

15. Кругман, И. Ю. Вязкость растворов сильных электролитов типа 1:1 [Текст] / И. Ю. Кругман // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 337–345.
16. Волков, А. И. Большой химический справочник [Текст] / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005. – 608 с.
17. Шишелова, Т. И. Перспективы и направления в исследовании воды [Текст] / Т. И. Шишелова, Н. Л. Корзун, М. Ю. Толстой // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 3. – С. 231–231.
18. Sipos, P. M. Viscosities and densities of highly concentrated aqueous solutions (M^+) Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$ at 25.0 °C [Text] / P. M. Sipos, G. Heftner, P. M. May // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2000. – Vol. 45, Issue 4. – P. 613–617. doi: 10.1021/je000019h
19. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1998. – 184 с.

Досліджено реакційну здатність малоактивних складових, що містяться у твердій фазі вапняної суспензії содового виробництва. Визначено, що реакційна здатність малоактивних компонентів вапняного молока залежить від розміру часток твердої фази, та підвищується після диспергування у парорідинному інжекторі. Встановлено, що для ефективного використання малоактивного вапня в реакторі-змішувачі відділення дистиляції можливо створити умови, які сприятимуть розчиненню твердих часток шляхом повернення непрореагованого вапня у реактор через інжектор, що також сприятиме зняттю пересичення за сульфатами

Ключові слова: виробництво соди, регенерація аміаку, малоактивне вапно, парорідинний інжектор, реактор-змішувач, рецикл

Исследована реакционная способность малоактивных составляющих, которые содержатся в твердой фазе известковой суспензии содового производства. Определено, что реакционная способность малоактивных компонентов известкового молока зависит от размера частиц твердой фазы и повышается после диспергирования в парожидкостном инжекторе. Установлено, что для эффективного использования малоактивной известки в реакторе-смесителе отделения дистиляции можно создать условия, которые будут способствовать растворению твердых частиц путем возвращения непрореагировавшей известки в реактор через инжектор, что также будет способствовать снятию пересыщения по сульфатам

Ключевые слова: производство соды, регенерация аммиака, малоактивная известь, парожидкостный инжектор, реактор-смеситель, рецикл

УДК 661.333

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55921

ПІДВИЩЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ МАЛОАКТИВНОЇ ЧАСТКИ ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ У СОДОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ

М. А. Цейтлін

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: mzeit@mail.ru

О. В. Шестопалов

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: pheonix_alex@mail.ru

В. Ф. Райко

Кандидат технічних наук, професор*

E-mail: raiko.ntu@yandex.ua

*Кафедра хімічної техніки і

промислової екології

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Продукція содової промисловості (кальцинована і каустична сода, бікарбонати) широко використовується у скляному виробництві, миловарній, паперовій, фармацевтичній, харчовій промисловості для побутових потреб населення. Хоча найбільш поширений аміачний спосіб отримання кальцинованої соди існує більше ста років, питання, пов'язані із зниженням ресурсоемності процесу, досягненням оптимальних коефіцієнтів використання сировини і охороною на-

вколишнього середовища сьогодні вирішені не повністю [1]. Проте частина вказаних проблем може бути усунена за рахунок удосконалення технологічних процесів і модернізації існуючого устаткування.

Відомо [2], що загальна маса аміаку, циркулюючого у виробництві соди аміачним способом, складає близько 530 кг на 1 т соду. З них 450 кг регенерується з фільтрової рідини за схемою так званої «великої дистиляції». Основним призначенням відділення дистиляції виробництва соди є розкладання хлориду амонію вапняним молоком та регенерація аміаку з

фільтрової рідини у реактора-змішувачі і формування безперервного матеріального потоку парогазової суміші, який направляє у відділення абсорбції.

За сучасною технологією достатньо повна регенерація аміаку і мінімальна його втрата на стадії дистиляції може бути досягнута лише за наявності надлишку гідроксиду кальцію. Однак за цих умов менш активні складові вапна, які містяться у вапняній суспензії в наслідок недопалу або перепалу (за рахунок реакцій з домішками вапняку та палива: оксидами кремнію, алюмінію і заліза) практично не використовуються. Вартість вапняного молока у собівартості кальцинованої соди займає значне місце, тому зменшення витрати його на тонну соди при великих масштабах виробництва дає великий економічний ефект.

З метою повнішого використання малоактивного вапна, а також ліквідації пересичення розчину за CaSO_4 , яке має місце при підвищенні температури реагентів, та збільшення терміну роботи виробничого устаткування між чищеннями перебування рідини в змішувачі збільшують до 30–60 хвилин, що і визначає об'єм реактора-змішувача.

Проте сьогодні існує низка нерозв'язаних питань серед яких можна виділити такі: необхідність підвищення ступеня використання малоактивної складової вапняної суспензії, зниження часу перебування рідини в реакторі-змішувачі, ефективне зняття пересичення за сульфатами, надійна експлуатація виробничого устаткування.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для розробки способу раціонального використання вапняного молока представляє інтерес дослідження реакційної здатності його малоактивної частини. Малоактивне вапно, як вже зазначалося вище, утворюється в процесі випалення при взаємодії оксиду кальцію з домішками, що знаходяться в карбонатній сировині і золі палива. Інша причина утворення малоактивного оксиду кальцію навіть при відсутності домішок – структурні зміни, що відбуваються у вапні протягом тривалого випалення при високих температурах [3].

