

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Байбулатов Салават Ісхакович

УДК 66. 021. 3

**АБСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РОЗЧИНОМ СУЛЬФІДУ БАРІЮ
У ВИРОБНИЦТВІ КАРБОНАТУ БАРІЮ**

Спеціальність 05.17.08 – Процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2003

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Стерлітамацькому відкритому акціонерному товаристві “Сода”, Російська Федерація.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент

Цейтлін Мусій Абрамович

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Фокін Віталій Сергійович

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, професор кафедри теплотехніки;

доктор технічних наук, професор

Юшко Віталій Ларионович

Український державний хіміко-технологічний університет м. Дніпропетровськ, завідувач кафедри обладнання хімічних виробництв.

Провідна установа: Сумський державний університет,

Міністерство освіти і науки України, м. Суми.

Захист відбудеться: “_24_”_квітня_ 2003 р. в _14⁰⁰_ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” (61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий “_19_”_березня_ 2003 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Тимченко В. К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво солей барію займає значне місце у структурі хімічної промисловості України і країн СНД. Одним з основних продуктів цього виробництва є вуглекислий барій, що знаходить застосування у виробництві скла спеціальних сортів і є сировиною для одержання багатьох інших солей барію.

Наразі на заводах країн СНД вуглекислий барій виробляють наступним чином. Баритовий концентрат обпалюють у присутності вуглецю. При цьому утворюється сульфід барію, який вилуджують і обробляють хлористоводневою кислотою. Хлорид барію, що утворився, осаджують карбонатом натрію. Перевагою цієї технології є висока чистота отриманого продукту, недовіками – використання в якості сировини коштовних хімікатів, громіздке апаратурне оформлення і, як наслідок, висока собівартість продукту.

Перехід до ринкових умов господарювання призвів до необхідності розширення номенклатури барієвих солей і істотного зниження їх собівартості. Рішення цих задач обумовило потребу у новій апаратурі безперервної абсорбції діоксиду вуглецю (карбонізації) для одержання карбонату барію шляхом безпосередньої карбонізації розчину сульфиду барію. У СНД апаратури для реалізації такого процесу дотепер не виробляється і відомості для її розрахунку в літературі відсутні.

Зважаючи на це, актуальними та своєчасними є дослідження процесу масообміну під час абсорбції CO_2 розчином BaS , які б дозволили розробити обладнання виробництва карбонату барію безперервним способом шляхом прямої карбонізації розчину сульфиду барію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-технічної програми по раціональному використанню природних ресурсів, що затверджена Постановою № 71 від 5.03.94 р. Кабінету Міністрів республіки Башкортостан “Про невідкладні заходи і основні напрямки природоохоронних робіт в Республіці Башкортостан”, а також науково-технічної програми 01.003 “Основні напрямки розвитку виробництва кальцинованої соди до 2010 р., п.15,” затвердженої Державним комітетом з науки і техніки (Постанова № 555 від 30.10.85 р.)”

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є одержання наукових даних для проектування апаратури процесу одержання карбонату барію шляхом абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфиду барію.

Відповідно до цієї мети сформульовані і вирішені такі задачі:

- вивчена і проаналізована література по абсорбції діоксиду вуглецю лужними розчинами;
- досліджені особливості масопередачі у процесі абсорбції діоксиду вуглецю розчинами сульфиду і гідросульфиду барію, та вплив на неї десорбції сірководню;
- виконано порівняння контактних пристроїв для реалізації процесу;

- розроблена математична модель апарата для карбонізації та метод розрахунку рушійної сили сорбції сірководню, що протікає паралельно з карбонізацією сульфїду барію;
- в умовах пілотної установки перевірені результати лабораторних досліджень.

Об'єкт досліджень – процес абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію.

Предметом дослідження є масоперенос на ковпачкових, сітчастих та провальних тарілках під час абсорбції діоксиду вуглецю з газу печей випалювання вапна розчином сульфїду барію, що ускладнений десорбцією сірководню та кристалізацією карбонату барію.

Методи дослідження У роботі застосовувалися методи фізичного і математичного моделювання процесів, що досліджувались. Під час дослідження фізичних моделей хімічні аналізи виконувалися із застосуванням об'ємних, вагових методів, фізико-хімічного аналізу, як-то, потенціометричного титрування та інших. Математичне моделювання здійснювалося за допомогою ПЕОМ. Обробка результатів досліджень проводилася із застосуванням відповідних програмних пакетів, що реалізують методи математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлена залежність між величиною коефіцієнта масопередачі і ступенем карбонізації розчину сульфїду барію. Зокрема, встановлено, що по досягненню п'ятдесяти процентного ступеня карбонізації, коефіцієнт масопередачі зменшується більше, ніж на порядок;
2. Вперше в умовах єдиної методики вивчена масопередача в процесі абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію на провальній, сітчастій та ковпачковій тарілках, отримані нові дані щодо розрахунку коефіцієнта масопередачі на цих контактних пристроях в залежності від гідродинамічних факторів, концентрації реагентів та температури;
3. Вперше вивчена масопередача при десорбції сірководню з розчину гідросульфїду барію та її вплив на коефіцієнт масопередачі процесу абсорбції діоксиду вуглецю, що протікає паралельно.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Для розрахунку коефіцієнта масопередачі отримані рівняння, що можуть бути використані при проектуванні абсорберів для одержання карбонату барію;
2. Розроблена методика розрахунку кількості контактних пристроїв для апарата, що проектується, а також для оцінки результатів роботи діючого абсорбера для одержання карбонату барію з розчину його сульфїду;
3. Спроектовано та випробувано експериментальний абсорбер для одержання карбонату барію шляхом прямої карбонізації розчину сульфїду барію на Стерлітамацькому ВАТ “Сода”.

