH}_3}^*} = \frac{17}{29} \cdot \frac{252,93}{650 - 252,93} = 0,373 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

$$\text{При } T = 40 \text{ °C: } \lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,83 \cdot \lg 104 + 4,13 - \frac{1750}{313} = 2,230$$

$$P_{\text{NH}_3}^* = 169,82 \text{ мм рт. ст.}$$

$$y^* = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}^*}{P - P_{\text{NH}_3}^*} = \frac{17}{29} \cdot \frac{169,82}{650 - 169,82} = 0,207 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

$$\text{При } T = 20 \text{ °C: } \lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,83 \cdot \lg 104 + 4,13 - \frac{1750}{293} = 1,848$$

$$P_{\text{NH}_3}^* = 70,48 \text{ мм рт. ст.}$$

$$y^* = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}^*}{P - P_{\text{NH}_3}^*} = \frac{17}{29} \cdot \frac{70,48}{650 - 70,48} = 0,071 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

Относительный весовой состав жидкости на входе парогазовой смеси в установку $C_{\text{NH}_3} = 104$ н.д. $\rightarrow \frac{104}{20} \rightarrow 5,2$ г-экв/л * 17 = 88,4 г/л

Плотность рассола 1175 кг/м³.

Весовой процент аммиака в рассоле:

$$d = \frac{88.4}{1175} 100 = 7.5 \%$$

$$x = \frac{7.5}{100 - 7.5} = 0.081$$

Для построения рабочей линии процесса рассчитываем относительный весовой состав газа.

На входе парогазовой смеси в установку объемный % $\text{NH}_3 = 65,7 \%$

$$y = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \frac{P_{\text{NH}_3}}{P - P_{\text{NH}_3}} = \frac{17}{29} \frac{700 * 0,657}{700 - 700 * 0,657} = 1,1228 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

На выходе газа из установки примем объемный % $\text{NH}_3 = 2,75 \%$ (газ перед подачей в холодильник газа содовых печей содержит 2,5-3 % NH_3)

$$y = \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_B} \frac{P_{\text{NH}_3}}{P - P_{\text{NH}_3}} = \frac{17}{29} \frac{650 * 0,0275}{650 - 650 * 0,0275} = 0,0165 \text{ кг NH}_3/\text{кг возд.}$$

