

System-morphological approach in the synthesis of high-speed chucks. Scientific Papers of Kirovograd National Technical University, 15, 388-398 [in Ukrainian] **6.** Kuznetsov, Y., Firansky, V., Grysyuk, A., Voloshin, V. (2008). Experimental studies of high-speed tool chuck with elastic clamping element. Bulletin KNTUA, 45, 294-299. [in Ukrainian] **7.** Kuznetsov, Y., Nedoboi, V., Guerra, J. A. (2013). Hamuyela. Calculation and experimental study performance power of high-speed tool chuck. International Scientific Conference "UNITECH '13" - Gabrovo, UNITECH-2013. [in Bulgarian] **8.** Kuznetsov, Y., Gumeniuk, O. (2004). Precision superfast ammunition for tail cutting tools. Journal "KPI" , a series of machine-building, 45, 80 - 83. [in Ukrainian] **9.** Kuznetsov, Y., Voloshin, V., Nedelcheva, P., El-Dahab, F. (2010). The clamping mechanism for high-performance and high-precision machining: Monograph. Ed. red Y. Kuznetsova. Gabrovo. Un. publishing house "Vasil Aprilov", 724. [in Bulgarian] **10.** Kuznetsov, Y., Voloshin, V., Firansky, V., Gumeniuk, O. (2012). Tool chucks: Monograph. Ed. Y. Kuznetsova. K. LLC "Gnosis", 286. [in Ukrainian]

Надійшла (received) 17.12.2014

УДК 661.32(04)

В. Ф. РАЙКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»;
М. А. ЦЕЙТЛИН, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

РАСТВОРИМОСТЬ ОТЛОЖЕНИЙ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В КОЛОННАХ КАРБОНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Проведено исследование растворимости в аммонизированном карбонизованном растворе хлорида натрия отложений NaHCO_3 из карбонизационных колонн производства кальцинированной соды. Установлено, что на количество растворившегося NaHCO_3 влияет, главным образом, исходная концентрация карбонатных ионов в растворе, а также температура, степень влияния которой ослабевает с ростом концентрации аммиака.

Ключевые слова: растворимость, недосыщение, гидрокарбонат натрия, аммонизированный рассол, карбонатные отложения.

Введение. Процесс получения кальцинированной соды по аммиачному способу, несмотря на почти двухсотлетнюю историю, все еще уверенно конкурирует с альтернативными технологиями. В то же время, его основная стадия – карбонизация водного раствора хлорида натрия, насыщенного аммиаком (аммонизированного рассола) остается недостаточно изученной из-за большой сложности протекающих на ней физико-химических процессов.

Существующая технологическая схема этой стадии [1] предусматривает последовательную обработку охлажденного до 30 °С аммонизированного рассола в колонне предварительной карбонизации (КЛПК), промывателе газа колонн (ПГКЛ-1) и собственно продукционной колонне (КЛ) газом, содержащим диоксид углерода. КЛПК не является специальным аппаратом. Периодически продукционная колонна переводится в режим КЛПК для отмывки образовавшихся отложений гидрокарбоната натрия. В КЛПК также как и в КЛ подается газ известковых печей, содержащий 32-40 % (объемных) диоксида углерода. Перемешивая жидкость в этом аппарате, газ способствует растворению осадков и в то же время обеспечивает предварительную карбонизацию аммонизированного рассола.

© В. Ф. РАЙКО, М. А. ЦЕЙТЛИН, 2014

Условия ведения процесса в КЛПК должны быть таковы, чтобы обеспечить отмывку колонны от накопившихся в ней отложений за время ее работы в режиме КЛ. В настоящее время эти условия подобраны эмпирическим путем, а их рациональное обоснование осложнено отрывочностью информации о равновесии и кинетике растворения отложений.

Цель работы. Цель работы состоит в исследовании растворимости отложений гидрокарбоната натрия в карбонизованном аммонизированном рассоле в условиях, имеющих место в колоннах предварительной карбонизации содового производства.