Практичні та наукові результати дослідження дозволили розробити на Стерлітамацькому ВАТ “Сода” технічний проект абсорбера для проведення процесу карбонізації розчину сульфідну барію. Розроблена за результатами дисертації установка карбонізації розчину сульфідну барію включена в проект модернізації виробництва карбонату барію.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувач розробив лабораторної установки і виконав експериментальні дослідження, реалізував на ЕОМ математичну модель процесу абсорбції діоксида вуглецю розчином сульфідну барію і провів обчислювальний експеримент, організував і провів випробування дослідного апарата, обробив результати цих випробувань, брав участь в розробці рекомендацій із проектування абсорбера для промислової реалізації процесу карбонізації розчину сульфідну барію та підготував завдання на розробку технічного проекту апарата.

Апробація роботи Основні положення дисертаційної роботи доповідались на ряді конференцій, зокрема, VI Всеукраїнській науково-методичній конференції з міжнародною участю “Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій”. Дніпродзержинськ. -2002 р.; 1-й обласній конференції молодих науковців ”Освіта, наука, виробництво – шляхи інтеграції”. – Харків. – 2002 р.; науково-методичних конференціях «Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної освіти в вузах».– Одеса, ОДАХ . – 2000 , 2002 рр. та обговорювалися на засіданнях науково-технічної ради НДІОХІМ (м. Харків), технічної ради ВАТ “Сода” (м. Стерлітамак), наукових семінарах кафедри ХТПЕ НТУ “ХП”.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 5 друкованих працях, що опубліковані у фахових наукових виданнях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та 2 додатків. Повний обсяг дисертації складає 134 сторінки, з них 22 ілюстрації по тексту, 2 ілюстрації на 2 сторінках, 12 таблиць по тексту, 2 додатки на 9 сторінках, 79 найменувань використаних літературних джерел на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *першому* розділі наведено аналітичний огляд літератури з методів виробництва карбонату барію, апаратури для абсорбції діоксиду вуглецю лужними розчинами.

При абсорбції діоксиду вуглецю лужними абсорбентами, розчинений CO_2 вступає в реакцію, в основному, із гідроксид-іоном і недисоційованою водою. Від рН розчину залежить, яка з цих двох реакцій визначає швидкість абсорбції. Недисоційовані з'єднання і іони, що присутні в абсорбенті, істотно впливають на кінетику абсорбції діоксиду вуглецю і її прогнозування в цьому випадку можливо тільки на підставі експериментальних досліджень.

Водночас, у літературних джерелах не було виявлено достатньо відомостей про механізм і швидкість абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію.

У відповідності з результатами огляду літератури, були сформульовані задачі дослідження, що складаються з таких напрямків. Експериментальне вивчення впливу гідродинамічних і концентраційних факторів на коефіцієнт масопередачі в процесі абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію стосовно до барботажних апаратів, із виявленням стадій, що лімітують, і напрямків інтенсифікації абсорбції. Теоретичне дослідження процесу абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію з одержанням алгоритму розрахунку рушійної сили процесу десорбції сірководню. Розробка методики розрахунку абсорбера для проведення процесу карбонізації розчину сульфїду барію. Перевірка результатів експериментальних і розрахункових досліджень на дослідній установці в промислових умовах з видачею рекомендацій по проектуванню інтенсивного промислового абсорбера.

В *другому* розділі приведено опис експериментального устаткування, методик досліджень і первинної обробки результатів експерименту.

Лабораторні дослідження провадились на установці, яка містила лабораторний абсорбер зі змінними тарілками та прилади для дозування і підготовки газової суміші й дозування рідини – абсорбенту. Досліджувалися: провальна дірчаста, сітчаста і ковпачкова барботажні тарілки. Вимірювання температури й тиску виконували стандартними приладами. Хімічні аналізи виконувалися із застосуванням типових методик, що є звичайними в виробництві барієвих солей. За результатами експерименту обчислювали коефіцієнт масопередачі по діоксиду вуглецю. Досліджували залежність цих коефіцієнтів від параметрів. Результати наводились, головним чином, у графічній формі, але найбільш важливі залежності були опрацьовані за допомогою методів лінійного регресійного аналізу і нелінійного оцінювання з одержанням розрахункових формул.

Промислові дослідження провадились на пілотному апараті, що був обладнаний відповідним вимірювальним обладнанням та пристроями для відбору проб на хімічний аналіз.

У *третьому* розділі наведені результати лабораторного дослідження процесу абсорбції діоксиду вуглецю (карбонізації) розчином сульфїду барію. Знайдено, що цей процес протікає у дві стадії. На першій, при ступені перетворення сульфїду барію в карбонат $X < 0,5$, має місце утворення карбонату та гідросульфїду барію. На другій стадії при $X < 0,5$ протікає карбонізація гідросульфїду барію, що утворився на першій стадії, а тому лужність розчину значно знижується. Тому було очікуваним, що швидкість абсорбції діоксиду вуглецю на різних стадіях буде різною. Досліди з перевірки цього припущення провадились за таких умов: швидкість газу, що віднесена до повного перетину лабораторного абсорбера - 0,06 і 0,007 м/с; концентрація діоксиду вуглецю в газі 40 %; масова частка сульфїду барію у вихідному розчині 7,9 %; температура 50 °С; глибина барботажу 50 см.

