

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ КАРБОНІЗАЦІЇ СОДОБІКАРБОНАТНОГО РОЗЧИНУ У ВИРОБНИЦТВІ ОЧИЩЕНОГО БІКАРБОНАТУ НАТРІЮ НА СТУПІНЬ АБСОРБЦІЇ CO₂

Порохня М.Ф.

Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії «НІОХІМ»
вул. Мироносицька 25, 61002, м. Харків
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова 2, 61002, м. Харків
nikolay.porokhnya@gmail.com

У роботі проведено аналіз впливу таких параметрів технологічного процесу, як температура, тиск, склад рідини, що піддається карбонізації, на ступінь поглинання вуглекислого газу. Виявлено найбільш оптимальні показники температури та тиску, що впливають на ступінь абсорбції CO₂ та на розмір кристалів бікарбонату натрію. Установлено необхідність подальших досліджень у галузі підвищення продуктивності та екологічної безпеки виробництва очищеного бікарбонату натрію. *Ключові слова:* вуглекислий газ, очищений бікарбонат натрію, содобікарбонатний розчин, карбонізація, абсорбція.

Анализ влияния технологических параметров процесса карбонизации содобикарбонатного раствора в производстве очищенного бикарбоната натрия на степень абсорбции CO₂. Порохня Н.Ф. В работе проведен анализ влияния таких параметров технологического процесса, как температура, давление, состав карбонизируемой жидкости на степень поглощения углекислого газа. Выявлены наиболее оптимальные показатели температуры и давления, влияющие на степень абсорбции CO₂, а также на размер кристаллов бикарбоната натрия. Установлена необходимость дальнейших исследований в области повышения производительности и экологической безопасности производства очищенного бикарбоната натрия. *Ключевые слова:* углекислый газ, очищенный бикарбонат натрия, содобикарбонатный раствор, карбонизация, абсорбция.

Analysis of the influence of technological parameters of soda-bicarbonate solution carbonization in the production of refined sodium bicarbonate on CO₂ absorption. Porokhnia M. The paper analyzes the influence of such process parameters as temperature, pressure, composition of carbonized liquid on the carbon dioxide absorption. The most optimal indicators such as temperature and pressure and their influence on the CO₂ absorption and sodium bicarbonate crystals size have been identified. The need for further research in the field of improvement of column capacity and environmental safety of refined sodium bicarbonate production has been confirmed. *Key words:* carbon dioxide, refined sodium bicarbonate, soda-bicarbonate solution, carbonization, absorption.

Постановка проблеми. Сьогодні проблеми забруднення навколишнього середовища вуглекислим газом досягли колосальних масштабів. За прогнозами вчених, уже до середини століття рослини на Землі не зможуть справлятися з поглинанням вуглекислого газу, обсяги емісії якого підвищуються з кожним роком, що призведе до серйозних незворотних змін клімату на планеті.

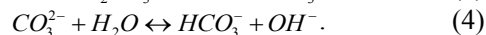
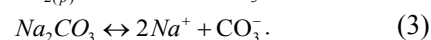
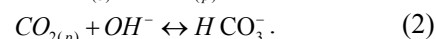
У содовій промисловості основним джерелом викидів вуглекислого газу є відділення очищеного бікарбонату натрію, емісія якого складає близько 270 кг на 1 т очищеного бікарбонату натрію. Вуглекислий газ у виробництві очищеного бікарбонату натрію є цінною сировиною, від ступеня абсорбції якої залежить обсяг виробництва кінцевого продукту. Отже, досягнення високого ступеня поглинання CO₂ під час виробництва очищеного бікарбонату натрію є актуальним науково-практичним завданням.

Таким чином, метою роботи є аналіз впливу основних технологічних параметрів на ступінь

поглинання вуглекислого газу в процесі карбонізації содового розчину з метою підвищення продуктивності карбонізаційних колон і мінімізації викидів CO₂ в атмосферу.

Абсорбція CO₂ в процесі карбонізації содобікарбонатного розчину

Промислове виробництво очищеного бікарбонату натрію (NaHCO₃) є заснованим на карбонізації водних розчинів кальцинованої соди (Na₂CO₃). Опис цього процесу може бути представлено у вигляді таких рівнянь [1]:



Реакції 2 та 4 утворюють пересичення NaHCO₃ в рідині, сприяючи тривалому осадженню твердого NaHCO₃ в нижній частині колони [2].