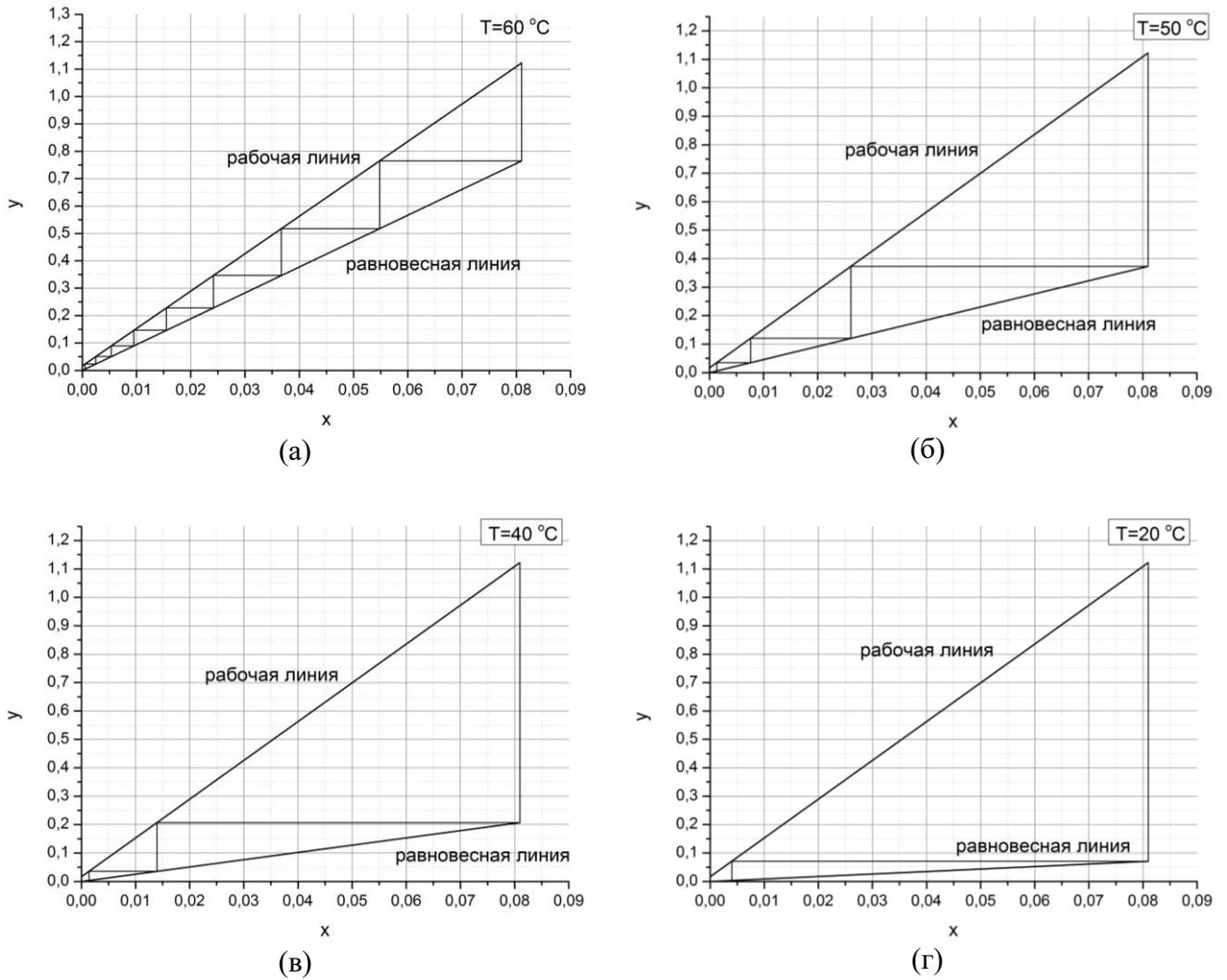


Рисунок Б.1 – Графический метод определения числа теоретических ступеней контакта фаз для процесса хемосорбции диоксида углерода водным раствором хлорида натрия ($c[\text{NaCl}]=250\text{-}260$ г/л) при разной температуре жидкости; x – относительная весовая доля диоксида углерода в жидкости; y – относительная весовая доля диоксида углерода в жидкости

Таким образом, в зависимости от температуры жидкости на входе парогазовой смеси число теоретических ступеней контакта фаз составит:

Т рассола на выходе, °C	Число ступеней контакта фаз
60	9
50	6
40	3
20	2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Расчет степени превращения диоксида углерода на тарелках вихревых абсорберов