Швидкість карбонізації на першій стадії виявилася істотно вищою, ніж на другій. У межах кожного з наведених вище інтервалів ступеня перетворення швидкість карбонізації залишалася практично постійною. Що стосується десорбції сірководню, то в інтервалі ступеня перетворення від 0 до 0,5 сірководень із розчину практично не виділявся. Десорбція починалась при ступенях перетворення близьких до 0,5 і закінчувалась практично одночасно із закінченням процесу карбонізації.

Попереднє дослідження показало істотну зміну характеристик процесу при ступеню перетворення 0,5, тому подальші, більш докладні, досліди виконувалися окремо для абсорбентів із ступенем перетворення більш та менш за 0,5. Це дослідження виконувалося в проточному апараті діаметром 60 мм. Вивчався вплив гідродинамічних параметрів, температури і складу абсорбенту та абсорбтиву на швидкість карбонізації. Інтервали варіювання параметрів були такі: швидкість газу $0,2 \div 1,2$ м/с; щільність зрошення $0,004 \div 0,040$ м³/м²·с; температура $20 \div 90$ °С; об'ємна частка діоксиду вуглецю в газі $5 \div 40$ %; масова частка гідросульфиду барію в розчині $5 \div 9$ %. Вибір умов експерименту визначався можливими значеннями параметрів у промисловій установці.

Висока швидкість абсорбції на першій стадії дозволяла припустити, що опір абсорбції зосереджено у газі. За підтвердження цього можна було б відмовитись від подальшого дослідження карбонізації при ступеню перетворення сульфиду барію менш ніж 0,5 та використовувати для розрахунку відповідної апаратури відомі з літератури рівняння. Таким чином завданням дослідження першої стадії було визначення місця зосередження опору абсорбції. Досліджування проводилося на провальній тарілці. Виявилось, що швидкість абсорбції пропорційна рушійній силі процесу (середньологарифмічній концентрації діоксиду вуглецю в газі). Концентрація сульфиду барію в межах точності дослідів не впливає на швидкість абсорбції. Також незначним виявився і вплив температури. Це вказує на те, що опір процесу абсорбції лежить у дифузійній області. Іншими словами, масопередача є стадією, що лімітує процес.

Як показали досліди, із розглянутих чинників на коефіцієнт масопередачі істотно впливають тільки швидкість газу й щільність зрошення. Оцінка впливу перерахованих вище чинників на коефіцієнт масопередачі була отримана із застосуванням методів регресійного аналізу. Він показав, що коефіцієнти при температурі і концентрації сульфиду барію не значимі, а вплив швидкості газу й щільності зрошення визначається таким рівнянням:

$$\lg K_{r,0} = -2,87 + 1,75 \lg w + 0,19 \lg L, \quad (1)$$

де w - швидкість газу, м/с, L - щільність зрошення м³/м²·с.

Середньоквадратична помилка розрахунку $\lg K_{r,0}$ - 0,042

Згідно з рівнянням (1), визначальний вплив на коефіцієнт масопередачі справляє швидкість газу. Це властиво процесам абсорбції, де опір зосереджений у газовій фазі.

На другій стадії процесу розчин уже не містить сульфїду барію – останній цілком перетворено у гідросульфїд барію. Тому, розглядаючи другу стадію процесу, ми будемо говорити про карбонізацію розчину $\text{Ba}(\text{HS})_2$.

Для застосування у абсорбері при другій стадії процесу була виконана оцінка придатності трьох типів контактних устроїв, які добре зарекомендували себе у содовому та супутніх виробництвах, та є звичними для персоналу підприємств. Перевіряли одноковпачкову (пасетну), дірчасту провальну й дірчасту (сітчасту) тарїлку з переливом. Досліди, як і під час вивчення процесу на першій стадії, проводили в проточному апараті діаметром 60 мм. На додаток до перерахованих вище параметрів при дослідженні сітчастої і ковпачкової тарїлок, досліджувався також вплив глибини барботажу на швидкість процесу. Провальна тарїлка мала вільний перетин 19,5 %, а сітчаста 11,1 %.

Для всіх тарїлок між швидкістю абсорбції і концентрацією діоксиду вуглецю в газі була знайдена пряма пропорційність. Це дозволило надалі характеризувати процес абсорбції коефіцієнтом масопередачі.

На рис. 1. наведено графічну залежність коефіцієнта масопередачі при абсорбції діоксиду вуглецю розчином $\text{Ba}(\text{HS})_2$ від швидкості газу.

Як свідчить графік, в логарифмічних координатах точки достатньо добре лягають на прямі лінії. Це означає, що коефіцієнт масопередачі в досліджуваному діапазоні швидкостей газу пропорційний швидкості газу в ступені, що залежить від типу тарїлки. Найбільша інтенсифікація зі збільшення швидкості газу досягається на провальній тарїлці. На ковпачковій і сітчастій тарїлках збільшення коефіцієнта масопередачі зі зростанням швидкості газу приблизно однакове. Істотно (до двох порядків) більш низькі, ніж на першій стадії, значення коефіцієнту масопередачі, і його невелика залежність від швидкості газу вказують на те, що при ступені перетворення сульфїду барію більше ніж 0,5 опір абсорбції зосереджено в рідкій фазі.

Вплив щільності зрошення на коефіцієнт масопередачі менше, ніж швидкості газу, що цілком природно, якщо врахувати, що джерелом енергії для утворення міжфазної поверхні є газ. Найбільша зміна коефіцієнта масопередачі зі збільшенням щільності зрошення спостерігається на провальній тарїлці, що, як і в попередньому випадку, пояснюється залежністю висоти пінного шару на тарїлці від щільності зрошення.

Досліди показали, що температура несуттєво впливає на коефіцієнт масопередачі (віднесений до газової фази) діоксиду вуглецю розчином гідросульфїду барію. На провальній тарїлці ця залежність має мінімум, а для сітчастої і ковпачкової тарїлок вона має монотонно зростаючий характер.

