

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Шестопалов А.В., Филоненко Д.В.

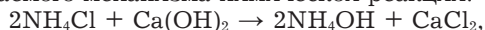
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Исследованы кинетические характеристики разложения хлорида аммония. Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность и скорость регенерации аммиака известью. Установлено, что константа реакции разложения хлорида аммония зависит от температуры и дисперсности извести.

**Ключевые слова:** реактор-смеситель, разложение хлорида аммония, известковое молоко, кинетика реакции.

**Постановка проблемы.** В отношении реактора-смесителя отделения дистилляции аммиачно-содового производства предъявляется основное требование – высокая степень разложения связанного аммиака при минимальном времени пребывания реагентов в реакционной зоне. На ход химической реакции разложения оказывает влияние состав подводимых в реактор-смеситель веществ, гидродинамика потока реагирующих веществ и тепло-массообменные процессы, протекающие в смесителе. Наличие в известковом молоке небольших количеств (5–8 н.д.) малоактивных форм гидроокиси кальция и необходимость их утилизации, а также с целью ликвидации пересыщения раствора по  $\text{CaSO}_4$  требуют продолжительного времени пребывания реагентов в объеме реакционной зоны (20–40 мин.), что обуславливает габариты промышленной аппаратуры. Перспективным направлением исследований в области усовершенствования реактора-смесителя отделения дистилляции является снижение времени разложения хлористого аммония до 5 мин. и менее, что позволит существенно сократить объем реакционной зоны и в несколько раз уменьшить циркуляционный поток кристаллов ангидрита в реакторе-смесителе, тем самым улучшить технико-экономические показатели процесса.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Анализ исследований ряда авторов [1–3] показывает, что процесс разложения хлорида аммония гидроокисью кальция имеет три последовательные стадии: диффузия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с поверхности кристаллов суспензии в раствор (диффузионная область), диссоциация растворенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (переходная область) и химическое взаимодействие ионов как в растворе, так и на непосредственно с поверхности кристалла (кинетическая область). В соответствии с общепринятыми теоретическими положениями химической кинетики [4] можно считать, что скорость процесса разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  активной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  определяется ионообменной необратимой элементарной химической реакцией [5]. Порядки химической реакции по хлористому аммонiu  $n_A = 2$  и по гидроокиси кальция  $n_B = 1$  могут быть приняты на основании предполагаемого механизма химической реакции:



где уравнение скорости реакции записываются в виде

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}; \quad -\frac{dC_B}{d\tau} = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}; \quad (1)$$

$C_A$  и  $C_B$  – текущие значения концентраций соответственно вещества А (хлорид аммония) и вещества В (гидроокись кальция);

$k$  – константа скорости химической реакции;

$\tau$  – время.

Следует отметить небольшое отличие численных значений стехиометрических коэффициен-

тов уравнения от величин порядков реакции по каждому реагенту, найденных экспериментально различными авторами. В объеме реакционной смеси рН раствора составляет около 6,6–9,5 и способствует полной диссоциации растворенного гидроксида кальция [6]. В противном случае порядок реакции по  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может быть не равным 2. Дополнительная проверка влияния диффузии на механизм процесса возможна в дополнительных опытах с помощью уравнения зависимости константы скорости процесса от температуры, известного как уравнение Аррениуса

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность константы скорости реакции, отнесенный к единицам концентрации;

$E$  – энергия активации;

$T$  – температура реакционной смеси;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (2) точно отражает данную зависимость, и если возможны некоторые отклонения от этого закона, то они должны быть приняты за доказательство сложности реакции диффузией [7]. С помощью экспериментальных данных изучения влияния температуры на константу скорости и уравнения (2) можно определить значение энергии активации. Левеншпиль О. [5] приводит несколько эмпирических правил оценки энергии активации элементарных реакций по энергиям разрыва связей.

**Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы.** Ввиду того, что на ход химической реакции оказывает влияние состав подаваемых в смеситель веществ, гидродинамика потоков и тепло-массообменные процессы протекающие в реакторе, то для повышения эффективности работы смесителя усовершенствованной конструкции необходимо проведение экспериментальных исследований кинетики разложения хлорида аммония гидроокисью кальция и выявление факторов влияющих на этот процесс.

**Цель статьи.** Главной целью этой работы является изучение кинетики разложения хлорида аммония гидроокисью кальция и определение факторов, влияющих на эффективность и скорость процесса.