	$V_{Г},$ $нм^3/ч$	$\% CO_2$	Доля CO_2	$V(CO_2),$ $нм^3/ч$	$\% NH_3$	Доля NH_3	$V(NH_3),$ $нм^3/ч$	Произ- води- тель- ность тех. линии, тыс. т.с./год	Произ- води- тель- ность тех. линии, т.с./сут	Производи- тельность тех. линии, т.с./час	$V_{Г},$ $нм^3/т.с.$
Параметры ступени	20959,5	15,2	0,152	3185,844	67,5	0,675	14147,66	230	650	26,7	785
	$h, м$	$d, м$	$S, м^2$	$V, м^3$							
	3	3,2	8,0384	24,1152							
	$t, с$	$k, л/с$	Сте- пень превра- щения CO_2	Прореа- гирова- ло $V(CO_2),$ $нм^3$	На выходе со ступени $V(CO_2), нм^3/ч$	Прореа- гирова- ло на ступени $V(NH_3),$ $нм^3/ч$	На выходе со ступени $V(NH_3),$ $нм^3/ч$	Суммар- ный $V_{вых},$ $нм^3/ч$			$\% превра-щенияCO_2$
1 тарелка	4,1	0,02628	0,11	346,79	2839,06	693,57	13454,09	16293,15	0,891148		0,108852
2 тарелка	5,3		0,14	397,55	2441,51	795,09	12659,00	15100,51	0,766362		0,233638
3 тарелка	5,7		0,15	368,88	2072,63	737,76	11921,24	13993,87	0,650575		0,349425
4 тарелка	6,2		0,16	337,91	1734,72	675,82	11245,41	12980,13	0,544508		0,455492
5 тарелка	6,7		0,18	304,91	1429,81	609,82	10635,60	12065,41	0,448801		0,551199
6 тарелка	7,2		0,19	270,37	1159,44	540,74	10094,86	11254,30	0,363936		0,636064
7 тарелка	7,7		0,20	235,04	924,40	470,09	9624,77	10549,17	0,290158		0,709842
8 тарелка	8,2		0,22	199,92	724,48	399,84	9224,93	9949,41	0,227405		0,772595
9 тарелка	8,7		0,23	166,13	558,35	332,26	8892,67	9451,02	0,175259		
10 тарелка	9,2		0,24	134,79	423,56	269,57	8623,10	9046,66	0,132951		
11 тарелка	9,6		0,25	106,82	316,74	213,64	8409,46	8726,20	0,099422		
12 тарелка	274,1		7,20	2281,49	-1964,75	4562,98	3846,48	1881,73	-0,616171		

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Материальный и тепловой баланс разработанной технологии получения аммонизированного рассола

Расчет составлен на один содовый элемент производительностью 230 тыс. т.с. в год (640 т/сутки или 26,7 т/час). Расход рассола на одну тонну соды принят 5 м^3 .

Схема распределения материальных потоков жидкости и газа для разработанной технологии стадии получения аммонизированного рассола, представлена на рисунке Г. Очищенный рассол делят на три части. Первая часть поступает в ПГКЛ-2, вторая часть – в ПВФЛ, третья часть – на нижнюю ступень ВАБ-2. Рассол после ПГКЛ-2 и ПВФЛ поступает на верхнюю ступень ВАБ-2.

