

На правах рукописи



Старкова Алена Владимировна

**МОДЕРНИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
АММОНИЗИРОВАННОГО РАССОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ
КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Махоткин Алексей Феофилактович

Официальные оппоненты: **Почиталкина Ирина Александровна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Ильясов Ильдар Равилевич, кандидат химических наук, Химический институт им. А.М. Бутлерова, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом».

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Защита состоится «28» мая 2024 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=153575&id_cat=141

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.2.312.04
к.х.н., доцент

Межевич
Жанна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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

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

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:

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

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 CO₂ возможно только при увеличении концентрации CO₂ в газе. При этом скорость процесса хемосорбции CO₂ описывается уравнением:

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

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, 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

² Общий аммиака – это аммиак, который образует в растворе следующие соединения: гидроксид аммония, растворенный аммиак, карбаминую 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: карбаминую кислоту, карбаматы, карбонаты и бикарбонаты. Количество общего диоксида углерода определяют по ГОСТ 13455-91.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ аммиачного способа получения кальцинированной соды, выделены его основные достоинства и недостатки. Показано, что производство кальцинированной соды аммиачным способом играет важную роль в экономике Российской Федерации и требует дальнейшей модернизации. Выполнен анализ закономерностей статистики и кинетики процессов, протекающих на стадии получения аммонизированного рассола. Показано, что при описании кинетики хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода на данной стадии не учитывают реакцию в газовой фазе между аммиаком и диоксидом углерода. Показано, что развитие технологической схемы процесса на стадии направлено на сокращение потерь аммиака, однако цель не достигнута. Кроме того, действующее оборудование обладает значительным гидравлическим сопротивлением, что ограничивает его эффективность и производительность.

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

В третьей главе приведены результаты экспериментов и их обсуждение.

Парогазовая смесь, поступающая на стадию получения аммонизированного рассола, содержит до 60 об.% аммиака, до 20 об.% диоксида углерода и до 20 об.% паров воды. Процесс получения аммонизированного рассола является комплексным и включает: хемосорбцию аммиака, хемосорбцию диоксида углерода, а также химическую реакцию в газе между аммиаком и диоксидом углерода. Кинетика каждого из перечисленных процессов исследовалась отдельно. Исследование закономерностей кинетики хемосорбции аммиака и диоксида углерода водными растворами аммиака проводили на модели барботажного аппарата периодического действия по жидкой фазе с проточной газовой фазой.

Кинетика абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами. Обработка экспериментальных данных в виде зависимости скорости абсорбции аммиака водными и водно-солевыми растворами от величины движущей силы процессов (условия проведения исследования: объемная доля NH_3 в газе 34 %, $[\text{NaCl}]_0=4,6$ моль/дм³, $[\text{NH}_3]_0=0$ моль/дм³, $T_p=26 \div 50$ °C) показала, что скорость абсорбции аммиака описывается единым линейным уравнением:

$$Q_{\text{NH}_3} = K_V V \Delta_{\text{NH}_3} = \beta_{Vr} V \Delta_{\text{NH}_3}, \quad (5)$$

где K_V – объемный коэффициент массопередачи; V – объем ступени аппарата; Δ_{NH_3} – движущая сила процесса абсорбции; β_{Vr} – объемный коэффициент массоотдачи в газовой фазе.

Аммиак является легкорастворимым газом, основное сопротивление массопередачи при абсорбции аммиака сосредоточено в газовой фазе, поэтому для увеличения скорости абсорбции аммиака водным раствором хлорида натрия необходимо увеличивать: величину движущей силы процесса, величину активной площади поверхности контакта фаз и величину коэффициента массоотдачи в газовой фазе. При этом необходимо уменьшать величину гидравлического сопротивления абсорбера. Наиболее перспективными для проведения процесса абсорбции аммиака являются аппараты с вихревыми контактными устройствами и нисходящим способом контакта фаз, поскольку они обладают наибольшим коэффициентом массоотдачи в газе и меньшим гидравлическим сопротивлением, по сравнению с барботажными абсорберами.

Проведенный расчёт показал, что при температуре водного раствора хлорида натрия 20-40 °C для эффективной абсорбции аммиака требуется от двух до трех теоретических ступеней контакта фаз. В действующей технологии хемосорбцию смеси аммиака и диоксида углерода проводят в 16 ступенях при температуре 60 °C (в первом и втором абсорберах – 12, в промывателе газов абсорбции – 4).

Кинетика хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака.

Результаты экспериментального исследования представлены на рисунках 1 – 5.