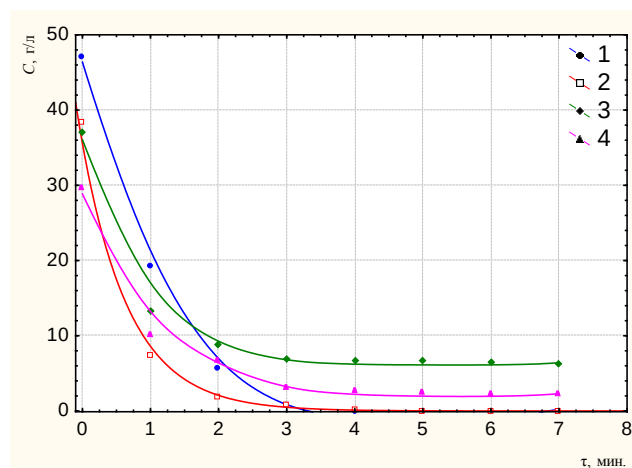
Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- провести экспериментальное исследование кинетики разложения нашатыря гидроокисью кальция и исследование перемешивания жидкости (структура жидкостного потока исследовалась также и на промышленном смесителе);

- разработать математическую модель процессов, в состав которой входят уравнения зависимости константы скорости реакции от температуры, уравнения, описывающие структуру жидкостного потока;

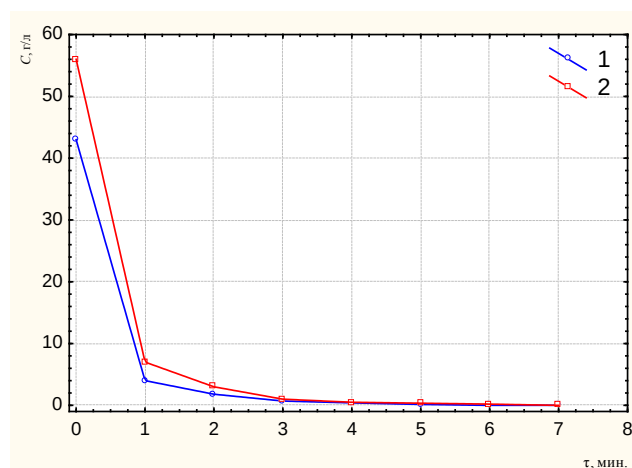
– проверить адекватности математической модели реальному процессу, ее корректировка и расчет реактора-смесителя.

**Изложение основного материала.** Наличие многих взаимосвязанных факторов, влияющих на процесс, обусловили следующий подход к решению задачи: математическое моделирование реактора-смесителя на основе экспериментальных данных, полученных на модели реактора смесителя, подключенной по жидкости параллельно действующему промышленному аппарату. Экспериментальная часть работы была проведена на модели реактора смесителя, установленной на одном из содовых заводов. Эксперименты позволили осуществить проверку кинетического уравнения реакции разложения и определить численное значение порядков реакции отдельно для каждого реагирующего компонента. Опытные данные представлены в виде графиков (рис. 1, 2), по которым вычислены значения  $dC/dt$  в каждой точке и определены значения порядков химической реакции при различных температурных и концентрационных условиях.



- 1 – в условиях большого избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $t = 53^\circ\text{C}$ ;  
 2 – в условиях большого избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $t = 65^\circ\text{C}$ ;  
 3 – при  $t = 22^\circ\text{C}$  (в условиях избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ );  
 4 – при  $t = 14^\circ\text{C}$  (в условиях избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

**Рис. 1.** График изменения концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  во времени



- 1 – при  $t = 24^\circ\text{C}$  (в условиях избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ );  
 2 – при  $t = 14^\circ\text{C}$  (в условиях избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

**Рис. 2.** График изменения концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  во времени

Скорость реакции может зависеть от скорости диффузии, однако турбулентизация реакционной массы в достаточной степени ускоряет этот процесс, что подтверждается хорошим совпадением экспериментальных точек с прямыми линиями (рис. 3 и 4). Так как в реакции принимает участие два вещества, для определения порядка реакции по одному из них проведение реакции осуществляется при значительном избытке одного из веществ. Опыты на модели реактора-смесителя были проведены при большом избытке хлористого аммония (рис. 1, кривые 1 и 2). В этом случае процесс описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{dC_B}{dt} = k' C_B^{n_2}, \quad (3)$$