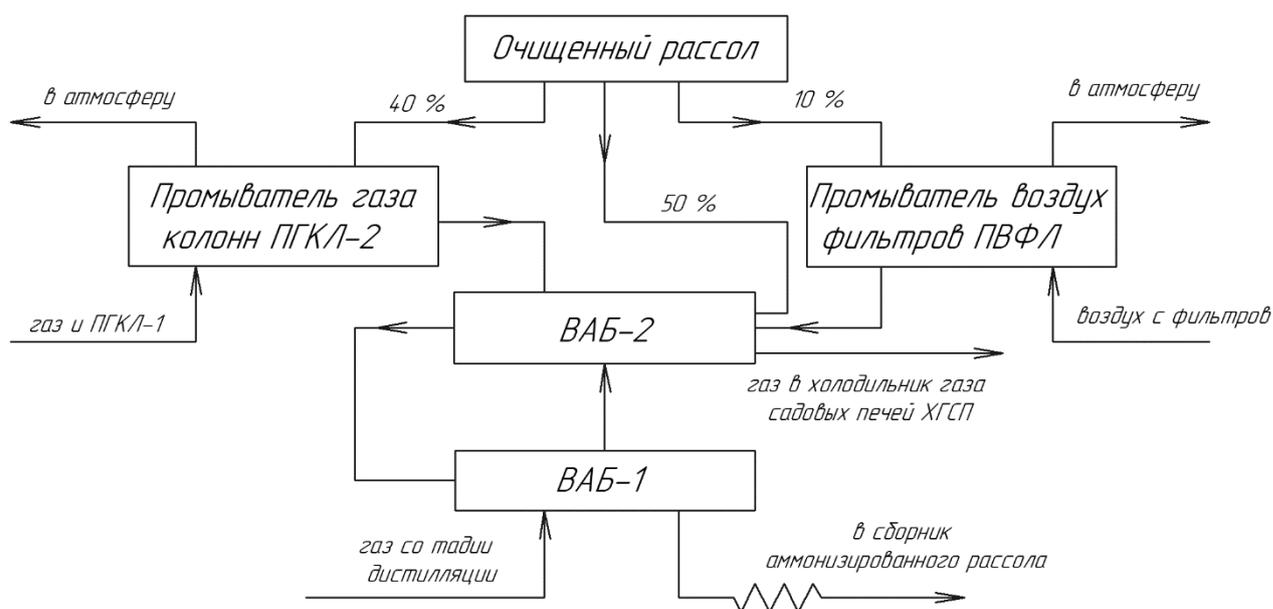


Рисунок Г.1 – Схема распределения материальных потоков жидкости и газа на стадии абсорбции

Таблица Г.1 – Материальный баланс ПВФЛ (кг/т.с.)

ПВФЛ Компонент	Приход				Расход			
	С очищенным рассолом	С газом с фильтров	Образовалось по реакции	Всего	С рассолом в ПГКЛ-2	С газами в атмосферу	Расход на реакцию	Всего
NaCl	155,00			155,00	155,00			155,00
примеси	2,15			2,15	2,15			2,15
H ₂ O	442,85	6,30		449,15	441,11	6,300	1,74	449,15
(NH ₄) ₂ CO ₃			9,30	9,30	9,30			9,30
NH ₄ OH								
NH ₃ газ		3,30		3,30		0,004	3,30	3,30
CO ₂ газ		8,55		8,55		4,290	4,26	8,55
N ₂ (ин.газ)		275,88		275,88		275,880		275,88
Всего	600,00	6,30		903,33	607,56	286,474	9,30	903,33

Таблица Г.2 – Материальный баланс ПГКЛ-2 (кг/т.с.)

ПГКЛ -2 Компонент	Приход				Расход			
	С очищенным рассолом	С газом из ПГКЛ-2	Образовалось по реакции	Всего	С рассолом в ВАБ-2	С газами в атмосферу	Расход на реакцию	Всего
NaCl	620,00			620,00	620,00			620,00
примеси	8,60			8,60	8,60			8,60
H ₂ O	1771,40	30,47		1801,87	1727,43	10,51	63,93	1801,87
(NH ₄) ₂ CO ₃			84,08	84,08	84,08			84,08
NH ₄ OH			93,66	93,66	93,66			93,66
NH ₃ газ		75,28		75,28		0,01	75,27	75,28
CO ₂ газ		81,75		81,75		43,21	38,54	81,75
N ₂ (ин.газ)		643,63		643,63		643,63		643,63
Всего	2400,00	30,47		3408,87	2533,77	697,36	177,74	3408,87

Таблица Г.3 – Тепловой баланс ПГКЛ-2 (кг/т.с.)

	Теплоемкость газов/жидкостей, ккал/кг	Приход тепла, ккал	Расход тепла, ккал
NH ₃	0,52	1644,066	0,108523
CO ₂	0,2	686,6966	216,0632
N ₂	0,24	6487,827	3861,801
Рассол	0,77	36960	1951,0
Водяной пар		18734,67	6377,325
От реакции образования карбоната аммония		34136,74	
От реакции образования гидроксида аммония		23320,75	
Всего:		121971,0	
Расход тепла с газами:			10455,3

Теплота реакции образования (NH ₄) ₂ CO ₄ , ккал/кг (NH ₄) ₂ CO ₄	406
Теплота реакции образования (NH ₄)OH, ккал/кг (NH ₄)OH	249

	Вход	Выход
Т рассола, °С	20	51,47
Т газа, °С	42	25
Энтальпия водяного пара, ккал/кг	614,85	607,07

Таблица Г.4 – Материальный баланс ВАБ-1 (кг/т.с.)