Для того щоб виявити стадію, яка лімітує процес хемосорбції, коефіцієнт масопередачі віднесли до концентрації діоксиду вуглецю в рідині. Це було зроблено шляхом помноження значення коефіцієнта масопередачі, віднесеного до газу, на константу Генрі. Розрахований таким чином коефіцієнт масопередачі позначений $k_{жс}$. На рис. 2 нанесені зміни $k_{жс}$ із температурою для всіх досліджених нами тарілок. Порівняння графіків на рис. 2 із тим, які б вони мусили бути, якби стадіями, що лімітують, були хімічна реакція у основній масі рідини, або реакція у дифузійній плівці, або дифузія, як така, дає можливість зробити висновок, що процес абсорбції протікає в перехідній області, у якій контроль переходить від дифузійного опору до хімічної реакції у дифузійній плівці.

Досліди показали, що впливом концентрації гідросульфиду барію на швидкість абсорбції можна зневажити. Ця обставина підтверджує висунуте припущення про те, що хімізм процесу визначається реакцією гідратації CO_2 .

Вплив висоти переливу вивчався на сітчастій і ковпачковій тарілках. Було встановлено, що залежність коефіцієнта масопередачі від висоти переливу близька до лінійної. Спостерігалася істотна відмінність аналізованих залежностей для ковпачкової і сітчастої тарілок при висоті переливу близької до нуля. Закономірність зміни коефіцієнта масопередачі для ковпачкової тарілки різко змінюється при малих висотах переливу. Для сітчастої - вона залишається незмінною. Це пояснюється розбіжностями у способі введення газу в рідину на цих тарілках.

Порівняння експериментальних даних показує, що у дослідженому діапазоні факторів найбільша швидкість абсорбції за інших рівних умов досягалася, як це видно з рис. 1 та 2, на ковпачковій тарілці. Сітчаста тарілка виявилася в цьому відношенні дещо гіршою. Розбіжність між тарілками особливо велика при висоті переливу в інтервалі між 2-ма та 10-ма сантиметрами, тобто в умовах, коли окремі бульбашки ще не злилися між собою. При подальшому збільшенні висоти переливу структура піни на ковпачковій і сітчастій тарілках вирівнюється, і показники тарілок зближуються. Викликає зацікавленість той факт, що у супереч сталому погляді, що сітчасті тарілки зазвичай більш інтенсивні ніж ковпачкові, у нашому експерименті дані свідчать про зворотнє. На нашу думку, це є результатом того, що глибина барботажу була порівнянна з висотою ковпака. У просторі між ковпаком та стінкою дослідного апарату газ рухається швидше, ніж у вільному просторі над сітчастою тарілкою, а тому й інтенсивність абсорбції виявилась більшою. На користь такого пояснення діє зазначене вище вирівнювання коефіцієнтів масопередачі на обох порівнюваних тарілках за збільшення глибини барботажу.

Провальна дірчаста тарілка у наших дослідах мала значно нижчий коефіцієнт масопередачі ніж інші, але тенденція його зміни зі швидкістю газу вказує, що при $w > 2,5$ м/с інтенсивність масообміну на ній буде близька до ковпачкової та сітчастої тарілок. Тому можна зробити висновок, що всі досліджені тарілки придатні для проведення процесу карбонізації розчину гідросульфиду барію. Вибір із числа розглянутих конкретного типу контактної устрою для проектування абсо-

рбційної колони може базуватися на конструктивних підходах, що враховують досвід проектувальника, досвід експлуатації тих або інших апаратів і можливості доробки існуючого устаткування для проведення даного процесу.

Щоб полегшити розрахунок абсорбера, експериментальні дані були узагальнені у вигляді емпіричних рівнянь для розрахунку коефіцієнта масопередачі. Вид рівняння був такий:

$$\frac{k_{\Gamma}}{k_{\Gamma,0}} = 10^{a_1 \frac{t}{t_0}} \left(a_2 + a_3 \frac{h}{h_0} \right) \left(\frac{w}{w_0} \right)^{a_4} \left(\frac{L}{L_0} \right)^{a_5}, \quad (2)$$

де $a_1 \dots a_5$ - коефіцієнти рівняння; $h_0 = 10$ см, $t_0 = 50$ °, $w_0 = 0,7$ м/с; $L_0 = 0,015$ м³/м²·с; $k_{\Gamma,0}$ - коефіцієнт масопередачі відповідної тарілки при $h = 10$ см, $t = 50$ °С, $w = 0,7$ м/с і $L = 0,015$ м³/м²·с

Коефіцієнти рівняння (2) і характеристики його точності для кожної із досліджених тарілок, що розраховані за допомогою програми нелінійного оцінювання зі стандартного пакета статистичної обробки результатів експерименту, наведені у таблиці.

Процес абсорбції СО₂ розчином сульфиду барію супроводжується на другій стадії десорбцією сірководню. При протитечійній схемі роботи цей сірководень може абсорбуватися на першій стадії. Тому процеси абсорбції діоксиду вуглецю з паралельною абсорбцією або десорбцією сірководню були вивчені нами в окремому дослідженні.

Таблиця

Коефіцієнти й характеристики точності рівняння (2).