Відомо, що процес взаємодії малоактивного вапна з хлоридом амонію протікає в дифузійній області і складається з декількох ступенів, що обумовлено багаточасовим розташуванням пасивуючих домішок в полідисперсних гранулах вапна [4]. За найбільш сприятливих умов ведення процесу (температура 95°C та надлишок NH_4Cl) швидкість і ступінь взаємодії малоактивного вапна зростають настільки, що процес закінчується за 5–10 хвилин, після чого швидкість взаємодії різко зменшується. Це обумовлено розвитком побічних процесів, в яких беруть участь домішки SiO_2 , Al_2O_3 та інші. В результаті їх гідратації, розчинення і кристалізації гідратів іони кальцію зв'язуються у важкорозчинні гідросилікати кальцію і деякі інші з'єднання. Для підвищення ступеня використання вапняного молока доцільно процес розкладання хлориду амонію здійснювати в дві стадії: на першій – підтримувати температуру не нижче 95°C і надлишок хлориду амонію, що створює умови для розчинення силікатів, алюмосилікатів і інших домішок вапняної суспензії в крупних фракціях твердої фази; на другій – регламентований надлишок вапна, що

забезпечують максимально повне розкладання хлориду амонію і попереджають втрати аміаку [5]. При двофазовій схемі подачі вапняного молока на дистиляцію рідини ТДС в кількості, що забезпечує надлишок хлориду амонію, поступає в змішувач, куди подається 80–90 % вапняного молока. Цей захід дозволяє утворити умови для того, щоб малоактивні форми вапна реагували з хлоридом амонію при нижчих значеннях рН, ніж це має місце при одностадійному зменненні (тому в останньому випадку малоактивне вапно не використовується, що приводить до додаткових витрат вапняної суспензії та втрати аміаку з дистилюваною суспензією) [6]. Таким чином, підвищення ступеня використання вапняного молока зводиться до утворення умов, за яких малоактивне вапно могло би брати участь у реакції з хлоридом амонію. Слід зазначити, що здійснення цієї схеми ускладнено через велику кількість твердих частинок, що забивають трубопровід другої подачі вапняного молока.

Інший напрямок залучення малоактивного вапна до регенерації аміаку є його активація за рахунок диспергування вапняної суспензії перед реактором-змішувачем у спеціальних подрібнюючих пристроях [7]. В літературі також описаний інший спосіб активації та диспергування вапняної суспензії з використанням пароконденсаційної кавітації у струменевих інжекторах, які використовуються, зокрема, в бурякоцукровому виробництві [8, 9]. Цей спосіб представляє інтерес також і для процесів содового виробництва, але потребує експериментальної перевірки.

Швидкоплинність процесу розкладання NH_4Cl вапняною суспензією вимагає забезпечити перемішування реагентів з мінімальним подовжнім перенесенням, за рахунок чого можливо одержати високий ступінь перетворення. Дана вимога може бути виконана, коли режим роботи реактора близький до режиму повного витіснення. На відміну від цього, повне змішення призводить до уповільнення швидкості реакції.

В роботах [10, 11] на підставі літературного огляду, а в роботі [12] за результатами вирішення математичної моделі встановлено, що 60–80 % об'єму реакційної зони змішувача містять в собі продукти реакції. За цих умов інтенсивне перемішування реагентів в загальному об'ємі змішувача призводить до розбавлення їх продуктами реакції, тим самим знижуючи швидкість розкладання зв'язаного аміаку.

Беручи до уваги вищевикладене, стає очевидною необхідність використання для даного процесу реактора-змішувача з малою величиною реакційної зони та структурою потоків близькою до реактора ідеального витіснення. В якості такого реактору, який треба встановлювати перед промисловим реактором-змішувачем, можливо використання реактора-змішувача інжекторного типу із струменевим підігрівом.

Іншою проблемою, яка не дозволяє зменшити час перебування реагентів у змішувачі, є інкрустація виробничого устаткування. В процесі розкладання хлориду амонію в об'ємі реакційної зони реактора-змішувача, із-за наявності іону сульфату, що утворився в процесі попереднього очищення розсолу від MgSO_4 [13], має місце необоротна реакція утворення малорозчинного сульфату кальцію, який кристалізується на стінках, дистилює і трубопроводів [14–16].