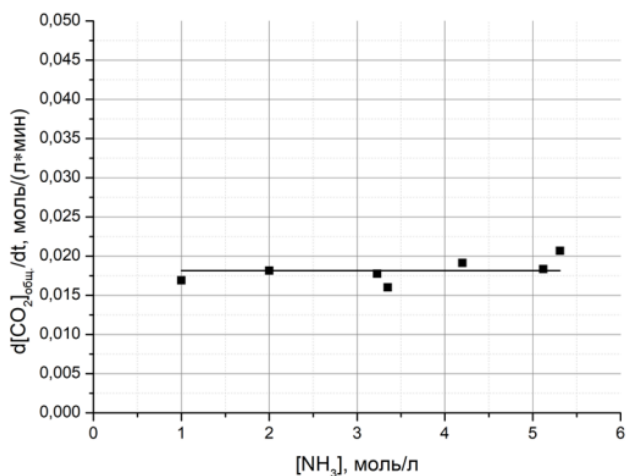


Рисунок 1 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 от начальной концентрации аммиака в водно-аммиачных растворах при объемной доле CO_2 в газе 20 % и температуре растворов 47 °С

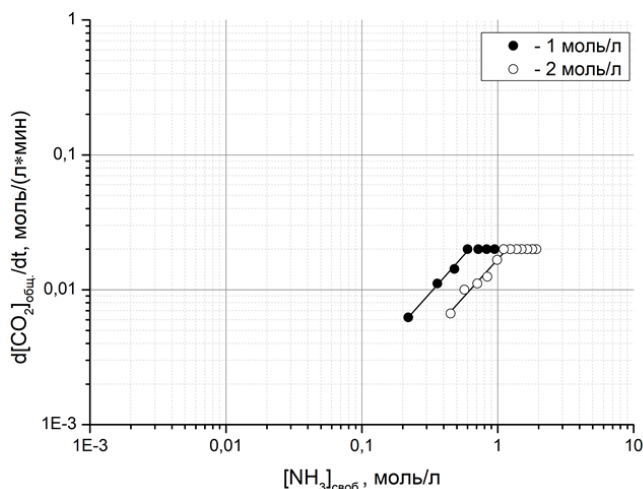


Рисунок 2 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от концентрации свободного аммиака в растворе при объемной доле CO_2 в газе 20 %, температуре растворов 47 °С и разной начальной концентрации NH_3 в растворах: ● – 1 моль/л; ○ – 2 моль/л

Начальная концентрация аммиака в растворе практически не влияет на скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака, и скорость процесса описывается уравнением (см. рис. 1):

$$\frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = \text{const.} \quad (6)$$

Кинетическая кривая зависимости скорости процесса от концентрации свободного аммиака⁴ в растворе имеет излом и описывается двумя формами уравнений (см. рис. 2):

$$\frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = k[\text{NH}_3]^0, \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = k'[\text{NH}_3]. \quad (8)$$

Излом на кинетической кривой наблюдается при разной остаточной концентрации свободного аммиака в растворе. Следовательно на скорость хемосорбции CO_2 влияет не только концентрация свободного аммиака, но и концентрация карбонатных солей в растворе.

На рисунке 3 представлена зависимость скорости хемосорбции диоксида углерода от степени аммонизации раствора. Под степенью аммонизации раствора подразумевается величина отношения количества общего аммиака в растворе к количеству общего диоксида углерода в растворе. При степени аммонизации раствора равной пяти на кинетических кривых наблюдается излом. Скорость хемосорбции CO_2 достигает максимального значения при степени аммонизации раствора равной пяти.

⁴ Свободный аммиак – это аммиак, который находится в растворе в форме $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Влияние концентрации CO_2 в газе на скорость хемосорбции диоксида углерода показано на рисунке 4.

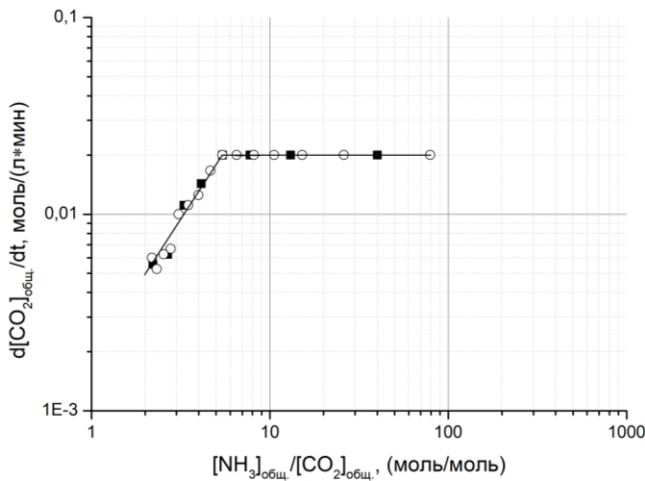


Рисунок 3 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от мольного отношения в жидкости $[\text{NH}_3]_{\text{общ.}}/[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}$ при объемной доле CO_2 в газе 20 %, температуре растворов 47 °C и разной начальной концентрации NH_3 в растворе:

