

## ПОЛУЧАВАНЕ НА БАРИЕВ КАРБОНАТ, УТАЕН С ВЪГЛЕРОДЕН ДИОКСИД, ОТ РАЗТВОРИ НА БАРИЕВ СУЛФИД

**Славейко Цветков**

*Минно-геоложки университет „Св.Иван Рилски“, 1700 София, sltvetkov@mail.bg*

**РЕЗЮМЕ.** Предлага се вариант на многотарелкова карбонизационна колона без бъркач механизъм и работеща при пенен режим, създаден единствено за сметка на хидродинамичните условия, без добавяне на допълнителни пенообразуватели. Такъв тип комбинирани апарати, с решетъчни тарелки и разпръсквател на течността, известните тип „Peabody“, се прилагат в различни конструктивни варианти, в зависимост от предназначението им, но най-често като абсорбери, където достигат коефициент на полезно действие до 99%.

При един от вариантите на този метод потока течност-газ преминава в силно подвижна, нестабилна пяна за сметка на кинетичната енергия на газа. Колкото по-висок е слоя на получената пяна, толкова по-интензивни са процесите на обмена, но това зависи, преди всичко, от разтворимостта на газа в течността - при добра разтворимост, какъвто е случая при сорбцията на въглероден диоксид, ефекта от височината на пяната и интензификацията на процеса е ненадаваща.

Опитните резултати са получени на конструирана и изпълнена от неръждаема стомана карбонизационна колона от тарелчат тип, състояща се от четири секции, сепаратори за разделяне на паро-течната смес към всяка от тях, манометър за определяне и поддържане на налягането по височина на колоната, два реометъра за определяне и поддържане дебита на разтвора и на въглеродния диоксид, нагревател на разтвора и напорен съд за подаването му в колоната

### OBTAINING OF BARIUM CARBONATE SEDIMENTING WITH CARBON DIOXIDE OUT OF BARIUM SULPHIDE SOLUTION

*Slaveyko Tzvetkov*

*University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, sltvetkov@mail.bg*

**ABSTRACT.** A variant of carbonate column without mixing mechanism and working by frothing system, that device of hydrodynamic conditions, without frothing agents was suggested. That apparatus, known as "Peabody" type, is applied as absorbers, which efficiency reach to 99%.

As much higher is the layer of the froth as the, process of gas exchange is intensive.

Experimentally determined results on this apparatus of column iron construction, with four sections and vapour-liquid mixture separating box, manometer, reometer and heater for solution, was obtained.

### Въведение

Все по-широкото приложение на бариевите соли в различните клонове на промишлеността (стъкларска, металургична, каучукова, фармацевтична и др.) и селското стопанство (за инсектициди и препарати в борба с разстителните и животински вредители) налага търсене на съвременни варианти за тяхното производство и добиване.

Бариевият карбонат е особено ценна суровина за производство на специални стъкла: техническо-огнеупорно, химическо-лабораторно, оптическо. От всички бариеви съединения той намира специфично приложение - влиза в състава на глазурата за фаянсови плочки, с което повишава тяхната здравина и блясък, участва в производството на феромагнити за радиоелектронната и съобщителната техники, при получаване на изкуствени кристали и др. Бариевият карбонат съществува в три полиморфни модификации: при температура под 811°C съществуват ромбичните кристали на  $\alpha$  - форма, между 811 и 982°C е стабилна  $\beta$ -форма с хексагонална форма на кристалите, а над 982°C е стабилна  $\gamma$ -модификация,

представена с кристали от кубичната система. Устойчив на висока температура (т.т. 1740°C), той е практически неразтворим във вода (0,02 g/dm<sup>3</sup>). Разтворимостта му расте в присъствие на H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> и амониеви соли. Особено много тя се повишава в концентрирани разтвори на Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и MgCl<sub>2</sub>. Към качеството на бариевия карбонат съществуват определени изисквания по отношение на белота, съдържание на сулфидна и елементарна сяра, неразтворим остатък, съдържание на желязо и на алкалоземни метали, влага и др., съгласно стандартите на България и на европейските държави

