

10. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. — К, 1998. — 159 с.

11. Перцов Л.А. Ионизирующие излучения биосферы / Л.А. Перцов. — М.: Атомиздат, 1973. — 288 с.

12. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко [и др.]; под ред. Пащенко А.А. — М.: Высш. шк., 1986. — 368 с.

© Хоботова Э.Б., Уханева М.И., Баумер В.Н., Калмыкова Ю.С., 2009
Поступила в редакцию 22.09.2008 г.

УДК 661.333

Посторонко А.И. (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАКА ИЗ ФИЛЬТРОВОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Показано, что в аммиачно-содовом производстве перед регенерацией NH_3 из NH_4Cl известковым молоком можно 30% NH_4Cl разложить с помощью шламовой суспензии каустификации при производстве NaOH . Содержащийся в шламе CaCO_3 для эффективной регенерации предварительно подвергают дроблению с использованием колеса со струнными элементами центробежного насоса.

Ключевые слова: аммиачно-содовое производство, регенерация, известковое молоко, фильтровая жидкость, карбонат кальция.

В производстве соды по аммиачному способу выделение аммиака и CO_2 из маточной жидкости после кристаллизации NaHCO_3 происходит в отделении дистилляции. В теплообменнике дистилляции в результате нагрева дистиллируемой жидкости до 80–97°C происходит разложение углекислых соединений аммония. Для осуществления следующей стадии регенерации NH_3 из NH_4Cl жидкость теплообменника дистилляции смешивают с известковым молоком в смесителе.

В себестоимости кальцинированной соды стоимость известкового молока занимает значительное место, поэтому уменьшение расхода его на тонну соды при больших масштабах производства дает большой экономический эффект.

Известно [1], что при кипячении твердого CaCO_3 с раствором NH_4Cl , углекислый кальций полностью разлагается согласно реакции:



Использование карбоната кальция вместо CaO для разложения NH_4Cl представляет определенный интерес для содового производства. Замена части известкового молока карбонатом кальция приводит к экономии известкового молока, уменьшает сброс отходов на «белое море» и снижает необходимую мощность известкового хозяйства за счет использования шлама каустификации при производстве едкого натра известковым способом, повышает концентрацию CaCl_2 в дистиллерной жидкости.

Кроме того, на заводах, производящих едкий натр известковым способом, увеличивается концентрация слабого щелока, получаемого в процессе каустификации содового раствора известковым молоком, за счет менее тщательной промывки шлама на фильтрах от остатков щелочи, перед откачкой

шлама на «белое море». Если шлам производства едкого натра направлять в отделение регенерации NH_3 из NH_4Cl , надобность в тщательной промывке шлама отпадает, т.к. остающаяся в нем щелочь будет использоваться в отделении регенерации.

Наконец, можно предположить, что наличие в жидкой фазе теплообменника дистилляции мелкодисперсного осадка ускорит снятие пересыщения раствора по CaSO_4 , что увеличит срок непрерывной работы дистиллера.

Для опытов готовился водный раствор хлористого аммония, содержащий 65 н.д. или 3,25 г-экв/л NH_4Cl . (В фильтровой жидкости среднее содержание связанного аммиака составляет ~65 н.д.).

В опытах применялся свежесажженный карбонат кальция, аналогичный по своей реакционной способности CaCO_3 шлама с фильтров производства едкого натра известковым способом. Свежесажженный мел получали смешением насыщенных водных растворов хлористого кальция и соды в эквивалентных отношениях. Осадок CaCO_3 отфильтровывался, несколько раз промывался для удаления из него CaCl_2 и подсушивался воздухом.

Размеры частиц CaCO_3 в шламовой суспензии составляют 10–20 мкм (около 80%).

