

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(КИЕВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ОБЩЕЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

А.Н. СИНЮШКИН

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(Часть 1)
Основные процессы производств минеральных солей и удобрений
(КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ)

Киев НТУУ 1999

УДК 631.82:66.011

Синюшкин А.Н. Основы технологии неорганических веществ. Конспект лекций. – Киев: НТУУ (КПИ), 1999, – 90 с.

В конспекте лекций по курсу «Основы химической технологии неорганических веществ» для студентов дневной формы обучения специальности «Технология неорганических веществ» рассматриваются основные процессы производств минеральных солей и удобрений. Это массообменные и теплообменные процессы, а также процессы пенообразования, играющие немаловажную роль в производстве туков. Кроме того, освещены некоторые вопросы кондиционирования удобрений, как завершающей стадии выпуска готовой продукции.

Рецензенты: кандидат химических наук Родионов В.Н.
кандидат химических наук Черняев Б.В.

ВВЕДЕНИЕ.

Развитие химической промышленности, организация новых и реконструкция старых производств, создание новых технологических процессов значительно повышает роль технологических курсов в университетском образовании.

Современное развитие химической промышленности носит не только количественный, но и качественный характер, т.к. он связан с переходом на новый, более высокий, технический уровень с внедрением более совершенной технологии, с повышением производительности труда, разнообразием видов и источников сырья, увеличением ассортимента и повышением качества продукции.

Для технического прогресса отрасли необходимо постоянное использование последних достижений науки и техники, применение инженерных методов расчета процессов технологии с учетом их специфики. Поэтому от специалистов требуются знания общих закономерностей, типовых методов и процессов химической технологии, умение владеть современными методами моделирования химико-технологических процессов.

В данном пособии приводится классификация процессов технологии минеральных удобрений по группам, формирующим один из показателей качества продукта. Особенности каждой группы рассмотрены с учетом влияния смежных процессов, обсуждены физические закономерности наблюдаемых в промышленности явлений, даны некоторые приемы организации процессов и устранения возникающих в работе отклонений от режима.

ТЕМА 1

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ (совокупность взаимосвязанных процессов).

Производственные процессы в химической и нефтехимической промышленности характеризуются большим разнообразием выпускаемой продукции и большой сложностью. Общая характерная черта всех этих процессов состоит в том, что для превращения исходного сырья в целевой продукт необходимо сравнительно большое число функционально различных ступеней переработки. Несмотря на разнообразие, все они имеют общие свойства - являются структурно сложными, состоящими из отдельных взаимосвязанных частей; перерабатывают вещество и энергию и, кроме того, связаны с другими соседними производствами. Используя терминологию общей теории систем, такие технологические комплексы можно назвать сложными системами, в данном случае - *химико-технологическими системами*.

Химико-технологические системы представляют совокупность физико-химических процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве.

Для эффективного функционирования системы необходимо решить многие задачи еще до строительства нового предприятия, на стадии проектирования. Конечная цель разработки химико-технологической системы (ХТС) - создание высокоэффективного производства, выполняющего поставленные перед ним задачи экономически целесообразным путем.

Для этого надо так управлять работой технологического оборудования, чтобы при высокой средней производительности и низких капитальных затратах обеспечить получение продукта с высоким выходом и наилучшего качества.

Проект ХТС должен содержать следующие решения:

1. Определение технологической топологии системы. Технологической топологией системы называют характер и порядок соединения отдельных аппаратов в технологической схеме.

2. Определение значения входных переменных, которыми являются физические параметры входных потоков сырья, а также параметры различных физико-химических воздействий окружающей Среды на процесс функционирования ХТС.

3. Установление значений технологических параметров ХТС.

4. Определение конструкционных параметров ХТС.

5. Выбор параметров технологического режима в аппаратах ХТС совокупности основных факторов, которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта.

6. Выбор параметров технологических потоков, обеспечивающих работу системы в заданном режиме.

Кроме перечисленных задач приходится решать и ряд других:

- разработка принципов автоматического управления отдельными технологическими процессами и производством в целом;
- подбор конструкционных материалов;
- разработка методов аналитического контроля;
- соблюдение санитарно-гигиенических условий труда;
- вопросы охраны окружающей среды.

Химико-технологическая система состоит из элементов в которых протекают технологические операции, необходимые для достижения цели поставленной перед ХТС. Исследование систем позволяет добиться наибольшего эффекта при оптимизации действующих и вновь проектируемых производств, что обусловлено функциональной взаимосвязанностью элементов, составляющих ХТС. Понятие "система" и "элемент" - относительны, т.е. одна система может быть элементом другой системы более крупного масштаба.

Система - объект, взаимодействующий с внешней средой и обладающий сложным внутренним строением, большим числом составных частей и элементов, взаимосвязанных технологическими потоками и действующих как единое целое.

Элемент - самостоятельная и условно неделимая единица.

Подсистема - группа элементов (агрегат), обладающая определенной целостностью и целенаправленностью; самостоятельно функционирующая часть системы.

Связь между элементами осуществляется с помощью *потоков* и отражает перенос потоком вещества, теплоты, энергии от элемента к элементу. Преобразование же потока происходит в самом элементе. Совокупность элементов и связей образует структуру системы.

Наиболее часто под элементом ХТС подразумевают аппарат, в котором протекает химико-технологический процесс, качественно и количественно преобразующий физические переменные входных материальных и энергетических потоков X_1, X_2, \dots, X_m в физические переменные выходных потоков $Y_1, Y_2 \dots Y_n$.

Кроме входных и выходных переменных элемента различают конструктивные и технологические параметры, позволяющие управлять процессом; поэтому их называют управляющими переменными.

Таким образом, каждый элемент ХТС осуществляет преобразование, которое может быть представлено зависимостью:

$$Y = f(X, U),$$

где: X и Y – векторы параметров состояния входных и выходных потоков; U – вектор конструктивных и технологических переменных. Вид этой зависи-

мости определяется физико-химической природой процессов, протекающих в данном аппарате.

Хотя конкретные ХТС отличаются большой сложностью и разнообразием структур, практически все конкретные структуры могут быть сведены к небольшому числу типовых структур с характерным соотношением направлений соединяющих их потоков.

Последовательная технологическая связь – это такая связь, когда поток, выходящий из одного элемента, является входящим для следующего и все технологические потоки проходят через каждый элемент системы не более одного раза.

Параллельная технологическая связь – это такая связь, когда выходящий из *i*-того элемента ХТС поток разбивается на несколько параллельных подпотоков.

Последовательно-обводная технологическая связь (байпас) - это связь при реализации которой часть выходного потока из одного элемента минует некоторые элементы ХТС в последовательной цепи аппаратов, а затем снова объединяется с основным потоком.

Обратная технологическая связь – характеризуется наличием рециркуляционного потока, связывающего выход последующего элемента ХТС с входом предыдущего.

По особенностям технологической структуры ХТС подразделяются на *разомкнутые* и *замкнутые*. В разомкнутых ХТС технологические потоки проходят через любой элемент системы только один раз. Замкнутыми являются ХТС, содержащие, по крайней мере одну обратную технологическую связь по потокам массы, энергии или комбинированную.

Вследствие внутренней связности процессов массо- и теплообмена, больших расходов сырья, значительных капитальных затрат на сооружение установки и т.д. ХТС характеризуются множеством различных свойств, большинство из которых должны быть выражены в высокой степени (положительные свойства), либо в малой степени (отрицательные свойства).

Для количественной оценки того, в какой степени данная система обладает тем или иным свойством, используют методы оценки свойств ХТС. Носитель оценки того или иного свойства ХТС называется *параметром качества* или *свойства*, *критерием качества* или *свойства*, *критерием качества ХТС*, а в связи с оптимизацией – *критерием оптимальности*.

Различают следующие большие группы критериев:

- критерии оценки степени использования сырья, энергии и качества выпускаемой продукции;
- критерии оценки качества функционирования ХТС;
- экологические критерии;
- социально-психологические критерии;
- экономические критерии.

Задача оптимизации ХТС является комплексной. Она включает в себя оптимизацию структуры и оптимизацию режимов функционирования элементов. Цель оптимизации – обеспечение наиболее выгодных технико-экономических показателей ХТС.

В настоящее время имеется два основных подхода к оптимизации ХТС: *оптимизация ХТС как единого целого и поблочная оптимизация*. При оптимизации ХТС как единого целого все оптимизируемые переменные варьируются одновременно в соответствии с выбранной оптимизирующей процедурой. При поблочной оптимизации задача оптимизации схемы сводится к ряду взаимосвязанных задач оптимизации отдельных аппаратов или их групп.

Круг осуществляемых в технологии неорганических веществ процессов и их комбинаций весьма широк и многообразен. Однако все технологические схемы производств предусматривают одновременное или последовательное проведение таких операций, как измельчение сырья, смешение, упаривание, классификация, дробление, очистка отработанных газов от пыли и вредных примесей.

Для проведения таких процессов при получении минеральных удобрений используется самая разнообразная аппаратура, как применяемая в других отраслях промышленности, так и специальная, пригодная только для данного процесса одной технологии.

Анализ эффективности и усовершенствование технологических линий возможны только с учетом как общности отдельных процессов, так и особенностей их проведения в аппаратах различных типов, в том числе их взаимодействия внутри линии.

Одним из действенных методологических принципов исследования таких сложных объектов является системный подход, основополагающие принципы которого сводятся к двум положениям: представлению объекта как системы и исследованию его именно в том аспекте, в котором он представлен как система.

В производстве минеральных удобрений существуют отношения соподчиненности в виде иерархической структуры, которая в порядке убывания имеет следующие ступени:

1. Совокупность цехов, производящих удобрения;
2. Цех, состоящий из отдельных технологических линий;
3. Технологическая линия как совокупность типовых процессов;
4. Типовой процесс химической технологии.

С учетом вышесказанного, можно сказать, что система - это упорядоченное определенным образом множество элементов, взаимосвязанных между собой и образующих целостное единство, свойство которого отличается от суммы свойств составляющих его элементов. Это отличие объясняется тем, что составляющие элементы взаимодействуют не в целом, а определенными свойствами.

Система имеет следующие особенности:

- наличие целей функционирования, которые достигаются решением одной или нескольких задач;
- наличие управления - процесса упорядочения системы;
- наличие определенной структуры, распадающейся на ряд подсистем;
- непрерывное изменение состояния элементов подсистем без изменения структурного графа системы.

КЛАССИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ ХТС.

Все модели ХТС можно разделить на два вида: *качественные* и *математические*, которые, в свою очередь, делятся на ряд разновидностей.

Качественные модели существуют двух видов: *операционно-описательные* и *иконографические*.

Операционно-описательные модели - это словесное описание процесса функционирования системы.

Иконографические модели делятся на: *функциональные*, *структурные*, *операционные* и *технологические*.

Функциональная схема дает общее представление о процессе функционирования ХТС. Структурная схема дает изображение всех элементов ХТС в виде блоков, имеющих несколько входов и выходов, показывает технологические связи между блоками, указывающие направление движения материальных и энергетических потоков системы. Операционная схема дает наглядное представление о физико-химической сущности технологических процессов системы. Технологическая схема дает наиболее полное качественное представление о процессе.

Математические модели можно разделить на *символические* и *иконографические*.

Символическая модель - это совокупность математических соотношений - формул, уравнений, неравенств, позволяющих определить физические параметры состояния технологических потоков на выходе системы в зависимости от факторов, воздействующих на систему.

Математические иконографические модели подразделяются на три группы: *топологические модели*, *структурные блок-схемы* и *сетевые модели*. Топологические модели представляют в виде графов. Структурная блок-схема - это иконографическая модель, которая соответствует символической математической модели. Сетевые модели отображают организационные процессы проектирования, эксплуатации и управления ХТС.

СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Анализ процессов, составляющих системы получения минеральных удобрений, показал, что, несмотря на разнообразие элементов и связей между ними, видов продукции и исходного сырья, можно выделить несколько стадий, обладающих достаточной автономностью и имеющихся в каждой системе.

Не существует единственного способа декомпозиции системы на подсистемы и единственного системного описания изучаемого объекта. Подсистемы выделяют таким образом, чтобы они обладали внутренней структурой и представляли образования, характеризующиеся большей устойчивостью, чем система в целом. В производстве удобрений таких подсистем четыре и они служат для достижения следующих целей:

- образовать из сырья полупродукт заданного химического состава с частичным удалением влаги;
- образовать гранулы и упрочить их структуру путем удаления жидкой фазы;
- выделить из гранулированной массы товарную фракцию продукта и обеспечить его требуемые физические свойства;
- очистить выбрасываемые в окружающую среду продукты от вредных примесей.

Подсистема очистки выбросов, хотя и необходимый элемент современной технологии, но непосредственно в получении продукта не участвует и является вспомогательной. Совершенствование процессов получения минеральных удобрений должно быть направлено на все большее ослабление роли вспомогательной ветви т.е. на создание безотходных процессов.

В основной ветви системы можно выделить центральную подсистему: сушки и гранулирования (здесь формируется структура будущего продукта и сосредоточены связи со всеми подсистемами).

Для представления объекта в виде системы надо уложить ее в некоторую схему, упростить, вычленив какие-то определенные стороны объекта.

Соединение в пространстве и времени разнообразных процессов возможно только при знании их общих закономерностей. Общим элементом технологических процессов производства минеральных удобрений является операция смешения или противоположная ей - разделение. Осуществление других элементов любого процесса определяется тем, как организовано смешение, разделение, а также процессы, связанные с изменением размеров частиц (укрупнение и дробление). Технологические линии производства удобрений упрощенно можно представить в виде операторных моделей, состоящих только из этих процессов, что позволяет наглядно выявить одинаковые операции, проводимые последовательно. Сопоставляя цели этих операций, нетрудно определить повторяющиеся элементы, целесообразность степени сложности данной системы. Полученные модели являются базой для ком-

плексного изучения линии, ее структуры, взаимосвязей процессов, выявления роли каждого из них в общем функционировании линии.

