

Шмельков В.В., Райко В.Ф., Цейтлин М.А.

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ НАТРИЯ ХЛОРИДА
В РАСТВОРЕ АММИАКА И АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ
КАРБОНАТНОЙ КИСЛОТЫ**

Традиционной задачей, стоящей перед исследователями диффузионных процессов, протекающих в реакторах химических производств, является нахождение зависимостей кинетических коэффициентов от геометрии этих реакторов, гидродинамических факторов и физико-химических свойств контактирующих сред. Обычно такую работу проводят на уменьшенных лабораторных моделях промышленных аппаратов или их частей, а непрерывные процессы моделируют периодическими. Однако разработка методики таких опытов, в частности, связанных с определением коэффициентов массопередачи, не всегда оказывается простой задачей.

Настоящая статья посвящена исследованию кинетики растворения натрия хлорида в конденсатах, содержащих аммиак и аммонийные соли карбоновой кислоты. Следует отметить, что, хотя вопросам кинетики растворения твердых веществ посвящено большое количество исследований (см., например [1, 2]), данных для проектирования конкретного аппарата оказывается недостаточно. В отношении исследуемой системы положение осложняется тем, что, несмотря на наличие фундаментальных исследований, выполненных П.П. Федотьевым [3] и в значительной мере развитых Г.И. Микулиным [4], данных для выполнения надежных расчетов в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ недостаточно. Дело в том, что указанные работы касались условий, соответствующих конечной стадии процесса насыщения аммонизированного раствора натрия хлорида диоксидом углерода при степени карбонизации (отношении мольных концентраций эквивалентов ионов CO_3^{2-} и NH_4^+) близкой к 200 %. Имеющаяся же информация по растворимости NaCl при меньших степенях карбонизации носит отрывочный и противоречивый характер (см., например [5]) или основывается на оценочных и не подтвержденных достаточным экспериментом расчетах [6].

Остановимся подробнее на методике эксперимента. В предварительных опытах, выполненных в процессе этого исследования, выяснилось, что скорость растворения NaCl весьма высока и ее концентрация в растворе существенно меняется за время отбора проб. Это не позволяет построить кривую изменения концентрации раствора при растворении избытка соли.

Другая сложность связана с возможностью расчета коэффициента массопередачи между солью и раствором. Дело в том, что обычно процесс растворения описывается следующим уравнением.

$$dg = k_s S(C^* - C) \cdot dt, \quad (1)$$

где g – масса соли; перешедшей в раствор; k_s – коэффициент массопередачи; C и C^* – концентрации соли в растворе текущая и при насыщении, соответственно; S – суммарная поверхность кристаллов соли и t – время протекания процесса растворения.

Сложность интегрирования уравнения (1) связана с тем, что все переменные, входящие в его правую часть (коэффициент массопередачи, суммарная поверхность кристаллов и текущее значение концентрации) зависят от массы растворенной соли.

Поэтому точное интегрирование уравнения приводит к весьма сложному решению, малопривлекательному для практического применения. Однако при некоторых допущениях из (1) можно получить уравнение, вполне приемлемое для аппроксимации результатов эксперимента и оценки величины k_s . В частности, это возможно, если имеется набор данных о времени последовательного растворения навесок соли, масса каждой из которых на порядок меньше необходимой для насыщения раствора.

Допустим, что такая навеска массой G была монодисперсной, то есть состояла из частиц соли сферической формы и одинакового радиуса R , равного среднему размеру фракции. Растворение всех частиц проходило равномерно и их число не менялось вплоть до полного растворения. В монографии [7] показано, что при неизменных гидродинамических условиях растворения радиус растворяемой частицы линейно убывает со временем вплоть до полного исчезновения частицы. Если определить степень растворения частицы, как долю ее начальной массы перешедшей в раствор, и обозначить X , то уравнение, связывающее степень растворения и время от начала процесса будет иметь вид:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r}{R} = 1 - \sqrt[3]{(1 - X)}, \quad (2)$$

где τ – время полного растворения частицы; r – радиус частицы после того, как ее растворение продолжалось в течение времени t .