Тип тарілки	Коефіцієнти					$k_{\Gamma,0} \cdot 10^6$	Залишкова СКО	Коефіцієнт кореляції
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5			
Провальна	-0,042	1,12	0	0,92	0,58	4,65	0,178	0,935
Сітчаста	0,074	0,33	0,51	0,33	0,17	9,43	0,085	0,955
Ковпачкова	0,068	0,57	0,27	0,47	0,21	12,9	0,063	0,964

Було знайдено, що на першій стадії зменшення концентрації СО₂, що супроводжується збільшенням концентрації сірководню в газі, призводить до деякого збільшення коефіцієнта масопередачі по діоксиду вуглецю. Так при об'ємній долі діоксиду вуглецю – 18,3 %, а сірководню 26,4 % коефіцієнт масопередачі майже на чверть менший, ніж при масовій долі СО₂ – 4,2 та сірководню – 37,9 %. Таке явище (підвищення коефіцієнту масопередачі при паралельній абсорбції у порівнянні з уловлюванням одного компонента) відомо для випадків, коли опір абсорбції сконцентро-

ваний у газовій фазі. На другій стадії карбонізації наявність сірководню в газі і, відповідно, зміна його концентрації у рідині не впливає на абсорбцію діоксиду вуглецю.

Порівняння даних про концентрацію надлишкового сірководню під час другого ступеню карбонізації з розрахунком за рівновагою показують, що помітний опір десорбції сірководню відсутній. Так середня різниця між експериментальним і рівноважним значенням концентрації сірководню становить 0,0012 моль/л при стандартному середньоквадратичному відхиленні 0,0045 моль/л. Іншими словами, помилка різниці розрахунку та експерименту знаходиться в межах точності аналізу, і можна вважати, що по сірководню розчин знаходиться в рівновазі з газом.

Четвертий розділ присвячений математичному моделюванню процесу карбонізації розчину сульфїду барію і апарата для реалізації цього процесу.

Проведено математичне моделювання експериментального абсорбера для проведення досліджуваного процесу. За умови припущень, що на тарілці рідина повністю перемішана, газ рухається у режимі витиснення, а рівноважний тиск CO₂ дорівнює нулю, отримано рівняння для розрахунку ступеня перетворення сульфїду у карбонат барію в залежності від параметрів процесу:

$$X = \frac{y_k G}{c_0 L} \left[1 - \exp - \left(\frac{nk_r SP_{\text{общ}}}{G} \right) \right] \quad (3)$$

де y_k , c_0 – концентрації діоксиду вуглецю у газі та сульфїду барію у рідині; S – вільний перетин абсорбера, G – мольна витрата газу.

За допомогою рівняння (3) та даних щодо коефіцієнта масопередачі, отриманих у розділі 3, було отримане рівняння для розрахунку числа тарілок в апараті для проведення першої стадії процесу карбонізації.

$$n = - \frac{4,64}{G^{0,75} L^{0,19}} \ln \left(1 - 1786 \frac{L}{G} \right) \quad (4)$$

Також отримане рівняння для розрахунку ступеню перетворення сульфїду в карбонат барію в апараті діаметром 1,3 м з 11-тьма провальними тарілками, що передбачалось використати у якості пілотного.

Розрахунки показали, що для проведення першої стадії карбонізації достатньо 3-х тарілок, але для досягнення повного перетворення сульфїду у карбонат барію за високого ступеня використання газу у пілотному апараті недостатньо висоти. Результати розрахунків для другої стадії процесу за рівнянням (4) наведені на рис. 3, із якого видно, що за стехіометричного співвідношення витрат рідини та газу у пілотному апараті можна досягнути ступеня перетворення барію не більш

ніж 75 %. Лише при витраті газу, що перевищує стехіометричне співвідношення на початковий барій в 3 рази, друга стадія процесу може бути проведена в експериментальному апараті до кінця.

$$X = 0,5 + 5,60 \cdot 10^{-4} \frac{G}{L} \left[1 - \exp\left(-1,966L^{0,58} / G^{0,08}\right) \right] \quad (5)$$

Як видно з цих розрахунків, пілотний апарат можна використати лише для відпрацювання процесу карбонізації сульфідів барію, але для промислового використання має бути спроектований інший апарат.

При визначенні параметрів міжфазної рівноваги, що важливі при вирахуванні, наприклад, рушійної сили сорбції сірководню і діоксиду вуглецю, практичну зацікавленість викликають методи, що дозволяють розраховувати іонний склад карбонізованого розчину сульфідів барію. Базуючись на даних про рівновагу реакцій, що протікають у розчині, рівняннях матеріального балансу іонів і умови електронейтральності розчину, було отримано рівняння для розрахунку концентрації іона водню (κ) у карбонізованому розчині сульфідів барію. Вирішення цього рівняння (п'ятого ступеню) аналітичними методами виявилось неможливим, але, як показали розрахунки, залежність концентрації іона водню від відношення $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при концентраціях $[Ba_{общ}]$ у найбільш важливому інтервалі $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ від 0,46 до 0,54 може бути спрощено до рівняння гіперболи:

$$\kappa = 10^{-11} \left(a_1 + \frac{a_2}{b_0 / c_0 - 0,5 + \sqrt{(b_0 / c_0 - 0,5)^2 + 2a_2 / a_3}} \right) \quad (6)$$

де b_0 , c_0 – концентрації іонів барію – $[Ba_{общ}]$ і сірки – $[S_{общ}]$ у розчині, відповідно, моль/л; $a_1 = 0,061[S_{общ}]^{0,482}$, $a_2 = (16,4 + 10,38/[S_{общ}])/10^4$, $a_3 = 12600$

Запропонована математична модель дозволяє обчислити значення рН розчину сульфідів барію, за яким, у свою чергу, можна обчислити рівноважний тиск сірководню. Так при $c_0 = 0,5$ моль/л та температурі 25 °С

$$p_{H_2S}^* = 0,0035 + \frac{0,00026}{b_0 / c_0 - 0,5 + \sqrt{(b_0 / c_0 - 0,5)^2 + 6,12 \cdot 10^{-7}}} \quad (7)$$

Це рівняння використано в розрахунках десорбції сірководню на другій стадії процесу карбонізації.