Общая тенденция в построении технологической системы получения минеральных удобрений сводится к уменьшению числа операций смешения-разделения внутри подсистемы, к их совмещению, усилению роли центральной подсистемы и понижению ее чувствительности к воздействию внешних факторов. Это может быть реализовано как совершенствованием процессов, так и разработкой конструкций аппаратов, позволяющих совмещать несколько процессов, протекающих в близких условиях смешения.

Независимо от особенностей осуществляемого процесса аппараты можно разбить на три основные группы по способу смешения:

- перемещением по поверхности под действием силы тяжести или центробежной силы;

- воздействием механического активатора;

- воздействием потока газообразного или жидкого агента.

Изучение особенностей перемешивания в этих аппаратах позволяет охватить все процессы, встречающиеся в технологии минеральных удобрений. Благодаря классификации всех процессов по принципу “смешение разделение”, стало возможным применение однотипных аппаратов для осуществления различных технологических процессов, использовать опыт эксплуатации одной подсистемы для оптимизации работы другой.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Перед системой стоит многоцелевая задача, эффективность выполнения которой определяется наиболее экономичным, качественным и интенсивным превращением сырья в продукт.

Показатель эффективности функционирования системы оценивает степень ее приспособленности к выполнению поставленной цели. Он должен объективно характеризовать систему и качество ее работы; иметь прямую связь с ее целевым назначением; быть чувствительным к изменению основных параметров и достаточно простым; учитывать все основные особенности и свойства системы, условия ее функционирования и взаимодействия с внешней средой. Выбор показателя эффективности решает одну из следующих задач: *повышение качества продукции при постоянных затратах и производительности, минимизация затрат или увеличение производительности при неизменных двух остальных показателях.*

Одним из способов оценки эффективности функционирования системы является подход, заключающийся в определении минимальной величины показателя для определяющих элементов отдельных составляющих системы при обязательном обеспечении требуемого качества продукта.

Этими элементами являются: смешение, разделение, укрупнение и дробление, качество которых можно определить следующим образом.

Смешение разнородных сред характеризуется равномерностью распределения концентрации ключевого компонента в основном. Разность коэффициентов вариации этого распределения в начале и в конце процесса, отнесенная к начальному состоянию, и определит эффективность процесса.

$$h = (\Delta_{исх} - \Delta_{кон}) / \Delta_{исх} ,$$

где: Δ - коэффициенты вариации.

Разделение можно оценить относительным содержанием основного компонента в продукте на входе и выходе.

$$\eta = Q_P (1 - \beta) / Q (1 - \alpha).$$

Исходя из материального баланса по не основному компоненту:

$$\eta = (\Theta - \alpha)(1 - \beta) / (\Theta - \beta)(1 - \alpha),$$

где: α, β, Θ - содержание основного компонента соответственно на входе, в обедненном и обогащенном потоках, а Q, Q_P - соответствующие потоки материала на входе и в обедненном потоке.

Процесс укрупнения может быть оценен содержанием в продукте целевой фракции с заданными физическими свойствами. С учетом тех же обозначений:

$$\eta = (Q \alpha - Q_P \beta) / Q = (Q_{ПР} + Q_P \alpha - Q_P \beta) / (Q_{ПР} + Q_P),$$

где $Q_{ПР}$ – обогащенный поток материала.

Обозначив ретурность процесса $\zeta = Q_P / Q_{ПР}$, получим:

$$\eta = [1 + \zeta (\alpha - \beta)] / (1 + \zeta).$$

Качество дробления характеризуется относительным уменьшением размера частиц т.е.:

$$\eta = (d_{исх} - d_{кон}) / d_{исх},$$

где $d_{исх} d_{кон}$ – размер частиц, соответственно на входе и выходе.

Таким образом, любой процесс можно расчленить на составляющие его типовые элементы и определить наименее эффективный элемент, лимитирующий процесс.

Эффективность функционирования системы или любого ее элемента определяется как отношение разности количеств продукта требуемого ка-

чества на данном этапе переработки (на входе и выходе) к максимально возможному выходу продукта. Такая эффективность называется технической. Однако техническая эффективность характеризует лишь глубину превращения сырья в продукт, но не учитывает затраты времени и энергии.

В связи с этим целесообразно оценивать эффективность процесса по количеству продукта требуемого качества, полученного на единицу затрачиваемой мощности, которая должна включать в себя не только технические возможности системы, но и затраты на достижение поставленных целей.

При расчете такой эффективности учитывают качество исходного сырья и конечного продукта, производительность, надежность аппаратуры, энергозатраты, т.е. основные показатели процесса. Поэтому, в отличие от технической, эту эффективность целесообразно назвать технологической. Величина технологической эффективности показывает выход продукта такого качества, которое требуется именно на выбранной стадии данного технологического процесса и может характеризовать качество функционирования не только системы, но и составляющих ее элементов.

Но технологическая эффективность отражает лишь часть эксплуатационных свойств системы, характеризующих ее внутренние возможности. Для более точной оценки в реальных условиях эксплуатации дополнительно следует учитывать трудозатраты и капитальные вложения, что является задачей курса экономики и организации производства.

ТЕМА 2

ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

ОСНОВЫ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЕ

Передача, энергии в виде тепла, которая происходит между телами, имеющими различную температуру, называется теплообменом. Движущей силой любого процесса теплообмена является разница температур, при которой тепло самопроизвольно (в соответствии со вторым законом термодинамики) переходит от более нагретого тела к менее нагретому. Вследствие теплообмена интенсивность движения частичек более нагретого тела уменьшается, а менее нагретого — растет. Тела (вещества), которые участвуют в теплообмене, называются теплоносителями.

Теплопередача — наука о процессах распространения тепла. Законы теплопередачи лежат в основе тепловых процессов — нагревания, охлаждения, испарения, конденсации паров — и имеют большой практический смысл для проведения многих химических процессов, которые происходят при подводе или отводе тепла.

Отличают три принципиально различных элементарных способа распространения тепла: теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение.

Теплопроводность — это перенос тепла вследствие хаотического (теплого) движения микрочастиц, которые сталкиваются между собой. В твердых телах теплопроводность является, конечно, основным видом распространения тепла.

Конвекция — это перенос тепла вследствие движения и перемешивания микроскопических объемов газа и жидкости.

Теплоизлучение — это процесс распространения электромагнитных колебаний с различной длиной волн, обусловленный тепловым движением атомов или молекул тела, которое излучает тепло. Этот процесс состоит из процессов излучения и поглощения лучей.

Передача тепла от стенки к газу или жидкости или наоборот называется теплоотдачей. Процесс передачи тепла от более нагретого газа или жидкости к менее нагретым через стенку или какую-то поверхность, что их разделяет, называется теплопередачей.

Расчет теплообменной аппаратуры связан с определением теплового потока, т.е. количества теплоты Q , которое нужно передать за определенное время от одного теплоносителя ко второму. Она определяется составлением и решением тепловых балансов. Кроме того, для расчета теплообменной аппаратуры нужно определить поверхность теплообмена F аппарата, которая обеспечивает передачу такого количества тепла в заданное время. Поверхность теплообмена находят из основного уравнения теплопередачи.

Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q = W_1(t_n - t_k) = W_2(t_{2k} - t_{2n});$$

где: W_1 , и W_2 — водные эквиваленты нагретого и холодного теплоносителя соответственно;

t_n и t_k — температура на входе в аппарат и на выходе из аппарата соответственно.

Основное уравнение теплопередачи. Общая кинетическая зависимость для процессов теплопередачи, которая выражает связь между тепловым потоком Q и поверхностью теплообмена F , является основным уравнением теплопередачи:

$$Q' = KF\Delta t_c \tau,$$

где: K —коэффициент теплопередачи;

Δt_c — средняя разница температур между теплоносителями или температурный напор;

τ — время.

В соответствии с уравнением количество теплоты, которое передается от более нагретого к более холодному теплоносителю, пропорционально поверхности теплообмена F , среднему температурному напору Δt и времени τ . Из этого уравнения можно установить размерность и физический смысл коэффициента теплопередачи. Так, при $F = 1 \text{ м}^2$, $\Delta t_c = 1^\circ\text{С}$ и $\tau = 1 \text{ с}$.

Следовательно, коэффициент теплопередачи показывает, какое количество теплоты (Дж) переходит за 1 с от более нагретого к более холодному теплоносителю через поверхность теплообмена 1 м^2 при средней разнице температур между теплоносителями 1 градус.

Передача тепла теплопроводностью. Закон Фурье. В соответствии с законом Фурье количество теплоты dQ , которое передается за время dt при помощи теплопроводности через элемент поверхности dF , перпендикулярный к тепловому потоку, прямо пропорционально температурному градиенту dt/dn , поверхности dF и времени dt

$$dQ = -\lambda dF d\tau dt/dn,$$

или количество теплоты, передаваемое через единицу поверхности в единицу времени, равняется:

$$q = Q/F\tau.$$

Величина q называется плотностью теплового потока; λ — коэффициент теплопроводности, который характеризует способность тела проводить теплоту при помощи теплопроводности, и зависит от природы вещества, его структуры, температуры и др.

При обычных условиях лучшими проводниками тепла являются металлы, худшими — газы.

Тепловое излучение. Закон Стефана — Больцмана. Количество энергии, которое излучается телом в единицу времени единицей поверхности F во всем интервале длин волн (от $\lambda = 0$ до $\lambda = \infty$), характеризует излучательную способность тела E :

$$E = Q/F\tau.$$

Интенсивность излучения I выражается отношением:

$$I = dE/d\lambda.$$

Передача тепла конвекцией. Конвекция связана с механическим переносом тепла и зависит от гидродинамических условий течения жидкости. Расчеты теплоотдачи основываются на законе теплоотдачи или законе охлаждения Ньютона:

$$dQ = \alpha dF(t_c - t_p)d\tau,$$

где: α — коэффициент теплоотдачи.

В соответствии с этим уравнением количество теплоты dQ , отдаваемое жидкости с температурой t_p за время $d\tau$ поверхностью dF , которая имеет температуру t_c прямо пропорциональна dF и разнице температур $t_c - t_p$.

Тепловая изоляция. Для тепловой изоляции применяют материалы, коэффициент теплопроводности которых при температуре 50—100°C меньше 0,23 Вт/(м² •°С). Это — асбест, слюда, пробка, дерево, опилки, минеральная вата, пенобетон, кирпич, бетон и др. Однако правильное представление об изоляции дает не коэффициент теплопроводности материала, а коэффициент теплопроводности всей конструкции в целом, который имеет большой практический смысл. Зная заданную температуру на поверхности изоляции, а также температуру под нею и коэффициент теплопроводности, определяют толщину изоляции.

Чтобы не увеличивать толщину изоляции трубопроводов, особенно малых диаметров, для изоляции желательно применять материалы с малым коэффициентом теплопроводности.

СПОСОБЫ НАГРЕВА В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Нагрев и охлаждение жидкостей и газов и конденсация паров происходят в теплообменных аппаратах — теплообменниках. Теплоносители, имеющие температуру выше температуры среды, которой передается тепло, называют греющими агентами, а теплоносители с температурой ниже, чем температура среды, от которой тепло отбирается, — охлаждающими агентами.

Источниками тепла в химической промышленности в основном являются топочные газы и электрическая энергия. Вещества, которые принимают тепло от основных источников и передают его через стенку теплообменника какой-то среде, называют промежуточными теплоносителями. К промежуточным теплоносителям относят горячую воду, водяной пар, перегретую воду, минеральные масла, органические жидкости, расплавленные соли, жидкие металлы и их сплавы.

Выбор теплоносителя зависит в первую очередь от температуры, до которой нужно нагревать или охлаждать, от способов регулирования процесса теплопередачи и от природы самого теплоносителя. Желательно, чтобы теплоноситель был негорючим, нетоксичным, термически стойким, не агрессивным относительно материала аппаратуры, имел небольшую вязкость, высокую плотность, теплоемкость и теплоту парообразования. Во многих случаях экономически целесообразно использовать тепло полупродуктов, продуктов и отходов производства.

Нагрев водяным паром. Одним из наиболее распространенных греющих агентов является насыщенный водяной пар. Вследствие конденсации пара выделяется большое количество теплоты, потому что теплота конденсации ее составляет приблизительно $2,26 \cdot 10^6$ Дж/кг (540 ккал/кг) при давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па (1 ат). Важно, что насыщенный водяной пар имеет постоянную температуру конденсации (при постоянном давлении), которая предоставляет возможность точно регулировать температуру нагрева. Недостатком водяного пара является значительный рост давления с повышением температуры, вследствие чего нагрев водяным паром можно вести до температуры, не выше, чем 180—190°C, что отвечает давлению $(10—12) \cdot 10^5$ Па. Экономичнее энергетический водяной пар высокого давления (до $250 \cdot 10^5$ Па) сначала направлять в турбины для выработки электрической энергии, после чего пар под давлением до $(6—8) \cdot 10^5$ Па (иногда до $30 \cdot 10^5$ Па) использовать для обогрева химической аппаратуры.

В промышленности чаще пользуются так называемым глухим паром, который передает тепло через стенку теплообменного аппарата. Если реакционную среду можно смешивать с конденсатом водяного пара, применяют нагрев острым паром, который вводят непосредственно в нагреваемую жидкость.

Нагрев горячей водой имеет определенные недостатки по сравнению с насыщенным водяным паром. Коэффициент теплоотдачи горячей воды ни-

же, чем водяного пара. Кроме того, температура воды снижается вдоль стенки теплообменника, вследствие чего ухудшается равномерность нагрева и затрудняется его регулирование. Горячую воду получают в котлах, которые обогреваются топочными газами, и в паровых водонагревателях — бойлерах.

Нагрев перегретой водой. Как теплоноситель перегретая вода используется при давлениях, достигающих критического $122,1 \text{ МН/м}^2$ ($225 \cdot 10^6 \text{ Па}$), которому отвечает температура 374°C . Поэтому с помощью перегретой воды можно нагревать материалы к температуре около 350°C . Однако такой нагрев связан с применением высоких давлений, что значительно усложняет и повышает стоимость нагревательных установок.