Для зниження часу роботи реактора-змішувача пропонується створити такий режим, при якому час

перебування фільтрової рідини зменшиться до 10 хвилин. Згідно розрахункам промислового реактора на математичній моделі [12] реакційного об'єму змішувача буде достатньо для розкладання хлориду амонію вихідною вапняною суспензією. Тоді час перебування малоактивного вапна, яке є твердою нерозчинною фазою, треба збільшити до 40–60 хвилин, що забезпечить його максимальну утилізацію і реакційну здатність. Для досягнення цієї мети пропонується на виході із змішувача перед дистилером встановити гідроциклон для відділення твердої частини вапна, яка не прореагувала в реакторі. Освітлений в гідроциклоні потік прямуватиме в дистилер, а відокремлений шлам, який є грубодисперсним малоактивним вапном з домішками, що містяться у вапняній суспензії, направити на повторне використання ввівши його через парогазовий інжектор в патрубок подачі рідини до змішувача. Таким чином буде забезпечений значний надлишок хлориду амонію в рідині при контакті з грубодисперсними частинками малоактивного вапна, а введення в змішувач свіжого вапняного молока відбудеться вже після інжектора і з урахуванням реакційної здатності малоактивної складової.

Додатковою вигодою цього заходу є зростання поверхні розділу фаз, за рахунок накопичення в змішувачі інертної твердої частини вапняного молока та непрореагувавших часток CaCO_3 , що призведе до активного зняття пересичення за сульфатами [17–19].

Слід однак зазначити, що недостатня визначеність кінетичних закономірностей використання у процесі регенерації аміаку малоактивного вапна активованого в реакторі інжекторного типу обумовлюють необхідність проведення додаткових досліджень в цьому напрямку.

3. Мета та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету визначити особливості процесів інтенсифікації розкладання хлориду амонію за рахунок більш повного використання малоактивного вапна та визначення можливості зниження часу перебування рідини у реакторі-змішувачі за рахунок рециркулю твердої фази.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити вміст малоактивних складових у твердій фазі вапняної суспензії;
- визначити найкращі умови використання малоактивного вапна в реакторі-змішувачі відділення дисципліни содового виробництва;
- перевірити можливість використання парорідинного інжектору в якості перемішувача пристрою та активатору вапняної суспензії;
- перевірити можливість зменшення часу роботи реактору за рахунок рециркулю.

4. Матеріали та методи дослідження реакційної здатності малоактивного вапна

4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експериментах

Для проведення експериментів в лабораторних умовах була змонтована модель реактора-змішувача. У

якості моделі реактора-змішувача використовувався циліндричний апарат з нержавіючої сталі діаметром 0,2 м і заввишки 0,5 м; об'єм реакційної зони 12,5 дм^3 (при відстані від верхньої кришки до рівня рідини 0,1 м). Усередині моделі розміщувалась рамно-пропелерна мішалка, що приводилася в обертання з частотою 15 об/хв електромотором в комплекті з редуктором.

Парорідинний інжектор для перевірки активації вапняної суспензії був змонтований безпосередньо на штуцері подачі рідини в модель змішувача. Подача вапняного молока проводилася в середню частину горловини. Потік, що інжектувався – синтетична фільтрова рідина з концентрацією хлориду амонію 114 г/дм^3 та вапняне молоко з концентрацією гідроксиду кальцію у перерахунку на гідроокис кальцію 105 г/дм^3 . Температура рідини перед інжектором складала 95 °С. Температура пари для інжекції рідини змінювалась від 110 до 140 °С.

Тверду фазу відфільтровували після змішувача на нутч-фільтрі, аналізували та для імітування рециркуляції повертали в реактор.

4.2. Методика визначення показників реакційної здатності малоактивного вапна

Для визначення вмісту малоактивного вапна проби вапняної суспензії, відібрані на содовому заводі, розділялися на ситах з розміром комірок 40, 60, 80, 100, 150, 250, 500 $\mu\text{м}$, а залишки на ситі піддавали хімічному аналізу.

Перед проведенням дослідження синтезувалася вапняна суспензія, в необхідній за стехіометрією для взаємодії з хлоридом амонію кількості. Для імітації пересичення за сульфат-іоном до розчину хлориду амонію додавали двугідрат сульфату кальцію до концентрації SO_4^{2-} 0,014 моль/ дм^3 .

Початком розкладання хлориду амонію під час досліджень реакційної здатності малоактивного вапна вважався момент введення в реактор, заповнений розчином хлориду амонію, суспензії відфільтрованого та промитого водою осаду вапняного молока з фракцією більше 60 $\mu\text{м}$. Через певні проміжки часу з реактору відбиралися проби розчину та непрореагованої твердої фази на аналіз. Проби суспензій фільтрували на вакуум-фільтрі та проводили дослідження рідкої та твердої фаз. Кожна проба аналізувалася на вміст в ній іонів кальцію, сульфату і хлоридів. Відфільтровану тверду фазу аналізували на вміст сполук кальцію. Аналізи на вміст NH_3 , CaO , Cl^- -іон проводились методом об'ємного титрування. Вміст SO_4^{2-} – іону визначався ваговим методом. Значення рН рідини на виході з реактора визначалося рН-метром Starter ЗС.