Литературный обзор. Отложения на внутренних поверхностях карбонизационных колонн, которые в практике содового производства принято называть «пасетным бикарбонатом», образуются в процессе работы в производственном режиме и по химическому составу представляют собой гидрокарбонат натрия с небольшой примесью (до 5 %) карбоната натрия. Последний, по-видимому, образуется при взаимодействии гидрокарбоната натрия с гидроксидом аммония во время работы в режиме КЛПК и накапливается из-за неполной промывки колонны от отложений.

Пасетный бикарбонат, как следует из отчета [2] и собственных наблюдений авторов, по своим физико-механическим свойствам существенно отличается от технического гидрокарбоната натрия. Последний, как известно, представляет собой рыхлую, пушистую массу, пасетный бикарбонат – твердую стекловидную массу слоистого строения, которая плотно выстилает внутренние поверхности колонн и с трудом снимается со стенок.

Кинетика растворения пасетного бикарбоната, как, впрочем, и любого другого твердого вещества зависит [3, 4] от гидродинамических условий и удаленности раствора от насыщения (недосыщения). То есть от разности концентраций растворяемого вещества в насыщенном растворе – C^* и его фактической концентрации в растворителе – C . Для ее вычисления в нашем случае необходимы сведения о равновесии в системе твердый гидрокарбонат натрия – аммонизированный, карбонизованный раствор хлорида натрия (аммонизированный рассол).

Равновесие между гидрокарбонатом натрия и аммонизированным рассолом, хорошо изучено [5] только в условиях соответствующих конечным стадиям этого процесса. Экспериментальные исследования растворимости гидрокарбоната натрия в аммонизированном, карбонизованном растворе на начальных стадиях карбонизации носят отрывочный характер. Так в работе [6] имеются сведения о системе $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Это исследование интересно тем, что кроме обычных полей кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaCl и NH_4Cl в указанной системе обнаружено и поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что может быть одним из объяснений наличия в отложениях на стенках карбонизационных колонн, наряду с гидрокарбонатом, карбоната натрия [7, 8]. Однако равновесие в этой работе изучено в условиях, которые по температуре и степени карбонизации отличаются, от имеющих место в КЛПК.

Опыты по изучению растворимости пасетного и технического гидрокарбоната проводились авторами отчета [2] при температурах 40 и 50 °С. При этом найдено, что равновесная концентрация карбонат-иона при равновесии

жидкости КЛПК и твердого гидрокарбоната натрия составляет 3,20-3,25 моль/дм³ и мало зависит от температуры. Последнее обстоятельство вызывает определенное сомнение и, скорее всего, обусловлено небольшим интервалом температур, в котором проводилось исследование.

В работах [8, 9] предложена методика расчета разности $\Delta C = C^* - C$ для аммонизированного карбонизованного раствора гидрокарбоната натрия, которую авторы назвали «недосыщением». Следует отметить, что найденная по этой методике величина недосыщения является равновесной. Равновесие в жидкости КЛПК, как известно [9], склонной к метастабильности, устанавливается лишь за несколько десятков часов. За время пребывания жидкости в КЛПК, не превышающее получаса, оно не устанавливается, а, следовательно, результат расчета ΔC будет завышенным.

Авторами отчета [2], наряду со статикой, исследовалась кинетика растворения пассивного и технического гидрокарбоната при температуре 40 и 50 °С. Интерес в этой работе представляет выявленная особенность кривых зависимости количества гидрокарбоната натрия, перешедшего в раствор, от времени. На них можно выделить два участка: «быстрого» растворения, длящегося около 0,5 ч, и «медленного» растворения, когда в течение десятков часов количество вещества, перешедшего в раствор, медленно нарастает с постоянной скоростью. Наличие области «медленного растворения» естественно связать со сравнительно медленным переходом гидрокарбонат-ионов в карбонат и карбамат-ион. В литературе по технологии соды [1] растворы с неустановившимся равновесием между указанными ионами принято называть «метастабильными». Следуя этой традиции растворы, образовавшиеся после окончания «быстрого растворения», мы будем называть метастабильными, а достигнутую в этой фазе концентрацию гидрокарбоната натрия метастабильной растворимостью этого вещества.