Нагрев минеральными маслами. Минеральные масла (цилиндровое, компрессорное, тяжелое цилиндрическое и др.) используют для равномерного нагрева различных продуктов. Для этого применяют масла, которые имеют высокую температуру вспышки — до 310°C . Верхняя граница нагрева маслами составляет $250\text{—}300^\circ\text{C}$. Масла являются наиболее дешевыми органическими высокотемпературными теплоносителями, однако имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают применение их: невысокие температуры нагревания, малые коэффициенты теплоотдачи, окисление и загрязнение поверхности аппаратуры и др.

Нагрев высококипящими органическими жидкостями и их парами. К высокотемпературным органическим теплоносителям относится глицерин, этиленгликоль, нафталин, дифенил, дифениловый эфир, дифенилметан, дифенильная смесь и др. Больше всего в промышленности применяется дифенильная смесь, в состав которой входит $26,5\%$ дифенила и $73,5\%$ дифенилового эфира. Дифенильная смесь имеет большую термическую стойкость, температура плавления ее $12,3^\circ\text{C}$, т.е. ниже, чем температура плавления составляющих ее компонентов. Температура кипения ее, при атмосферном давлении, равна 258°C . Поэтому в жидком состоянии ею можно нагревать не выше 250°C , а при давлении до $0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ — 280°C . Преимуществом дифенильной смеси является то, что ею можно нагревать до высоких температур без применения высоких давлений благодаря низким давлениям ее насыщенного пара. Для нагрева до 300°C используют также кремнийорганические жидкости, которые имеют высокую температуру кипения, однако они легко гидролизуются влагой.

Нагрев расплавленными солями. Из различных неорганических солей и их расплавов для нагрева до высоких температур чаще всего применяют нитрит-нитратную смесь — тройную эвтектичную смесь, в состав которой входит 40% нитрит натрия, 7% нитрата натрия и 53% нитрата калия. Температура плавления ее $142,3^\circ\text{C}$. Нитрит-нитратная смесь при атмосферном давлении может нагреваться до $500\text{—}540^\circ\text{C}$. Опасен ее контакт при высоких температурах с органическими веществами, а также со стружками и опилками черных металлов, магния и алюминия.

Нагрев при помощи ртути и жидких металлов. При нагреве до 400—800°С и выше можно использовать как высокотемпературный носитель ртути, а также натрий, калий, свинец и другие легкоплавкие металлы и их сплавы. Эти теплоносители имеют большую плотность, термическую стойкость, хорошую теплопроводность и высокий коэффициент теплоотдачи.

Легкоплавкие металлы, кроме ртути, натрия и кадмия, используются в основном как промежуточные теплоносители для греющих бань. Ртуть, кроме того, используется в виде пара. Однако пары металлических теплоносителей очень ядовитые, поэтому нагревательные установки должны быть абсолютно герметичны и иметь мощную приточно-вытяжную вентиляцию.

Нагрев топочными газами. При помощи топочных газов можно греть до высоких температур (1000—1100°С). Топочные газы чаще всего используют для нагрева через стенку других греющих агентов — промежуточных теплоносителей. Недостатками топочных газов являются: неравномерный нагрев, сложность регулирования температуры нагрева, низкие коэффициенты теплоотдачи от газа до стенки, возможность загрязнения продуктов при непосредственном нагреве газами, значительные перепады температур между топочными газами и объектами нагрева, которое может повлечь их перегрев. Однако благодаря возможности осуществить нагрев до высоких температур при незначительном избыточном давлении в теплообменнике со стороны газов, экономическим рассуждениям, доступности источников сырья для образования топочных газов - они не потеряли своего значения и до сих пор.

Топочные газы получают, сжигая в топках печей твердое, жидкое или газообразное топливо. Кроме того, экономически целесообразно использовать в виде греющих агентов газообразные отходы многих химических производств, температура которых иногда достигает 500—600°С.

ОХЛАЖДЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ

Для охлаждения до температуры 10—30°С в химической промышленности используют, как правило, воду и воздух. По сравнению с воздухом вода отличается большей теплоемкостью, большим коэффициентом теплоотдачи и предоставляет возможность охлаждения до более низких температур. Для охлаждения применяют воду рек, озер, прудов и артезианскую воду. Если природной воды недостаточно, используют оборотную воду, которую охлаждают в градирнях.

Расход воды на охлаждение определяют из уравнения теплового баланса

$$W = Gc(t_n - t_k) / c_0(t_2 - t_1)$$

где G — количество охлаждаемого материала;

c — средняя удельная теплоемкость этого материала;

c_v — удельная теплоемкость воды;

t_n и t_k — начальная и конечная температуры материала, который охлаждается;

t_1 и t_2 - начальная и конечная температура воды.

Вода используется для охлаждения в основном в поверхностных теплообменниках (холодильниках) или в теплообменниках смешивания.

В последнее время для охлаждения часто используют воздух. Чтобы улучшить теплообмен, применяют принудительную циркуляцию воздуха благодаря использованию вентиляторов и увеличению поверхности теплообмена. Охлаждение воздухом значительно снижает расход воды и является экономически выгодным. Воздух как холодильный агент широко используют в градирнях, где для увеличения поверхности контакта между водой и воздухом размещают насадку из дерева.

Для охлаждения до температур, ниже 0°C , применяют холодильные агенты, которые представляют собой пары низкокипящих жидкостей (например, NH_3), сжиженные газы (CO_2 , C_2H_6 и др.) или рассол. Эти агенты используются в специальных холодильных установках, где во время их испарения тепло отбирается от охлаждаемых материалов. Потом их пар сжижается компрессией или абсорбируется и цикл замыкается.

Конденсацию паров (газов) можно осуществить их охлаждением, или одновременным охлаждением и сжатием. Конденсацию паров часто используют в основных химико-технологических процессах: испарении, вакуум-сушке, создании разряжения и др. Пар, который подлежит конденсации, отводится из аппарата, где он образуется, в конденсатор — отдельный закрытый аппарат, охлаждаемый водой или воздухом и служащий для конденсации паров.

В конденсаторах смешения, пар и конденсат непосредственно сталкиваются с охлаждающей водой, если сам конденсат не имеет ценности.

В зависимости от способа вывода воды, конденсата и газов, которые не скондесировались, конденсаторы делятся на мокрые и сухие. В мокрых конденсаторах вода, конденсат и газы откачиваются одним вакуум-насосом. В сухих, или барометрических, конденсаторах вода и конденсат удаляются вместе самотеком, а газы откачиваются отдельно сухим вакуум-насосом. В поверхностных конденсаторах тепло отбирается от пара через стенку. Таким образом, образовавшийся конденсат и охлаждающий агент отводятся отдельно и конденсат можно использовать. В качестве поверхностных - можно использовать теплообменники различных типов, чаще всего применяют трубчатые или оросительные холодильники-конденсаторы.

**Конструкции теплообменников.* В зависимости от способа передачи тепла различают две основные группы теплообменников: поверхностные теплообменники, в которых тепло передается через поверхность теплообмена

(глухую стенку), и теплообменники смешения, в которых тепло передается от одной среды к другой во время непосредственного их смешения. В химической технологии иногда применяются и регенеративные теплообменники, в которых нагревание различных материалов происходит вследствие прикосновения их к ранее нагретым твердым телам — насадкам, периодически нагреваемым другим теплоносителем.

ВЫПАРИВАНИЕ

Выпаривание проводится для концентрирования различных растворов вследствие частичного удаления растворителя. В химической промышленности выпаривают растворы твердых веществ — водные растворы щелочей, солей и тому подобное, а также растворы высококипящих жидкостей, имеющих при температуре кипения очень малое давление паров.

Тепло для выпаривания можно подводить любыми теплоносителями, которые применяются для нагрева. Однако чаще всего, как греющий агент при выпаривании, используют водяной пар, который называют греющим или первичным. Процессы выпаривания проводят под вакуумом и при повышенном или атмосферном давлении. Выбор давления зависит от свойств раствора и возможности использовать тепло вторичного пара. Если выпаривание происходит под вакуумом, процесс можно проводить при более низких температурах, что очень важно в случае концентрирования растворов веществ, способных разлагаться на составные части при повышенных температурах. Выпаривание под вакуумом широко используют для концентрирования высококипящих растворов, а также для концентрирования растворов с использованием теплоносителя невысоких параметров. При этом можно использовать и вторичный пар самой испарительной установки.

При выпаривании под атмосферным давлением вторичный пар не используется и выбрасывается в атмосферу, этот способ наиболее простой, однако неэкономичный. При выпаривании под давлением также можно использовать вторичный пар как для выпаривания, так и для других потребностей, не связанных с процессом выпаривания.

Выпаривание под атмосферным давлением, а также выпаривание под вакуумом осуществляют в однокорпусных выпарных аппаратах. Однако более распространены в промышленности многокорпусные выпарные установки. Они состоят из нескольких выпарных аппаратов, или корпусов, в которых вторичный пар каждого предыдущего корпуса направляется в качестве нагревателя в следующий корпус. В этих установках первичным паром обогревается только первый корпус. Таким образом, в многокорпусных установках достигается значительная экономия первичного пара.

Конструкции выпарных аппаратов зависят от поверхности нагрева размещения ее в пространстве, от рода теплоносителя, типа движения теплоносителя и особенно от типа и кратности циркуляции раствора.

ПРОЦЕССЫ ОХЛАЖДЕНИЯ И ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Для осуществления многих процессов химической технологии нужна значительно более низкая температура, чем та, которая достигается при использовании охлаждающих агентов — воздуха, воды, льда. К таким процессам можно отнести некоторые процессы абсорбции, кристаллизации, разделения газовых смесей, сублимационной сушки, замораживания почв, кондиционирования воздуха и др. Большое значение приобретают холодильные процессы в металлургии, электротехнике, электронике, ядерной, ракетной, вакуумной и других отраслях техники. Низкие температуры широко используют в медицине, биологии, при научных исследованиях.

Искусственное охлаждение связано с переносом тепла от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой. Такое перенесение, в соответствии со вторым законом термодинамики, требует расхода энергии. Поэтому ввод энергии в систему является необходимым условием получения холода.

Условно различают: умеренное охлаждение — от комнатной температуры до -100°C и глубокое охлаждение — до температур ниже -100°C . В свою очередь, глубокое охлаждение разделяют на: глубокое охлаждение от -100 до -218°C , криогенное охлаждение от -40 до $-272,7^{\circ}\text{C}$ ($0,3\text{ K}$) и ультранизкое охлаждение до $-272,99998^{\circ}\text{C}$ ($0,00002\text{ K}$).

Глубоким холодом пользуются для сжижения воздуха при выделении азота, кислорода и аргона, а также для выделения водорода из коксового газа, C_2H_4 из газов крекинга углеводородов и др.

Термодинамические основы получения низких температур. Как известно из термодинамики, перенос тепла с низкого температурного уровня на высокий сопровождается уменьшением энтропии и поэтому не может происходить самопроизвольно. Для того чтобы осуществить такой процесс, его необходимо сочетать с другим процессом, который происходит с ростом энтропии, т.е. расходом энергии, который компенсирует ее уменьшение в процессе отбора тепла от среды с более низкой температурой.

В холодильных установках процесс переноса тепла от среды с низкой температурой к среде с высокой температурой осуществляется при помощи рабочего тела, которое называют холодильным агентом, или хладагентом.

В процессах искусственного охлаждения снижение температуры холодильного агента, который является переносчиком тепла, происходит при помощи выпаривания низкокипящих жидкостей и расширения различных предварительно сжатых газов. Газы можно расширить, пропуская их через дроссельный вентиль. При этом расширение газа происходит изоэнтальпийно и без выполнения внешней работы. При расширении газа в детандере —

машине, построенной подобно поршневому компрессору или турбокомпрессору, процесс охлаждения происходит адиабатически и с выполнением внешней работы.

Испарение низкокипящих жидкостей. Для производства холода используют испарение различных жидкостей, которые имеют низкие температуры кипения (обычно, ниже 0°C). Во время испарения такие жидкости охлаждаются вследствие уменьшения энтальпии до температуры кипения при давлении испарения. Так, если жидкий NH_3 испаряется при давлении 10^5 Па, то его температура снижается до -34°C — температуры кипения NH_3 при данном давлении. Если NH_3 испаряется при повышенных давлениях, температура его кипения увеличивается и это можно использовать для охлаждения.

Дросселирование газов. Работа, которая выполняется газом во время дросселирования, расходуется на преодоление трения в отверстии дроссельного вентиля и переходит в тепло, вследствие чего процесс расширения происходит без изменения энтальпии (изоэнтальпийно).

При расширении идеального газа без выполнения внешней работы и обмена с окружающей средой температура газа не меняется. Согласно закону Джоуля, *энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема и давления газа.*

При адиабатическом расширении идеального газа с выполнением внешней работы работа происходит вследствие изменения внутренней энергии, и температура газа снижается. Температуру, к которой охлаждается газ, определяют за формулой

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{(k-1)/k}$$

где T_2, T_1 — конечная и начальная температуры; К;

p_2, p_1 — конечное и начальное давление, Па;

$k = C_p/C_v$ — отношение теплоемкости газа при устоявшемся давлении к теплоемкости при устоявшемся объеме.

Если реальный газ с высокой температурой находится под очень малым давлением, то можно пренебречь объемом молекул и их взаимным притяжением. Такой газ подчиняется законам Бойля — Мариотта, Гей-Люсака, Дальтона, Авогадро и Джоуля. Реальные же газы этим законам не подчиняются, и отклонение от них тем больше, чем ниже температура и выше давление.

Из предложенных уравнений состояния реальных газов простейшим является уравнение Ван дер Ваальса:

$$(p + a/V^2) (V - b) = RT,$$

где: a/V^2 — внутреннее давление реального газа, обусловленное взаимным притяжением молекул, ат;

b — объем, который не сжимается.