5. Результати досліджень реакційної здатності малоактивного вапна

Аналіз результатів дослідження взаємодії з хлоридом амонію твердої фази вапняної суспензії, розділеної на ситах, показує (рис. 1), що із збільшенням розміру фракцій реакційна здатність вапняної суспензії знижується, що свідчить про зниження концентрації в крупних частинках активних кальцієвмісних компонентів і зростанню частки малоактивного зв'язаного вапна та інертних компонентів.

В результаті цього за час перебування реагентів в промисловому змішувачі можна утилізувати лише його невелику частину.

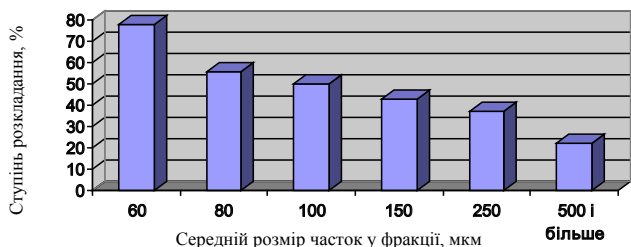


Рис. 1. Залежність ступеня розкладання за 40 хвилин малоактивного вапна від розміру частинок твердої фази вапняної суспензії

Аналіз результатів дослідження ступеню розкладання малоактивного вапна від рН (рис. 2) свідчить про те, що основною умовою підвищення його використання є проведення процесу при зниженому рН (близькому до 8–8,5), що забезпечується надлишком хлориду амонію по відношенню до гідроксиду кальцію. У заводських умовах при достатньо великому часі перебування в змішувачі ступінь використання вапна повинна бути навіть більшої ніж це видно з рис. 2, оскільки в результаті екзотермічної реакції частина аміаку в змішувачі буде десорбована, а отже, зменшиться величина рН. Отримані дані вказують на необхідність підтримки часу перебування малоактивного вапна (твердої фази частинок діаметром більше 60 мкм) у змішувачі протягом 40 і більше хвилин при значеннях рН менше 8,5.

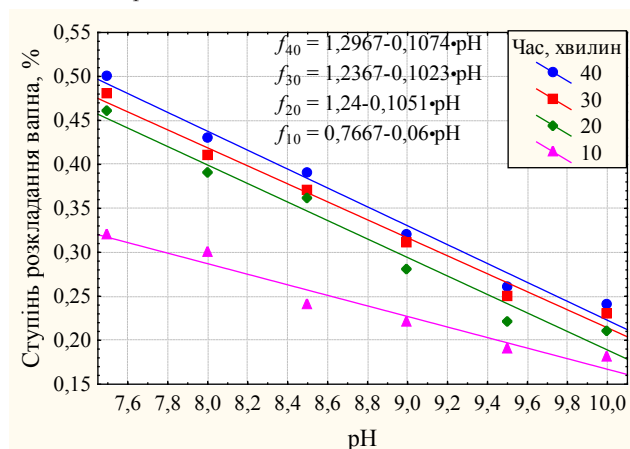


Рис. 2. Залежність максимально досяжного (рівноважного) ступеня перетворення малоактивного вапна від рН та часу реакції при температурі 95 °С

Ступінь перетворення твердої частки суспензії визначається також часом її перебування в реакторі. Тому була визначена залежність середнього ступеня розкладання малоактивного вапна за найбільш сприятливих умов проведення процесу в реальних промислових умовах (рис. 3).

З рис. 3 видно, що вже через 40–50 хвилин ступінь використання вапна майже не змінюється, що свідчить до наближення реакційної здатності до максимально досяжної.

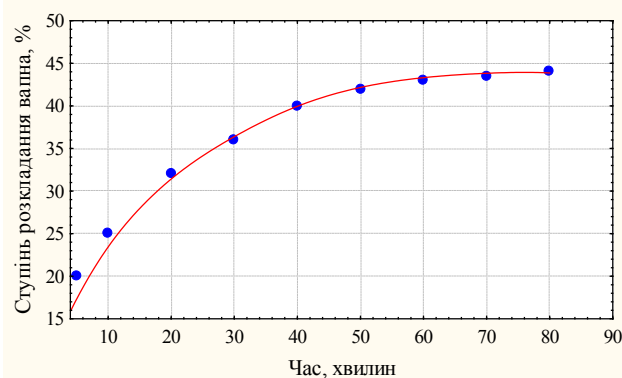


Рис. 3. Залежність середнього ступеня розкладання малоактивного вапна від часу перебування твердої фази вапняної суспензії при температурі 95 °С та рН=8

Результати випробувань парорідинного інжектора, вмонтованого перед реактором-змішувачем, показали, що ступінь розкладання NH_4Cl близько 0,9–0,95 настає в реакторі з інжекторним змішенням в декілька десятків разів швидше, ніж в моделі реактора змішувача, без інжектору. Таке швидке досягнення високого ступеня розкладання NH_4Cl вапняною суспензією можна пояснити ефективним змішенням двох потоків з мінімальним значенням частки зворотного перенесення. Істотну роль в утворенні такого ефективного перемішування має значення режим роботи парорідинного інжектора, який визначається зниженим значенням протитиску на виході.