У *н'ятому* розділі описані дослідження процесу абсорбції на дослідному апараті у промислових умовах та приведені рекомендації по промислового впровадженню процесу.

Експерименти показали, що при відпрацюванні першої стадії у дослідному апараті, де встановлено одинадцять тарілок, як це і передбачали розрахунки, діоксид вуглецю практично цілком видобувається з газу.

При дослідженні другої стадії процесу виявилось, що між розрахунком і експериментом є розбіжність, яка обумовлена збільшенням розмірів пілотного апарату у порівнянні з лабораторним. Виявилось, що задовільний збіг розрахунку з експериментом досягається при зменшенні k_T , який розраховано по формулі (2), на 24 %. Після такого коригування рівняння може бути застосоване для розрахунку промислового апарату.

Виявлені в процесі дослідження особливості, дозволяють рекомендувати проведення процесу карбонізації у двох окремих апаратах, кожний для своєї стадії, із проміжним відводом газу на очищення від сірководню. Останнє повинно провадитися селективно. Тобто, із газу необхідно вилучити тільки сірководень. Діоксид вуглецю в процесі очищення повинен видалятися в мінімальному ступені. В умовах Стерлітамацького ВАТ “Сода” це можна виконати, наприклад, шляхом промивання газу содовим розчином із наступним використанням поглинаючої рідини в содовому виробництві.

Розрахунок апаратури показав, що для проведення першої стадії достатньо абсорбера з декількома тарілками, які для простоти можуть бути провального типу. Зокрема, з метою економії коштів, для проведення першої стадії може бути використано абсорбер, що застосовувався в пілотній установці.

Для проведення другої стадії необхідно виготовити спеціальний апарат. Через обмеження, що накладаються на висоту установки будівельними конструкціями барієвого виробництва Стерлітамацького ВАТ “Сода”, відстань між тарілками у такому апараті повинна бути зведеною до мінімуму. Тому був рекомендований і розрахований абсорбер із суцільним барботажем шаром, який було секційовано по висоті пасетами. Діаметр рекомендованого апарату 1 м, число пасет - 12, висота кожного 0,6 м.

На підставі цього розрахунку автором було розроблено технічне завдання, а по ньому – технічний проект апарату для проведення другої стадії карбонізації.

Впровадження нового абсорбера для отримання карбонату барію методом безпосередньої карбонізації сульфідів барію, який розроблено за результатами дисертації, дозволить заощадити при виробництві однієї тони карбонату барію до 185 кг соляної кислоти (у перерахунку на основну речовину) та до 500 кг кальцинованої соди.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено задачу розробки наукових основ проектування апаратів для абсорбції діоксида вуглецю розчином сульфідів барію у виробництві карбонату барію. Досліджено закономір-

ності абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфїду барію, що супроводжується десорбцією сірководню, розроблена методика розрахунку апарата та виконане його дослїдне відпрацювання у промислових умовах.

1. Аналіз літератури показав, що коефіцієнт масопередачі при абсорбції діоксиду вуглецю лужними абсорбентами, визначається реакціями розчиненого CO_2 з гідроксид-іоном і водою. Недисоційовані з'єднання та іони, що є присутнім в абсорбенті, впливають на інтенсивність абсорбції діоксида вуглецю, і прогнозування її швидкості в цьому випадку можливо тільки на підставі експериментальних досліджень. У той же час у літературних джерелах не було виявлено інформації, що дозволяла б розраховувати масообмінні процеси при абсорбції діоксида вуглецю розчином сульфїду барію.

2. Вперше знайдено, що процес абсорбції діоксида вуглецю розчином сульфїду барію протікає у дві стадії, що відрізняються швидкістю абсорбції. На першій стадії коефіцієнт масопередачі цілком визначається гідродинамічними факторами. Опір абсорбції зосереджено у газовій фазі. Отримане рівняння для розрахунку коефіцієнта масопередачі на провальній тарілці.

3. Дослідження провальної (протитечійної дїрчастої), ковпачкової (пасетної) і сітчастої тарілок для проведення другої стадії карбонізації показало, що, як і на першій стадії, на коефіцієнт масопередачі визначально впливають гідродинамічні фактори, але за абсолютним значенням він на два порядки менший. Опір масопередачі зосереджений у рїдині.

4. Порівняння досліджених тарілок показало, що сітчаста і ковпачкова тарілки у дослідженому діапазоні параметрів мають коефіцієнт масопередачі у 2-4 рази вищий, ніж провальна тарілка. Однак тенденція зміни коефіцієнта масопередачі з ростом швидкості газу така, що при швидкостях газу вище 2,5 м/с можна очікувати, що усі досліджені тарілки, можуть бути використані для апаратного оформлення розглянутого процесу. Отримані рівняння для розрахунку коефіцієнта масопередачі по діоксиду вуглецю.

5. Дослідження впливу сорбції сірководню на абсорбцію діоксида вуглецю на першій стадії карбонізації показало, що наявність сірководню в газі впливає (прискорює) на абсорбцію CO_2 лише при незначних концентраціях останнього у газі. На другій стадії присутність сірководню в газі не позначається на коефіцієнті масопередачі по CO_2 , а інтенсивність десорбції сірководню настільки висока, що розчинений не зв'язаний з барієм сірководень знаходиться в стані близькому до рівноваги з газом.

6. Розроблено математичну модель дослїдного апарата для проведення процесу карбонізації розчину сульфїду барію. За її допомоги зроблено прогноз стосовно показників роботи дослїдного апарату. Так для проведення першої стадії процесу досить трьох тарілок. Друга стадія процесу

може пройти в дослідному апараті з одинадцятьма тарілками до кінця при триразовому надлишку газу.