Методика экспериментов. В экспериментальной части работы исследовалось влияние температуры и состава раствора, в частности, суммарных концентраций соединений азота в пересчете на аммиак (далее – NH₃ общий) и углерода в пересчете на диоксид углерода (далее – CO₂ общий), а также хлорид-иона, на метастабильное недосыщение аммонизированного рассола гидрокарбонатом натрия (далее – недосыщение). Под термином «недосыщение» мы, также, как в работе [7], будем понимать разность $C^* - C = \Delta C$, то есть количество молей NaHCO₃, которое может быть растворено в 1 дм³ аммонизированного рассола данного состава до достижения насыщения.

Интерес именно к метастабильной растворимости NaHCO₃ в настоящем исследовании вызван тем, что из-за краткости пребывания раствора в КЛПК растворение гидрокарбоната натрия в «медленной области» можно игнорировать и рассматривать его метастабильную концентрацию, достигаемую в «быстрой» области как предельную.

Экспериментальная установка представляла собой закрытый пробкой термостатированный стакан, снабженный мешалкой, а также воронкой с краном для залива жидкости, пробоотборником и термометром. Кроме того, в стакан помещали барботер для подачи диоксида углерода при исследовании растворения с карбонизацией.

Исследование метастабильной растворимости гидрокарбоната натрия проводили путем растворения в аммонизированном рассоле извлеченных из колонны и размолотых отложений. В качестве растворителя использовали заводской аммонизированный рассол, который для некоторых опытов корректировали до требуемых концентраций путем карбонизации и, при необходимости, добавления гидроксида аммония.

Методика проведения опыта была следующей. В стакан, выдержанный при температуре, заданной программой исследований, вливали предварительно нагретый аммонизированный рассол заданного состава и включали мешалку. В отдельных опытах в барботер подавали диоксид углерода для лополнительной карбонизации раствора. После подготовки раствора в него всыпали молотый пачетный бикарбонат в количестве, значительно превышающем возможную растворимость. Опыт длился заданное программой время, в течение которого через определенные интервалы отбирали пробы жидкости на анализ. После завершения опыта раствор сливали и подвергали химическому анализу. Также анализировали отобранные в течение опыта пробы.

Обсуждение результатов исследования. Опыты показали (рис. 1) существенный рост недосыщения раствора с ростом температуры (в 2,5 - 4 раза в интервале 30 - 60 °С). Влияние концентрации аммиака на недосыщение зависит от температуры и становится заметным лишь выше 40 °С. Так, при $[\text{NH}_3]_{\text{общий}} = 4,9$ моль/дм³ увеличение растворимости с ростом температуры на 1 °С составляет в среднем 0,016 моль/ дм³, а при $[\text{NH}_3]_{\text{общий}} = 3,0$ моль/дм³, соответственно, 0,08 моль/дм³.

Эту закономерность можно объяснить реакцией гидрокарбонат-иона с избытком свободного аммиака, приводящей к образованию карбамат-иона. Реакция эта протекает достаточно медленно и при температуре 30 - 40 °С не оказывает существенного влияния на растворимость NaHCO_3 которая в указанном температурном диапазоне близка к растворимости в рассоле с соответствующей концентрацией хлорида натрия. При повышении температуры эта реакция протекает уже заметным образом, что приводит к снижению концентрации гидрокарбонат-иона и, соответственно, повышению растворимости гидрокарбоната натрия.