Продуктивність карбонізаційної колони визначається кількістю поглиненого CO_2 або ступенем його використання, який визначається за формулою (5) [3]:

$$K = \frac{(\varphi - \varphi'') \cdot 100}{\varphi' \cdot (100 - \varphi'')} \cdot 100, \quad (5)$$

де φ' – концентрація CO_2 в газі, що надходить у колону; φ'' – концентрація CO_2 в газі, що виходить із колони.

Як правило, в газі, що надходить у колону, під час використання вапняку для його отримання міститься 38–40% об'ємн. CO_2 , а за умов використання крейди – 33–35% об'ємн. CO_2 .

Згідно з практичними даними, на 1 т виробництва очищеного NaHCO_3 витрачається близько 600 кг CO_2 . Залежно від поглинання CO_2 , газ збіднюється і під час видалення з верхньої частини карбонізаційної колони в атмосферу (≈ 270 кг CO_2 /т NaHCO_3) його вміст в останньому становить 15–16%.

Вплив технологічних параметрів на ступінь абсорбції CO_2

На ступінь використання вуглекислого газу в процесі карбонізації сильно впливає склад і температура рідини, що надходить у колону, її рівень у колоні, тиск, а також чистота колони. Крім того, повнота поглинання двоокису вуглецю визначається тривалістю його контакту з рідиною і залежить від конструкції карбонізаційної колони.

Склад рідини, що піддається карбонізації, характеризується співвідношенням Na_2CO_3 , NaHCO_3 , а також NaCl , концентрації яких істотно впливають на швидкість абсорбції CO_2 . Швидкість абсорбції CO_2 содовим розчином визначається швидкістю дифузії газу в рідину через газову плівку, що утворюється на її поверхні. Швидкість дифузії CO_2 через газову плівку залежить від парціального тиску двоокису вуглецю, який значно змінюється залежно від проходження газу через колону (від 600 до 100 мм).

У дослідях на трубці зі зрощуваними стінками автором роботи [4] було встановлено, що швидкість абсорбції двоокису вуглецю содовим розчином не

залежить від швидкості газового потоку. Збільшення щільності зрошення від 0,29 до 1,44 $\text{м}^3/\text{м}^2$ за годину також не досить сильно впливало на зміну швидкості абсорбції CO_2 . Це дозволило авторові зробити висновок про те, що лімітувальним фактором процесу є швидкість хімічної реакції або її порівняли зі швидкістю дифузії. Швидкість абсорбції двоокису вуглецю істотно залежить від його концентрації в газі, має максимум залежно від концентрації Na_2CO_3 і виражається рівнянням [5]:

$$W_a = \beta \cdot k \cdot \Delta P, \quad (6)$$

де W_a – швидкість абсорбції, β – хімічний параметр, який показує те, у скільки разів збільшується швидкість абсорбції за наявності в розчині хімічно активного компонента, k – коефіцієнт швидкості фізичної абсорбції, ΔP – рушійна сила абсорбції.

На концентрацію CO_2 в газовій фазі, що виражається через його парціальний тиск, значно впливає загальний тиск газової суміші відповідно до рівняння [6]:

$$p = P \cdot y, \quad (7)$$

де P – загальний тиск газової суміші, y – об'ємна (молярна) частка компонента.

Підвищення тиску сприятливо впливає на процес абсорбції, сприяючи підвищенню коефіцієнта масопередачі і рушійної сили абсорбції, яка може бути представлена у вигляді рівнянь [7]:

$$\Delta p_{\delta} = p_{\text{вх}} - p_{\text{вих}} \quad (8)$$

та

$$\Delta p_m = p_{\text{вх}} - p_{\text{вих}} \quad (9)$$

де $p_{\text{вх}}$ і $p_{\text{вих}}$ – парціальні тиску поглинається газу на вході і виході з апарату відповідно, $p_{\text{вх}}^*$ і $p_{\text{вих}}^*$ – відповідні рівноважні парціальні тиску цього газу на вході і виході.

Використовуючи рівняння 8 і 9, можна виразити середню рушійну силу абсорбції:

$$\Delta p_{cp} = \frac{\Delta p_{\delta} - \Delta p_m}{\ln(\Delta p_{\delta} / \Delta p_m)}. \quad (10)$$

Тоді рушійна сила масопередачі може бути представлена у вигляді рівняння:

$$M = K_p \cdot F \cdot \Delta p_{cp}, \quad (11)$$

де K_p – коефіцієнт масопередачі, віднесений до одиниці рушійної сили, вираженої через парціальний тиск газу, що поглинається, F – площа поверхні контакту фаз.