При расширении реального газа без выполнения внешней работы и теплообмена с окружающей средой выполняется работа на преодоление сил притяжения между молекулами, вследствие чего температура газа снижается. Температура меняется также вследствие влияния сил притяжения и собственного объема молекул. В зависимости от параметров начального и конечного состояния газ может охладиться, нагреться или сохранить начальную температуру.

Отношение бесконечно малого изменения температуры к бесконечно малому изменению давления, которое вызывает это изменение температуры, называется дифференциальным эффектом расширения

$$\alpha = dt/dp.$$

Если температура при расширении газа снижается, то дифференциальный эффект расширения положительный, а если температура повышается, то он отрицательный. Интегрируя дифференциальный эффект между начальной температурой при p_1 и конечной температурой при p_2 , будем иметь смысл интегрального эффекта расширения:

$$\Delta t = t_1 - t_2.$$

Это явление, эффект Джоуля — Томсона, используют для получения низких температур в установках разделения воздуха, коксового газа и т. п.

Для получения более низких температур дросселирование сочетают с регенеративным теплообменом (через стенку) между сжатым газом, который поступает на дросселирование, и газом, охлажденным вследствие дросселирования. Такое предварительное охлаждение сжатого газа в теплообменнике перед дросселированием предоставляет возможность достигать температуры сжижения газов.

Чтобы превратить воздух, как и любой другой газ, в жидкость, температуру его снижают ниже критической. Давление пара над жидкостью при этой температуре называется критическим давлением. Критическая температура воздуха — $140,7^\circ\text{C}$, критическое давление — $3,72$ МПа ($37,2$ ат). При атмосферном давлении для превращения воздуха в жидкость необходимо охладить его до -192°C .

Охлаждение газов во время расширения их в детандере. Такой процесс происходит в газовом двигателе, выполняющем внешнюю работу, которую можно использовать в различных целях: перекачивание жидкостей, сжатие

газов и т. д. Сжатый газ в детандере расширяется без теплообмена с окружающей средой, и работа, которую он выполняет при этом, осуществляется благодаря его внутренней энергии, вследствие чего газ охлаждается. Хотя коэффициент полезного действия детандера низкий, однако выполненную им работу можно использовать для дополнительного сжатия газа, что позволит уменьшить расход энергии на сжижение. Для повышения хладопродуктивности процесс расширения газа в детандере комбинируют с дросселированием.

Кроме дросселирования и расширения газа в детандере для охлаждения можно использовать и другие физические процессы: например, процессы фазовых переходов (плавление, кипение, сублимацию и др.), которые сопровождаются значительным поглощением тепла. Для снижения температуры плавления применяют охлаждающие смеси, которые состоят из измельченного льда или снега и NaCl или CaCl₂. При помощи их можно снизить температуру до —55°C. Есть еще ряд методов, которые пока что не приобрели промышленного значения: вихревой, термоэлектрический эффекты и др.

Компрессорные паровые холодильные машины. Для производства умеренного холода применяют компрессорные паровые холодильные машины. Как холодильные агенты в них используют низкокипящие жидкости, способные испаряться при температурах, ниже 0°C, а потом, после предварительного сжатия, опять превращаться в жидкость при обычных температурах. Пары холодильного агента сжимаются в поршневых компрессорах или турбокомпрессорах.

Многостепенные холодильные машины. Для получения относительно низких температур используют более сложные двухступенчатые или трехступенчатые холодильные машины. Так, двухступенчатым сжатием аммиачных паров снижают температуру до —50°C, а трехступенчатым сжатием до —70°C. Кроме компрессоров в состав холодильных установок входят еще теплообменники.

Холодильные агенты и хладоносители. Свойства холодильного агента являются решающим фактором при конструировании холодильных машин. В связи с этим к веществам, используемым как холодильные агенты, предъявляются определенные требования: высокая критическая температура, (обеспечивает конденсацию паров хладоагента водой или воздухом); большая теплота испарения, (уменьшает расход хладоагента); наименьший удельный объем паров хладоагента при температуре и давлении выпаривания, (влияет на размер холодильных установок); давление испарения должно быть немногим выше атмосферного, чтобы предотвратить всасывание воздуха. Кроме того, хладоагент не должен быть химически агрессивным и вредным для здоровья человека.

Наиболее распространенными современными хладоагентами, которые удовлетворяют большинство требований, являются NH₃ и фреон. Для достижения температур, ниже — 70°C, применяют C₃H₈, C₂H₆ и C₂H₄. Недостат-

ком NH_3 является то, что он горючий, ядовитый, с воздухом может образовывать взрывные смеси, вызывает коррозию меди и ее сплавов.

Фреон — это фторхлорпроизводные $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_p\text{Cl}_q$. Первая цифра марки фреона больше на единицу количества атомов H_2 содержащихся в соединении, а вторая цифра означает число атомов фтора. Следовательно, соединение CCl_2F_2 называется фреон-12; соединение CHClF_2 — фреон-22. Известен также фреон, который является производным других углеводородов. Фреоны имеют невысокие давления конденсации и испарения и, как правило, неядовитые, пожаро- и взрывобезопасны, а также не вызывают коррозии обычных конструкционных материалов. Недостатком фреона является очень низкая вязкость и относительно высокая взаимная растворимость фреона и смазок.

Глубокое охлаждение. Для сжижения O_2 , N_2 , H_2 , He и других газов, которые имеют критические температуры, намного ниже -100°C , применяют дросселирование; расширение газа с выполнением внешней работы в детандере и комбинирование дросселирования газа и его расширения в детандере. Экономичность любого процесса сжижения газа определяется затратой работы на сжижение 1 кг газа, а степень усовершенствования процесса — отношением фактической удельной затраты работы к теоретически минимальной.

Практически идеальный процесс сжижения газа с такой минимальной затратой работы осуществить невозможно, потому что при этом следует сжимать газ до слишком высоких давлений (500 000 ат). Промышленные установки для сжижения газов работают при давлениях, которые не превышают нескольких сот атмосфер. Соответственно в промышленности и расходы энергии намного выше, чем в условиях идеального цикла сжижения. Циклы с расширением газа в детандере более экономичны, чем циклы, которые основываются на эффекте дросселирования. Наиболее экономичным являются комбинированные циклы глубокого охлаждения, в которых газ сжимается с наименьшими затратами энергии.

Установки для сжижения газов. Снижение температуры при однократном дросселировании даже при большом перепаде давления невелико. Поэтому однократным дросселированием, даже при высоком начальном давлении, нельзя снизить температуру газа настолько, чтобы он превратился в жидкость. Однако многократным дросселированием, применяя принцип регенерации холода, можно достичь достаточно низких температур. Суть этого способа заключается в непосредственном использовании холода, которое возникает во время дросселирования, для охлаждения новых порций газа. Сжатый газ, который поступает в дроссельный вентиль, охлаждается в противоточном теплообменнике холодом дросселированного газа. Таким образом, начальная температура газа снижается еще до его расширения.

ТЕМА 3

МАССООБМЕННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ОСНОВЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

В химической технологии большое значение имеют процессы массопередачи, в которых один или несколько компонентов переходят из одной фазы в другую. Этим часто пользуются для разделения как гетерогенных, так и гомогенных систем. В промышленности применяются, в основном, процессы массопередачи между газовой и жидкой, газовой и твердой, твердой и жидкой, а также между двумя жидкими фазами.

Процессы массопередачи можно разделить на:

абсорбцию — поглощение газа жидкостью;

экстракцию — извлечение вещества, растворенного в жидкости, другой жидкостью, которая практически не смешивается с первой;

перегонку — разделение гомогенных жидких смесей;

адсорбцию — поглощение компонентов газа, пара или раствора твердым пористым поглотителем, т.е. процесс разделения, который характеризуется переходом вещества из газовой или жидкой фазы в твердую;

обратный процесс адсорбции и абсорбции — *десорбцию* (разновидностью адсорбции является ионообменный процесс разделения, который основывается на способности некоторых твердых веществ обменивать свои ионы на ионы веществ, которые есть в растворе);

сушку — удаления влаги из твердых материалов; при этом влага переходит из твердой фазы в газовую;

кристаллизацию — выделения вещества в виде твердой фазы — кристаллов из растворов или расплавов;

растворение и экстракцию в системе твердое тело — жидкость (растворение — это переход твердой фазы в жидкую, т.е. процесс обратный кристаллизации);

выщелачивание — извлечение основанное на избирательной растворимости одного или нескольких компонентов из твердого материала.

Подобно теплопередаче массопередача — это сложный процесс, который включает перенос вещества (массы) в пределах одной фазы, перенос через поверхность разделения фаз и дальнейший ее перенос в пределах другой фазы. Массопередача происходит через поверхность раздела фаз. Перенос вещества в пределах одной фазы к ее поверхности или в обратном направлении называется массоотдачей. Скорость массообменных процессов ограничивается молекулярной диффузией, поэтому процессы массопередачи называют еще диффузионными процессами.

Для массообменных процессов количество перенесенного вещества пропорционально поверхности раздела фаз и движущей силе. Движущая си-

ла характеризуется степенью отклонения системы от состояния динамического равновесия, которое точнее всего выражается разницей химических потенциалов распределяющихся веществ. Вещество, которое диффундирует в пределах одной фазы, перемещается от точки с большей концентрацией к точке с меньшей концентрацией, поэтому в расчетах движущую силу процессов массопередачи выражают разницей концентраций.

Скорость массопередачи связана с механизмом переноса вещества, распределяющегося в фазах, между которыми происходит массообмен. Вещество переносится внутри фазы молекулярной диффузией, или конвекцией и молекулярной диффузией одновременно. При помощи только молекулярной диффузии вещество перемещается только в неподвижной среде. В подвижной среде перенос вещества осуществляется как молекулярной диффузией, так и самой средой в направлении ее движения, или отдельными ее частями в различных направлениях. Конвективный перенос вещества, который осуществляется под действием турбулентных пульсаций, называют турбулентной диффузией.

Молекулярная диффузия. Молекулярной диффузией называется перенос вещества, обусловленный беспорядочным тепловым движением молекул, атомов, ионов или коллоидных частиц. Молекулярная диффузия описывается первым законом Фика, в соответствии с которым масса вещества dM , которая продиффундировала за время dt через элементарную поверхность dF (нормальную к направлению диффузии), пропорциональна градиенту концентрации dc/dn этого вещества:

$$dM = - D \cdot dF \cdot dt \cdot dc/dn$$

или:

$$M = - D \cdot F \cdot \tau \cdot dc/dn.$$

Следовательно, удельный поток вещества, перенесенного молекулярной диффузией через единицу поверхности ($F = 1$) в единицу времени ($\tau = 1$), т.е. скорость молекулярной диффузии будет:

$$a_m = M/F\tau = - D \cdot dc/dn$$

Коэффициент пропорциональности D в уравнениях называется *коэффициентом молекулярной диффузии*. Знак минус перед правой частью указывает на то, что молекулярная диффузия всегда происходит в направлении уменьшения концентрации компонента, который распределяется.

Массопередача с твердой фазой. В основе таких распространенных процессов химической технологии, как адсорбция, сушка и экстракция из

твердых материалов, лежат общие закономерности массообмена с участием твердой фазы. Массопередача между твердой фазой и жидкостью, газом или паром, которые находятся в движении, является результатом внутренней и внешней диффузии. Перенос вещества в неподвижном слое твердого материала предопределяет специфический характер процессов массопередачи с твердой фазой по сравнению с массопередачей в системах газ (пар) — жидкость и жидкость—жидкость.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ АБСОРБЦИЕЙ И АДСОРБЦИЕЙ

Газовые смеси разделяют последовательной конденсацией газов при сжатии и снижении температуры; последовательным выпариванием газов с предварительно сжиженных их смесей, а также абсорбционно-десорбционным и адсорбционно-десорбционным методами.

Абсорбционно-десорбционный метод разделения газовых смесей заключается в абсорбции и следующей десорбции газового компонента. Абсорбцией называют процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидкими поглотителями (абсорбентами). Если поглощенный газ (абсорбат) взаимодействует с поглотителем (абсорбентом) и образует химическое соединение, то процесс называется хемосорбцией. Физическая абсорбция по большей части процесс обратимый. На этом основывается выделение поглощенного газа из раствора — десорбция.

В промышленности процессы абсорбции применяются для извлечения ценных компонентов из газовых смесей или для очистки газовых смесей от вредных примесей, во многих случаях процессы абсорбции являются основными технологическими процессами производства.

Равновесие при абсорбции. При абсорбции содержание газа в растворе зависит от свойств газа и жидкости, давления, температуры и состава газовой фазы (парциального давления в газовой смеси). Если в жидкости растворяется бинарная газовая смесь (компонент А и носитель В), т.е. когда взаимодействуют две фазы ($\Phi = 2$), число компонентов равно трем ($K = 3$). Согласно правилу фаз, число степеней свободы системы также равно трем. Для системы газ—жидкость переменными будут температура, давление и концентрация в обеих фазах. Следовательно, в состоянии равновесия при постоянной температуре и общем давлении зависимость между парциальным давлением газа А (или его концентрацией) и составом жидкой фазы однозначная. Она выражается законом Генри: парциальное давление растворенного газа p_a пропорциональный его мольной доле в растворе x_a :

$$P'_A = Ex_A,$$

или растворимость газа в жидкости при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью

$$x'_A = p'_A/E;$$

где: p'_A — парциальное давление газа, который поглощается и находится в равновесии с раствором, концентрация которого x_A ;

x'_A - концентрация (в мол. долях) газа в растворе, равновесном с газовой фазой, в которой парциальное давление компонента равно p_A ;

E - коэффициент пропорциональности, который называется коэффициентом, или константой, Генри. Зависимость E от температуры выражается уравнением:

$$\ln E = -q/RT + C,$$

где: q — дифференциальная теплота растворения газа;

R — газовая постоянная;

C — постоянная, которая зависит от природы газа и поглотителя.