Исследование влияния концентрации диоксида углерода на недосыщение проводились при исходной концентрации в растворе $[\text{NH}_3]_{\text{общий}} = 5 \pm 0,1$ моль/дм³, соответствующей требованиям регламента к аммонизированному рассолу. Опыты показали (рис. 2), что в диапазоне концентрации $[\text{CO}_2]_{\text{общий}} = 0,6-0,9$ моль/дм³, соответствующем нормальным, допускаемым регламентом, колебаниям этой величины в аммонизированном

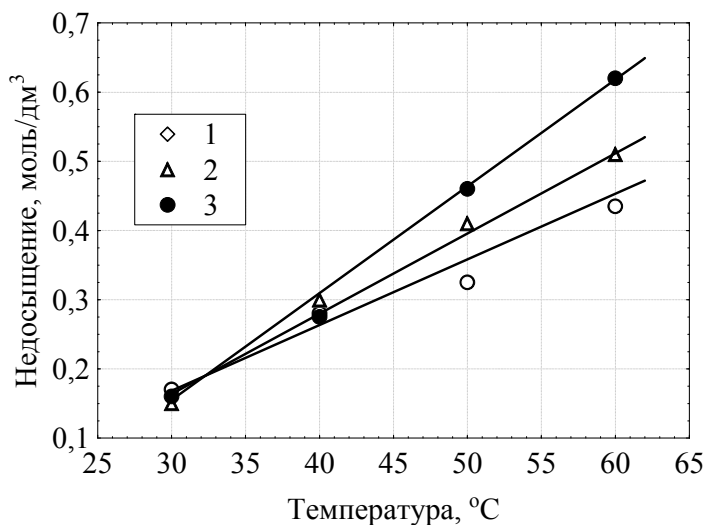


Рис. 1 – Зависимость недосыщения от температуры при $R = 33$ % и концентрации аммиака, моль/дм³: 1 – 3,1; 2 – 3,7; 3 – 5,0

рассоле, величина недосыщения при температурах от 30 до 60 °С практически не зависит от концентрации $[\text{CO}_2]_{\text{общий}}$. Этого результата, собственно, и следовало ожидать с точки зрения карбаматной теории углеаммонийных растворов [10], так как в указанном концентрационном интервале практически весь углерод в аммонизированном рассоле связан в виде карбамата аммония и изменение концентрации этой соли, не поставляющей в раствор гидрокарбонат ионов, не должно оказывать влияния на рассматриваемую растворимость.

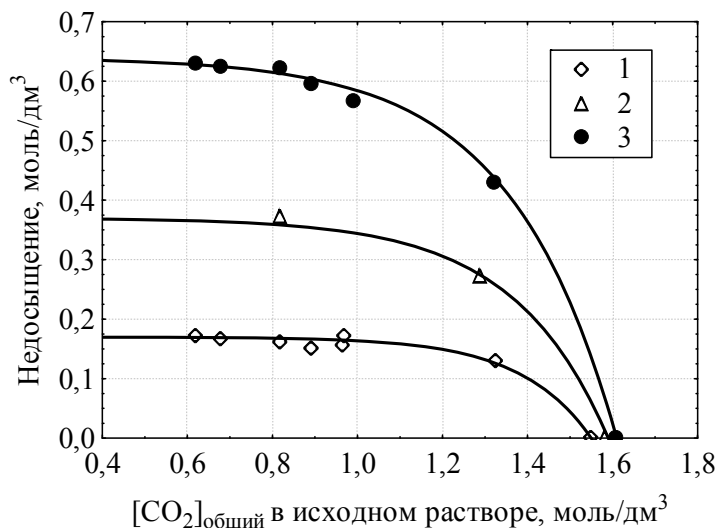


Рис. 2 – Зависимость недосыщения от концентрации $[\text{CO}_2]_{\text{общий}}$ в растворе при $[\text{NH}_3]_{\text{общий}} = 5$ моль/дм³ и температуре, °С: 1 – 30; 2 – 45; 3 – 60