Вплив тиску на ступінь поглинання CO_2 може бути підтверджено графіком (рис. 1), побудованим на підставі виробничих даних одного із содових заводів Індії.

Як видно з рисунка 1, збільшення тиску супроводжується зменшен-

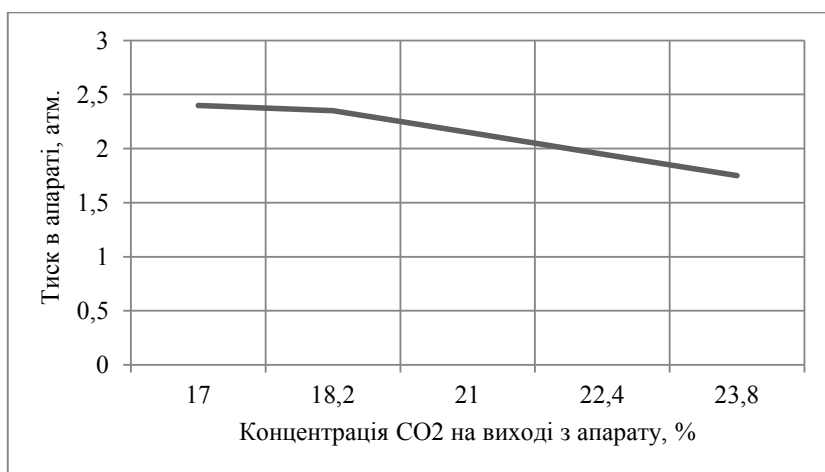


Рис. 1. Графік залежності концентрації CO_2 в газі, що виходить із бікарбонатної колони, від тиску в апараті

ням концентрації діоксиду вуглецю в газі, що виходить із бікарбонатної колони, що, як було сказано вище, викликано підвищенням ступеня абсорбції за рахунок збільшення парціального тиску CO_2 над розчином, що сприяє підвищенню рушійної сили процесу.

У роботі [4] було виявлено, що під час збільшення ступеня карбонізації розчину швидкість абсорбції CO_2 зменшується. Виняток становлять розчини з умістом понад 140 г/л Na_2CO_3 , для яких після кристалізації NaHCO_3 швидкість абсорбції двоокису вуглецю збільшується.

Ці дані перебувають у протиріччі з даними роботи [8], в якій установлено, що швидкість абсорбції CO_2 содовими розчинами безперервно зростає залежно від підвищення ступеня карбонізації, що пояснюється автором зменшенням загальної лужності внаслідок кристалізації бікарбонату натрію.

Одночасно автором роботи [8] було встановлено, що швидкість абсорбції розчину з твердою фазою є нижчою, ніж для насичених розчинів без осаду за однакових ступенів карбонізації. Звідси випливає, що тверда фаза гальмує швидкість абсорбції CO_2 .

Бедерар, вивчаючи швидкість абсорбції двоокису вуглецю содовими розчинами з концентрацією Na_2CO_3 – 230 г/л в апараті з мішалкою, встановив, що для всіх чисел оборотів (300–600 об/хв) швидкість процесу після випадання осаду NaHCO_3 безперервно зростає аж до ступеня переходу Na_2CO_3 у NaHCO_3 90%. До початку випадання осаду на кривих залежності швидкості абсорбції від ступеня карбонізації спостерігаються мінімуми і максимуми, які пояснюються автором аналогічною поведінкою поверхневого натягу розчину залежно від протікання процесу карбонізації.

Підвищення швидкості абсорбції CO_2 содовими розчинами з моменту початку випадання осаду NaHCO_3 спостерігали автори роботи [9], котрі проводили дослідження в апараті пінного типу. Основним недоліком роботи [4; 8; 9] є те, що автори не зробили спроб установити зв'язок між швидкістю процесу абсорбції CO_2 содовими розчинами і якістю кристалів бікарбонату натрію.

Кількість CO_2 , поглиненого содовим розчином у колоні, залежить не тільки від швидкості поглинання, але й від величини поверхні, через яку відбувається дифузія. У найпростішому разі дифузії, якщо на довжині dz концентрація компонента змінюється на dC , то кількість дифундувальної речовини пропорційна поверхні F , через яку відбувається дифузія, і градієнта концентрації $gradC = \frac{dC}{dz}$ [6]:

$$G = -D \cdot F \cdot \frac{dC}{dz} \cdot \tau, \quad (12)$$

де z – товщина плівки, м; C – концентрація речовини, кг-моль/м³; F – площа поверхні, м²; G – кількість дифундувальної речовини кг-моль/год; D – коефіцієнт дифузії, м²/год; τ – час, год.