где  $C_B$  – текущее значение концентрации гидроксида кальция;

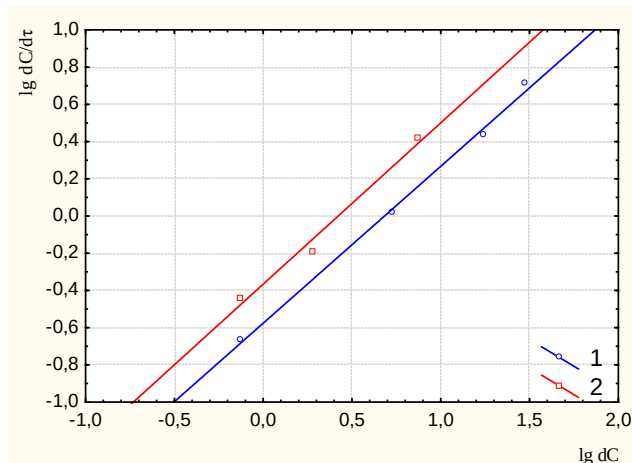
$k'$  – приведенное значение константы скорости химической реакции;

$n_2$  – порядок реакции по гидроксида кальция;

$\tau$  – время.

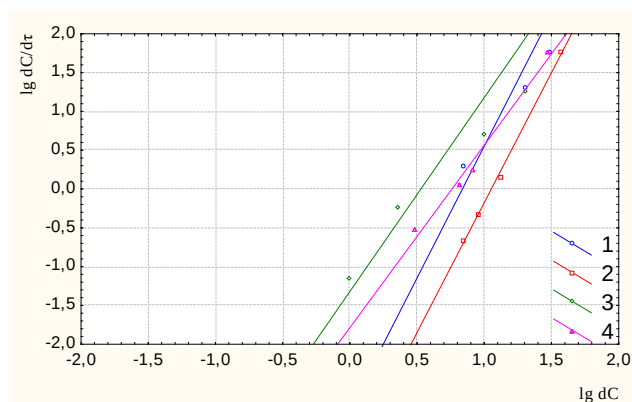
По экспериментальным данным были построены кинетические кривые изменения концентрации гидроксида кальция  $C_B$  по времени (рис. 1; кривые 1 и 2). Логарифмируя уравнение (3) имеем:

$$\lg \frac{dC_B}{d\tau} = \lg k' + n_2 \lg C_B. \quad (4)$$



- 1 – по данным опыта № 1 ( $n_2 = 0,9$ );  
 2 – по данным опыта № 2 ( $n_2 = 0,9$ ).

**Рис. 3.** Проверка кинетического уравнения дифференциальным методом



- 1 – по данным опыта № 3 ( $n_1 + n_2 = 3,283$ );  
 2 – по данным опыта № 4 ( $n_1 + n_2 = 3,271$ );  
 3 – по данным опыта № 5 ( $n_1 + n_2 = 2,824$ );  
 4 – по данным опыта № 6 ( $n_1 + n_2 = 2,904$ ).

**Рис. 4.** Проверка кинетического уравнения дифференциальным методом

Зависимость  $\lg dC_B/dt$  от  $\lg C_B$  в данном случае изображается прямой линией с угловым коэффициентом наклона (табл. 1), равным значению порядка химической реакции по гидроокиси кальция ( $n_2$ ). Численные значения производных  $dC_B/dt$  были определены графическим способом по критическим кривым (рис. 3). Тангенс угла наклона прямой на графиках (рис. 3) равен 0,9, то есть его значение близко к 1. Порядок реакции по хлористому аммонiu (рис. 4) соответственно равен 2.

Проведенные опыты с достаточной точностью подтвердили предполагаемые значения порядков реакции и окончательный вид кинетического уравнения может быть записан:

$$W = -kC_A^2C_B \quad (5)$$

Значение константы скорости, входящей в состав уравнения (5) было вычислено по экспериментальным данным в области температур, отвечающих технологическому режиму промышленного реактора-смесителя отделения дистилляции, при условии избытка известковой суспензии. В расчете были использованы:

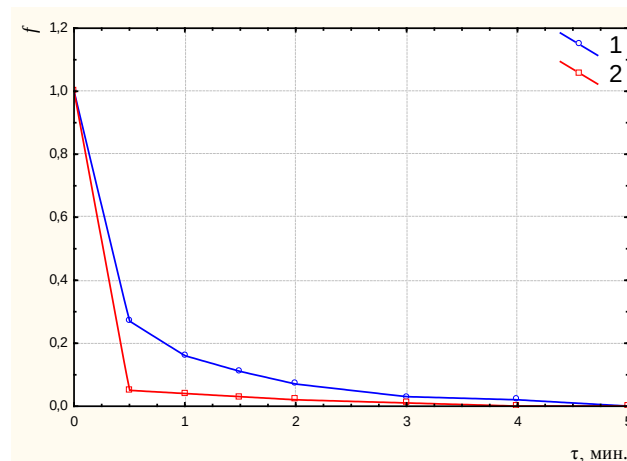
Таблица 1

### Результаты проверки кинетического уравнения дифференциальным методом

| Опыт № 1: $t = 53^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 25,70$ н.д. |             |              |         |              |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|---------|--------------|
| № п/п                                                                    | $C_B$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 30          | 79           | 1,48    | 0,71         |
| 2                                                                        | 19,2        | 70           | 1,28    | 0,44         |
| 3                                                                        | 5,16        | 40           | 0,713   | 0,015        |
| 4                                                                        | 0,74        | 12           | -0,13   | -0,67        |
| Опыт № 2: $t = 65^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 35,92$ н.д. |             |              |         |              |
| № п/п                                                                    | $C_B$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 7,4         | 69           | 0,87    | 0,415        |
| 2                                                                        | 1,85        | 33           | 0,28    | -0,190       |
| 3                                                                        | 0,74        | 20           | -0,13   | -0,44        |
| Опыт № 3: $t = 24^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 20,6$ н.д.  |             |              |         |              |
| № п/п                                                                    | $C_A$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 56,0        | 90           | 1,75    | 3,53         |
| 2                                                                        | 30,0        | 89           | 1,48    | 1,75         |
| 3                                                                        | 20,0        | 87           | 1,3     | 1,3          |
| 4                                                                        | 7,0         | 63           | 0,85    | 0,3          |
| Опыт № 4: $t = 22^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 20,6$ н.д.  |             |              |         |              |
| № п/п                                                                    | $C_B$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 37          | 89           | 1,57    | 1,75         |
| 2                                                                        | 13,3        | 55           | 1,12    | 0,155        |
| 3                                                                        | 8,88        | 25           | 0,95    | -0,33        |
| 4                                                                        | 7           | 12           | 0,845   | -0,6735      |
| Опыт № 5: $t = 22^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 20,06$ н.д. |             |              |         |              |
| № п/п                                                                    | $C_A$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 42,8        | 90           | 1,63    | 3,53         |
| 2                                                                        | 20          | 89           | 1,3     | 1,75         |
| 3                                                                        | 10          | 79           | 1,0     | 0,71         |
| 4                                                                        | 2,3         | 30           | 0,36    | -0,24        |
| 5                                                                        | 1,1         | 5            | 0,00    | -1,156       |
| Опыт № 6: $t = 14^\circ\text{C}$ ; $V_p = 1000$ л; $C_{0B} = 15,33$ н.д. |             |              |         |              |
| № п/п                                                                    | $C_B$ , г/л | $\alpha$ , ° | $\lg C$ | $\lg \alpha$ |
| 1                                                                        | 29,6        | 89           | 1,47    | 1,75         |
| 2                                                                        | 8,2         | 60           | 0,92    | 0,24         |
| 3                                                                        | 4,6         | 49           | 0,82    | 0,06         |
| 4                                                                        | 3,0         | 16           | 0,48    | -0,54        |

1. Раствор жидкости теплообменника дистилляции с концентрацией 55,12 н.д.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в количестве 800 мл, что соответствовало начальной концентрации хлористого аммония в реакционной смеси г/л.

2. Суспензия известкового молока концентрацией 217 н.д. в количестве 76,25 мл, что соответствовало начальной концентрации гидроокиси кальция в реакционной смеси  $C_{B_0} = 82,79$  г/л, объемом реакционной смеси 377,95 мл. Температура в течение всего опыта поддерживалась постоянная и реальная: для первой точки  $83^\circ\text{C}$ ; для второй –  $95^\circ\text{C}$ . Из графика (рис. 5) видно, что за 30 секунд при температуре  $95^\circ\text{C}$  не прореагировало 0,05 (5%) общего количества хлористого аммония. В 800 мл раствора содержащем 55,12 н.д.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  находилось 44,334 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , следовательно, не вступило в реакцию  $44,234 \cdot 0,05 = 0,2216$  г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



1 – при температуре опыта  $83^\circ\text{C}$ ;

2 – при температуре опыта  $95^\circ\text{C}$ .