Крім того, експериментальні дані підтверджують зниження концентрації іона SO_4^{2-} у потоці, що виходить зі змішувача, в порівнянні з тим, що входить в інжектор в 1,5–2 рази в наслідок утворення і кристалізації напівгідрату і ангідриду сульфату кальцію, які при даному температурному режимі проходить дуже інтенсивно. Введення кристалічної підкладки в таких умовах дозволить завершити процес зняття пересичення за сульфат-іоном в реакторі-змішувачі протягом декількох хвилин. Введення кристалічної підкладки можливе в середню частину горловини одночасно з потоком вапняного молока або в приймальну камеру (безпосередньо інжекція всіх трьох компонентів паром).

Вплив температури пари та витрати пари на активність вапняної суспензії при введенні реагентів через парорідинний інжектор наведено на рис. 4. З рис. 4 видно, що після оброблення вихідної суспензії її активність збільшується за рахунок переходу малоактивних компонентів в активну форму, тобто відбувається активації суспензії за рахунок її кавітаційного диспергування.

Для визначення необхідної кількості пари для активації вапняної суспензії були проведені відповідні досліди при вдуванні пари із температурою 130 °С, яка обрана за рис. 4 як достатньо ефективна. Їх результати наведені на рис. 5.

Результати дослідження роботи моделі реактора-змішувача, працюючого в режимі ре циклу, з поверненням відфільтрованої твердої фази у реактор (рис. 6) показали, що вже через 40–60 хвилин роботи реактора в заданому режимі досягається закладений ступінь розкладання хлориду амонію, який дорівнював 0,95–

0,98 і потім в сталому режимі ступінь розкладання підтримується близько цього значення 98 %. Відхилення 1 % у експериментальних даних пов'язані з коливаннями витрат вапняного молока і хлориду амонію, а також нерівномірністю подачі твердої фази з рециркулу.

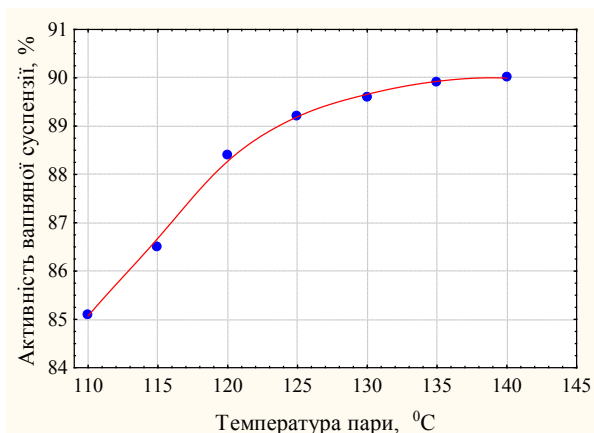


Рис. 4. Зміна активності вапняної суспензії при її кавітаційному обробленні

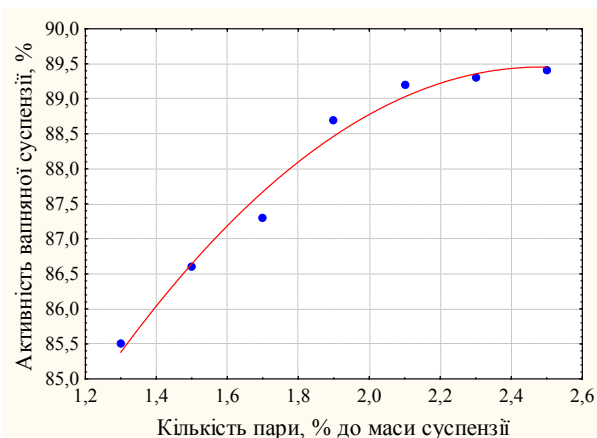


Рис. 5. Зміна активності вапняної суспензії при різних витратах пари із температурою 130 °C

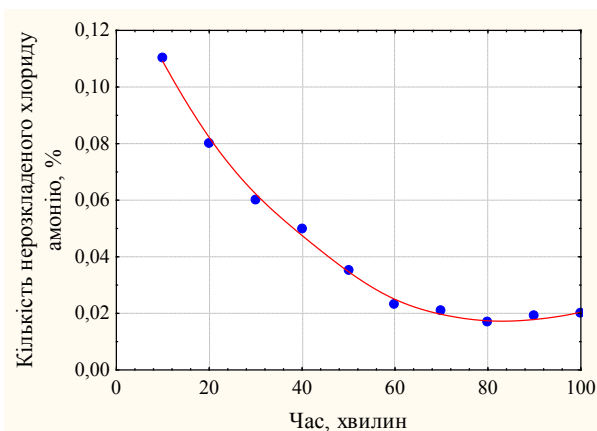


Рис. 6. Залежність ступеня розкладання хлориду амонію від часу роботи змішувача з рециркуляцією

Під час циркуляції твердої фази малоактивного вапна та дрібнодисперсних домішок відбувається кристалізація сульфату кальцію в об'ємі рідини і зниження концентрації сульфат-іону у світлій частині

суспензії, що підтверджується власними результатами аналізу рідкої фази, представленими на рис. 7.