7. Відпрацювання процесу карбонізації на дослідному апараті у промислових умовах та перевірка на ньому адекватність математичної моделі апарату показала, що за зниження величини коефіцієнта масопередачі на 24 %, математична модель адекватно описує досліджений апарат.

8. За результатами лабораторного вивчення та дослідного відпрацювання процесу для апаратного оформлення промислової установки на першій стадії процесу рекомендовано використати існуючу колону з дірчастими провальними тарілками. Для другої стадії зроблені розрахунки, видані вихідні дані і розроблено технічний проект апарата з пасетними тарілками, що має діаметр 1 м та висоту активної частини 7,2 м, де встановлено 12-ть пасет.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Цейтлин М.А., Гитис Э.Б., Байбулатов С.И., Алексеева Е.В. Кинетика карбонизации раствора сульфида бария. // Труды НИОХИМ. –Харьков: НИОХИМ – 2001.– Т.72.– С.148-151.

Здобувач виконав експериментальну частину роботи, запропонував форму рівняння, що описує залежність масопередачі від швидкості газу та знайшов його коефіцієнти.

2. Молчанов В.И., Цейтлин М.А., Гитис Э.Б., Байбулатов С.И. Получение карбоната бария карбонизацией сульфида бария. // Хімічна промисловість України.– К., 2002.–№ 3. – С. 6-9.

Здобувач організував та виконав експериментальне дослідження карбонізації на провальній, сітчастій та ковпачковій тарілках, обробив його результати та брав участь у підготовці публікації.

3. Цейтлин М.А., Байбулатов С.И. Особенности кинетики процесса абсорбции диоксида углерода раствором сульфида бария // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ ”ХПІ”. – 2002.- Т.1, № 6, – С.76-79.

Здобувач експериментально дослідив наявність двох стадій у процесі карбонізації сульфиду барію, що відрізняються швидкістю абсорбції.

4. Цейтлин М.А., Гавриленко С.И. Байбулатов С.И., Райко В.Ф. Математическое моделирование зависимости рН от состава при карбонизации раствора сульфида бария. // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ”ХПІ”. – 2002.– Т.1, № 9, – С.109-114.

Здобувач запропонував систему рівнянь балансу іонів під час абсорбції, вирішив систему рівнянь на ЕОМ та приймав участь у підготовці публікації статті.

5. Цейтлин М.А., Байбулатов С.И. Сорбция сероводорода растворами сульфида и гидросульфида бария в процессе карбонизации.// Вісник Вісник Національного технічного університету «ХПІ».– Харків: НТУ «ХПІ», 2002.– Т. 2, № 6.– С. 152-154.

Здобувач на підставі узагальнення літературних даних та особисто виконаних експериментів довів, що у процесі карбонізації розчину гідросульфіду барію система є близькою до рівноваги.

АНОТАЦІЇ

Байбулатов С.І. Абсорбція діоксиду вуглецю розчином сульфіду барію у виробництві карбонату барію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, 2003 р.

Робота присвячена розробці наукових основ проектування апаратів для абсорбції діоксиду вуглецю (карбонізації) розчином сульфіду барію у виробництві карбонату барію. Досліджено закономірності абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфіду барію, що супроводжується десорбцією сірководню. Вперше знайдено, що процес абсорбції діоксиду вуглецю розчином сульфіду барію протікає у дві стадії, що відрізняються швидкістю абсорбції. На першій стадії опір абсорбції зосереджено у газовій фазі. Дослідження провальної, ковпачкової і сітчастої тарілок для проведення другої стадії карбонізації показало, що коефіцієнт масопередачі за абсолютним значенням на два порядки меншій ніж на першій, та опір масопередачі зосереджений у рідині. Отримані рівняння для розрахунку коефіцієнта масопередачі для обох стадій процесу.

Отримано математичну модель апарата для проведення процесу карбонізації розчину BaS, яка відпрацьована на дослідному апараті у промислових умовах. Розроблено технічний проект апарата з пасетними тарілками.

Ключові слова: масопередача, процес абсорбції, абсорбер, абсорбція діоксиду вуглецю, десорбція сірководню, контактні устрої, ковпачкова тарілка, протитечійна тарілка, сітчаста тарілка.

Байбулатов С.И. Абсорбция диоксида углерода раствором сульфида бария в производстве карбоната бария.– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии.– Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, г. Харьков, 2003 г.

Диссертация посвящена разработке научных основ проектирования аппаратов для абсорбции диоксида углерода раствором сульфида бария в производстве карбоната бария.

Впервые установлено, что карбонизация раствора сульфида бария протекает в две стадии, различающиеся по скорости абсорбции диоксида углерода. На первой стадии при степени превращения BaS в карбонат бария $X < 0,5$ абсорбция CO_2 сопровождается превращением сульфида бария в карбонат и гидросульфид. Сероводород в газовую фазу не выделяется, а скорость процесса относительно высока. На второй стадии при $X < 0,5$ гидросульфид бария превращается в карбонат и щелочность раствора резко падает. Поэтому в газовую фазу выделяется сероводород, а скорость карбонизации падает, по меньшей мере, на порядок.

На первой стадии карбонизации скорость абсорбции диоксида углерода пропорциональна его концентрации в газе. Концентрация бария в растворе не оказывает влияния на скорость поглощения CO_2 . Последняя полностью определяется скоростью газа в полном сечении аппарата и плотностью орошения. Показано, что сопротивление абсорбции сосредоточено в газовой фазе. Поэтому интенсификация процесса возможна путем увеличения скорости газа. Получено уравнение для расчета коэффициента массопередачи для провальной тарелки применимое для расчета процесса абсорбции диоксида углерода раствором сульфида бария на первой стадии процесса.