Компонент	Приход				Расход			
	С циркулирующим рассолом	С газом из ХГДС	Образовалось по реакции	Всего	С рассолом в днище ВАБ-1	С газами в ВАБ-2	Расход на реакцию	Всего
NaCl	1550,00			1550,00	1550,00			1550,00
примеси	21,60			21,60	21,60			21,60
H ₂ O	4129,30	105,93		4235,23	3899,31	32,88	303,04	4235,23
(NH ₄) ₂ CO ₃	580,60		392,70	973,30	973,30			973,30
NH ₄ OH	650,50		446,08	1096,58	1096,58			1096,58
NH ₃ газ		402,30		402,30		46,55	355,75	402,30
CO ₂ газ		233,80		233,80		53,81	179,99	233,80

N ₂ (ин.газ)		5,52		5,52		5,52		5,52
Всего	6932,00	747,55	838,78	8518,33	7540,79	138,77	838,78	8518,33

Таблица Г.5 – Тепловой баланс ВАБ-1 (кг/т.с.)

	Теплоемкость газов/жидкостей, ккал/кг	Приход тепла, ккал	Расход тепла, ккал
NH ₃	0,52	12342,564	968,3065413
CO ₂	0,2	2758,84	430,5
N ₂	0,24	78,1632	52,992
Рассол	0,77	213505,6	5806,404661
Водяной пар		65997,16372	20223,33976
От реакции образования карбоната аммония		159436,2	
От реакции образования гидроксида аммония		111072,9574	
	Всего:	565191,4883	
	Расход тепла с газами:		21675,14

	Вход	Выход
Т рассола, °С	40	84,76
Т газа, °С	59	40
Энтальпия водяного пара, ккал/кг	623	615

Таблица Г.6 – Расчет кратности циркуляции аммонизированного рассола в ВАБ-1 при температуре поступающего на циркуляцию рассола 40 °С

Кратность циркуляции	Приход жидкости, кг/т.с.	Расход жидкости, кг/т.с.	Температура, °С	Q _{прих} с жидкостью, кг/т.с.	Q _{прих} с газами и реакцией	Q _{расх} с жидкостью	Q _{расх} с газами и реакцией	Q _{прих} суммарный
1	6932,00	7540,79	84,8	213505,60	351685,89	5806,40	21675,14	565191,49
2	13864,00	15081,57	59,1	427011,20	351685,89	11612,81	21675,14	778697,09
3	20796,00	22622,36	50,5	640516,80	351685,89	17419,21	21675,14	992202,69
4	27728,00	30163,14	46,3	854022,40	351685,89	23225,62	21675,14	1205708,29
5	34660,00	37703,93	43,7	1067528,00	351685,89	29032,02	21675,14	1419213,89
6	41592,00	45244,71	42,0	1281033,60	351685,89	34838,43	21675,14	1632719,49
7	48524,00	52785,50	40,8	1494539,20	351685,89	40644,83	21675,14	1846225,09
8	55456,00	60326,28	39,8	1708044,80	351685,89	46451,24	21675,14	2059730,69

Таблица Г.7 – Материальный баланс ВАБ-2 верхняя ступень (кг/т.с.)