Целта на представената разработка е намиране на оптимални условия за утаяване на бариев карбонат от единственото водоразтворимо съединение бариев сулфид, както и неговото пречистване до получаване на продукт с минимално съдържание на сулфидна сяра и отговарящ на изискванията на европейските стандарти. За разлика от класическия технологичен процес, където утаяването се извършва в три последователно свързани конични абсорбера, в които разтвора от бариев сулфид и газовия поток на въглероден диоксид се подават в противоток, за

извършване на утайтелния процес, тук се предлага вариант на многотарелкова карбонизационна колона без бъркащ механизъм и работеща при пенен режим, създаден единствено за сметка на хидродинамичните условия, без добавяне на допълнителни пенообразуватели. Такъв тип комбинирани апарати, с решетъчни тарелки и разпръсквател на течността, известните тип „Peabody“, се прилагат в различни конструктивни варианти, взаимност от предназначението им, но най-често като абсорбери, където достигат коефициент на полезно действие до 99%. Главен недостатък при тяхното внедряване са трудностите при оразмеряването и изработването им, както и необходимостта от висока и специфична прецизност при провеждане на процеса.

За интензивността на един апарат се съди по неговата производителност от единица обем, а тя може да се подобри, както с голяма междуфазова повърхност, рационални физикохимични фактори и оптимални хидродинамични условия, така и с намаляване на дифузионните съпротивления и осигоряване на непрекъснат контакт между фазите. За опознаване на закономерностите на даден технологичния процес, по правило, се решават критериални уравнения от вида:

$$n_2 \quad n_3 \quad n_m$$

$$K_1 = A \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_m$$

където:  $K_1, K_2, \dots, K_m$  са съответните критерии, характеризиращи конкретния поток, а  $A$  и  $n$  са константи.

Критериалните уравнения описват процеси с различен характер на движение на фазите, ламинарен или турбулентен. Турбулизацията на газотечна система е универсален метод за повишаване интензивността на масообменните и топлообменните процеси. При един от вариантите на този метод потока течност-газ преминава в силно подвижна, нестабилна пяна за сметка на кинетичната енергия на газа. Колкото по-висок е слоя на получената пяна, толкова по-интензивни са процесите на обмяна, но това зависи, преди всичко, от разтворимостта на газа в течността - при добра разтворимост ефекта от височината на пяната и интензификацията на процеса е нарастващ. При определена скорост на газа дебелината на слоя пяна зависи от повърхностните свойства на системата течност-газ и нейните геометрични размери. Височината на пенния слой се контролира чрез масовата скорост на газа  $w_a$ :

$$w_a = u \cdot m = u \frac{\gamma_T - \gamma_n}{\gamma_T - \gamma_f} \text{ m/s}$$

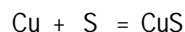
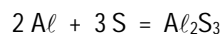
където:

- $u$  - скорост на разрушаване на пяната
- $m$  - коефициент на напълненост
- $\gamma_T$  - плътността на течността
- $\gamma_f$  - плътността на газ
- $\gamma_n$  - плътността на пяната

При постепенно увеличаване на обемната или линейната скорост на газа слоя пяна непрекъснато расте и

при дадена критична скорост пяната преминава в силно турбулизирана газотечностна система, при което настъпва изменение на нейната структура и тя става по-подвижна. Осигуряване на такъв режим на работа, при който всичката течност е във вид на подвижна, динамически устойчива пяна се нарича пенен режим на работа, а апарата, в който това се осъществява – пенен апарат. Обикновено при скорост на газа 3,5 – 4,0 m/s и над нея капкообразуването се увеличава и значителна част от течността се изнася с изходящите газове. Тази скорост е горният предел на пенния режим. Най-ниската скорост, при която се осъществява и поддържа пенен режим е различна за разтвори и за чисти течности и се определя експериментално за конкретните случаи.