Выполнено сравнительное исследование провальной, колпачковой и ситчатой тарелок для проведения второй стадии карбонизации раствора сульфида бария. Как и на первой стадии карбонизации на ее скорость определяющее влияние оказывают гидродинамические факторы: скорость газа в полном сечении аппарата, плотность орошения и для переливных тарелок высота перелива. Температура по-разному влияет на скорость абсорбции на разных тарелках. На провальной тарелке с ростом температуры коэффициент массопередачи падает, а на переливных – растет. Степень влияния гидродинамических факторов и температуры на скорость абсорбции указывает на то, что лимитирующей стадией является массопередача, и сопротивление ей сосредоточено в жидкости. Сопоставление характеристик исследованных тарелок показало, что, хотя в исследованном диапазоне скорость массопередачи на переливных тарелках была в 2-4 раза выше, чем на противоточной, все они, в принципе, могут быть использованы для конструирования абсорбера. Такой вывод можно сделать из анализа тенденций изменения коэффициента массопередачи, который показывает, что при скорости газа 2,5 м/с и выше интенсивность работы тарелок будет примерно одинаковой. Получены уравнения для расчета коэффициента массопередачи при карбонизации раствора гидросульфида бария для всех исследованных тарелок.

Карбонизация раствора сульфида бария на второй стадии процесса сопровождается десорбцией сероводорода, который в противоточном абсорбере поступает в верхнюю часть аппарата, где щелочность выше и может абсорбироваться. Изучение абсорбции сероводорода, протекающей параллельно с карбонизацией на первой стадии, показало, что наличие сероводорода в газе оказывает влияние (ускоряет) на скорость абсорбции CO_2 лишь при незначительных его концентрациях в газе. На второй стадии присутствие сероводорода в газе не сказывается на коэффициентом

те массопередачи по CO_2 . Интенсивность десорбции сероводорода, протекающей параллельно с карбонизацией, настолько высока, что концентрацию H_2S в растворе можно считать равновесной с газовой фазой.

По результатам лабораторного исследования разработана математическая модель абсорбера для проведения процесса карбонизации раствора сульфида бария и с ее помощью оценены ожидаемые результаты работы опытного аппарата.

На основании анализа условий равновесия в системе $\text{BaS} - \text{Ba}(\text{HS})_2 - \text{H}_2\text{S}$ разработана методика расчета равновесных давлений сероводорода над растворами сульфида бария с различной степенью карбонизации. Установлено, что на второй стадии карбонизации равновесное давление сероводорода, не связанного с ионом бария, можно рассчитывать по тем же формулам, что и для водного раствора сероводорода.

Разработана и испытана в производственных условиях опытная установка для отработки процесса карбонизации раствора сульфида бария. Показано, что при снижении величины коэффициента массопередачи на 24 % против значений, найденных в лабораторных опытах, математическая модель адекватно отображает процесс. Разработаны рекомендации по аппаратурному оформлению промышленной установки карбонизации. В частности, для первой стадии процесса рекомендовано использование существующей колонны с дырчатыми провальными тарелками. Для второй стадии рассчитан и разработан технический проект абсорбера, имеющего диаметр 1 м и высоту активной части 7,2 м с 12 пассетными тарелками.

Ключевые слова: массопередача, процесс абсорбции, абсорбер, абсорбция диоксида углерода, десорбция сероводорода, контактные устройства, колпачковая тарелка, противоточная тарелка, ситчатая тарелка.

S.I. Baybulatov. Absorption of carbon dioxide by a solution of barium sulphide in barium carbonate production. - Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of engineering sciences in specialty 05.17.08 – processes and equipment of chemical technology. National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2003.

The work develops a scientific basis for designing equipment for absorption of carbon dioxide (carbonization) by a solution of barium sulphide in barium carbonate production. It researches the mechanisms of carbon dioxide absorption by a solution of barium sulphide, which is accompanied by desorption of hydrogen sulphide. It obtains for the first time that the process of carbon dioxide absorption by a solution of barium sulphide proceeds in two stages, which differ in the speed of absorption. During the first stage the resistance to absorption is concentrated in the gas phase. Research of the fall-through, bubble-cap and mesh trays for the second stage of carbonization has shown that the absolute value of the mass

transfer coefficient is two orders of magnitude less than that of the first stage and the resistance to absorption is concentrated in the liquid. The work obtains equations for calculation of the mass transfer coefficient for both stages.

The work develops a mathematical model of an apparatus for carbonization of a solution of BaS, which has been refined at an experimental apparatus in production conditions. A technical design of an apparatus with passet trays was developed.

Keywords: mass transfer, absorption process, absorber, carbon dioxide absorption, desorption of hydrogen sulphide, contact equipment, bubble-cap tray, countercurrent tray, mesh tray.

Автореферат

**АБСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ РОЗЧИНОМ СУЛЬФІДУ БАРИЮ У ВИРОБНИЦТВІ
КАРБОНАТУ БАРИЮ**

БАЙБУЛАТОВ САЛАВАТ ІСХАКОВИЧ

Відповідальний за випуск

Підп. до друку 2003 р. Формат видання 145x215.

Формат паперу 60x90/16. Папір Могра. Друк – ризографія.

Обсяг 0,9 авт. арк. Наклад 100 прим. Зам. №

Видавничий центр НТУ “ХПІ”. Свідоцтво ДК № 116 від 10.07.2000 р.

Друкарня НТУ “ХПІ”, 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21