Компонент	Приход				Расход				
	Из ПВФЛ и ПГКЛ-2	С газом из ВАБ-1	С газом из ДСЖ	Образовалось по реакции	Всего	С рассолом в днище ВАБ-1	С газами во вторую ступень ВАБ-2	Расход на реакцию	Всего
NaCl	775,00				775,00	775,00			775,00
примеси	10,75				10,75	10,75			10,75
H ₂ O	2168,54	32,88	18,30	14,27	2234,00	2148,09	36,91	49,00	2234,00
(NH ₄) ₂ CO ₃	93,38			45,91	139,29	139,29			139,29
NH ₄ OH	93,66			78,54	172,20	172,20			172,20
NH ₃ газ		46,55	40,00		86,55		32,14	54,41	86,55
CO ₂ газ		53,81	39,00		92,81		71,77	21,04	92,81
N ₂ (ин.газ)		5,52	1,00		6,52		6,52		6,52
Всего	3141,33	138,77	98,30	138,73	3517,13	3245,33	147,35	124,45	3517,13

Таблица Г.8 – Тепловой баланс ВАБ-2 верхняя ступень (кг/т.с.)

	Теплоемкость газов/жидкостей, ккал/кг	Приход тепла, ккал	Расход тепла, ккал
NH ₃	0,52	1800,31	668,596
CO ₂	0,2	742,5	574,164
N ₂	0,24	62,592	62,592
Рассол	0,77	109784	2498,902
Водяной пар		31477,8	22700,2
От реакции образования карбоната аммония		18639,4	
От реакции образования гидроксида аммония		19557,2	
	Всего:	182063	
	Расход с газами:		24005,55

	Вход	Выход
Т рассола, °С	45,39	56,63
Т газа, °С	40	40
Энтальпия водяного пара, ккал/кг	615	615

Концентрация компонентов на выходе с первой ступени ВАБ-2	кг/м ³	н.д.
NaCl	288,3	98,6
(NH ₄) ₂ CO ₃	51,8	21,6
NH ₄ OH	64,1	36,6

Таблица Г.9 – Материальный баланс ВАБ-2 нижняя ступень (кг/т.с.)

Компонент	Приход				Расход				
	Со стадии рассолоочистки	С газом из верхней ступени ВАБ-1	Образовалось по реакции	Всего	С рассолом в днище ВАБ-1	С газами в брызготумановушку		Расход на реакцию	Всего
							%		
NaCl	775,00			775,00	775,00				775,00
примеси	10,75			10,75	10,75				10,75
H ₂ O	2214,25	36,91	16,21	2267,37	2218,03	20,70	19,9	28,64	2267,37
(NH ₄) ₂ CO ₃			0,00	0,00	0,00				0,00
NH ₄ OH			55,69	55,69	55,69				55,69
NH ₃ газ		32,14		32,14		5,10	4,9	27,05	32,14
CO ₂ газ		71,77		71,77		71,77	68,9	0,00	71,77
N ₂ (ин.газ)		6,52		6,52		6,52	6,3		6,52
Всего	3000,00	147,35	71,90	3219,24	3059,47	104,09	100	55,69	3219,24

Таблица Г.11 – Тепловой баланс ВАБ-2 нижняя ступень (кг/т.с.)

	Теплоемкость газов, ккал/кг	Приход тепла, ккал	Расход тепла, ккал
NH ₃	0,52	946,5235	106,0126
CO ₂	0,2	812,8372	287,082
N ₂	0,24	88,61075	31,296
Рассол	0,77	23100	2355,792
Водяной пар		22884,76	12523,14
От реакции образования карбоната аммония			0
От реакции образования гидроксида аммония		13865,71	
	Всего:	61698,43	
	Расход с газами:		12947,53

	Вход	Выход
Т рассола, °С	10,00	18,31
Т газа, °С	56,63	20
Энтальпия водяного пара, ккал/кг	615	605

Концентрация компонентов на выходе со второй ступени ВАБ-2	кг/м ³	н.д.
NaCl	305,3	104,4
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,0	0,0
NH ₄ OH	21,9	12,5

На выходе с нижней (второй по ходу газа) ступени ВАБ-2 аммонизированный рассол имеет следующий состав: [NH₃]=14,8 н.д., [CO₂]= 0 н.д., T=18,31 °C.