Градієнт концентрації $\frac{dC}{dz}$ виражає зміну концентрації речовини на одиницю довжини і є рушійною силою процесу дифузії.

Відповідно до рівняння 12, на ступінь поглинання CO_2 у процесі абсорбції впливає тривалість процесу, яка є тим більшою, чим вище шар рідини, через яку відбувається масообмін. Так, карбонізаційні колони у виробництві очищеного бікарбонату натрію мають велику висоту (25–30 м) і на 2/3 заповнені розчином, що карбонізується.

Важливим параметром, що впливає на кінетику процесу абсорбції, є температура. Для розрахунку кінетики поглинання CO_2 використовується константа швидкості реакції, що встановлює залежність швидкості хімічної реакції від температури і яка заснована на рівнянні Арреніуса [10]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (13)$$

де E_a – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова постійна, Дж/моль·К; T – температура, К.

Під час оцінки залежності константи швидкості від температури необхідно враховувати екзотермічність й ендотермічність хімічних реакцій. Вплив температури на швидкість процесів, що лімітуються дифузією, є значно меншим, ніж ті, що лімітуються хімічною кінетикою [11]. За умов карбонізації содо-бікарбонатних розчинів швидкість абсорбції вуглекислого газу перебуває в залежності від швидкості кристалізації NaHCO_3 , оскільки цей процес пов'язаний зі зменшенням концентрації іонів HCO_3^- , які негативно впливають на поглинання CO_2 розчином. При цьому, з одного боку, відповідно до рівняння 13, швидкість абсорбції газів збільшується за умов зниження температури абсорбенту, з іншого – зниження температури розчину знижує розчинність NaHCO_3 , зменшуючи швидкість його кристалізації.

Оптимальний баланс температури у виробництві очищеного бікарбонату натрію має вагоме практичне значення, оскільки від її величини залежить не тільки ступінь поглинання CO_2 (продуктивність колони), але й розмір одержуваних кристалів NaHCO_3 , що має вагоме значення.

У таблиці 1 представлено аналітичні дані з роботи бікарбонатної колони одного із содових заводів Індії, що дозволяють простежити залежність розміру кристалів бікарбонату натрію і ступеня поглинання CO_2 содобікарбонатним розчином від його температури. Графічне зображення аналізованих параметрів представлено на рисунках 2 і 3.

На підставі даних, представлених у таблиці 1, отримано графік залежності концентрації CO_2 на виході з апарату від температури содобікарбонатного розчину.

Згідно з графіком, концентрація CO_2 у відпрацьованих газах коливається в досить широких межах за умов зміни температури содобікарбонатного розчину в межах $\Delta T=5,6^\circ\text{C}$. Певно, відхилення зна-

Дані з роботи бікарбонатної колони в різні періоди

Параметри	I	II	III	IV
Температура, °C	84	78,4	80,11	81,8
Тиск, бар	2,05	1,98	2,036	2,13
Концентрація CO ₂ на виході з колони	25%	18%	20%	12%
Розмір кристалів:				
150 мкм	31,06	4,87	16,28	24,29
106 мкм	28,8	11,05	23,6	28,3
<75 мкм	12,8	65,27	26,66	18,8

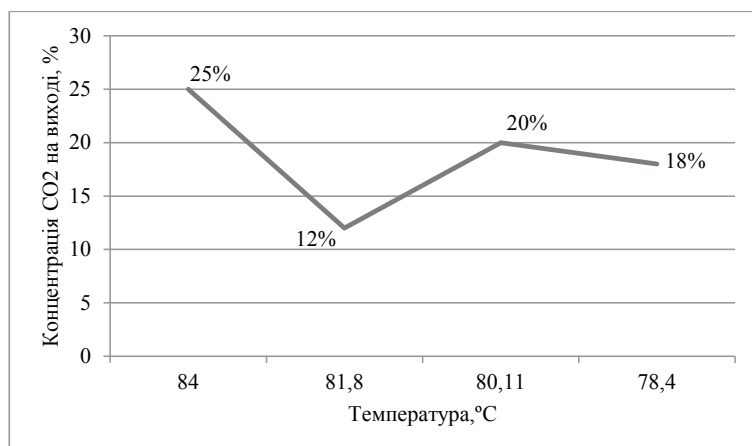
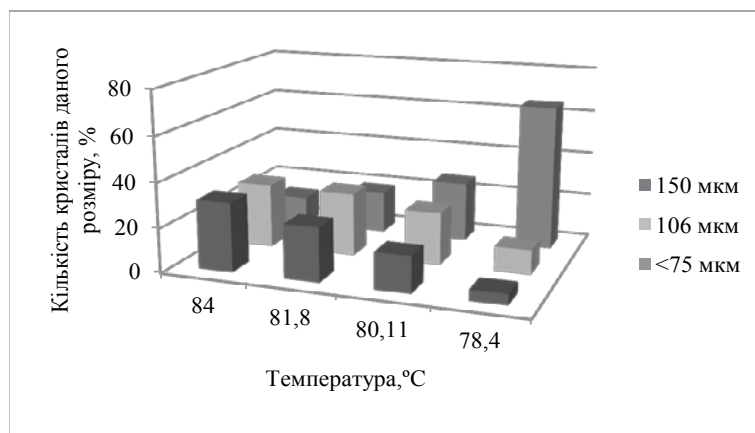
Рис. 2. Графік залежності концентрації CO₂ на виході з апарату від температури содобікарбонатного розчину