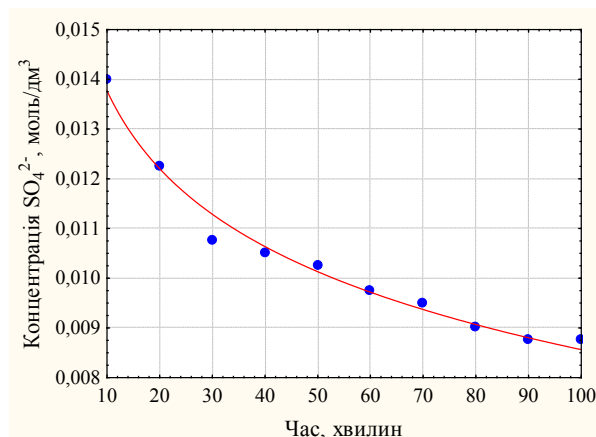


Рис. 7. Зниження концентрації сульфат-іону в рідкій фазі в процесі рециркуляції твердої фази в змішувачі

Зниження сульфат-іону пояснюється збільшенням центрів кристалізації та зростанням поверхні твердої фази, яка повертається в реактор в наслідок рецирку. Як наслідок, сульфат кальцію кристалізується на поверхні твердих часток, а не на стінках реактора-змішувача.

6. Обговорення результатів дослідження реакційної здатності малоактивного вапна

Дослідження проби вапняної суспензії, показали, що зі збільшенням розміру частинок в них зростає вміст малоактивного вапна, а частка домішок активного вапна ($X_{CaO,акт}$ %) знижується згідно рівняння, одержаного в результаті математичної обробки експериментальних даних (рис. 1)

$$X_{CaO,акт} = 90,3447 \cdot \exp(-0,0124 \cdot d), \quad (1)$$

де d – розмір часток, мкм.

Наведена залежність (1) дозволяє розраховувати вміст активних компонентів вапна в залежності від розміру фракцій твердої фази, а отже точніше корегувати витрату вапняної суспензії та попередити втрату зв'язаного аміаку з нерозкладеним хлоридом амонієм.

З практичної точки зору і зручності розрахунку потоків вапна нас цікавитиме максимально досяжний (рівноважний) ступінь перетворення малоактивного вапна в реакторі-змішувачі відділення дистиляції $f_{м.а.}^*$ при даному рН, який є індивідуальною характеристикою кожної конкретної проби вапняної суспензії. Знаючи кінцеві ступені перетворення малоактивного вапна, які згідно експериментальних досліджень (рис. 2) досягалися вже протягом 40 хвилин (подальше збільшення часу реакції не приводило до істотного збільшення ступеня перетворення) можна вивести загальне емпіричне рівняння в інтервалі рН 7,5–10 (інтервал проведення дослідів) при 95 °C, яке має вигляд (верхня крива на рис. 2, яка відповідає якнайкращим умовам проведення процесу регенерації аміаку):

$$f_{\text{м.а.}}^* = 1,2967 - 0,1074 \cdot \text{pH}. \quad (2)$$

Таким чином, знаючи умови проведення процесу можна визначити залежність ступеня перетворення малоактивних часток від часу реакції, а скориставшись рис. 2 або формулою (2) при заданому часі перебування реагентів у реакторі-змішувачі відділення дистиляції визначити ступінь перетворення залежно від рН або розрахувати умови підтримки необхідної рН для досягнення заданого ступеня перетворення малоактивного вапна.

Розглянемо результати дослідження активації вапна у парорідинному інжекторі, що представлені на рис. 4. Наведені на рис. 4 дані свідчать про підвищення активності вапна після обробки паром суспензії в інжекторі в інтервалі від 80 (початковий вміст активного $\text{Ca}(\text{OH})_2$) до 90 % (максимальна), причому активність суспензії зростає з підвищенням температури пари:

$$X_{\text{CaOакт.}} = -45 + 1,984 \cdot t - 0,0073 \cdot t^2, \quad (3)$$

де t – температура пари.

Отримані результати можна пояснити таким чином. Водно-вапняна суспензія – це насичений розчин гідроксиду кальцію, що також містить нерозчинений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вигляді агломератів, які з часом утворюються в результаті коагуляції розчинних наночастинок. В результаті колапсу парових бульбашок у вапняній суспензії частина їх сплескується з утворенням кумулятивних струминок, які руйнують частинки агломератів $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Під час контакту подрібнених частинок із бульбашками, що сплескуються із збереженням симетрії, відбувається додаткове їх розчинення внаслідок теплоти, яку вони сприймають через межовий шар від бульбашок. Крім того, у вапняній суспензії є частинки нерозгашеного CaO , що ззовні вкриті шаром нерозчинних частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За контакту такої частинки з кумулятивною струминкою відбувається її руйнування та подальше розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Звільнення від захисного шару частинок CaO супроводжується її взаємодією з водою, тобто її гасінням, і переходом в розчинний стан $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким чином, кількість розчинного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ збільшується, що сприяє підвищенню активності вапняної суспензії та додаткового зменшення (активації) малоактивної складової за рахунок диспергування твердих частинок та їх подальшої гідратації.