Полученият бариерен карбонат се промива за отстраняване на сулфидната сяра, която силно влияе на неговите технически качества. Установено е, че предварителното обработване на разтвора от бариерен сулфид с медни или алуминевни стружки води до намаляване количеството на сярата в крайния продукт, поради свързването и в неразтворими сулфиди:

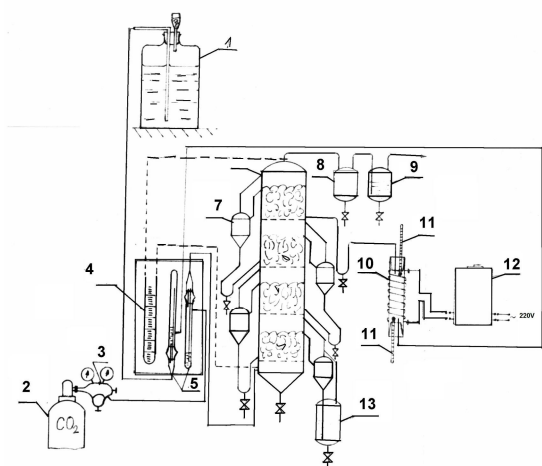


Промиването на продукта от  $BaCO_3$  не води до фино отстраняване на сярата и за това се налага допълнителна предварителна обработка с други реагенти. Смесите на бариерен карбонат с други реагенти, например с амониев карбонат или бариерен оксид в определено съотношение, предварително се нагряват при 600° – 800°C в отсъствие на въздух, след което се обработват с вода. При друг вариант, утайката от бариерен карбонат се смесва с алкални разтвори от  $NaOH, Na_2CO_3, NaHCO_3$  и др. и се нагрява до кипене. Получените водоразтворими алкални сулфиди лесно се отстраняват с промивните води. Когато нагряването на смесите с алкалните разтвори става в автоклави при 140° -150°C, се достига под 0,2 % съдържание на сулфидна сяра ( пресметнато като  $BaSO_4$  ).

## Опитна постановка и експериментална работа

Опитните резултати са получени с помощта на конструирана и изпълнена от неръждаема стомана карбонизационна колона от тарелчат тип, състояща се от четири секции, сепаратори за разделяна на паро-течната смес към всяка от тях, манометър за определяне и поддържане на налягането по височина на колоната, два реометъра за определяне и поддържане дебита на разтвора и на въглеродния диоксид, нагревател на разтвора и напорен съд за подаването му в колоната. Схема на инсталацията за карбонизация на бариерен сулфид е показана на фиг.1.

Преди да започване на експерименталната работа се проверява херметичността на колоната, определя се пада на налягането на празната и пълната колона, намира се коефициента на газонапълненост и се определя инерционността на апарата, след което се съставя математичния му модел.



Фиг.1. Схема на инсталация за карбонизация на бариев сулфид

Карбонизацията на разтвора от бариев сулфид започва с подаване и регулиране на газовия поток, който се доставя от бутилка, съдържаща  $\text{CO}_2$ . Зададеният дебит се регулира с редуцир-вентил 3, а отчитането му става с реометър за газа 5. Газовият поток се пропуска около 10 – 15 мин., след което започва подаване на разтвора от бариев сулфид.

Предварително избистрения и обезцветен с меден прах разтвор на бариев сулфид с концентрация  $54,5 \text{ g/dm}^3$  се налива в напорния съд 1 и под действие на напорната височина преминава последователно през реометър 5' за отчитане на дебита, нагревателя 10, където с трансформатор 12 се регулира зададената му температура и се подава от горния край на колоната. След нормализиране и стабилизиране на потоците за около 15 мин., се пристъпва към вземане на проби от всяка секция на колоната, чрез кранчетата в долния край на сепараторите 7. Напускащата през горния край на колоната парогасова смес минава през капкоуловител 8, хидрозатвора 9 и се изпуска в атмосферата. Готовият продукт, представляващ суспензия от воден разтвор на бариев карбонат, се събира в резервоар 13, играещ ролята и на хидрозатвор. Падът на налягането в колоната се следи с манометър 4.

### Подготовка на апаратурата и снемане данните на колоната

Преди да се пусне в действие, всяка карбонизационна колона от този тип се проверява за херметичност. Принципно това става, като колоната се свързва с крана на чешмата и при затворени кранчета на сепараторите, постепенно се повишава дебита на водата. Като се има предвид, че колоната работи при малко свръх налягане, необходимо за преодоляване само на местното съпротивление, изпитваното налягане на чешмяната вода от 2 – 3 атмосфери е напълно достатъчно. При така създадените условия за проверка, при нас не се забелязаха пробиви на херметичността.