■ – 1 моль/л; ○ – 2 моль/л

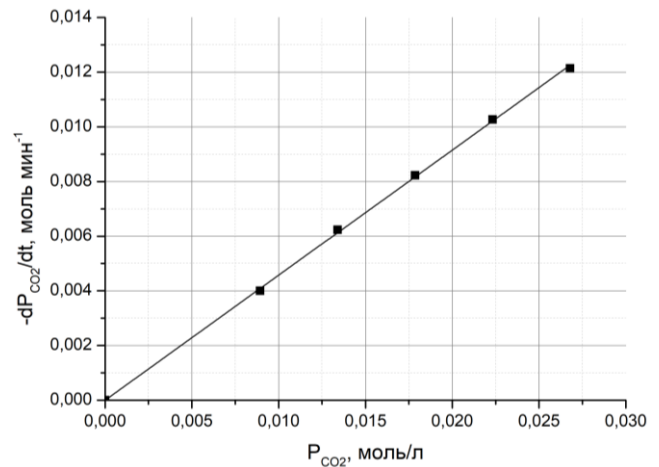


Рисунок 4 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от концентрации CO_2 в газе при начальной концентрации аммиака в растворах 5 моль/л и температуре растворов 30 °C

Из зависимости, представленной на рисунке 4, следует, что при увеличении концентрации CO_2 в газе скорость процесса возрастает прямо пропорционально концентрации CO_2 и описывается следующим уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} = 0,46 \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (9)$$

Исследование влияния температуры на скорость хемосорбции диоксида углерода водными и водно-солевыми растворами аммиака показало, что температура практически не влияет на скорость процесса. Зависимость константы скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от температуры при степени аммонизации раствора равной и выше пяти показана на рисунке 5. Величина кажущейся энергии активации процесса составила 8,4 кДж/моль. Лимитирующей стадией является диффузионный процесс, протекающий на границе раздела фаз.

Сравнение закономерностей хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака с закономерностями абсорбции аммиака водно-аммиачными растворами. Исследования проводили при следующих условиях: хемосорбция CO_2 водными растворами аммиака: $[\text{NH}_3]_0=5$ моль/дм³, $T_{\text{ж}}=30$ °C, $u_{\text{CO}_2}=20\div60$ об. %, $Q_{\text{г}}=1$ дм³/мин, $V_{\text{ж}}=0,2$ дм³; хемосорбция NH_3 водными растворами аммиака: $[\text{NH}_3]_0=0$ моль/дм³, $T_{\text{ж}}=26\div50$ °C, $u_{\text{NH}_3}=34$ %, $Q_{\text{г}}=1$ дм³/мин, $V_{\text{ж}}=0,2$ дм³. Обработка полученных экспериментальных данных в виде зависимости скорости процессов от величины движущей силы показала, что два разных процесса описываются одним обобщающим уравнением (линейной зависимостью) (см. рис. б).

Из этого следует, что процесс хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака описывается закономерностями легкорастворимого газа. В газовой фазе между NH_3 и CO_2 протекает химическая реакция с образованием карбаминовой кислоты или карбамата аммония по реакциям (1) и (2), которые являются легкорастворимыми в водно-аммиачном растворе соединениями. Общая скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака лимитируется скоростью диффузии продуктов газофазной реакции между NH_3 и CO_2 .

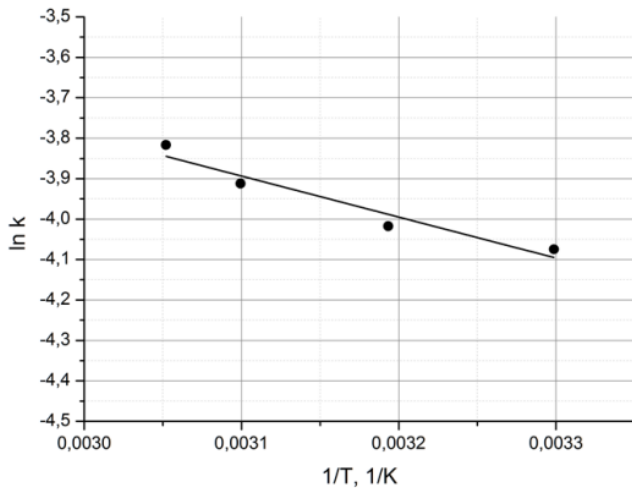


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости процесса хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от температуры в координатах Аррениуса. $\ln k = -0,75 - \frac{1015}{T}$