Рис. 5. Зависимость доли неразложившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от времени в условиях избытка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1 н.д.)

В соответствие со стехиометрической реакцией непрореагировало 0,153 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также из условия избытка 1 н.д. гидроокиси кальция в реакционной смеси было добавлено 1,75 мл суспензии известкового молока (317 н.д.  $\text{CaO}$ ), что составило 0,858 г непрореагировавшего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , следовательно, конечные концентрации реагентов были равны:

$$C_{A_k} = \frac{0,2216}{377,95} = 0,685 \text{ г/л} \quad \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$C_{B_k} = \frac{0,853}{377,95} = 2,26 \text{ г/л} \quad \text{Ca}(\text{OH})_2$$

Для определения численного значения константы, кинетическое уравнение может быть преобразовано путем использования методики, описанной С. Бенсаном [8]:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A^2C_B \quad \text{или} \quad \frac{dA}{d\tau} = -kA^2B, \quad (6)$$

где  $A = C_A$ , а  $B = C_B$ .

Текущее значение концентрации гидроокиси кальция  $B$  можно представить в виде

$$B = B_0 - \frac{b}{a}(A_0 - A) = \frac{b}{a}\left(A + \frac{aB_0}{b} - A_0\right) = \frac{b}{a}(A + \Delta); \quad (7)$$

где

$$\Delta = \frac{aB_0}{b} - A_0; \quad (8)$$

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты соответственно для веществ  $A$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и  $B$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ );  $A_0$  и  $B_0$  – соответственно начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

После подстановки полученных значений в уравнение (6) получим

$$\frac{dA}{d\tau} = -k \frac{b}{a} A^2 (A + \Delta); \quad (9)$$

после перегруппировки и разделения переменных это уравнение можно записать в виде:

$$dA \left( \frac{\Delta}{A^2} + \frac{1}{A + \Delta} - \frac{1}{A} \right) = -\Delta^2 \frac{b}{a} k d\tau; \quad (10)$$

уравнение 13 интегрируется в пределах  $A = A_0$  при  $\tau = 0$  и  $A = A$  в момент  $\tau$ ,

$$\Delta \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + \ln \left( \frac{A}{A_0} \cdot \frac{A_0 + \Delta}{A + \Delta} \right) = \frac{\Delta^2 b}{a} k \tau. \quad (11)$$

После подстановки можно записать:

$$\Delta \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + \ln \left( \frac{A}{A_0} \cdot \frac{B_0}{B} \right) = \frac{\Delta^2 b}{a} k \tau. \quad (12)$$

Из уравнения определяется значение константы скорости

$$k = \frac{-a}{\tau(bA_0 - aB_0)} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right) + \frac{ab}{\tau(bA_0 - aB_0)^2} \ln \left( \frac{A}{A_0} \cdot \frac{B_0}{B} \right), \quad (13)$$

которое для температуры  $t_1 = 95^\circ\text{C}$  составило  $2,280 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ .

При температуре  $83^\circ\text{C}$  и тех же значениях объема реакционной массы, начальной концентрации  $A$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и вещество  $B$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) были определены величины конечных концентраций:

$$\begin{aligned} C_{AK} &= 6,487 \text{ г/л} & \text{NH}_4\text{Cl}; \\ C_{BK} &= 6,800 \text{ г/л} & \text{Ca}(\text{OH})_2. \end{aligned}$$

После подставления и решения уравнения (13), значение  $k_0$  для температуры  $t_0 = 83^\circ\text{C}$  равно  $0,130 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ .

Из линейного уравнения (6) можно получить значение коэффициента  $\mu_0$ , равное  $0,1775 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}^\circ\text{C}$ .

При решении математической модели [9] это линейное уравнение удобно выразить в дифференциальной форме:

$$\frac{dk}{dh} = 0,0001775 \frac{dt}{dh}, \quad (14)$$

где  $h$  – высота реакционной зоны;

$t$  – температура.