Определяйки пада на налягането на празната колона и това на пълната при различен дебит на разтвора, е установено, че оптимален режим на работа на пълна колона се постига при: дебита на газа  $V_f = 0,09 - 0,20$

$\text{dm}^3/\text{min}$ , дебит на разтвора  $V_p = 0,140 - 0,365 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Падът на налягането на газа при това достига  $\Delta p = 325 \text{ mmHg}$ .

Определяне на математическия модел на колоната, нейната инертност, както и коефициента на газонапълненост, са важни показатели от характеристиката на апарата, чието познаване спомага за правилна експлоатация и постигане на добри практически резултати на крайния продукт.

Математичният модел дава представа за изменението на концентрацията на дадено вещество с времето по дължината на колоната. Като такова експериментално вещество в нашия случай е използван  $0,1 \text{ N}$  разтвор на  $\text{NaOH}$ , която лесно се приготвя, има относително стабилен състав за определяемото време и точно се идентифицира, чрез титруване с  $0,1 \text{ N}$  разтвор на солна киселина. По стандартна методика са определени:

средното време на пребиваване

$$\bar{t} = \frac{\sum t_c}{\sum c}, \text{ мин.}$$

където  $t$  е интервала на вземане на пробите, в случая 2 min,

безразмерното време на пребиваване

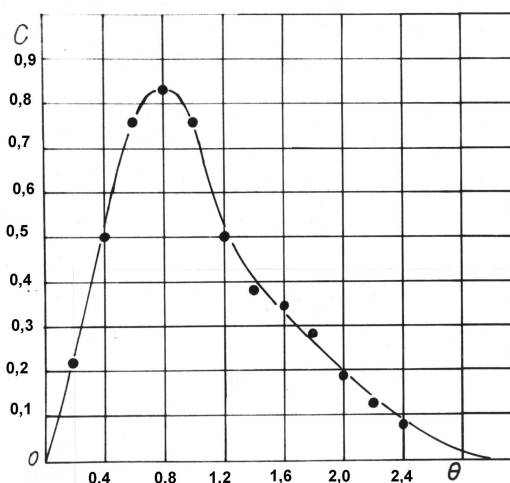
$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \text{ и се строи зависимостта } C - \theta$$

между безразмерната величина на концентрацията  $C$  и безразмерното време на пребиваване  $\theta$ :

$$C = \frac{c \cdot \bar{t}^2}{\sum \Delta t c_0}$$

където  $c_0$  - началната концентрация;  $c$  - крайната концентрация,  $\text{g/dm}^3$

Получената крива, изразяваща математичния модел на колоната е показана на фиг. 2.



Фиг.2. Крива, изразяваща математичния модел на колоната

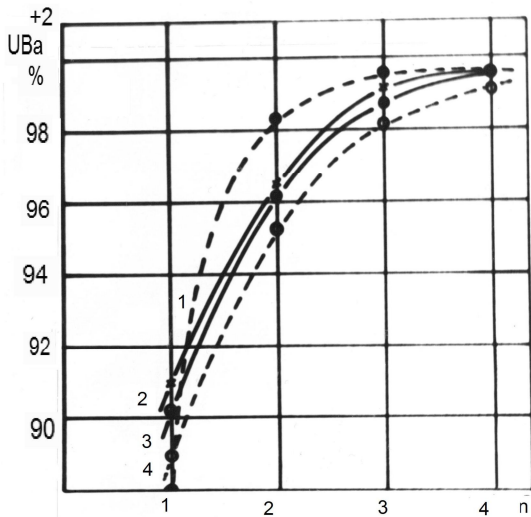
Коефициентът на

$$\text{газонапълненост } \omega = \frac{V_t}{V_k}, \text{ където } V_t$$

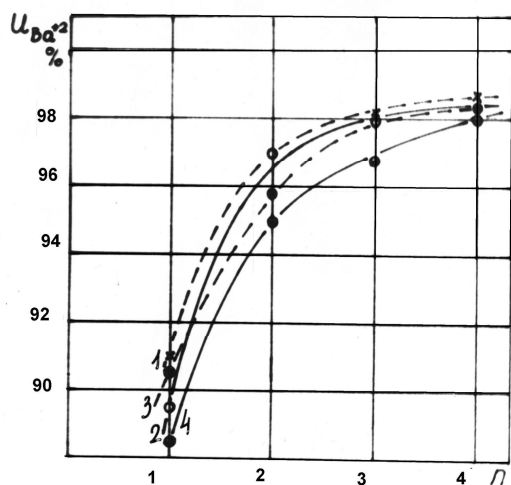
е обема на течността в ml и  $V_k$  е обема на колоната, е определен при различни дебити на газовия поток и за оптималните му стойности 0,09 – 0,20 dm<sup>3</sup>/min е в границите 29,7 – 70,8 %.