Если y_A —мольная доля компонента A в газовой смеси и p —общее давление в системе, то парциальное давление p_A , по закону Дальтона можно выразить такой зависимостью:

$$p_A = p \cdot y_A$$

или:

$$y'_A = \frac{E}{p} x_A.$$

Тогда закон Генри можно выразить так:

$$y'_A = mx,$$

где: $m = E/p$ — коэффициент распределения, или константа фазового равновесия.

Последнее уравнение показывает, что числовые значения величины m зависят от температуры и давления в системе: уменьшаются с увеличением давления и снижением температуры. Следовательно, растворимость газа увеличивается при повышении давления и снижении температуры. Для этого

охлаждают газ и жидкий поглотитель перед абсорбцией или саму абсорбцию ведут под давлением. Десорбция — процесс, обратный к процессу абсорбции, состоит в выделении из жидкости поглощенного ею газа.

**Строение абсорбционных аппаратов.* Аппараты, в которых осуществляются процессы абсорбции, называются абсорберами. Поскольку процессы абсорбции происходят на поверхности разделения фаз, абсорберы должны иметь развитую поверхность соприкосновения между жидкостью и газом.

Адсорбция — это процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси или раствора твердым веществом — *адсорбентом*. Вещество, которое поглощается, называется *адсорбатом*. Адсорбированное вещество выделяют из адсорбента десорбцией.

К адсорбции прибегают преимущественно тогда, когда нужно достичь максимального извлечения вещества, концентрация которого очень имела. Процессы адсорбции широко применяются в промышленности для очистки и сушки газов, осветления растворов, разделения смесей газов или паров, в частности, для извлечения из воздуха летучих растворителей, для очистки NH_3 перед его окислением, для сушки природного газа, выделения и очистки мономеров, смол, пластических масс, для извлечения ароматических углеводов из коксового газа.

Процесс адсорбции в отличие от многих других диффузионных процессов происходит на поверхности твердого пористого тела — сорбента, где ненасыщенные поверхностные силы взаимодействуют с силовыми полями адсорбированных молекул. Отличают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами взаимного притяжения Ван дер Ваальса. Обратимость физической адсорбции дает возможность проводить последовательно адсорбцию и десорбцию. При химической адсорбции, или хемосорбции, между молекулами адсорбата и адсорбента возникает химическая связь. При адсорбции паров вследствие капиллярной конденсации поры адсорбента иногда заполняются жидкостью паров.

Виды адсорбентов и их характеристики. В качестве адсорбентов применяются твердые пористые вещества с большой удельной поверхностью, которую относят к единице объема или веса вещества. Поры адсорбентов условно разделяют на: макропоры с диаметром более $2 \cdot 10^{-4}$ мм, переходные $6 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ мм и микропоры — $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-6}$ мм. Характер процесса адсорбции определяется в основном размером пор. Адсорбенты характеризуются своей адсорбционной способностью, которая определяется концентрацией поглощенного вещества единицей массы или объема адсорбента. Максимально возможная поглотительная способность при этих условиях называется *равновесной активностью адсорбента*. В качестве адсорбентов в промышленности чаще всего применяются активированный уголь, силикагель, цеолит, ионообменные смолы и др.

Равновесие при адсорбции. В процессе адсорбции для каждого адсорбированного вещества предельным состоянием является состояние равнове-

сия между концентрацией в адсорбенте (кг/кг адсорбента) и парциальным давлением p (или концентрацией y) адсорбированного вещества в фазе, которая сталкивается с адсорбентом, Количество вещества, адсорбированного единицей массы или объема поглотителя в состоянии равновесия, зависит от температуры и концентрации вещества в парогазовой смеси или растворе. Адсорбция сопровождается уменьшением давления паров адсорбированного компонента в исходной смеси и заметным выделением тепла. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, со снижением температуры и повышением давления количество адсорбированного вещества должна расти. Кривую равновесия при устоявшейся температуре $X_p = f(p)$ называют изотермой адсорбции, она является основной характеристикой статики процесса. Вид изотермы адсорбции зависит от многих факторов: удельной поверхности адсорбента, объема и размера пор, структуры адсорбента, свойств адсорбированного вещества и температуры процесса. Изотерма адсорбции определяется при помощи опытов. Концентрация y (кг/м³) адсорбированного вещества в газовой смеси и парциальное давление p , согласно закону Клапейрона, находятся в пропорциональной зависимости:

$$y = \frac{p}{RT}.$$

Наиболее полным уравнением изотермы адсорбции, которое учитывает структуру адсорбентов, является уравнение М. М. Дубинина. Оно иллюстрирует сложную зависимость величины адсорбции от различных факторов для микропористых адсорбентов и паров при любых температурах, более низких, чем критическая,

$$a = \frac{W}{V} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta_a^2} \lg \left(\frac{P}{p} \right)^2 \right],$$

где W — суммарный объем пор адсорбента;

V — объем адсорбированного вещества в жидком состоянии;

B — константа, которая зависит от структуры адсорбента;

β_a — коэффициент (приводится в справочниках), который равен отношению мольных объемов в жидком состоянии данного и стандартного веществ;

T — абсолютная температура паров;

P и p — давление насыщенного пара и парциальное давление пара адсорбированного вещества соответственно (при температуре адсорбции T).

Десорбция. Извлечение адсорбированного вещества из твердого поглотителя является необходимой составной частью всех технологических процессов адсорбции. Стоимость десорбции является важным фактором при установлении экономичности процессов разделения и очистки веществ методом адсорбции. Десорбция осуществляется при помощи агентов, которые имеют большую адсорбционную способность, чем поглощенные компоненты; выпариванием поглощенных компонентов, которые имеют высокую летучесть, и нагревом адсорбента. Иногда, для регенерации адсорбента, поглощенные компоненты выжигают. В производственных условиях десорбцию осуществляют, продувая пар или газ через слой адсорбента при повышенной температуре. После десорбции адсорбент высушивают и охлаждают.

**Строение адсорберов* Адсорбцию можно проводить периодически в аппаратах с неподвижным слоем адсорбента и непрерывно — в аппаратах с подвижным или кипящим слоем адсорбента.

Ионообменные процессы. В ионообменных процессах происходит выборочное поглощение одного или нескольких компонентов из раствора при помощи ионитов. Отличие ионообменных процессов от обычных адсорбционных заключается в том, что обмен ионами, происходящий между ионитами и раствором, связан с протеканием гетерогенной химической реакции между ионитом и химическим соединением, находящимся в растворе. В процессе ионного обмена, как и во время адсорбции, происходит перемещение ионов из раствора к поверхности ионита и вытеснению ионов с этой поверхности в раствор (внешняя диффузия), а также перемещение ионов в середине зерен ионита (внутренняя диффузия).

Процессы ионообменной сорбции все чаще применяются в промышленности. По своим технико-экономическим показателям они могут успешно конкурировать с процессами ректификации, экстракции и др.

ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ

Экстракцией, или экстрагированием, называют процесс извлечения одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел при помощи избирательных растворителей (экстрагентов).

Физическая суть экстрагирования заключается в переходе извлекаемого вещества из одной фазы (жидкой или твердой) в фазу экстрагента во время их взаимного соприкосновения.

Процессы экстракции в системах жидкость — жидкость очень широко применяются в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности, в научно-исследовательской работе и аналитической практике. их эффективно используют для выделения в чистом виде различных продуктов органического и нефтехимического синтеза,

извлечение и разделение близких по своим свойствам редких и рассеянных элементов, для очистки сточных вод и др.

Экстракция в системах жидкость — жидкость — это массообменный процесс, который происходит с участием двух взаимно нерастворимых или ограничено растворимых жидких фаз, между которыми экстрагируемое вещество распределяется неравномерно.

Вследствие взаимодействия фаз образуется *экстракт* (раствор извлеченных веществ в экстрагенте) и *рафинат* — остаток исходного раствора, из которого удалены компоненты. Образованные жидкие фазы — экстракт и рафинат — отделяются друг от друга отстаиванием, центрифугированием или другими механическими средствами. После разделения фаз извлекают экстрагированные элементы из экстракта (ректификацией или реэкстракцией водой) и проводят регенерацию экстрагента из рафината. Для облегчения перехода компонентов, например солей металлов, в органическую фазу иногда применяют высаливание. Для этого в исходный раствор добавляют соли с одноименным ионом, регулируют рН раствора, концентрацию и вязкость экстрагента и др. Важнейшим преимуществом процесса экстракции в сравнении с другими процессами разделения жидких смесей является низкая рабочая температура процесса.

Равновесие в системах *жидкость — жидкость*. Данные о равновесии необходимы при решении вопроса организации и проведения процесса экстракции. Фазовое равновесие в системе жидкость — жидкость определяет предельные концентрации экстракта и рафината.

Законы распределения. Состояние равновесия в системе жидкость — жидкость определяется уравнением химических потенциалов веществ, которые распределяются в обеих фазах. Количественно равновесие выражают двумя способами. Его характеризуют отношением концентраций распределенного вещества в фазах — коэффициентом распределения k_p :

$$k_p = \frac{y}{x}$$

где y и x — равновесные концентрации распределенного вещества в экстракте и рафинате.

Если величина k_p сильно изменяется с изменением концентрации раствора, ее лучше выражать через *изотерму экстракции*, или *линию равновесия* потому, что в состоянии равновесия при определенной температуре концентрации распределенного вещества в экстракте и рафинате находятся между собой в функциональной зависимости

$$y = f(x)$$

Иногда равновесие можно изображать уравнением:

$$y = k_p x,$$

т.е. система подчиняется закону равновесного распределения вещества между экстрактом и рафинатом. Эти уравнения справедливы при условии, что исходный раствор и экстрагент взаимно нерастворимы и ассоциации или диссоциации молекул, а также химического взаимодействия между фазами нет.

Во многих случаях, невзирая на малую концентрацию распределенного компонента, равновесная зависимость усложняется вследствие химического взаимодействия с экстрагентом, а также из-за различного состояния компонента в обеих фазах (например, компонент может быть диссоциирован в водной фазе и не диссоциирован в органической). При этом коэффициент распределения зависит не только от температуры, но и от концентрации.

Селективность экстрагента характеризуется *коэффициентом селективности*, или *коэффициентом распределения*.

Понятно, что высокая селективность экстрагента обеспечивает меньшие затраты экстрагента и экономичность проведения процесса экстракции. Селективность характеризуется коэффициентом селективности β_{SB} , значение которого определяется селективностью экстрагента S относительно компонента B — это отношение концентраций компонентов B и A в фазе экстракта (свободной от S), разделенное на отношение концентраций этих самих компонентов в свободной от S фазе рафината

$$\beta_{SB} = \frac{y_B / x_B}{y_A / x_A}.$$

Сравнивая выражения коэффициента селективности β_{SB} и коэффициента распределения k_p , можно установить зависимость между ними:

$$\beta_{SB} = \frac{k_{pB}}{k_{pA}}.$$

Из этой зависимости видно, что с увеличением коэффициента распределения A - селективность растёт. Коэффициент селективности может быть увеличен подобно коэффициенту распределения. Кроме высокой селективности экстрагент должен иметь также большую емкость относительно ком-

понента, который им экстрагируется. Иначе для экстракции нужно брать большое количество экстрагента, снижая экономичность процесса.

Методы экстракции. При экстракции неорганических веществ экстрагируют одно или несколько веществ из водной фазы преимущественно одним экстрагентом. При разделении смесей органических соединений, в зависимости от количества экстрагентов, которые используются для экстракции, различают: экстракцию с одним экстрагентом в системах, имеющих минимум три компонента (два компонента исходного раствора и экстрагент); экстракцию с двумя экстрагентами (фракционная экстракция) в системах, которые состоят минимум из четырех компонентов (двух компонентов исходного раствора, распределяющихся между двумя несмешивающимися экстрагентами). Наиболее распространенная экстракция одним экстрагентом.

Одноступенчатая, или однократная, экстракция заключается в том, что раствор и экстрагент перемешивают (взбалтывают), после чего они разделяются на два слоя: экстракт и рафинат. При таком одноступенчатом взаимодействии за определенное время можно получить близкие к равновесным составы экстракта и рафината. Однако этот малоэффективный метод в промышленности применяется очень редко, только тогда, когда коэффициент распределения очень высокий.

Многоступенчатая противоточная экстракция. Исходный раствор и экстрагент поступают с противоположных концов установки, состоящей из последовательно соединенных ступеней, и двигаются противотоком. Экстракт удаляется из первой ступени установки, а конечный рафинат - из последней.

Многоступенчатая экстракция двумя растворителями называется *фракционной экстракцией* и считается наиболее эффективной по сравнению с другими методами экстрагирования. В простейшем случае в процессе участвуют четыре компонента: два компонента исходного раствора ($A + B$) и два экстрагента (S_1 и S_2). Один из экстрагентов S_1 извлекает преимущественно компонент B и образует с ним фазу экстракта, а экстрагент S_2 , в котором растворяется в основном компонент A , образует фазу рафината.

Экстракцию двумя экстрагентами применяют в основном для веществ с близкой растворимостью, например, смеси редкоземельных элементов.

**Строение экстракционных установок.* Экстракторы бывают *ступенчатые*, где изменение состава фаз происходит скачками от аппарата к аппарату, *дифференциально - контактные*, в которых состав фаз меняется под действием разницы плотности фаз; *гравитационные* или *центробежные* - экстракторы, где разделение фаз происходит в поле центробежных сил. Все экстракторы делятся на *периодические* и *непрерывные*.

Ступенчатые смесительно-отстойные экстракторы — это старейший тип экстракторов. Каждая степень экстрактора состоит из смесителя, где жидкости перемешиваются до равновесного состояния, и отстойника, где расслаиваются фазы.

Насадочные и сетчатые колонные экстракторы по существу не отличаются от насадочных и сетчатых абсорберов. Они экономичны, имеют простую конструкцию, однако характеризуются малой интенсивностью массопередачи.