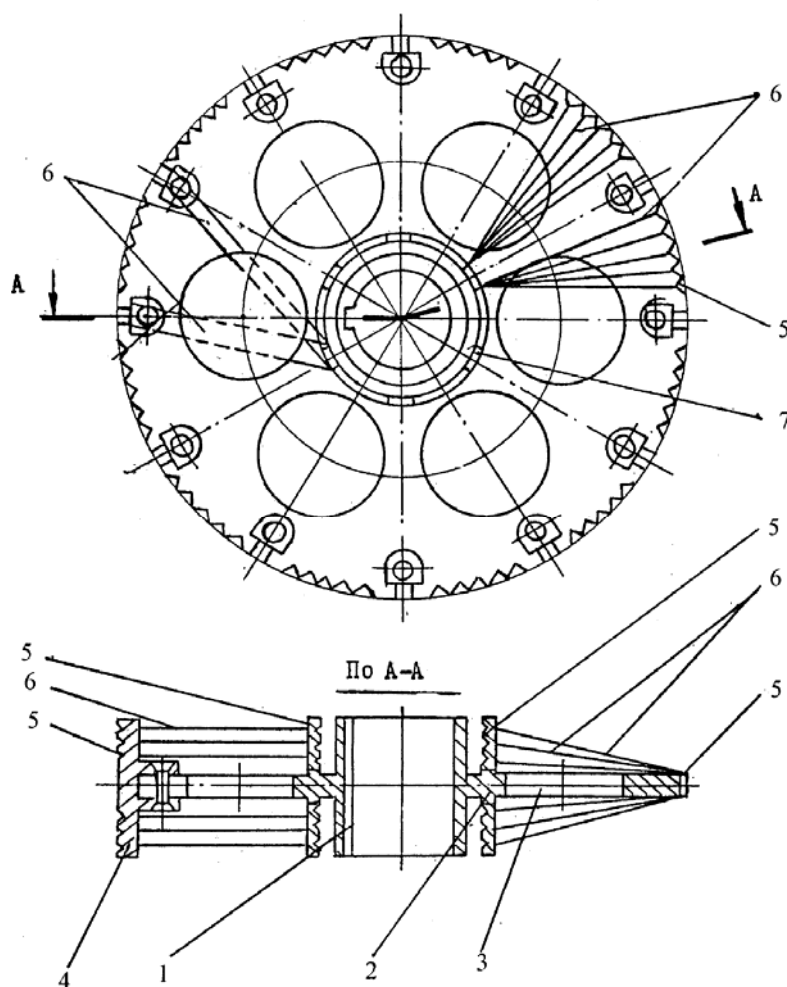


Рис. 1. Общий вид колеса со струнными элементами центробежного насоса-мешалки и разрез А-А

Для увеличения скорости реакции между CaCO_3 и NH_4Cl суспензию шлама каустификации подвергали дроблению с использованием колеса со

струнными элементами центробежного насоса-мешалки, общий вид которого представлен на рис.1.

Размер частиц CaCO_3 после обработки струйными элементами составляет 80% менее 15 мкм, что способствует лучшему взаимодействию CaCO_3 с NH_4Cl .

Колесо со струнными элементами центробежного насоса-мешалки состоит из ступицы 1, диска 2 с отверстиями 3, на которые крепятся Т-образные выступы 4, пальцевые опоры 7, расположенные симметрично относительно диска. В Т-образных выступах, пальцевых опорах и диске проточены направляющие пазы 5, в которые укладываются струнные элементы в виде медных канатиков 6 диаметром 3-5 мм.

Процесс разложения хлористого аммония, карбонатом кальция измельченного колесом со струнными элементами центробежного насоса проводился на установке (рис.2).