За да се намери влиянието на температурата, дебита на газа и дебита на разтвора върху хода на процеса са определени степента на използване на сярата  $u_s$  и степента на използване на бария  $u_{Ba}$  по височината на колоната.

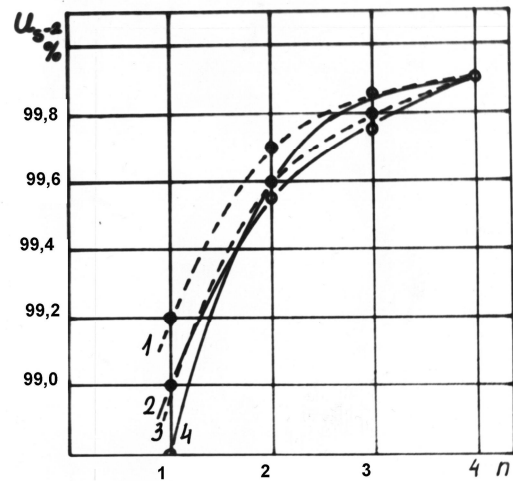
При снемане на опитните данни е използван разтвор със съдържание на бариев сулфид 54,5 g/dm<sup>3</sup>. Получените резултати са показани на фиг.фиг. 3 - 6.



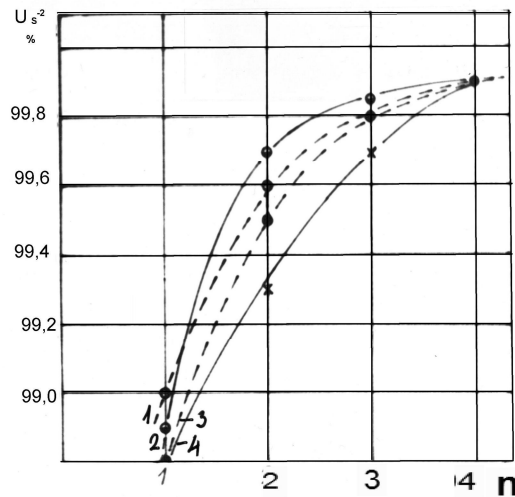
Фиг.3.Изменение на степента на използване на бария по височина на колоната при дебит на газа 0,20 dm<sup>3</sup>/s



Фиг.4. Изменение на степента на използване на бария по височина на колоната при дебит на газа 0,09 dm<sup>3</sup>/s



Фиг.5. Изменение на степента на използване на сярата по височина на колоната при дебит на газа 0,20 dm<sup>3</sup>/s



Фиг.6. Изменение на степента на използване на сярата по височина на колоната при дебит на газа 0,09 dm<sup>3</sup>/s

От тях се вижда, че при малки дебити на газа степента на използване на сярата расте с повишаване на температурата и остава практически постоянна величина при висок дебит на CO<sub>2</sub>. За степента на използване на бария при същите дебити на газа влиянието на температурата е незначително. Повишението на температурата се отразява по-ярко при степента на използване на сярата, отколкото при степента на използване на бария.

Така създадения режим на работа, при който температурата расте по височина на колоната, позволява пълна абсорция в началото по пътя на CO<sub>2</sub> и пълна десорбция на отделения в резултат на химичния процес сяроводород отгоре, с което се очаква намаляване на сулфидната сяра в готовия продукт.

Критериалното уравнение в нашия случай има вида:

$$Nu = A \cdot Re^m (Pr)^n$$

където : 
$$Nu = \frac{K_m \cdot d}{D}$$

е критерий на Нуселт за дифузията;  $K_m$  – коефициент на масопренасяне,  $d$  – диаметъра на колоната,  $D$  – коефициент на дифузия.

$$Re = \frac{w d \rho}{\mu}$$

е критерий на Рейнолдс за характера на потока;  $w$  – средна скорост на потока;  $\rho$  и  $\mu$  – плътност и вискозитет на течността.

$$Pr = \frac{\mu}{D \rho}$$

е критерий на Прандл за дифузията.