Роторно-дисковые и колонные экстракторы с механическим перемешиванием в последнее находят время все большее применение. Эти аппараты занимают небольшую рабочую площадь, надежны в эксплуатации, имеют, высокую интенсивность массопередачи, однако имеют сложную конструкцию ротора при большом числе ступеней (более 6—8) и большую высоту аппаратов.

В *центробежных экстракторах* используют действие центробежных сил. В них эффективно осуществляется не только смешивание, но и разделение фаз; обе фазы перемешиваются, проходя сквозь отверстия спиралей, и разделяются в каналах под действием центробежных сил. Следовательно, смешение и сепарация жидкостей происходят одновременно и многократно. Центробежные экстракторы достаточно компактные и сочетают в себе высокую производительность с высокой массопередачей. В них эффективно обрабатываются жидкости с небольшой разницей плотностей, и такие, для которых ограничивается время пребывания в аппарате, например антибиотики.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Перегонка жидкостей — это наиболее распространенный метод разделения жидких однородных смесей, которые состоят из двух или нескольких летучих компонентов. В широком понимании перегонка — это процесс, который включает частичное выпаривание смеси со следующей конденсацией образовавшихся паров. Этот процесс может осуществляться одно и многократно. Вследствие конденсации образуется жидкость, которая по своему составу отличается от состава исходной смеси. Разделение перегонкой основывается на различной летучести компонентов смеси при одной и той же температуре. Поэтому при перегонке все компоненты смеси переходят в состояние пара в количествах, пропорциональных их фугитивности (летучести).

Если исходная смесь состоит из двух компонентов, то образованный в процессе перегонки пар содержит больше *легколетучих*, или низкокипящих, жидкостей (НК). Жидкость, которая осталась не выпаренной, естественно, имеет состав, более богатый труднолетучим, или высококипящим, компонентом (ВК). Эта жидкость называется остатком, а жидкость, полученная вследствие конденсации паров, — дистиллятом или ректификатом.

Известно два вида перегонки: *дистилляция и ректификация*.

Дистилляция — это процесс однократного частичного выпаривания жидкой смеси и конденсации образованного пара. Дистилляция применяется только для разделения смесей, у которых летучесть компонентов существенно отличается.

Ректификация — это процесс разделения гомогенных смесей летучих жидкостей путем двухстороннего массо- и теплообмена между неравновесными жидкой и паровой фазами, которые имеют различную температуру и движутся противотоком друг относительно друга. Разделение осуществляется в колонных аппаратах при многократном или непрерывном контакте фаз. При каждом контакте из жидкости испаряется преимущественно НК, которым обогащается пар, а из паровой фазы конденсируется преимущественно ВК. Обмен компонентами между фазами представляет возможность получать пар, состоящий почти из чистого НК. Этот пар, который выходит из верхней части колонны, после его конденсации в другом аппарате дает *дистиллят*, или *ректификат*, а *флегма* — жидкость, которая возвращается для орошения колонны, выделяется снизу колонны и являются почти чистым ВК.

В современной химической технологии ректификацию применяют в различных отраслях для выделения компонентов в чистом виде — в органическом синтезе, при разделении изотопов, полимеров, полупроводников и различных химических веществ.

ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ.

Процессы, протекающие в системах: Ж-Т; Ж-Ж; Г-Ж; Г-Т; Г-Ж-Т и осложненные химическим взаимодействием фаз с образованием новых соединений относятся к классу физико-химических процессов технологии минеральных удобрений. К такого рода физико-химическим процессам, составляющим основу солевых производств, и относятся процессы растворения.

Традиционно принято такие процессы относить к классу химических. Однако роль физических явлений такова, что порой становится определяющей. Поэтому правильнее будет физические процессы осложненные химическим взаимодействием фаз назвать физико-химическими.

Растворение — это процесс перехода вещества в раствор с поверхности, которая полностью состоит из растворимого вещества. В отличие от экстракции растворимое твердое тело не имеет инертного (нерастворимого) скелета. При растворении преодолевается только одно диффузионное сопротивление, поэтому процессы растворения происходят быстрее, чем процессы экстракции. При экстракции из твердых веществ в химической технологии чаще всего применяют воду или водные растворы некоторых неорганических кислот; при этом процесс называют выщелачиванием. Кроме того, выщелачивание является первой стадией химической переработки минерального сырья, из которого таким способом извлекают нужные компоненты, отделяя от инертного материала (пустой породы).

Процессы растворения часто предшествуют различным химическим процессам, потому что в растворенном и в значительной степени диссоциированном состоянии увеличивается подвижность и химическая активность молекул растворенного вещества.

Кинетика процессов растворения и экстракции характеризуется сложными закономерностями. Для ее расчета, конечно, используют математические модели, в основу которых положены упрощенные предположения, что твердые частицы имеют сферическую форму и изотропную структуру.

Растворение твердых веществ в жидкости можно ориентировочно разделить на физическое и химическое. Физическое растворение, при котором происходит только разрушение кристаллической решетки, обратимо, т.е. возможна обратная кристаллизация растворенного вещества. Этот тип растворения используется в технологии минеральных удобрений и солей. На различной растворимости солей часто основывается их разделение, как, например, в производстве КСI из сильвинита и карналита, медного купороса и др.

Химическое, необратимое растворение сопровождается взаимодействием растворенного вещества с растворителем или с химически активными, присутствующими в растворе веществами. При этом меняется природа растворенного вещества и поэтому его кристаллизация в исходном виде невозможна. Характерным примером химического растворения является растворение металлов в кислотах при получении медного купороса из отходов меди, цинковых солей — из цинковых отходов и т.д.

Наиболее распространенным в технике является выборочное растворение твердых веществ — экстрагирование, или выщелачивание — разделение твердых или жидких смесей обработкой их растворителями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково. Выщелачивание широко применяют в гидрометаллургии, т.е. при мокром способе добывания металлов из руд, рудных концентратов и промышленных отходов. Процессы выщелачивания применяются также в производстве минеральных солей и удобрений, продуктов питания и лекарств.

Типичным представителем последних является процесс растворения фосфатного сырья в смеси кислот, основа производства ЭФК и фосфорсодержащих удобрений.

В отличие от классических процессов растворения (физического) растворения фосфатов неизбежно сопровождается образованием новых солей, выделяющихся в твердую фазу. При этом, если процесс физического растворения полностью обратим, то физико-химический процесс растворения фосфатного вещества в минеральных кислотах необратим.

Так, в основе процесса получения простого суперфосфата лежит двухстадийное растворение фторапатита серной и фосфорной кислотами. Характерной особенностью получения простого суперфосфата является затвердева-

ние реакционной массы по мере растворения фосфата вследствие образования и кристаллизации сульфата кальция в суперфосфатной камере.

Скорость растворения фосфата зависит от концентрации серной кислоты, состава и степени пересыщения жидкой фазы суперфосфата продуктами реакции.

С увеличением концентрации разбавленных растворов степень, а следовательно, и скорость растворения фосфата увеличивается. При определенной концентрации H_2SO_4 изменяется состав, выделяющегося в твердую фазу сульфата кальция и уменьшаются размеры кристаллов, что приводит к отложению последних на поверхности зерен фосфата и снижению скорости растворения. Затем, с увеличением концентрации растворов до определенного предела, вновь повышается степень растворения фосфата, после чего начинается необратимое снижение степени растворения при высоких концентрациях H_2SO_4 . Экстремумы изменяются в зависимости от условий растворения, но ход кривой остается неизменным.

Основным физическим фактором, определяющим скорость растворения фосфата серной кислотой, является диффузия ионов кальция в пограничном слое растворяющегося зерна фосфата. Скорость диффузии, а следовательно, и скорость растворения фосфата тем больше, чем выше концентрация в пограничном слое ионов кальция, определяемая растворимостью кристаллогидратов сульфата кальция.

Создание условий максимальной растворимости $CaSO_4$, при которых скорость кристаллизации минимальна, приводит к образованию относительно крупных кристаллов сульфата кальция, образующих на поверхности растворяющихся зерен фосфата более рыхлый проницаемый слой (в сравнении с более плотным, в большей степени замедляющим процесс растворения, слоем сульфата при отложении мелких кристаллов).

Процессы получения двойного суперфосфата и других высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений базируются на производстве ЭФК в основе которого лежат два взаимосвязанных процесса: растворение фосфатного сырья в смеси серной и фосфорной кислот и кристаллизация сульфата кальция. Отличительной особенностью данного процесса является искусственное создание избытка жидкой фазы на стадии растворения за счет рециркуляции так называемой оборотной фосфорной кислоты. При этом растворение фосфата осуществляется в подвижной суспензии сульфата кальция в сернофосфорнокислотном растворе (пульпе).

Большинство примесей фосфата также вступают в реакцию с кислотами и в той или иной степени переходят в раствор. Так, если в перерабатываемом фосфате присутствуют карбонаты (кальцит, доломит) они легко растворяются с образованием соответствующих сульфатов и фосфатов, выпадающих в осадок (внося свой вклад в блокировку поверхности растворения) или, обладая хорошей растворимостью, практически полностью переходя в раствор, увеличивая его вязкость и ухудшая кристаллизацию сульфата кальция.

Глауконит, селадонит и минералы содержащие гидроксиды железа, легко разлагаются кислотами, выделяя в раствор ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , а также SiO_2 . Образующиеся фосфаты железа имеют незначительную растворимость и в процессе разложения выпадают в осадок вместе с фосфогипсом, понижая степень извлечения P_2O_5 в раствор. Оставшиеся в растворе фосфорной кислоты оксиды железа и алюминия понижают ее качество.

Выделяющийся при разложении апатита фторид водорода взаимодействует с кремниевой кислотой, практически всегда присутствующей в растворе с образованием тетрафторида кремния.

В зависимости от условий разложения часть SiF_4 выделяется в газовую фазу, а большая часть остается в растворе фосфорной кислоты в виде H_2SiF_6 , которая взаимодействует со щелочными оксидами, образуя малорастворимые кремнефториды натрия и калия.

При получении ЭФК особенностью взаимодействия фосфата со смесью серной и фосфорной кислот является выделение в твердую фазу кристаллогидратов сульфата кальция. При этом скорость взаимодействия такова, что обеспечивается практически полное растворение фосфата в течение первых 15-20 минут. На скорость растворения, в первую очередь, имеет влияние концентрация H_2SO_4 в фосфорнокислых растворах. Замедление скорости растворения апатита при повышении концентрации серной кислоты объясняется образованием сульфатных пленок на поверхности фосфата вследствие снижения растворимости сульфата кальция.

В этой связи можно предположить, что процесс растворения фосфатного сырья протекает в два этапа: в начальный момент взаимодействия процесс идет в кинетической области; затем лимитирующей стадией растворения становится диффузия реагентов.

При растворении фосфата фосфорной кислотой (производство двойного суперфосфата) состав реакционной среды непрерывно меняется: вначале накапливаются ионы кальция в жидкой фазе и нейтрализуется первый водородный ион фосфорной кислоты; затем наступает полное насыщение раствора монокальцийфосфатом. Дальнейшее растворение фосфата происходит в насыщенных растворах фосфорной кислоты с выпадением в твердую фазу кристаллов моно- и дикальцийфосфата или их смеси.

Скорость растворения фосфата в фосфорной кислоте определяется диффузией наименее подвижных ионов кальция из пограничного слоя в раствор. Скорость растворения фосфата понижается с увеличением степени нейтрализации первого водородного иона фосфорной кислоты, что, в свою очередь, замедляет достижение равновесной концентрации солей кальция в растворе. На скорость оказывают влияние такие факторы как температура, активность ионов водорода, кристаллизация продуктов реакции, степень измельчения сырья и интенсивность перемешивания.

Рассмотрев процессы растворения фосфатного сырья в различных средах и условиях, можно вывести некоторые *общие закономерности растворения*.

Известно, что скорость процесса физического растворения в общем случае определяется рядом последовательных стадий: диффузионным переносом растворителя к поверхности взаимодействия, переходом вещества из твердой фазы в растворенное состояние вблизи поверхности взаимодействия и диффузионным отводом растворенного компонента в основную массу раствора. При этом скорость процесса определяется либо диффузией реагента к поверхности частицы, либо диффузией растворенного вещества от поверхности частицы в основную массу раствора.

Известны также случаи, когда скорость растворения вещества определяется не диффузией, а химической кинетикой межфазового взаимодействия твердого вещества с жидкостью или когда роль химической кинетики сопоставима с ролью диффузионной кинетики. В этих случаях сопротивление переходу вещества в раствор складывается из двух составляющих:

$$1/K_{\text{общ}} = 1/K_r + 1/K$$

где: K_r – константа скорости межфазного процесса;
 K – коэффициент диффузии.

Согласно уравнению диффузионное растворение имеет место при $1/K_r < 1/K$ т.е. при больших скоростях межфазового процесса. При $1/K_r \gg 1/K$ общая скорость процесса лимитируется межфазовым процессом.

Константа K_r зависит от температуры, но не зависит от скорости движения растворителя ω , в тоже время величина константы K определяется гидродинамическими условиями обтекания частицы жидкостью: $K \cong \omega^m$, поэтому:

$$1/K_{\text{общ}} = 1/K_r + \text{const}/\omega^m..$$

По этому уравнению можно, имея экспериментальную зависимость $K_{\text{общ}}$ от скорости обтекания частицы жидкостью, определить лимитирующую стадию растворения вещества.

При физическом, обратимом растворении происходит разрушение кристаллической решетки и переход частиц твердого вещества в раствор. Скорость физического растворения $\frac{dG}{d\tau}$ для пары реагентов Ж — Т определяется законами диффузии и величиной поверхности соприкосновения фаз, т.е. поверхностью кристаллов. Она уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества C в жидкой фазе по логарифмическому закону в соответствии с кинетическим уравнением физического равновесия:

$$\frac{dG}{d\tau} = KF(c_{\text{нас}} - c),$$

где G — количество вещества, которое растворяется за время τ ;

K — коэффициент скорости растворения, который зависит от скоростей диффузии и разрушения кристаллической решетки;

$c_{\text{нас}}$ и c — концентрации насыщенного и начального растворов соответственно;

F — поверхность соприкосновения фаз.