Найдем радиус частицы, при котором скорость растворения равна средней за время растворения одной навески величине. Это можно сделать, решив уравнение (2) относительно X , продифференцировав его по времени и учитывая, что средняя скорость растворения, выраженная в долях исходной массы перешедшей в раствор за единицу времени, равна $1/\tau$. После соответствующих преобразований можно найти, что

$$\bar{r} = R\sqrt[3]{1/3}, \quad (3)$$

где \bar{r} – радиус частицы, при котором скорость растворения равна средней за время растворения одной навески величине.

Примем за величину S (см. уравнение (1)) площадь поверхности кристаллов соли, соответствующую этому радиусу и равную $4\pi nR^2/3$, где n число частиц в навеске, равное $3G/4\pi R^3\rho$ (ρ – плотность кристаллов соли).

Подставляя найденные величины в уравнение (1), получим кинетическое уравнение, описывающее процесс растворения навесок в конденсате.

$$\frac{dg}{dt} = k_s \frac{G}{R\rho} (C^* - C). \quad (4)$$

Для того, чтобы убедиться в том, что полученное уравнение удовлетворительно описывает процесс растворения и применимо для расчета коэффициента массопередачи k_s по результатам выполненных экспериментов, используем его для расчета зависимости массы растворенного вещества от времени растворения. Для этого подставим в (4) концентрацию соли в растворе, выраженную через массу растворившегося вещества ($C = g/V$, где V – объем раствора). После разделения переменных и интегрирования получим

$$g = g^* \left[1 - \exp \left(- \frac{k_s G}{R \rho V} \tau \right) \right], \quad (5)$$

где g – масса соли, растворенной в жидкости к моменту времени τ , g^* – масса соли, которая может быть растворена в объеме жидкости V до насыщения; τ – суммарное время, затраченное на растворение всех навесок суммарной массой g .

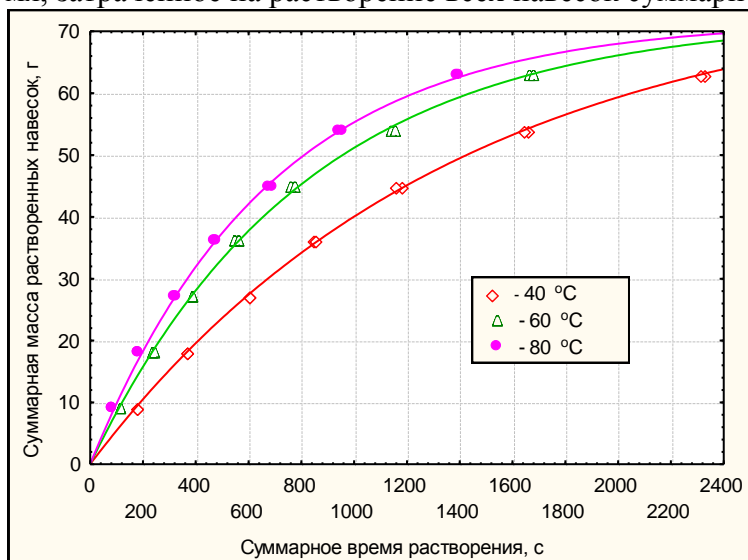


Рисунок 1 – Результаты опытов по исследованию кинетики растворения фракции соли 5,0–6,3 мм

На рис. 1 представлена аппроксимация с помощью уравнения (5) (линии) результатов опытов (точки) по исследованию кинетики растворимости кристаллов хлорида натрия размером от 5,0 до 6,3 мм в растворе с мольной концентрацией аммиака 6,8 моль/дм³ и степенью карбонизации 38 % при температурах 40, 60 и 80 °C.

Каждая точка на графике имеет следующие координаты:

абсцисса – $\sum_{i=1}^m \tau_i$, ордината – mG , где τ_i – время

полного растворения i -той навески, m – число последовательно растворенных навесок.