$$\ln k = -0,75 - \frac{1015}{T}$$

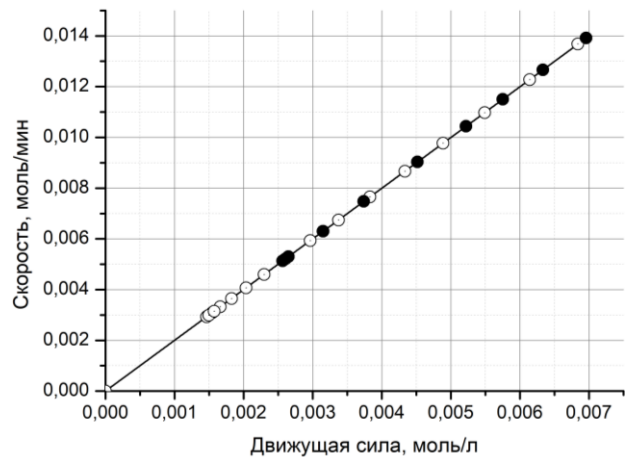
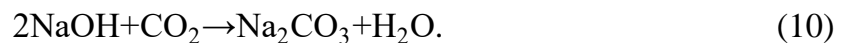


Рисунок 6 – Обобщающая зависимость скорости абсорбции NH_3 и скорости хемосорбции CO_2 водными растворами аммиака от величины движущей силы каждого из процессов:

● – NH_3 ; ○ – CO_2

Кинетики хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака и гидроксида натрия. Исследование проводили в реакторе периодического действия при переменном объеме и постоянном давлении при следующих условиях: $[\text{NaOH}] = 1,2 \div 5$ моль/дм³, $[\text{NH}_3] = 1,2 \div 5$ моль/дм³, $u_{\text{CO}_2} = 100\%$, $T_{\text{ж}} = 20$ °C и $P = 0,1$ МПа.

При хемосорбции CO_2 водными растворами NaOH и избытке NaOH в растворе протекает реакция с образованием карбоната натрия:



Скорость реакции (10) описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (11)$$

При высокой концентрации NaOH в растворе (выше 0,6 моль/дм³) концентрация OH^- принимает постоянное значение и уравнение (11) принимает вид:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_1' \cdot [\text{CO}_2]. \quad (12)$$

Скорость хемосорбции CO_2 при избытке NaOH в растворе определяется скоростью диффузии CO_2 в пленке жидкости и описывается следующим уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = K_v \cdot P_{\text{CO}_2}. \quad (13)$$

При постоянном парциальном давлении CO_2 в газе скорость процесса хемосорбции CO_2 раствором NaOH опишется уравнением:

$$-\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = \text{const.} \quad (14)$$

Как следует из зависимости, представленной на рисунке 7, скорость хемосорбции CO_2 не зависит от концентрации гидроксида натрия в растворе, что согласуется с уравнением (14). Если скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака определяется диффузией CO_2 в пленке жидкости, то в условиях эксперимента зависимость скорости хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака должна быть подобна зависимости скорости хемосорбции диоксида углерода водными растворами гидроксида натрия. Однако скорость хемосорбции диоксида углерода водными растворами аммиака зависит от концентрации NH_3 в растворе в первой степени и описывается уравнением (см. рис. 7):

$$-\frac{dV_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}}{dt} = 0,18 \cdot [\text{NH}_3]. \quad (15)$$

Анализ механизма газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода показал, что при избытке диоксида углерода по отношению к аммиаку и в присутствии жидкой фазы скорость образования в газе карбаминовой кислоты опишется уравнением:

$$\frac{dP_{\text{NH}_2\text{COOH}}}{dt} = -\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt} = K''_{1\text{пр.}} \cdot P_{\text{NH}_3} \quad (16)$$

где P_{NH_3} – парциальное давление паров аммиака; $P_{\text{NH}_2\text{COOH}}$ – парциальное давление паров карбаминовой кислоты.

Зависимость скорости хемосорбции CO_2 от величины равновесного давления аммиака над раствором, представленная на рисунке 8, описывается уравнением (16).

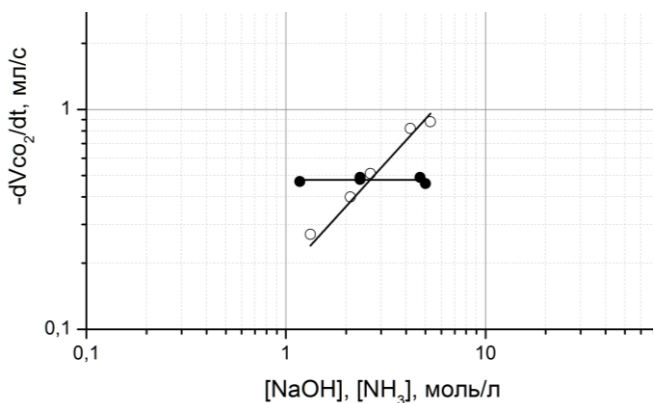


Рисунок 7 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 от концентрации аммиака и гидроксида натрия в растворах: ● – NaOH ; ○ – NH_3