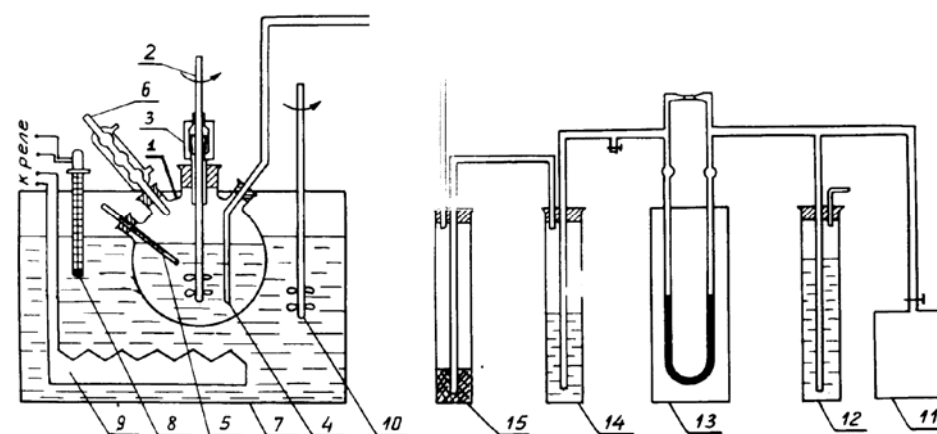


Рис. 2. Схема установки для разложения хлористого аммония

Основным элементом установки является четырехгорлая колба (1) из термостойкого стекла. Центральное отверстие колбы закрывается резиновой пробкой с отверстием для ввода мешалки (2) с ртутным затвором (3). Через одно из боковых отверстий в колбу через барботер (4) подавался воздух для отдувки образующихся по реакции CO_2 и аммиака, во второе отверстие был вставлен термометр (5) для измерения температуры раствора и через это же отверстие отбирались пробы на анализ. В третье боковое отверстие был вставлен обратный холодильник (6) для предупреждения выдувания водяных паров. Постоянство температуры реакционной смеси в процессе разложения хлористого аммония карбонатом кальция поддерживалось с помощью термостата (7), заполненного глицерином. Термостат был снабжен термометром (8), соединенным с реле. Глицерин в термостате нагревался электронагревателем (9). Для перемешивания глицерина в термостате имелась мешалка (10). При этих условиях колебания температуры в реакционной смеси во время проведения опытов не превышали $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Воздух для отдувки CO_2 и частично NH_3 подавался из воздуходувки (11). Перед поступлением в реакционную колбу воздух последовательно проходил маностат (12), заполненный ртутью, служащий для поддержания постоянного напора перед реометром, затем реометр (13) для измерения расхода воздуха, через две склянки Дрекселя (14) и (15) и далее через барботер (4) поступал в реакционную смесь. Склянка Дрекселя (14) заполнялась водой и служила для

насыщения воздуха водяными парами для того, чтобы компенсировать потерю воды с газом, уходящим из холодильника. Слянка Дрекселя (15) была заполнена стеклянной ватой для улавливания капельной воды, которая могла уноситься воздухом из слянки 14 и разбавлять раствор в колбе.

Перед проведением опыта готовился свежесажженный карбонат кальция в количестве, необходимом по стехиометрии для взаимодействия NH_4Cl , содержащимся в 300 мл исходного раствора, заливаемых в реакционную колбу.

С помощью грелки (9) температура в глицериновой бане устанавливалась на $10\text{--}15^\circ$ выше температуры опыта для компенсации охлаждения раствора в колбе при пропускании через него холодного воздуха. В реакционную колбу (1) заливался исходный раствор (CaCO_3), включалась мешалка (2) и через барботер (4) подавался воздух с заданным расходом. После установления в реакционной колбе заданного температурного режима в нее быстро вводился карбонат кальция.

Началом разложения хлористого аммония карбонатом кальция считался момент введения в раствор CaCO_3 .

Число оборотов мешалки (2) в опытах было постоянным и составляло 600 об/мин.

Через определенные промежутки времени из реакционной колбы отбирались пробы раствора на анализ. Т.к. в реакционной колбе находилась суспензия, а на анализ нужно было отбирать только жидкую фазу, на носик пипетки надевался матерчатый фильтр.

Отобранная проба раствора (10 мл) переносилась в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавлялась в ней водой до метки.

Каждая проба анализировалась на содержание в ней ионов кальция и хлоридов.

Исследование процесса разложения хлористого аммония карбонатом кальция, измельченного в центробежном насосе с колесом со струнными элементами, было проведено при температурах $80, 90$ и 100°C , расходах воздуха от 1500 до 6000 мл/мин и различных расходах CaCO_3 от стехиометрии.

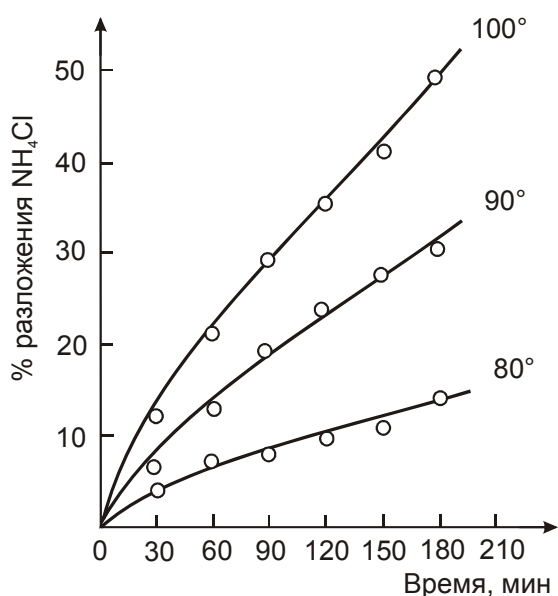


Рис. 3. Зависимость разложения NH_4Cl карбонатом кальция от температуры

На рис. 3 показана зависимость степени разложения хлористого аммония карбонатом кальция после обработки шламовой суспензии струнными элементами от времени при температурах $80, 90$ и 100°C , расходе воздуха 1500 мл/мин, числе оборотов мешалки 600 об/мин и количестве CaCO_3 , равном 100% от стехиометрии.