Как видно из рисунка линии графиков, построенные по уравнению (5), практически идеально проходят по экспериментальным точкам. Таким образом, это уравнение пригодно для аппроксимации результатов изучения кинетики растворения соли, но для непосредственного вычисления коэффициент масспердачи k_s по результатам опыта его целесообразно преобразовать к следующему виду:

$$k_s = \frac{d \rho V}{2 \tau G} \ln \left(1 - \frac{g}{g^*} \right). \quad (6)$$

Здесь следует отметить, что надежное определение имеющейся в формуле (6) величины g^* (масса соли, которая может быть растворена в объеме жидкости V до насыщения) затруднено из-за отмеченного выше отсутствия систематических сведений по растворимости NaCl в карбонизованных растворах аммиака при степени карбонизации менее 200 %. Поэтому экспериментальная часть работы состояла из двух этапов. На первом – изучалась растворимость поваренной соли в растворах соответствующих конденсатах, образующимся при охлаждении газов, содержащих аммиак, диоксид углерода и водяные пары в производстве соды по аммиачному методу. На втором исследовалась зависимость k_s от размера растворяемых кристаллов – d , температуры – t , и мольных концентраций аммиака – $[\text{NH}_3]$ и диоксида углерода – $[\text{CO}_2]$.

Растворимость изучали путем длительного перемешивания избытка соли в растворах, концентрация компонентов в которых менялась в следующих интервалах: аммиака – от 4,5 до 9 моль/дм³, диоксида углерода – от 1 до 5,5 моль/дм³. При этом со-

блюдалось условие, чтобы степень карбонизации не превышала 60 %. Опыты выполнялись при температуре 40, 60 и 80 °С

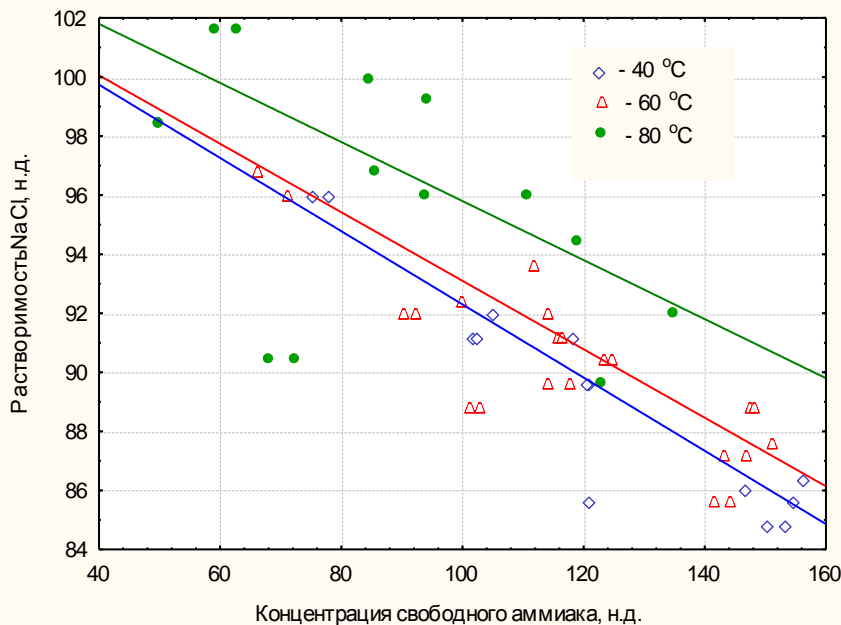


Рисунок 2 – Растворимость хлорида натрия в конденсатах содового производства

Результаты исследования в графической форме представлены на рис. 2. Из графика видно, что наиболее сильно растворимость NaCl зависит от концентрации свободного аммиака [NH₃], причем вид этой зависимости близок к линейной. С ростом концентрации растворимость падает. То есть аммиак оказывает высаливающее воздействие на хлорид натрия. Вторым фактором по степени влияния на растворимость является температура. Влияние температуры нелинейно.

Так при ее увеличении от 40 до 60 °С растворимость возрастает (при прочих равных) на 0,04–0,05 моль/дм³, в то время, как в интервале от 60 до 80 °С рост уже достигает 0,10–0,12 моль/дм³.

Математическая обработка результатов опытов подтвердила видимый из рассмотрения графика рис. 2 факт того, что значимое влияние на растворимость NaCl в конденсатах оказывает концентрация свободного аммиака и температура. Кроме того выявилось влияние на растворимость концентрации карбонатов в пересчете на диоксид углерода [CO₂]. Оказалось также, что степень влияния концентрационных факторов на растворимость зависит от температуры.