Рис. 3. Графік залежності розмірів кристалів від температури

чення концентрації CO₂ в другій точці від лінійної залежності, що простежується, є викликаним впливом більш високого, порівняно з іншими випадками, тиску, який, як уже було підтверджено, впливає на ступінь абсорбції газу.

Як видно з рисунку 3, найбільша кількість дрібних кристалів утворюється за температури розчину, що перебуває в межах 80 °C і нижче. При цьому утворення найбільш великих кристалів відбувається за температури вище 81 °C.

Аналізуючи дані, представлені на рисунках 2 і 3, можна зробити висновок, що найбільш оптимальним значенням температури, що сприяє забезпеченню найбільш високого ступеня поглинання CO₂, а також утворенню найбільшої кількості великих кристалів, є температура, яка перебуває в межах ≈82°C за тиску вище 2,1 атм. Для більш точного визначення технологічних параметрів необхідним є проведення подальших досліджень у цій галузі.

Головні висновки. Визначено вплив таких технологічних параметрів, як склад содобікарбонатного розчину, його температура, робочий тиск, а також конструкція апарату на ступінь поглинання CO₂.

Установлено, що найбільш оптимальними значеннями технологічних параметрів, за яких відбувається найбільш ефективно поглинання CO₂, а також утворюються кристали NaHCO₃ задовільних розмірів, є:

- температура розчину в колоні, що перебуває в межах 82 °C;
- тиск у колоні, що становить >2,1 атм.

Виявлено необхідність подальших досліджень, спрямованих на пошук оптимальних технологічних параметрів, що сприяють підвищенню продуктивності бікарбонатних колон з отриманням продукту високої якості, а також підвищенням екологічної безпеки виробництва.

Література

1. Maharlooa D.G. Process intensification and environmental consideration of sodium bicarbonate production in an industrial soda ash bubble column reactor by CO₂ recycling. *J. of CO₂ Utiliz.* 2017. Vol. 20. P. 318–327.
2. Wylock C., Cartage T. Compartmental modeling of an industrial bubble column. *Chem. Prod. Process Model.* 2009. P. 21–28.
3. Колмановский И.И. Производство двууглекислого натрия (бикарбоната). Москва: Химия, 1964 г. 166 с.
4. Сытник А.А. Исследование процесса карбонизации содового раствора в производстве очищенного бикарбоната натрия [автореферат диссертации]. Москва: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1958 г.
5. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды. Москва: «Химия», 1975. 288 с.
6. Рамм В.М. Абсорбционные процессы в химической промышленности. Москва: ГХИ, 1951. 351 с.
7. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., ГОТЛИНСКАЯ А.П. и др. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник. В двух книгах. Книга 1 / Под общ. ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСКОГО. Харьков: НТУ «ХПИ», 2004. 632 с.
8. Седельников Г.С. Исследование жидкостных систем типа природного раствора [автореферат диссертации]. Москва: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1954 г.
9. Позин М.Е., Копылов Б.А., Тарат Э.Я. Влияние высоты слоя пены на ситчатой тарелке на абсорбцию двуокиси углерода раствором щелочи. *Прикладная химия.* 1959. т. 32, № 5, С. 1005–1010.
10. Tan L. S., Shariff A. M., Lau K. K., Bustam M. A. Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column. *J. of Industrial and Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. Iss.6. P. 1874–1883.
11. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Ленинград: Химия, 1985. 384 с.