То есть, для диффузионного процесса скорость межфазового перехода вещества значительна, а скорость процесса растворения лимитируется массоотдачей с движущей силой ΔC :

$$\Delta C = C_{\text{нас}} - C$$

где: $C_{\text{нас}}$ - концентрация насыщения;

C - концентрация вещества в основной массе раствора.

Скорость химического растворения выражается по-разному в зависимости от характера движущей силы процесса и подавляющего влияния на коэффициент скорости растворения различных химических или физических факторов: констант скоростей химических реакций на поверхности твердого вещества или в растворе, толщины диффузионного слоя, энергии кристаллической решетки.

При химическом растворении твердого тела, если скорость реакции велика, то концентрация реагента на поверхности тела практически равна нулю, и движущая сила по величине совпадает с концентрацией реагента:

$$-dG / d\tau = m K F C_A,$$

где: m — коэффициент, равный отношению эквивалентных масс реагирующих веществ;

C_A — концентрация реагента.

В нашем примере, при растворении фосфатов образуется твердая фаза, кристаллизующаяся в пересыщенном растворе. Часть кристаллов формируется непосредственно на поверхности частиц фосфата, уменьшая ее свободную поверхность. Причем экранирование поверхности тем значительнее, чем больше концентрация твердых частиц в растворе.

В настоящее время приняты три модели растворения вещества, осложненного его взаимодействием с реагентом:

- с образованием продуктов реакции в виде пленки постоянной пористости и определенной толщины на поверхности пластины вещества;
- с образованием пористой пленки в виде проницаемой сферы;

- с образованием труднорастворимых продуктов реакции во всем реакционном объеме.

Для первой модели, в случае установившегося процесса, справедливы следующие уравнения:

$$\frac{dM}{Fd\tau} = \underbrace{K(C_1 - C_h)}_1 = \underbrace{D_h/h(C_h - C_r)}_2 = \underbrace{K_r C_r}_3;$$

где: M – масса реагента, подводимого к поверхности реакции F за время τ ;
 K – коэффициент массоотдачи;
 C_1 – концентрация вещества в основной массе раствора;
 C_h – концентрация вещества на границе жидкость – пористая пленка;
 D_h – коэффициент массопроводности пористой пленки толщиной h ;
 K_r – коэффициент скорости межфазового перехода;
 C_r – концентрация вещества на поверхности реакции;
 $1, 2, 3$ – потоки вещества к поверхности пленки, через пленку и поверхность реакции соответственно.

С другой стороны, масса реагента, подводимого к поверхности реакции, определяется соотношением:

$$dM = \rho_h \cdot F \cdot m \cdot dh;$$

где: ρ_h – плотность материала пленки;
 m – стехиометрический коэффициент пересчета, равный отношению эквивалентных масс реагента и продуктов реакции.

В результате подстановки этого уравнения в предыдущее и последующего интегрирования получена зависимость, определяющая толщину пленки как функцию времени:

$$h^2/2D_h + \left(1/K + 1/K_r\right) \cdot h = C_1 \cdot \tau / m \cdot \rho_h.$$

Составление математического описания по второй модели растворения позволило получить следующее выражение:

$$\frac{\left\{ \left[\alpha + (1 - \alpha) \cdot \varphi^3 \right]^{2/3} - \left[\alpha + (1 - \alpha) \cdot \varphi^2 \right] \right\}}{\left(\alpha^{2/3} - \alpha \right)} = \frac{\tau}{\tau_s};$$

где: $\varphi = r/R$ (r – радиус частицы в момент времени τ ;

R – первоначальный радиус частицы);

τ_s – время полного растворения ($\varphi=0$);

$\alpha = m \cdot \rho_T / \rho_{\Pi}$ (ρ_T, ρ_{Π} – плотности соответственно частицы и пленки).

Третья модель достаточно полно описывает процесс растворения пластины фосфорита в растворе H_2SO_4 , так для описания кинетики этого процесса используется зависимость вида:

$$\frac{(F_0 - F_1)}{F_0} = \frac{C_{\Pi}}{C_{\Pi}^*};$$

где: F_0 – общая поверхность пластины;

F_1 – поверхность, свободная для реакции;

C_{Π} - концентрация кристаллов в растворе;

C_{Π}^* - концентрация, при которой поверхность реакции полностью закрыта экранирующим веществом.

Левая часть данного уравнения – степень экранирования. При $F_0=\text{const}$ и $C_A=\text{const}$ (концентрация реагента) получается уравнение кинетики:

$$C_{\Pi} = C_{\Pi}^* \left\{ 1 - \exp \left[\left(\frac{p \cdot F_0 \cdot C_A \cdot K}{V \cdot C_{\Pi}^*} \right) \cdot \tau \right] \right\};$$

где: p – стехиометрический коэффициент пересчета от реагента к твердым продуктам реакции;

V – объем раствора.

Общим мероприятием интенсификации процессов растворения, выщелачивания и экстракции является увеличение поверхности прикосновения фаз. Для этого твердое вещество измельчают, увеличивают ее пористость, делают более полным омывание поверхности кристаллов жидкостью, увеличивают относительную скорость перемещения твердой и жидкой фаз (перемешивание), и повышают температуру.

Основными способами растворения (экстракции), которые применяются в промышленности, являются: *замкнутый периодический процесс, проточный и противоточный процессы, процесс в неподвижном слое (фильтр-рационально-проточный или циркуляционный)*.

Замкнутый периодический процесс осуществляется в аппарате с механическим или пневматическим перемешиванием. Эти процессы мало эффек-

тивны из-за недостатков, которые свойственны для всех периодических процессов.

Прямоточный и противоточный процессы, которые осуществляются в аппаратах непрерывного действия, используются довольно широко. Для повышения интенсивности растворения эти процессы осуществляются в каскаде последовательно соединенных аппаратов с мешалками, по которым пульпа движется самотеком. При работе по такой прямоточной схеме движущая сила процесса постепенно снижается от аппарата к аппарату, однако не в такой мере, как в одном аппарате с мешалкой, когда со свежим раствором смешивается конечный концентрированный раствор.

Более эффективным является проведение непрерывного процесса выщелачивания по принципу противотока. Во время движения твердых частиц на встречу потоку жидкости свежий растворитель, который вводится в конце установки, взаимодействует с материалом, который в значительной степени уже обработан. На втором конце установки исходный твердый материал обрабатывается концентрированным раствором. Вследствие противоточного выщелачивания эффективность процесса повышается, концентрация раствора увеличивается, снижается расход растворителя и растет производительность аппаратуры. Если рассмотреть схему противоточной установки то видно, что свежий растворитель (вода) используется сначала для промывки осадка на фильтре. Образованные слабоконцентрированные промывочные воды направляются в аппарат с мешалкой, где смешиваются с осадком, который поступает с предыдущего фильтра, и промывают его. Пульпа из этого аппарата поступает на последний фильтр. Промывочные воды с предыдущего фильтра перекачиваются в аппарат, где взаимодействуют с исходным твердым материалом. Для интенсификации процесса растворения и экстракции используют низкочастотные механические колебания. Весьма значительное увеличение скорости омывания частиц, а соответственно коэффициентов массоотдачи, наблюдается, при применении вращающегося движения жидкости вместе с твердым материалом (центробежный режим).

Процесс в неподвижном слое состоит в фильтрации жидкости (растворителя) через слой пористого кускового материала. Растворение (экстракция), которое осуществляется фильтрационно-проточным способом, является достаточно медленным процессом. Однако этот способ очень простой по аппаратурному оформлению и не нуждается в применении фильтров и дополнительного оборудования для отделения и промывки осадка. Для проведения процесса растворения (экстракции) в неподвижном слое желателен однородный по размерам и грубо измельченный материал.

**Строение экстракционных аппаратов (растворителей).* К конструкциям, в которых проходит процесс экстракции и растворения, предъявляются следующие требования: высокая удельная производительность выхода раствора с единицы объема аппарата, как можно более высокая концентрация образованного раствора и небольшой расход энергии на единицу объема ко-

нечного раствора. Аппараты для экстракции и растворения бывают периодические и непрерывного действия, прямоточные и противоточные, со смешанным потоком и с неподвижным слоем твердого материала, с механическим перемешиванием и в кипящем слое.

Аппараты с неподвижным слоем твердого материала — это открытые резервуары с решетчатым дном, подобные нутч-фильтрам. На решетку загружается слой твердого материала, по которому сверху вниз сбегает растворитель. При таком направлении движения жидкости концентрированный раствор не смешивается с раствором низкой концентрации, что приводило бы к снижению движущей силы процесса. Для повышения степени выщелачивания и увеличения производительности применяют герметические аппараты с решетчатым дном, которые называются диффузорами.

Шнековые экстракторы — это наиболее распространенные непрерывно действующие аппараты с механическим перемешиванием. Шнек передвигает массу по направлению к отверстию, из которого отходы выводятся наружу. Современные растворители сильвинита, например, достигают до 20 м в длину и около 4 м в диаметре. Такой аппарат перерабатывает за 1 час 15 вагонов сильвинита, он надежен в работе и высокопроизводителен. Довольно интенсивно работают барабанные и трубчатые растворители. Улучшение массоотдачи в них связано с систематическим обновлением поверхности контакта фаз вследствие пересыпания твердого материала в барабане.

Методы перемешивания. Для интенсификации химических, тепловых и диффузионных процессов, в частности образования гомогенных систем — растворов, в химической технологии широко применяется перемешивание. Увеличение степени турбулентности системы, которое достигается во время перемешивания, приводит к уменьшению толщины пограничного слоя и к увеличению и непрерывному обновлению поверхности взаимодействующих фаз. Это ускоряет процессы тепло- и массопередачи. Независимо от того, какой материал смешивается с жидкостью — газ, жидкость или твердое сыпучее вещество, — отличают два основных способа перемешивания: механическое и пневматическое.

Механическое перемешивание осуществляется мешалками, которым передается вращательное или обратно-поступательное движение. Механические устройства для перемешивания состоят с трех основных частей: собственно мешалки, вала и привода. По строению лопастей отличают мешалки лопастные, пропеллерные, турбинные и специальные.

Пневматическое перемешивание сжатым воздухом или инертным газом используют тогда, когда нужно перемешивать агрессивную жидкость, которая быстро разрушает мешалки. Во время перемешивания воздухом происходит окисление и даже осмоление веществ. Для перемешивания сжатым газом аппараты имеют барботажные трубы с отверстиями, размещенные на дне аппарата, благодаря чему барботаж происходит через весь слой жидкости.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кристаллизация — это процесс выделения твердой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов. Кристаллы — это однородные твердые тела различной геометрической формы, ограниченные плоскими гранями. Каждому химическому веществу отвечает одна или несколько кристаллических форм, которые отличаются положением и числом осей симметрии.

Особенности массовой кристаллизации. В химической технологии (в производстве химических реактивов, минеральных солей, удобрений и т.д.) широко используется массовая кристаллизация.

Массовая кристаллизация вещества существенно влияет на структуру солей и удобрений, а, следовательно, на их физико-химические и физико-механические свойства.

Массовой кристаллизацией называют процесс, протекающий в условиях далеких от кристаллизационного равновесия, при больших и постоянно обновляемых пересыщениях раствора или переохлаждениях расплава.

Продуктом массовой кристаллизации является дисперсная структура мелкокристаллических солей с развитой поверхностью и многочисленными активными центрами адсорбции и адгезии. Большое удаление системы от кристаллизационного равновесия обуславливает высокую скорость процесса, что неизбежно приводит к возникновению множества различных дефектов кристаллической решетки. Образовавшиеся дефекты в значительной мере влияют на кинетику кристаллизации, соосаждение примесей, изменяют химическую активность твердой фазы. Примеси технологических растворов ускоряют рост кристаллов, приводят к изменению их формы, увеличению числа и прочности фазовых контактов.

Все это приводит к тому, что продукт массовой кристаллизации существенно отличается от кристаллов, полученных в условиях, близких к равновесию.

Массовую кристаллизацию проводят преимущественно из водных растворов, снижая растворимость вещества, присутствующих в растворе, изменением температуры раствора или удалением части растворителя выпариванием. Кристаллизацию из расплавов осуществляют при помощи их охлаждения. В производственных условиях процесс кристаллизации состоит из таких операций: собственно кристаллизации, отделения кристаллов от маточного раствора, перекристаллизации в случае необходимости, промывки и сушки кристаллов.

Равновесие при кристаллизации. У большинства веществ при повышении температуры растворимость увеличивается. Такие вещества имеют "положительную" растворимость. У веществ с «отрицательной» растворимостью, наоборот, с повышением температуры растворимость уменьшается. Как известно, раствор, который находится при данной температуре в равно-

вещи с осадком, является насыщенным. В насыщенных растворах, между кристаллами и раствором, возникает динамическое равновесие, при котором в единицу времени количество растворяющегося вещества, равно количеству вещества, которое выпадает в осадок. При определенных условиях концентрация растворенного вещества может быть больше ее растворимости. Такие растворы называются пересыщенными, они нестабильны и легко переходят в состояние насыщения. При этом из них выпадает часть твердой фазы.

Кинетика массовой кристаллизации. Как и всякий процесс фазового перехода кристаллизация может быть разделена на три стадии:

- инкубационный период, в течение которого происходит образование зародышей кристаллов;
- период интенсивного роста кристаллов;
- период старения, когда суммарная масса кристаллов и концентрация маточного раствора не изменяются, но происходит растворение мелких частиц и увеличение крупных, протекают процессы кристаллизации аморфных глобул, идет перераспределение дефектов кристаллов.

В ряде случаев возможен также переходный период, когда интенсивный рост кристаллов происходит наряду с образованием новых зародышей.