Получено уравнение для расчета растворимости:

$$[Cl] = 139 - 7,58 [NH_3] + 4,64 [CO_2] + t(0,116 [NH_3] - 0,108 [CO_2] + 0,0083 t - 1,15), \quad (7)$$

где [Cl], [NH₃] и [CO₂] – мольные концентрации эквивалентов NaCl, аммиака и CO₂, соответственно, моль/дм³; t – температура, °С.

Уравнение оказалось достаточно точным. Остаточное СКО – 0,048 моль/дм³, а максимальное отклонение расчета от результатов эксперимента не превышает 0,1 моль/дм³. При этом значимость уравнения весьма высока (F = 164), а коэффициент корреляции между расчетом и экспериментом равен 0,98.

В процессе исследования кинетики растворения NaCl в конденсатах варьировали размер кристаллов соли – от 1 до 5,5 мм; температура – от 40 до 80 °С, концентрация аммиака – от 4 до 6 моль/дм³ и диоксида углерода – от 0,7 до 1 моль/дм³.

После обработки экспериментальных данных получено следующее уравнение

$$k_s = 3 \cdot 10^{-7} \{87 + 11 t + 0,075 t^2 + 2,3 [NH_3]_{\text{своб}} + d(101 + 0,86t - 14,3 d)\}. \quad (8)$$

Размерность k_s – м/с.

Результаты исследования, а именно, уравнения (7) и (8) позволяют, зная объем солерастворителя и гранулометрический состав соли, рассчитать массу соли, которая должна находиться в аппарате для того, чтобы при заданном расходе жидкости достичь заданной степени насыщения раствора.

Литература

1. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д., Растворение твердых веществ./ Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов.– М. Химия, 1977. –272 с.
2. Каражанов Н. А., Основы кинетики растворения солей./ Н. А. Каражанов – Алма-Ата: Наука КазССР, 1989.– 189 с.
3. Федотьев П.П. Сборник исследовательских работ./ П.П. Федотьев – Л. ОНТИ, 1936. – 276 с.
4. Микулин Г.И. Структурная политерма пятерной системы Na^+ , $\text{NH}_4\|\text{Cl}^-$, HCO_3^- , OH^- , H_2O от 30 до 60 °С и ее применение в теории содо-нашатырного процесса. / Микулин Г.И.// Труды НИОХИМ – Харьков: НИОХИМ, 1961.– Т. 13.– с. 83–95.
5. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. / М.М. Викторов – Л.: Химия, 1972.– 464 с.
6. Зайцев И.Д. Производство соды. / И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев – М.: Химия, 1986.– 312 с
7. Инженерное оформление химических процессов./ О. Левеншпиль – М.: Химия, 1969.– 624 с.

УДК 661.321

Шмельков В.В., Райко В.Ф., Цейтлин М.А.

РІВНОВАГА І КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ НАТРІЮ ХЛОРИДУ В РОЗЧИНІ АМІАКУ І АМОНІЙНИХ СОЛЕЙ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Вивчено розчинність та кінетику розчинення натрію хлориду в системі $\text{NaCl} - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в концентраційному діапазоні, характерному для конденсатів содового виробництва. Знайдено, що розчинність та кінетика розчинення NaCl найбільше залежить від концентрації аміаку, причому аміак має висолювальну дію. Другим фактором по ступеню впливу є температура. Результати дослідження узагальнено у вигляді розрахункових рівнянь.

Shmel'kov V.V., Rayko V.F., Tseytlin M.A.

EQUILIBRIUM AND KINETICS OF SODIUM CHLORIDE DISSOLVING IN SOLUTION OF AMMONIA AND AMMONIA SALTS OF KARBON ACID

Solubility and kinetics of sodium chloride dissolving in the system $\text{NaCl} - \text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in a concentration range, which is specific for condensates of soda ash production is studied. It is found, that main factor, which influence solubility and kinetics of NaCl dissolution, is the concentration of ammonia, thus an ammonia is a salting-out agent. A next factor on the degree of influence is a temperature. Research results are generalized as equations for calculation of solubility and dissolving speed of NaCl .