Следующая серия опытов выполнялась в интервале концентраций диоксида углерода в аммонизированном рассоле $[\text{CO}_2]_{\text{общий}} - 1,0-1,6$ моль/дм³, соответствующем изменению этой величины в процессе карбонизации в КЛПК. Было найдено, что при 30 °С недосыщение почти не зависит от $[\text{CO}_2]_{\text{общий}}$ при росте этой величины от 1,0 до 1,3 моль/дм³, а при дальнейшем увеличении быстро снижается до нуля. При 60 °С влияние $[\text{CO}_2]_{\text{общий}}$ выражено более сильно, однако концентрация диоксида углерода общего, при которой растворение NaHCO_3 прекращается от температуры почти не зависит и составляет 1,55 моль/дм³ при 30 °С и 1,62 моль/дм³ при 60 °С. Таким образом, вне зависимости от температуры жидкости, выходящей из КЛПК, для обеспечения процесса промывки концентрация диоксида углерода в ней не должно превышать 1,5 моль/дм³.

Результаты исследования зависимости недосыщения от состава раствора и температуры были обобщены в виде следующей зависимости.

$$\Delta C = a_1 \{1 - \exp[-a_2(a_3 - [\text{CO}_2]_{\text{общий}})]\}, \quad (1)$$

где $a_1 = 0,19 - [\text{NH}_3]_{\text{общий}}(0,1 - 0,0031t)$; $a_2 = 4,5$; $a_3 = 1,48 + 0,0023t$

О точности формулы (1) можно судить по тому, насколько близко к экспериментальным точкам проходят линии на рис. 2, которые представляют собой построенные по этой формуле графики. Видно, что, как по степени совпадения с экспериментом, так и по тенденциям изменения формула хорошо отражает описываемую величину. Объективными критериями точности расчета являются коэффициент корреляции между расчетом и экспериментом равный 0,992 и остаточная среднеквадратическая ошибка расчета – 0,07 моль/дм³.

Выводы. Количество гидрокарбоната натрия, переходящего в аммонизированный раствор хлорида натрия при растворении отложений, образовавшихся в карбонизационных колоннах (недосыщение) в зависимости от температуры и концентрации аммонийных соединений колеблется от 0,18 моль/дм³

при 30 °С и 2 моль/дм³ аммонийных соединений в пересчете на аммиак до 0,62 моль/дм³ при 60 °С и 5 моль/дм³ аммиака. При этом влияние суммарной концентрации аммонийных соединений на растворимость гидрокарбоната натрия сказывается лишь при температуре выше 40°С.

На растворимость NaHCO₃ также оказывает влияние суммарная концентрация карбонатных соединений и карбамата в растворе. Однако, существенным оно становится лишь при величинах близких к 1,5-1,6 моль/дм³, соответствующих прекращению растворения гидрокарбоната натрия. В интервале суммарной концентрации карбонатных соединений и карбамата в пересчете на CO₂ от 0,6 до 0,9 моль/дм³ влияние этого фактора не выявлено. Таким образом, вне зависимости от температуры жидкости для обеспечения процесса растворения отложений NaHCO₃ суммарная концентрация диоксида углерода в ней не должно превышать 1,5 моль/дм³