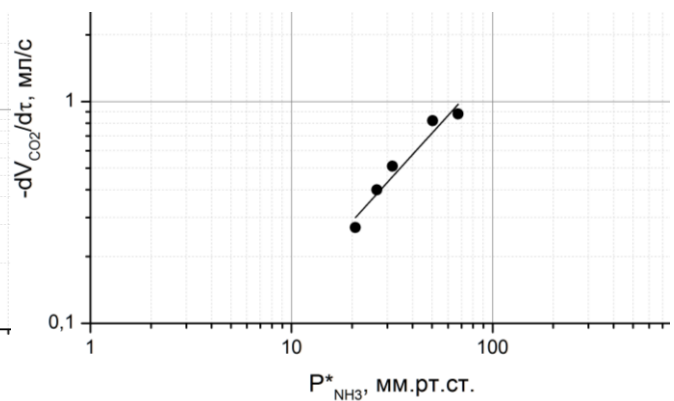


Рисунок 8 – Зависимость скорости хемосорбции CO_2 водным раствором аммиака от равновесного давления аммиака над раствором

Следовательно, диоксид углерода реагирует с аммиаком в газовой фазе с образованием карбаминовой кислоты по уравнению (1). Далее карбаминовая кислота взаимодействует с аммиаком на границе раздела фаз с образованием карбамата

аммония, поскольку реакцию нейтрализации карбаминовой кислоты аммиаком можно отнести к мгновенным реакциям.

Кинетика газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода. Экспериментальное исследование проводили в установке непрерывного действия, состоящей из четырех последовательно соединенных пустых круглодонных колб ($V_k = 0,1 \text{ дм}^3$). В ходе эксперимента на внутренней поверхности колб наблюдалось образование белой соли. Полученную соль сразу после завершения эксперимента смывали со стенок дистиллированной водой. Мольное отношение NH_3 к CO_2 в промывной жидкости всегда составляло 2:1 независимо от объемной доли газов в колбах. Последнее подтверждает механизм образования карбамата аммония из газа без жидкости.

Объем газов в газовой смеси в процессе эксперимента существенно уменьшалась (см. рис. 9). При изменении объемной доли аммиака в газовой смеси первой колбы с 25% до 40 % степень превращения CO_2 возрастала с 60 до 75 % (рис. 10).

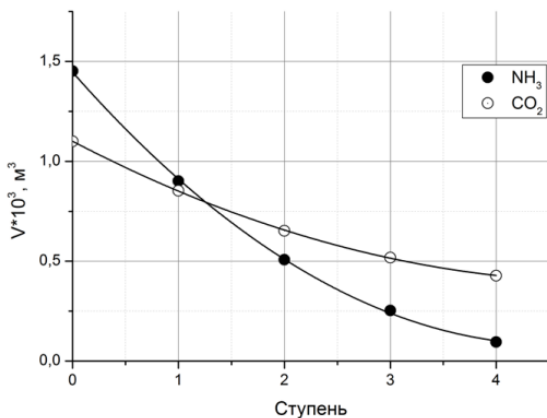


Рисунок 9 – Изменение объема NH_3 (●) и CO_2 (○) за $\tau = 5,5$ мин. Объемная доля газов в смеси на входе в первую ступень: NH_3 – 25 %, CO_2 – 20 %, воздух – 55 %

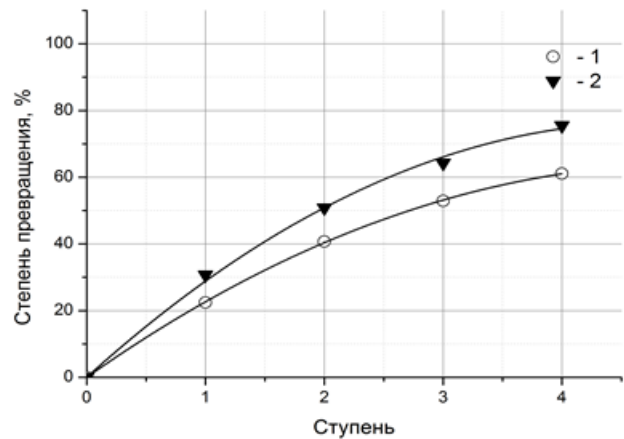


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения CO_2 от ступени к ступени при концентрации NH_3 в газе на входе в первую ступень ($Y_{\text{CO}_2} = 20$ %): 1 – 25 % об.; 2 – 40 % об.