На основании экспериментальных данных значение константы скорости реакции в температурном интервале  $14-24^\circ\text{C}$  лежит в пределах  $0,9 \cdot 10^{-3} - 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ . Их численные значения не превышают величины констант, полученных при более высоких температурах ( $83$  и  $95^\circ\text{C}$ ). Высокое значение скорости химических реакций, полученное в наших опытах, объясняется применением мелкодисперсной гидроокиси кальция, содержащей 93-98% активной  $\text{CaO}$ , а следовательно необходимо учитывать содержание малоактивной части извести. Тем не менее, полученные экспериментальные данные и представления о кинетике активной извести могут быть использованы для моделирования, расчета и проектирования реакторов-смесителей с минимальной реакционной зоной, обеспечивающей быстрое разложение хлорида аммония в течение первых минут до 95-98% при условии избытка активной  $\text{CaO}$ .

Экспериментальные данные кинетики процесса, полученные на физической модели удовлетворительно аппроксимируются дифференциальным уравнением скорости гомогенной реакции

$$-\frac{1}{a} r_{\text{NH}_4\text{Cl}} = -\frac{1}{b} r_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = K_{np} C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^n C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^m, \quad (15)$$

где  $K_{np}$  – приведенная константа скорости;

$r$  – скорость реакции;

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты;

$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  и  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  – соответственно концентрация суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в объеме реакционной смеси;

$n$  и  $m$  – соответственно порядок реакции по  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

По экспериментальным данным физической модели реактора-смесителя с помощью уравнения

$$E = \frac{2,3R \lg \left( \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (16)$$

где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  – время достижения одного и того же значения степени превращения  $F_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  соответственно для температур  $T_2$  и  $T_1$ , были вычислены ориентировочные значения энергии активации для суспензии различного дисперсионного состава, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Опытные данные и вычисление значения энергии активации

| $F_{\text{NH}_4\text{Cl}}, \%$ | $\tau$ , сек | $T$ , $^\circ\text{C}$ | $E$ , кДж/моль | Радиус частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $r_c$ , мкм |
|--------------------------------|--------------|------------------------|----------------|------------------------------------------------------|
| 100                            | 480/40       | 293/363                | 31             | 80-100                                               |
| 100                            | 1200/60      | 293/328                | 71             | 60-70                                                |
| 98                             | 220/10       | 356/368                | 256            | 10-30                                                |

По данным таблицы 2 видно, что значение энергии активации находится в зависимости от гранулометрического состава суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а высокое значение энергии активации ( $E = 256 \text{ кДж/моль}$ ) соответствует процессу, протекающему в кинетической области, то есть можно полагать, что создание высокотурбулизированной смеси ( $\text{Re} \geq 6 \cdot 10^6$ ) и применение мелкодисперсной суспензии ( $r_c = 10-30 \text{ мкм}$ ) позволяет вывести процесс разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из диффузионной области.

В свою очередь, повышение температуры на  $12^\circ\text{C}$  вызвало увеличение скорости реакции примерно в 20 раз. Так, значение константы скорости реакции при  $83^\circ\text{C}$  равно  $0,130 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ , а при  $95^\circ\text{C}$  –  $2,28 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ . Расчет значений констант скорости для этих температур по уравнению (16) также подтвердили увеличение скорости примерно в 20 раз (соответственно при  $83^\circ\text{C}$  –  $0,42 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ , а при  $95^\circ\text{C}$  –  $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^6/\text{кг}^2\text{сек}$ ).

При степени разложения 98% хлорида аммония будет справедливо уравнение:

$$K = \frac{1}{2\tau C_{0\text{NH}_4\text{Cl}}^2} \left[ (1 - F_{\text{NH}_4\text{Cl}})^2 - 1 \right] \quad (17)$$

где  $C_{0\text{NH}_4\text{Cl}}$  – начальная концентрация хлористого аммония,  $\text{кг/м}^3$ ;

$F_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  – степень превращения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

$\tau$  – время, сек.

Уравнение (17) относится к реакции третьего порядка и справедливо, если реагирующие вещества в начальный момент находятся в стехиометрических количествах, т.е. когда  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,5 C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ .

С целью наиболее точного описания кинетики процесса, необходимо учитывать зависимость активности частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от многих факторов, имеющих место в процессе ее гашения. Использование известняка и мела различных месторождений, температура обжига, наличие примесей окислов железа, алюминия, кремния, магния, температура и количество воды, подаваемой на гашение – все это оказывает влияние на величину средневзвешенного диаметра частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и их удельную поверхность, которая колеблется от гранулометрического состава в пределах  $120-150 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Применение в опытах различных авторов гидроокиси кальция различной удельной поверхности объясняют расхождение литературных и экс-



периментальных данных. Следует отметить, что в отделении дистилляции целесообразно использовать суспензию известкового молока большой удельной поверхности ( $S > 150 \text{ м}^2/\text{г}$  и диаметром частиц  $< 20 \text{ мкм}$ ) в сочетании с интенсивным перемешиванием в объеме реакционной зоны, что позволяет в первом приближении [9, с. 397] отнести скорость процесса к полному объему смеси  $V_c$ :

$$\frac{N_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_c \cdot a \cdot d\tau} = \frac{N_{\text{Ca(OH)}_2}}{V_c \cdot b \cdot d\tau} = K_{\text{пр}} C_{\text{прCa(OH)}_2}^n C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^m, \quad (18)$$

где  $C_{\text{прCa(OH)}_2}^n$  – концентрация диспергированных частиц  $\text{Ca(OH)}_2$  в объеме смеси;

$N_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  и  $N_{\text{Ca(OH)}_2}$  – соответственно количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  в объеме смеси, в момент времени  $\tau$ .

Скорость гетерогенного процесса более точно будет описываться кинетическим уравнением (19), учитывающим влияние межфазной поверхности и уравнениями массопередачи (20) и (21):

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{N_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{a \cdot d\tau} = \frac{1}{S} \cdot \frac{N_{\text{Ca(OH)}_2}}{V_c \cdot b \cdot d\tau} = -K_S C_{\text{Ca(OH)}_2}^n C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^m; \quad (19)$$

$$Q_{\text{NH}_4\text{Cl}} = -K_{\text{жNH}_4\text{Cl}} (C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - C_{\text{SNH}_4\text{Cl}}); \quad (20)$$

$$Q_{\text{Ca(OH)}_2} = -K_{\text{жCa(OH)}_2} (C_{\text{нас. Ca(OH)}_2} - C_{\text{SCa(OH)}_2}), \quad (21)$$

где  $K_S$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности (размерность зависит от порядка реакции);

$S$  – межфазная поверхность;

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты соответственно для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ ;

$N_{\text{Ca(OH)}_2}$  и  $N_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  – весовые количества, соответственно  $\text{Ca(OH)}_2$  в твердой фазе и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в основном потоке жидкости в момент времени  $\tau$ ;

$C_{\text{SCa(OH)}_2}$  и  $C_{\text{SNH}_4\text{Cl}}$  – концентрации активных соответственно  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у поверхности раздела фаз;

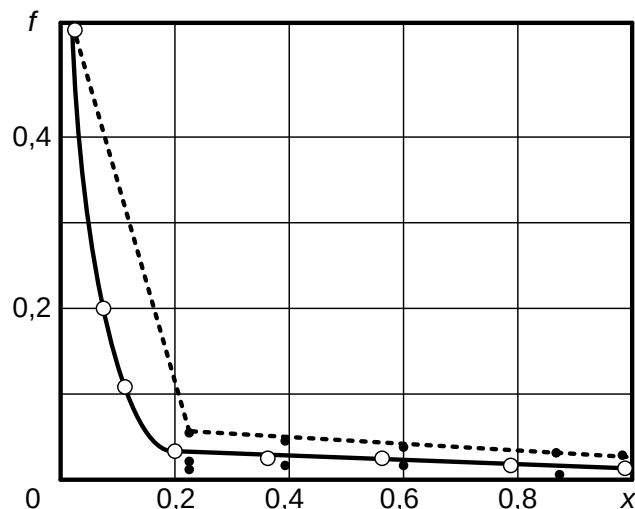
$K_{\text{жCa(OH)}_2}$  и  $K_{\text{жNH}_4\text{Cl}}$  – коэффициенты массопередачи в жидкостной пленке, соответственно для  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

$Q_{\text{Ca(OH)}_2}$  и  $Q_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  – диффузионные потоки соответственно  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Использование уравнений (19–21) для расчета скорости реального процесса в большинстве случаев невозможно из-за неопределенности изменения размеров и форм частиц во времени. Трудности в определении межфазной поверхности  $S$  ограничивают возможность использования коэффициента массопередачи для расчета скорости процесса. В соответствии с вышеизложенным было решено использовать уравнение кинетики гомогенной реакции (18) в составлении математической модели смесителя отделения дистилляции [9], для проверки адекватности которой исследуемому реактору были проведены испытания физической модели в проточном режиме на реальных жидкостях в условиях содового завода (время пребывания смеси – 25 мин., объем реакционной зоны –  $1,5 \text{ м}^3$ , температура смеси –  $94\text{--}96^\circ\text{C}$ ). Данные испытаний представлены на рис. 6.