Аналіз рис. 5 дозволяє визначити кількість активного вапна в залежності від маси пари, поданої через струменевий інжектор. На підставі обробки експериментальних даних отримане наступне рівняння:

$$X_{\text{CaOакт.}} = 71,5 + 14,48 \cdot m - 2,92 \cdot m^2, \quad (4)$$

де m – частка пари, віднесена до маси суспензії.

За даними досліджень (рис. 4, 5) можна стверджувати, що для ефективного оброблення даної проби вапняного молока потрібно витратити пари з температурою 130°C в межах 1,8–2,2 % до маси суспензії. Менша кількість пари не утворює достатньої кількості бульбашок, які сплескують, а за більшої витрати не відбувається помітної додаткової кавітації за рахунок нагріву рідини до температури, близької до кипіння. Крім того, з погляду на необхідність економії пе-

регрітої пари, кількість якої залежить від кількості обробленої паром рідини, доцільно використовувати струменевий інжектор для підігріву фільтрової рідини до температури 95°C і вище та диспергування (активації) малоактивного вапна. А загальний потік свіжої вапняної суспензії направляти в реактор-змішувач окремо, повертаючи малоактивне вапно назад у реактор через інжектор.

Аналіз даних рис. 3 свідчить про необхідність підтримки часу перебування малоактивного вапна (твердої фази частинок розміром більше 60 мкм) в реакторі-змішувачі протягом 40 і більше хвилин. Якщо на виході з реактора виділяти непрореаговане вапно та повертати у змішувач, час його перебування зростатиме з кожним циклом на 10 хвилин (час перебування реагентів у змішувачі, достатній для реакції хлориду амонію з активним вапном свіжої вапняної суспензії).

Аналіз експериментальних даних, представлених на рис. 6 підтверджує можливість підвищення ефективності роботи змішувача шляхом збільшення часу перебування твердої фази до 40 і більше хвилин за рахунок рецирку при підтриманні середнього часу перебування рідини в реакторі до 10 хвилин. При цьому, накопичення твердої фази в реакторі згідно рис. 7 сприяє ефективному зняттю пересичення за сульфатами в об'ємі рідини, що пояснюється збільшенням поверхні розділу фаз та утворенню додаткових центрів кристалізації.

Додаткове збільшити час перебування твердих частинок малоактивного вапна в надлишку хлориду амонію можливо шляхом установки у верхній зоні сепарації реактора додаткових тарілок, призначених для відгонки аміаку газом дистилера або парою. Таке рішення дозволить не тільки збільшити час контакту твердої фази з фільтровою рідиною, яка містить значний надлишок хлориду амонію, але і змістити рівновагу реакції, знизивши рН за рахунок підвищення температури фільтрової рідини до температури близької до кипіння і видалення аміаку. Установка тарілок стає можливою без зміни габаритів (висоти) існуючого на виробництві змішувача за рахунок зниження часу перебування рідини у ньому до 10 хвилин і, відповідно, висоти рівня рідини.

Таким чином, за рахунок інтенсифікації реакційної здатності малоактивного вапна і його багаторазової активації протягом рециклів в парорідинному інжекторі у надлишку хлориду амонію можливо створити режим максимального використання малоактивних складових вапна і суттєво знизити час перебування рідини у промисловому реакторі за 30–60 хвилин до 10, що досі не було реалізовано на жодному з виробництв соди за аміачним способом.

7. Висновки

Вміст малоактивних складових у твердій фазі вапняної суспензії залежить від розміру часток твердої фази у суспензії, зі збільшенням яких спостерігається підвищення вмісту неактивних і інертних компонентів.

Підвищення ефективності використання малоактивного вапна в реакторі-змішувачі відділення дистиляції содового виробництва досягається за рахунок підвищення часу його перебування в реакторі зав-

дяки рециклу та забезпечення умов їх ефективного розчинення, яке спостерігається при зниженому до 8–8,5 рН.

Застосування інжектора, працюючого в кавітаційному режимі, перед промисловим реактором-змішувачем, для інтенсивного змішування з малим часом перебування компонентів та мінімальним зворотнім потоком (режим ідеального витіснення) забезпечує високу реакційну здатність малоактивного вапна, а

також підвищує активність вапняної суспензії майже на 10 % за рахунок диспергування твердої фази.

Ефективним методом попередження випадання сульфатних інкрустацій є зняття пересичення за сульфатами в об'ємі реактора-змішувача на поверхні твердої фази, циркуляція якої за запропонованою схемою рециклу повністю забезпечує зниження концентрації сульфат-іону у розчині і суттєво зменшує інкрустацію устаткування сульфатними відкладеннями.