Список литературы: 1. *Ткач, Г. А.* Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / *Г. А. Ткач, В. П. Шаповров, В. М. Титов* – Харьков: ХГПУ, 1998.– 429 с. 2. *Кириченко, Н. Е.* Перевод серии карбонизационных колонн завода Донсода на работу с форкарбонизацией [Текст] / *Н. Е. Кириченко, А. В. Ляхович* // Научно-технический отчет ВИСП – Харьков: Фонд НИОХИМ.– 1947 - 29 с. 3. *Куликов, Б. А.* Расчет скорости диффузионных процессов растворения бинарных ионно-ковалентных кристаллов с учетом ассоциации ионов в пограничном диффузионном слое [Текст] / *Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова* // Журн. физ. химии, 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 267-270. 4. *Майструк, І. М.* Інтенсифікація процесів розчинення у трифазній системі при вакуумуванні: Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.08 [Текст] / Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2000. – 19 с. 5. *Федотьев, П. П.* Аммиачносодовый процесс с точки зрения учения о фазах [Текст] / *П. П. Федотьев* // Сб. исследовательских работ. - М.: ОНТИ, 1936. - С. 7-43. 6. *Бердюкова, В. А., Система Na⁺ – NH₄⁺ – Cl – CO₃²⁺ – NH₃ – H₂O при 20 °С.* [Текст] / *В. А. Бердюкова, Е. А. Григорьева, С. С. Лопатин* // Журн. неорг. хим. - 1937– Т. 32, № 12. –С. 3090-3094. 7. *Панов, В. И.* Скорость растворения отложений бикарбоната натрия в жидкости колонны предкарбонизации [Текст] / *В. И. Панов, А. Н. Карпенко* // Хим. промышленность. – 1966. – № 11. – С. 841-844. 8. *Цейтлин, М. А.* Упрощенный метод расчета состава жидкой фазы в системе NH₃ – CO₂ – H₂O – NaCl [Текст] / *М. А. Цейтлин, Н. А. Цейтлин* // Химическая технология. – 1979. – № 6.– С. 12-13. 9. *Rod, V.* Simultaneous absorption of carbon dioxide and ammonia in a packed column. [Text] / *V. Rod, M. Rylek* // Collection Czechoslov. Chem. Commun. – 1974. – V. 39. – P. 1996-2006. 10. *Faurholt, C.* Über das Ammonium – Karbonat – Karbaminat – Gleichgewicht. [Text] / *C. Faurholt* // Z. Anorg. Ch. – 1922.- B. 122. – S. 45-48.

Bibliography (transliterated): 1. *Tkach, G. A., Shapovrov, V. P., Titov, V. M.* (1998). Proizvodstvo sody po maloethodnoj tehnologii. Karkov: HGPU. 2. *Kirichenko, N. E. Ljahovich, A. V.* (1947)Perevod serii karbonizacionnyh kolonn zavoda Donsoda na rabotu s forkarbonizaciej. Khar'kov: VISP: Fond NIOKhIM. 3. *Kulikov B. A., Los', E. B. Kuli-kova N. V.* (2001). Raschet skorosti diffuzionnyh processov rastvorenija binarnyh ionno-kovalentnyh kristallov s uchetom asociacii ionov v pogranichnom diffuzionnom sloe. Zhurn. fiz. himii, V. 75, 2, 267-270. 4. *Majstruk, I. M.* (2000) Intensifikacija procesiv rozchinennja u trifaznij sistemi pri vakuumuvanni. Avtoref. dis. ...kand. tehn. nauk. L'viv: Nac. un-t “L'viv'ska politehnika”, 19. 5. *Fedot'ev, P. P.* (1936). Ammiachnosodovyj process s točki zrenija uchenija o fazah. Sb. issledovatel'skih rabot, Moskov: ONTI, 7-43. 6. *Berdjukova, V. A., Grigor'eva, E. A., Lopatin, S. S.* (1937). Sistema Na⁺ – NH₄⁺ – Cl – CO₃²⁺ – NH₃ – H₂O pri 20 °С. Zhurn. neorg. him, V. 32, 12, 3090-3094. 7. *Panov, V. I. Karpenko, A. N.* (1966) Skorost' rastvorenija otlozhenij bikarbonata natrija v zhidkosti kolonny predkarbonizacii. Him. promyshlennost', 11, 841-844. 8. *Tseitlin, M. A. Tseitlin, N. A.* (1979) Uproshhennyj metod rascheta sostava zhidkoj fazy v sisteme NH₃ – CO₂ – H₂O – NaCl. Himicheskaja tehnologija, 6, 12-13. 9. *Rod, V. Rylek, M.* (1974). Simultaneous absorption of carbon dioxide and ammonia in a packed column. Collection Czechoslov. Chem. Commun, V. 39, 1996-2006. 10. *Faurholt, C.* (1922) Über das Ammonium – Karbonat – Karbaminat – Gleichgewicht. Z. Anorg. Ch., B. 122, 45-48.

Надійшла (received) 17.12.2014