В результате анализа полученных данных была установлена сходимость экспериментальных данных с результатами решения математической модели в соответствии с уравнением (18), что по-

зволяет получить вполне удовлетворительные результаты при расчете величины реакционной зоны и считать процесс взаимодействия активной гидроокиси кальция с хлоридом аммония идущим в кинетической области.



$f$  – доля неразложившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  
 $x$  – высота реакционной зоны;

пунктирная линия – результаты экспериментального исследования;  
сплошная линия – результаты решения математической модели.

Рис. 6. Зависимость доли неразложившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от высоты реакционной зоны

**Выводы и предложения.** В условиях большой межфазной поверхности известкового молока ( $S > 150 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и интенсивного перемешивания ( $\text{Re} \geq 106$ ) в объеме реактора-смесителя отделения дистилляции скорость разложения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  активной гидроокисью кальция определяется химической реакцией, то есть процесс взаимодействия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  протекает в кинетической зоне, характеризующейся высокой скоростью реакции в первые минуты.

Анализ кинетики разложения хлорида аммония свидетельствует о росте скорости реакции с ростом температуры, что позволяет рекомендовать проведение процесса при температуре  $95^\circ\text{C}$  и более. Разложение хлорида аммония активной  $\text{CaO}$  при этой температуре завершается уже за первые минуты, что говорит о протекании процесса при интенсивном перемешивании реагентов в кинетической зоне.

В то же время, необходимо также учитывать процесс разложения малоактивной извести, кинетика которого отличается от принятых в данной модели допущений расчета реагирующих компонентов в стехиометрических соотношениях, исследованию реакционной способности которой, а также путей интенсификации ее использования при разложении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  посвящена наша дальнейшая работа.

#### Список литературы:

1. Микулин Г.И. Дистилляция в производстве соды. / Г.И. Микулин, И.К. Поляков. – М., Л.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.
2. Зеликин М.Б. Производство каустической соды химическими способами / М.Б. Зеликин. – М.: Госхимиздат, 1961. – 231 с.
3. Зозуля А.Ф. Моделирование параметров процесса регенерации аммиака в смесителе содового производства / А.Ф. Зозуля, З.К. Зубахина // Труды НОХИМ. Харьков. – 1978. – Т. 48. – С. 35–43.

4. Вигдорчик Е.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин – Л.: Химия, 1971. – 248 с.
5. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
6. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
7. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов / С. Вэйлас, под ред. проф. Л.А. Семенова. – М.: Химия, 1964. – 432 с.
8. Бенсон С. Основы химической кинетики: пер. с англ. / Под ред. Н. М. Эмануэля. – М.: Мир, 1964. – 604 с.
9. Филоненко Д.В. Математическое описание реактора-смесителя отделения дистилляции производства соды и его компьютерная реализация / Д.В. Филоненко, А.В. Шестопапов // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук. практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014. – С. 126-131.

**Шестопапов О.В., Філоненко Д.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РОЗКЛАДАННЯ ХЛОРИСТОГО АМОНІЯ ВАПНЯНИМ МОЛОКОМ**

### **Анотація**

Досліджені кінетичні характеристики розкладання хлориду амонію. Проведений аналіз чинників, що впливають на ефективність і швидкість регенерації аміаку вапном. Встановлено, що константа реакції розкладання хлориду амонію залежить від температури та дисперсності вапна.

**Ключові слова:** реактор-змішувач, розкладання хлориду амонію, вапняне молоко, кінетика реакції.

**Shestopalov O.V., Filonenko D.V.**

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

## **RESEARCH OF CONFORMITIES TO THE LAW OF DECOMPOSITION OF AMMONIUM CHLORIDE BY A LIMEWATER**

### **Summary**

Kinetic descriptions of decomposition of salmiac are investigational. The analysis of factors influencing efficiency and speed of ammonia recovery by a lime is conducted. It is set that the constant of reaction of decomposition of salmiac depends on a temperature and dispersion limes.

**Keywords:** reactor-mixer, decomposition of salmiac, limewater, kinetics of reaction.