Экспериментальное исследование газофазной реакции между CO_2 и NH_3 проводили в установке периодического действия при постоянном давлении и переменном объеме. Исследование показало, что равновесие реакции наступает за 30-45 с (см. рис. 11). При взаимодействии NH_3 с CO_2 сначала протекает реакция (1), а затем – реакция (2). Стадия образования карбаминовой кислоты является лимитирующей. 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 полученным экспериментальным данным (см. рис. 9), NH_3 в газовой смеси убывает быстрее CO_2 , в связи с чем, концентрация CO_2

становится избыточной и не влияет на скорость реакции. Таким образом, скорость реакции можно описать уравнением псевдопервого порядка по NH_3 .

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 11, удовлетворительно описывает уравнение:

$$-r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{NH}_3}}{d\tau} = kC_{\text{NH}_3}, \quad (17)$$

$$-\ln(1 - X_{\text{NH}_3}) = k\tau, \quad (18)$$

где $k=0,026$ – константа скорости газофазной реакции между аммиаком и диоксидом углерода, $1/\text{с}$; X_{NH_3} – степень превращения аммиака.

Проверка кинетического уравнения (17) представлена на рисунке 12.

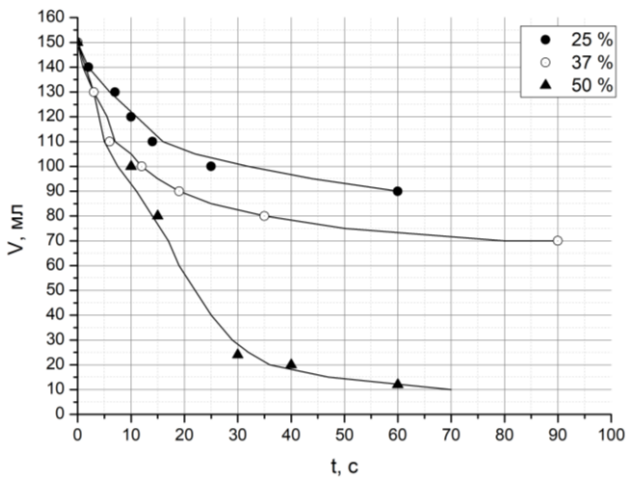


Рисунок 11 – Изменение объема реакционной газовой смеси от времени. Начальная объемная доля газов: ● – 25 % NH_3 , 25 % CO_2 , 50 % Ge; ○ – 37 % NH_3 , 37 % CO_2 , 26 % Ge; ▲ – 50 % NH_3 , 50 % CO_2

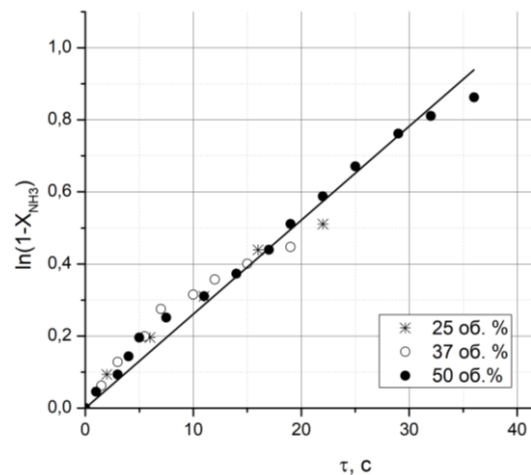


Рисунок 12 – Проверка кинетического уравнения реакции псевдопервого порядка в реакторе при постоянном давлении и переменном объеме

Полученное значение константы скорости газофазной реакции между CO_2 и NH_3 позволило рассчитать объем аппарата первой стадии процесса получения аммонизированного рассола.

Четвертая глава посвящена разработке модернизированной технологической схемы и аппаратного оформления стадии получения аммонизированного рассола. Приведены материальный и тепловой балансы, технико-экономическая оценка предлагаемой технологии.

Отличительной особенностью разработанной технологической схемы, представленной на рисунке 13, является разделение процесса на три последовательные по ходу газа стадии: стадию хемосорбции смеси аммиака и диоксида углерода, стадию очистки отходящих газов от остатков аммиака и стадию фильтрации газового потока для улова тумана карбонатных солей и ликвидации брызгоуноса. Первые две стадии осуществляются в отдельных аппаратах с нисходящим способом контакта фаз.

Для интенсификации процессов установлены следующие технологические параметры: на первой стадии: величина кратности циркуляции раствора через

что обеспечивает увеличение объема газовой фазы внутри аппарата, необходимого для протекания газофазной реакции между NH_3 и CO_2 , и возможность регулирования температуры циркулирующего раствора в широком диапазоне. При этом контактирование газа и жидкости осуществляется в нисходящем потоке через восемь последовательно установленных тарелок с вихревыми контактными устройствами. На второй стадии осуществляется двухступенчатая доочистка газов от остатков аммиака. Фильтрация газового потока для полной ликвидации брызгоуноса жидкости осуществляется в брызготуманоуловителе с фильтрующими рукавными элементами на третьей стадии. Предлагается заменить действующие аппараты: первый абсорбер (АБ-1), второй абсорбер (АБ-2) и промыватель газа абсорбции (ПГАБ) – новой установкой, состоящей из ВАБ-1, ВАБ-2 и брызготуманоуловителя, представленной на рисунке 14. Установка выполнена из нержавеющей стали, что позволяет сократить материалоемкость оборудования стадии. На установку получен патент Российской Федерации № 2771659, МПК C01D 7/18, B01D 53/18.