Установлено, что скорость разложения NH_4Cl с повышением температуры растет, что является вполне естественным, т.к. можно предположить, что скорость разложения определяется скоростью реакции, которая растет с повышением температуры. Далее, повышение температуры ведет к росту равновесного давления CO_2 и NH_3 над раствором и,

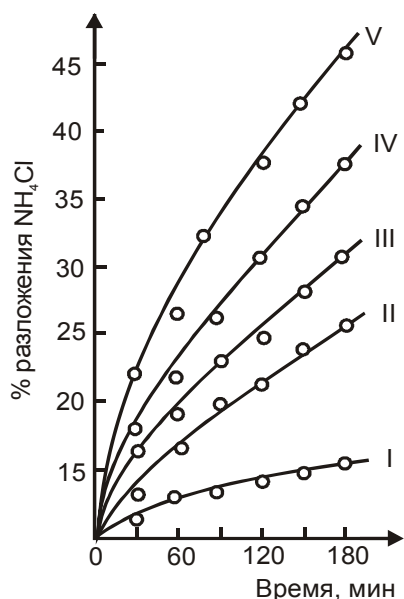


Рис. 4. Зависимость разложения хлористого аммония карбонатом кальция от объема воздуха: I — $V = 0$ мл/мин.; II — $V = 1500$ мл/мин.; III — $V = 3250$ мл/мин.; IV — $V = 4500$ мл/мин.; V — $V = 5850$ мл/мин

перемешивания реакционной массы, что говорит о диффузионном характере процесса, зависящего от процессов растворения и десорбции CO_2 и NH_3 из жидкости в газовую фазу.

Показано, что в аммиачно-содовом производстве перед регенерацией NH_3 из NH_4Cl с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно 20–30% NH_4Cl разложить с помощью CaCO_3 в течение 30–40 минут при температуре 105°C . При этом снижается расход CaO и, следовательно, нагрузка известковых печей и цеха гашения извести, возрастает средняя концентрация CO_2 в газе карбоколонн. Степень разложения NH_4Cl карбонатом кальция увеличивается с повышением температуры, количества инертного газа или пара, продуваемого через раствор, и степени перемешивания суспензии.

следовательно, к повышению движущей силы абсорбции и, следовательно, к возрастанию степени разложения.

Процесс разложения NH_4Cl определяется в основном температурой и интенсивностью отвода из жидкости CO_2 и NH_3 .

Исследованием установлено, что при постоянной температуре степень разложения NH_4Cl зависит от количества воздуха, пропускаемого через реакционный объем. Чем больше объем продуваемого воздуха, тем выше степень разложения NH_4Cl (рис. 4).

Зависимость разложения NH_4Cl карбонатом кальция от его количества представлена на рис. 5. Установлено что, наибольшей активностью обладает свежесажженный мел, измельченный в центробежном насосе с колесом со струнными элементами.

Степень разложения NH_4Cl зависит от интенсивности

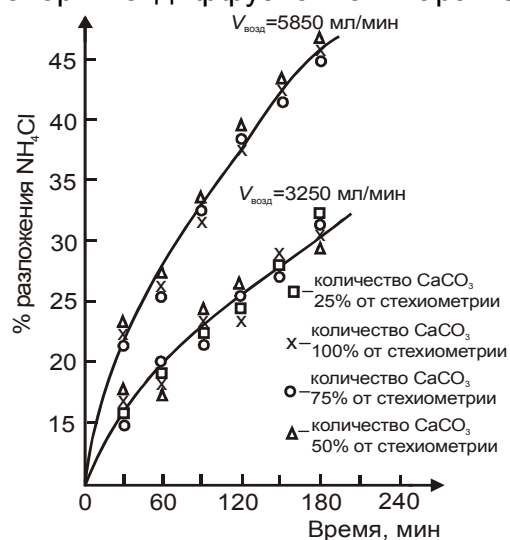


Рис. 5. Зависимость разложения хлористого аммония карбонатом кальция от его количества

Литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. Под ред. Новоселовой А.В. — М.: Мир, 1974. — 776 с.
2. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды. — М.: Химия, 1975. — 288 с.
3. Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. — М.: Химия, 1986. — 312 с.

© Посторонко А.И., 2009

Поступила в редакцию 01.10.2008 г.