Константите  $A$ ,  $m$  и  $n$  от общото критериално уравнение, се определят при решаване на системата от три уравнения, в които се изчисляват  $Nu$ ,  $Re$  и  $Pr$  за различни условия на работа. Известна трудност при тези пресмятания е определяне на  $Nu$ , за което е необходимо предварително изчисляване на коефициента на масопренасяне  $K_m$ . От основното уравнение на масопренасяне

$$G = K_m \cdot V \cdot \Delta t \cdot \tau$$

където:  $G$  – количеството вещество, в случая количеството въглероден диоксид, което е необходимо за утаяване на съответното количество бариери йони при дебит на разтвора  $V_p = 0,140 \text{ dm}^3/\text{min}$ , дебит на газа  $V_r = 0,20 \text{ dm}^3/\text{s}$  при температура на процеса  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_m$  – коефициент на масопренасяне,  $V$  – работния обем на колоната,  $\Delta t$  – движещата сила на процеса,  $\tau$  – времето на масопренасяне. Неизвестна остава само величината  $K_m$ . За различни условия на работа се изчислява  $K_m$ , намират се стойностите на  $Nu$ ,  $Re$  и  $Pr$ , след което се решава системата от три уравнения и намиране на константите  $A$ ,  $m$  и  $n$ .

Например, при дебит на разтвора  $V_p = 0,140 \text{ dm}^3/\text{min}$ , дебит на газа  $V_r = 0,20 \text{ dm}^3/\text{min}$  и температура  $25^\circ\text{C}$ , се определя количеството на утаените бариери йони, спрямо него се изчислява количеството на необходимия за утаяването им въглероден диоксид, намира се коефициента на масопренасяне  $K_m$  и след това вече се изчисляват стойности на съответните критерии :

$Nu = 6,43$ ;  $Re = 131$ ;  $Pr = 41,30=10^2$ , при което се стига до уравнението:

$$\lg 6,43 = \lg A + m \lg 131 + n \lg 4130$$

По аналогичен начин при дебит на разтвора  $V_p = 0,360 \text{ dm}^3/\text{min}$ , дебит на газа  $V_r = 0,09 \text{ dm}^3/\text{min}$  и температура  $25^\circ\text{C}$  се стига до второто уравнение, а именно:

$$\lg 22,5 = \lg A + m \lg 59 + n \lg 4130$$

Когато имаме дебит на разтвора  $V_p = 0,360 \text{ dm}^3/\text{min}$ , дебит на газа  $V_r = 0,09 \text{ dm}^3/\text{min}$  и температура  $85^\circ\text{C}$  се получава уравнението от вида:

$$\lg 3,1 = \lg A + m \lg 87,2 + n \lg 4410$$

Следва решаване на системата от три уравнения с три неизвестни :

$$\lg 6,43 = \lg A + m \lg 131 + n \lg 4130$$

$$\lg 22,5 = \lg A + m \lg 59,0 + n \lg 4130$$

$$\lg 3,1 = \lg A + m \lg 87,2 + n \lg 4410$$

се намериха следните стойности на константите  $A = 1.10^{-1,94}$ ,  $m = 2,05$ ,  $n = -0,4$ .

## Заклучение

От фигурите 4-6 се вижда, че температурата влияе различно върху степента на използване на бария и сярата, взаимност от използвания дебит на газа, като това влияние е по-силно изразено при степента на използване на сярата. Повишаване дебита на разтвора при постоянен дебит на газа и постоянна температура води до намаляване степента на използване и на двата компонента.

## Литература

- Позин М.Е. Технология минеральных солей. Химия, Ленинград, 1970 г.  
 Еленков А.Г. Процеси и апарати в химическата промишленост. Техника, София, 1970 г.  
 Павлов К.Ф. и др. Примери и задачи по процеси и апарати в химичната технология. Техника, София, 1970 г.

Препоръчана за публикуване от катедра „Химия“, МТФ