Данные результатов сравнительного анализа показателей действующих и разработанной установок представлены в таблице.

Таблица – Сравнение показателей действующих и разработанной установок стадии получения аммонизированного рассола

Параметр	Типы абсорбционных установок ⁶			
	1	2	3	4
1	2	3	4	5
Гидравлическое сопротивление при $Q_{\Gamma}=30\,000\text{ м}^3/\text{час}$, мм вод. ст.	2700-4100	750	2450-2600	200
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			12Х18Н10Т
Пропускная способность по расходу газа, $\text{м}^3/\text{час}$	10 000 - 15 000			от 30 000 и более
Пропускная способность по расходу жидкости с получением аммонизированного рассола $[\text{NH}_3]_{\text{общ.}}=100-110$ н.д., $[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}=41-57$ н.д., $\text{м}^3/\text{час}$	до 200-250			до 750 и более
$[\text{CO}_2]_{\text{общ.}}$, н.д.	36-38	41-54	36-38	41-57
$[\text{NH}_3]_{\text{общ.}}$, н.д.	100-106			100-110
Объемная доля аммиака в газе после АБ-1, ВАБ-2, %	28,3			4,9

К основным преимуществам разработанной установки можно отнести: уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов (3-10 раз), увеличение производительности стадии (до трех раз), сокращение потерь аммиака (в три раза). Впервые достигнута возможность увеличения степени хемосорбции смеси аммиака и

⁶ 1 – барботажная противоточная с одновременным охлаждением жидкости и газа внутри второго абсорбера, 2 – прямоточная, 3 – барботажная противоточная с охлаждением жидкости в выносном холодильнике, 4 – разработанная установка

диоксида углерода при одновременном увеличении пропускной способности аппаратов по расходу газа и жидкости.