Література

1. Kasikowski, T. Cleaner production in the ammonia-soda industry: an ecological and economic study [Text] / T. Kasikowski, R. Buczkowski, E. Lemanowska // *Journal of Environmental Management*. – 2004. – Vol. 73, Issue 4. – P. 339–356. doi: 10.1016/j.jenvman.2004.08.001
2. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / Г. А. Ткач, В. А. Шаповалов, В. М. Титов. – Х. : ХГПУ, 1998. – 429 с.
3. Табунщиков, Н. П. Производство извести [Текст] / Н. П. Табунщиков. – М. : Химия, 1974. – 240 с.
4. Зубахина, З. К. Взаимодействие малоактивной извести с хлоридом аммония [Текст] / З. К. Зубахина, Е. И. Герасименко, С. С. Ревенко // *Химическая промышленность*. – 1978. – № 6. – С. 47.
5. Михайлова, Е. Н. Повышение степени использования карбонатного сырья при регенерации аммиака в содовом производстве [Текст] / Е. Н. Михайлова // *Труды НИОХИМ*. – Харьков : НИОХИМ, 2003. – Т. 73. – С. 64–65.
6. Кузенко, Ю. Н. К вопросу об усовершенствовании технологии подачи известкового молока на дистилляцию в Стерлитамакском ОАО «Сода» [Текст] / Ю. Н. Кузенко, В. И. Олесюк, Е. Л. Русина, К. М. Кухтенков // *Труды НИОХИМ*. – 2003. – Т. 73. – С. 77–86.
7. Заикин, А. П. Диспергирование известковой суспензии, используемой для разложения хлорида аммония на стадии дистилляции в содовом производстве [Текст] / А. П. Заикин, В. Н. Гридасов, В. Ф. Аннопольский и др. // *Труды НИОХИМ*. – Харьков : НИОХИМ, 2010. – Т. 76. – С. 25–31.
8. Пономаренко, В. В. Гідродинамічний активатор вапнякового молока [Текст] / В. В. Пономаренко // *Цукор України*. – 2013. – № 9. – С. 8–11.
9. Немирович, П. М. Застосування пароконденсаційної кавітації в бурякоцукровому виробництві [Текст] / П. М. Немирович, М. М. Желінська, А. М. Матіяшук, Л. М. Хомічак // *Вібрації в техніці та технологіях*. – 2008. – № 2. – С. 102–104.
10. Филоненко, Д. В. Анализ направлений усовершенствования реактора-смесителя отделения дистилляции содового производства [Текст] / Д. В. Филоненко, О. В. Шестопапов // *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. Серія : Нові рішення в сучасних технологіях. – 2013. – № 26. – С. 194–198.
11. Филоненко, Д. В. Щодо питання розкладання хлориду амонію в реакторі-змішувачі відділення дистилляції содового виробництва [Текст] / Д. В. Филоненко, О. В. Шестопапов // *Вісник Національного технічного університету «ХП»*. – 2014. – № 7. – С. 120–126.
12. Филоненко, Д. В. Математическое описание реактора-смесителя отделения дистилляции производства соды и его компьютерная реализация [Текст] : зб. наук. ст. IV міжнар. наук. практ. конф. / Д. В. Филоненко, А. В. Шестопапов // *Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку*. – КМХТ-2014– Київ : НТУУ «КПІ», 2014. – С. 126–131.
13. Onac, V. P. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview [Text] / V. P. Onac, P. Forti // *International Journal of Speleology*. – 2011. – Vol. 40, Issue 2. – P. 79–98. doi: 10.5038/1827-806x.40.2.1
14. Gainey, R. J. CaSO₄ seeding prevents CaSO₄ scale [Text] / R. J. Gainey, C. A. Thorp, E. A. Cadwallader // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1963. – Vol. 55, Issue 3. – P. 39–43. doi: 10.1021/ie50639a009
15. Lager, G. A. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum CaSO₄·0,5H₂O and γ-CaSO₄ [Text] / G. A. Lager // *Am. Mineral*. – 1984 – Vol. 69. – P. 910–918.
16. Kasikowski, T. Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing [Text] / T. Kasikowski, R. Buczkowski, B. Dejewska, K. Peszynska-Bialczyk, E. Lemanowska, B. Iglinski // *Journal of Cleaner Production*. – 2004. – Vol. 12, Issue 7. – P. 759–769. doi: 10.1016/s0959-6526(03)00120-3
17. Südmalis, M. Coprecipitation of CaCO₃ and CaSO₄ [Text] / M. Südmalis, R. Shekholeslami // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2000. – Vol. 78, Issue 1. – P. 21–31. doi: 10.1002/cjce.5450780106
18. Höfling, V. Crystallization fouling of the aqueous two-component system CaSO₄/CaCO₃ [Text] / V. Höfling, W. Augustin, M. Bohnet // *International Journal of Transport Phenomena*. – 2004. – Vol. 6, Issue 2. – P. 99–109.
19. Филоненко, Д. В. Снижение инкрустации дистиллера путем снятия пересыщения по сульфату в реакторе-смесителе отделения дистилляции [Текст] / Д. В. Филоненко, В. Ф. Райко, А. В. Шестопапов // *Вісник НТУ «ХП»*. Серія : Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2014. – № 60 (1102). – С. 102–110.