Тогда по формуле (1.10) : $\lg P_{\text{NH}_3}^* = n * \lg N + C - \frac{1750}{T}$ – находим:

n= 1,13; C=5,67 (см. табл. 1.1)

При T= 19,35 °C: $\lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,13 * \lg 14,8 + 5,67 - \frac{1750}{273+18,31} = 1$

Равновесное давление паров аммиака над жидкостью, выходящей из нижней ступени ВАБ-2, составит 10 мм рт.ст..

	Вход	Выход
T рассола, °C	20,00	28,25
T газа, °C	55,64	20
Энтальпия водяного пара, ккал/кг	615	605

На выходе с нижней (второй по ходу газа) ступени ВАБ-2 аммонизированный рассол имеет следующий состав: [NH₃]=14,8 н.д., [CO₂]= 0 н.д., T=27,23 °C.

Тогда по формуле (1.10) : $\lg P_{\text{NH}_3}^* = n * \lg N + C - \frac{1750}{T}$ – находим:

n= 1,13; C=5,67 (см. табл. 1.1)

При T= 19,35 °C: $\lg P_{\text{NH}_3}^* = 1,13 * \lg 14,8 + 5,67 - \frac{1750}{273+27,23} = 1,18$

Равновесное давление паров аммиака над жидкостью, выходящей из нижней ступени ВАБ-2, составит 15 мм рт.ст..

Таблица Г.12 – Материальный баланс ПГАБ действующей технологии получения аммонизированного рассола на стадии абсорбции в производстве кальцинированной соды

Компоненты	ПГАБ								
	Приход			Расход					
	Из ПВФЛ		Из АБ-1	В АБ-1		В ХГСП	По реакции	Итого	
кг/т.с.	%	кг/т.с.	%	кг/т.с.	%	кг/т.с.	кг/т.с.	кг	
NaCl	412,39	25,37			412,39	23,44			412,39
Na ₂ SO ₄	6,18	0,38			6,18	0,35			6,18
NH ₄ OH	4,99	0,31			72,21	4,11		47,77	119,98
Na ₂ CO ₃	1,02	0,06			1,02	0,06			1,02
(NH ₄) ₂ CO ₃	2,03	0,12			67,54	3,84			67,54
(NH ₄) ₂ S	0,31	0,02			0,31	0,02			0,31
CaCO ₃	0,08				0,08	0,00			0,08
H ₂ O	1198,75	73,74	70,90	26,84	1199,29	68,18	23,50	17,95	1281,93
CO ₂			114,09	43,19			84,07	64,23	114,09
NH ₃			74,71	28,28			18,86	14,41	74,71
N ₂			3,43	1,30			3,43	2,62	3,43
O ₂			1,04	0,39			1,04	0,79	1,04
Итого	1625,75	100,00	264,17	100,00	1759,02	100,00	130,90	100,00	2082,70

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Сулейманова Д.Ш.

«17» 05 2023



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
в учебный процесс кафедры «Оборудование химических заводов»
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический
университет»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе председателя зав. кафедрой «Оборудование химических заводов» Халитова Р.А., профессора, д.т.н. и членов: профессора, д.т.н. Петрова В.И., доцента, к.т.н. Сахарова Ю.Н. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Старковой Алены Владимировны «Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, внедрены в учебный процесс кафедры «Оборудование химических заводов» на основании решения кафедры (протокол заседания кафедры № 33 от «15» мая 2023 г.).

Результаты диссертационной работы включены в курсы лекций, лабораторных и практических занятий по дисциплинам: «Производство неорганических веществ», «Технология химических производств», «Проектирование технологических комплексов» для подготовки бакалавров по направлению 15.03.02 «Технологические машины и оборудование».

Председатель комиссии:

Заведующий кафедрой ОХЗ, д.т.н., профессор

 Халитов Р.А.

Члены комиссии:

Профессор кафедры ОХЗ, д.т.н.

 Петров В.И.

Доцент кафедры ОХЗ, к.т.н.

 Сахаров Ю.Н.