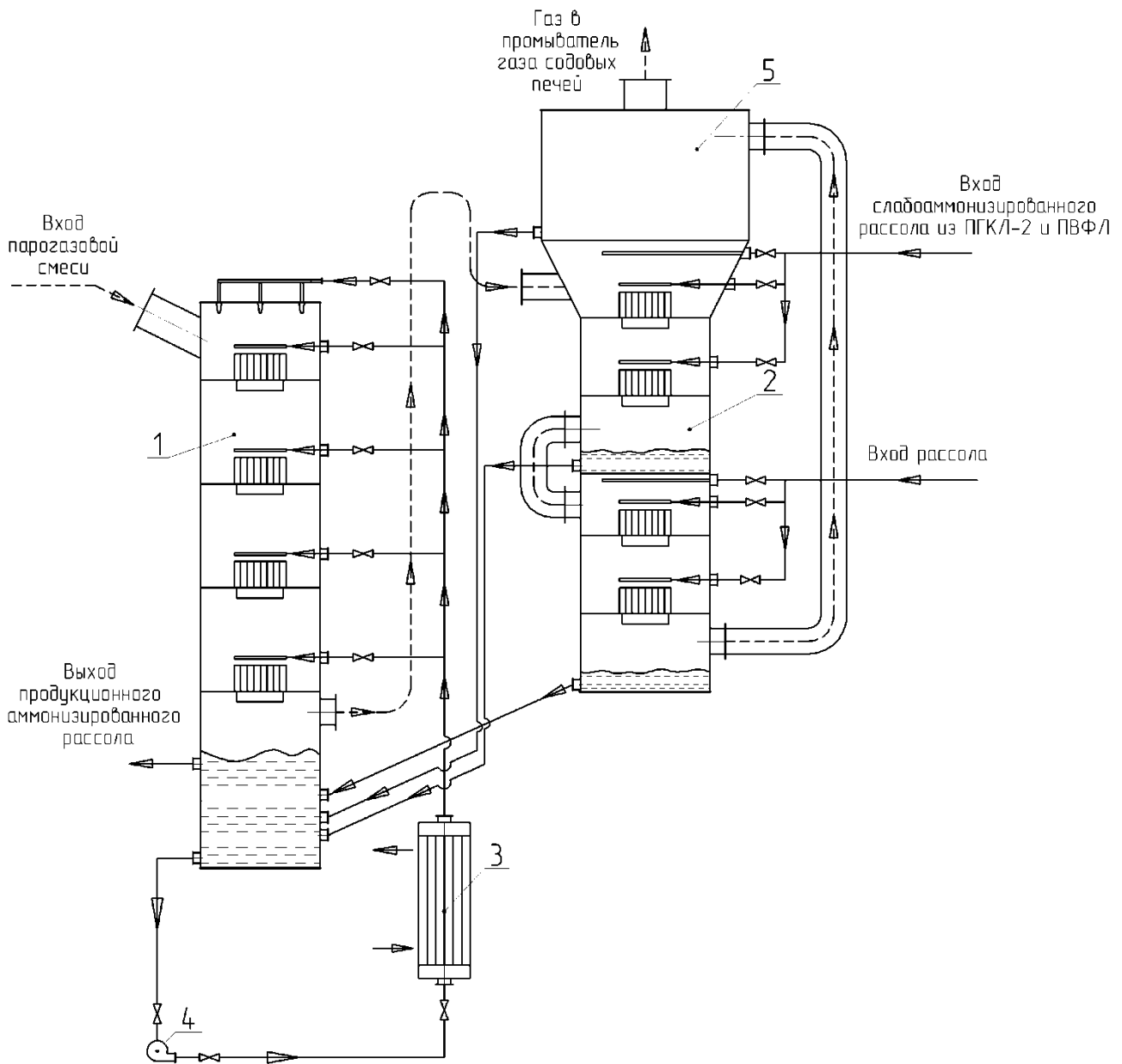


Рисунок 14 – Схема разработанной высокоэффективной установки получения аммонизированного рассола для производства кальцинированной соды аммиачным способом: 1 – абсорбер диоксида углерода и основной доли аммиака (ВАБ-1); 2 – абсорбер остатков аммиака (ВАБ-2); 3 – теплообменник; 4 – насос; 5 – брызготуманоуловитель

Экономический эффект от сокращения потерь аммиака составит 45000 тыс.руб./год при производительности технологической линии 1000 т.с./сут. Цеховая себестоимость кальцинированной соды снизится на 23,2 %. 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 CO₂ возможно только при увеличении концентрации CO₂ в газе. При этом скорость процесса хемосорбции CO₂ 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 °С, 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 10–20 °С, объем рассола, подаваемого со стадии очистки рассола 2,5 м³/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 С01D 7/18, В01D 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.

6. 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

В изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Исследование закономерностей механизма и кинетики хемосорбции углекислого газа водными растворами аммиака / **А. В. Старкова**, Н. Г. Бакиров, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 7. – С. 59–63.

2. **Старкова, А. В.** Гетерогенные процессы хемосорбции аммиака и диоксида углерода водными растворами аммиака / **А. В. Старкова**, А. Ф. Махоткин // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 6. – С.38–43.

3. **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 // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 10. – С. 46–51.

В научных изданиях, индексируемых МБД Scopus и/или Web of Science:

4. Bakirov, N. G. Investigation of the interaction of CO₂ and NH₃ in the gaseous phase / N. G. Bakirov, A. F. Makhotkin, **A. V. Starkova** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Kazan, 2021. – Vol. 815. – p. 012011. – DOI 10.1088/1755-1315/815/1/012011.

Патент РФ на изобретение:

5. 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.

Публикации в других изданиях и материалах конференций:

6. Петров, В. И. Разработка новых перспективных аппаратов для производства кальцинированной соды с нисходящим потоком / В. И. Петров, А. С. Балыбердин, **А. В. Старкова** // Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: сборник докладов Международной научно-технической конференции (Алушта, 3–7 июня 2019 г.). – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. – Ч. II. – С.8–13.

7. **Старкова, А. В.** Механизм и кинетика хемосорбции углекислого газа / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин // Молодежь и наука: материалы международной научно-практической конференции старшеклассников, студентов и аспирантов (Нижний Тагил, 29 мая 2020 г.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2020. – С. 201–204.

8. **Старкова, А. В.** Анализ процесса очистки отходящих газов в производстве кальцинированной соды / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин // 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. 656–660.

9. Бакиров, Н. Г. Исследование газофазной реакции взаимодействия CO₂ и NH₃ в условиях производства кальцинированной соды / Н. Г. Бакиров, А. Ф. Махоткин, **А. В. Старкова** // 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.

10. **Старкова, А. В.** Исследование кинетических закономерностей хемосорбции углекислого газа аммонизированным рассолом / А. В. Старкова, А. Ф. Махоткин // Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза: сборник материалов Международной научно-практической конференции (Стерлитамак, 19-20 мая 2021 г.). – Уфа: Издательство Нефтяное дело, 2021. – С. 304–309.

11. **Старкова, А. В.** Исследование газофазной реакции взаимодействия диоксида углерода с аммиаком / А. В. Старкова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции старшеклассников и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера. В 2 томах (Томск, 16–19 мая 2022 г.). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – Т. 1. – С. 157–158.