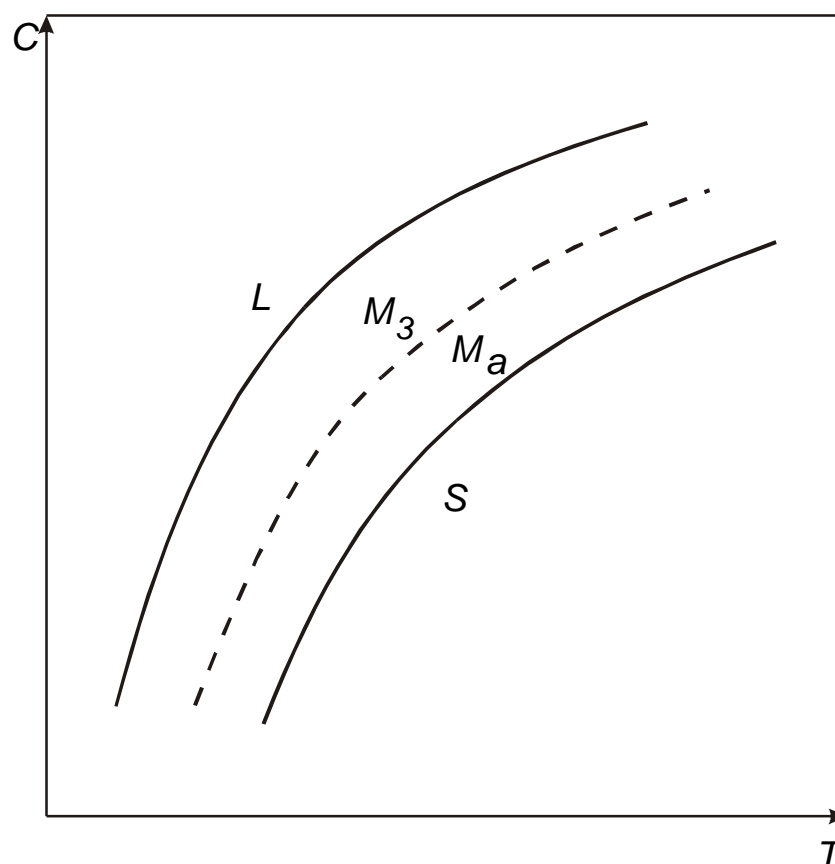
На рисунке представлена диаграмма состояния раствора. Пространство между двумя сплошными линиями характеризует область существования пересыщенного раствора, где он может находиться в псевдоравновесном состоянии достаточно длительное время.

Нижняя кривая – зависимость растворимости вещества от температуры. Верхняя – является границей лабильной области т.е. области неустойчивого состояния, когда спонтанное выделение кристаллизанта в твердую фазу происходит достаточно быстро независимо от того, существовали ли в жидкой фазе зародыши кристаллов до ее перехода в лабильную область или нет. При этом скорость выпадения осадка настолько велика, что образующаяся твердая фаза представлена в основном глобулами аморфного вещества, которые постепенно кристаллизуются в процессе старения осадка.

Переход раствора в лабильную область возможен лишь в том случае, когда скорость увеличения его концентрации намного превышает скорость зародышеобразования. В связи с этим возможно протекание массовой кристаллизации двух типов:

- первого – когда система находится в области пересыщенного раствора, где образуются кристаллические зародыши и процесс протекает с образованием кристаллической фазы;
- второго – когда система находится в лабильной области и образующаяся твердая фаза в основном аморфна, а процесс кристаллизации протекает на стадии третьего периода.

Диаграмма состояния раствора:



S – стабильная область (насыщенный раствор); M_a – область образования ассоциатов; M₃ – образование зародышей (пересыщенный раствор); L – лабильная область (двухфазная система).

Область существования пересыщенного раствора разделяется на две метастабильные зоны: M₃ – где возможно образование и существование зародышей и M_a – где спонтанное зародышеобразование невозможно, а образуются лишь предзародышевые микроструктуры, не имеющие определенного строения, характерного для данного типа кристаллов, и не способные к дальнейшему росту с образованием твердой фазы. Такие образования получили название *ассоциатов*.

Пользуясь диаграммами состояния растворов, можно наблюдать поведение раствора во время его кристаллизации и получить данные для выбора наиболее эффективного способа проведения кристаллизации. Пересыщенные растворы с концентрациями, которые отвечают лабильной области, кристаллизуются мгновенно, в метастабильной же области эти растворы некоторое время остаются без изменения. Кристаллизовать растворы, близкие к насыщению целесообразно охлаждая их, т.е. осуществляя быстрый переход в благоприятную для кристаллизации метастабильную область.

Для соединений, растворимость которых с повышением температуры растет постепенно, переход в область пересыщенных растворов происходит

только при значительном снижении температуры. Состояние раствора, отвечающее области его пересыщения, может быть достигнуто быстро и при постоянной температуре, что указывает на возможность кристаллизации раствора удалением части растворителя. Для таких растворов вопрос о выборе оптимального способа кристаллизации может быть решен только технико-экономическими расчетами.

Если растворимость вещества почти совсем не меняется в широком диапазоне температур, то кристаллизацию целесообразно вести, выпаривая растворитель.

Для того, чтобы образовывалось малое количество зародышей кристаллов и обеспечения их быстрого роста, кристаллизацию из растворов нужно вести при умеренном пересыщении из *метастабильной* области. Факторы влияющие на скорость кристаллизации: степень пересыщения раствора, его температура, образование зародышей кристаллов, интенсивность перемешивания, наличие примесей и др.

Инкубационный период. Зародыши кристаллов представляют собой наименьшие ее частицы, способные к дальнейшему росту в условиях пересыщения раствора. Зародыши кристаллов самопроизвольно образуются лишь в пересыщенном растворе. Образование зародышей происходит в результате протекания двух процессов – постепенного увеличения размеров и плотности ассоциатов и их соударения друг с другом.

Зародыши, или центры кристаллизации, в пересыщенных или переохлажденных растворах образуются самопроизвольно. По современным теориям, зародыши возникают вследствие образования ассоциации частиц во время столкновения в растворе отдельных ионов (молекул) растворенного вещества и постепенно достигают субмикроскопических размеров. Зародыши находятся в динамическом равновесии с раствором, и видимой кристаллизации не происходит. Такой скрытый период начала кристаллизации называют индукционным. Начало массовой видимой кристаллизации отвечает моменту нарушения динамического равновесия между зародышем и раствором. Скорость образования зародышей можно увеличить повышением температуры, перемешиванием, трением, ударами, встряхиванием раствора и др. Введение в раствор поверхностно-активных веществ существенно влияет на скорость образования зародышей и на форму кристаллов. Закономерность образования зародышей в промышленных условиях кристаллизации устанавливают по практическим данным и опытам.

Так практика показала, что не следует во всех случаях рассматривать зародыши как монокристаллы минимальных размеров. Их строение и свойства могут быть различными, и в большей степени зависит от условий зародышеобразования.

При высоких пересыщениях и пониженной температуре выделяются аморфные глобулы, при малых пересыщениях и повышенной температуре образуются и растут кристаллы.

Степень пересыщения раствора описывается обычно коэффициентом пересыщения $S = C / C_p$, где C_p – концентрация насыщенного раствора. Скорость образования зародышей возрастает с увеличением степени пересыщения и температуры раствора по экспоненциальному закону:

$$\frac{dN}{d\tau} = K_N e^{\left(-\frac{R}{T^3 (\ln S)^2}\right)};$$

где: R – коэффициент, зависящий от свойств кристаллизанта; K_N – константа зародышеобразования.

Процесс зародышеобразования начинается не сразу, имеет продолжительный инкубационный период, а в целом он является достаточно длительной стадией массовой кристаллизации, что существенно снижает производительность технологических процессов.

Промышленные процессы кристаллизации солей и удобрений осуществляются обычно с применением растворов технических солей, содержащих определенное количество примесей. Малые дозы посторонних веществ в растворенном состоянии, как правило, не оказывают существенного влияния на скорость зародышеобразования, в то время как твердофазные суспендированные примеси обычно ускоряют появление зародышей, причем, чем ближе строение их кристаллической решетки, тем в большей степени проявляется это влияние.

Помимо степени пересыщения растворов или переохлаждения расплавов на скорость возникновения центров кристаллизации существенно влияет температура, гидродинамические условия кристаллизации, электрические и магнитные поля. Однозначной зависимости скорости зародышеобразования от температуры нет, в большинстве случаев она увеличивается при нагревании.

На скорость появления центров кристаллизации заметное влияние оказывают механические воздействия: встряхивание, вибрация, удары, перемешивание. По-видимому, эти воздействия приводят к увеличению силы соударения ассоциатов с образованием более плотной структуры.

Процесс зародышеобразования может быть значительно ускорен, если в раствор, находящийся в метастабильной области M_a ввести затравку из мелких кристаллов растворенного вещества. Затравочными кристаллами инициируется возникновение и рост новых центров кристаллизации. Видимо, это обусловлено частичным разрушением поверхности кристалла, отслоением пылинок, находящихся на поверхности. Следует учитывать и тот факт что, вблизи поверхности затравочного кристалла образуются участки раствора, находящиеся в метастабильной зоне M_3 или лабильной области L , где образование зародышей происходит достаточно быстро.

В технологии неорганических солей и удобрений стремятся, по возможности, сократить время, необходимое для образования зародышей или свести его к нулю. С этой целью интенсифицируют процесс испарения растворителя с тем, чтобы раствор перевести в лабильную зону, или вводят в него большое количество твердой фазы в качестве затравочных кристаллов.

Рост кристаллов. Когда зародыш достигнет своего критического размера, на нем начинается рост кристалла. Благодаря большой поверхностной энергии зародыш адсорбирует новые и новые частицы растворенного вещества. Кристалл растет одновременно во всех направлениях, однако различные грани растут с различной линейной скоростью. Скорость кристаллизации меняется со временем в зависимости от условий кристаллизации.

В период быстрого роста кристаллов скорость образования твердой фазы определяется двумя основными факторами: концентрацией зародышей и степенью пересыщения раствора. Условием массовой кристаллизации является высокий уровень пересыщения, который должен поддерживаться постоянным или даже несколько повышаться в процессе кристаллизации. В противном случае система быстро переходит в состояние характеризуемое кривой растворимости. При этом мелкие зародыши и глобулы начнут растворяться, а крупные кристаллы увеличиваться в объеме. Такой процесс не соответствует понятию массовой кристаллизации. В связи с этим при массовой кристаллизации из растворов коэффициент пересыщения поддерживается на уровне $10^3 - 10^4$.

Другой особенностью этого процесса является существенная неоднородность концентрации кристаллизанта в растворе. Вблизи поверхности быстро растущего зародыша степень пересыщения ниже, чем в среднем в растворе.

Поверхность кристалла оказывает определенное воздействие на близко лежащие слои раствора. Эти слои в результате становятся менее подвижными, а диффузионные потоки, направленные на выравнивание концентрации кристаллизанта в растворе, в этих слоях тормозятся. Поэтому процесс быстрого роста кристаллов при массовой кристаллизации протекает, как правило, во внешне диффузионной области.

Быстрый рост кристаллов обеспечивается различными путями. *Во-первых*, происходит адсорбция отдельных ионов на активных центрах поверхности, которыми, в большинстве случаев, являются различные поверхностные дефекты кристаллической решетки; *во-вторых*, зародыши кристаллов сталкиваются в растворе с ассоциатами, которые, уплотняясь под действием поверхностных сил кристалла, образуют новые кристаллические блоки в растущей частице; *в-третьих*, возможны соударения зародышей, образование фазовых контактов с последующим заращиванием полостей между контактами.

Поскольку при массовой кристаллизации рост кристаллов происходит одновременно по различным механизмам, рекомендуется использовать следующее уравнение скорости роста граней или массы кристаллов:

$$\frac{dL}{d\tau} = K_1(S - 1) + K_2 \exp\left[-\frac{K_3}{\ln S}\right];$$

где: K_i – эмпирические константы.

Часто используют также уравнение:

$$\frac{dL}{d\tau} = A(S - 1)^B;$$

где: A и B – эмпирические константы.

Наиболее существенно на скорость роста кристаллов влияет температура. С одной стороны, при нагревании увеличивается скорость диффузии, уменьшается вязкость, увеличивается подвижность приповерхностных слоев раствора – все это ведет к увеличению скорости роста кристаллов; с другой стороны, с ростом температуры раствора увеличивается растворимость и уменьшается степень пересыщения.

Размер кристаллов зависит от условий кристаллизации. Большие кристаллы образуются вследствие медленной кристаллизации из пересыщенных растворов. На размер и рост кристаллов существенно влияет перемешивание раствора, облегчая диффузию вещества к граням кристаллов. Перемешивание также способствует образованию большого количества зародышей и нагромождению мелких кристаллов. Установление оптимальной скорости перемешивания раствора, которая определяла бы соотношение между производительностью кристаллизатора и желаемыми размерами кристаллов, является одной из важнейших задач рациональной организации массовой кристаллизации. Для некоторых веществ эти соотношения найдены экспериментально. Форма кристаллов определяется природой вещества, которое кристаллизуется из раствора, и в значительной степени зависит от примесей. Наличие в растворе даже ничтожного количества примесей поверхностно-активных веществ может резко влиять на форму и размер кристаллов. Некоторые примеси иногда могут совсем прекратить рост кристаллов, или, наоборот, будут способствовать ему. Одним из практических методов получения кристаллов больших размеров и правильной формы является введение в раствор зародышевых кристаллов и вывода из зоны кристаллизации мелких фракций.

Старение кристаллов начинается когда пересыщение раствора понизится до уровня растворимости кристаллизанта, и дальнейшее увеличение массы твердой фазы прекратится.

В этот период происходит растворение мелких и увеличение размеров крупных кристаллов, кристаллизация аморфной фазы, уменьшение удельной поверхности структуры, аннигиляция дефектов структуры, перераспределение дефектов кристаллов в их объеме, образование и укрепление фазовых контактов.

В процессе массовой кристаллизации при очень высоких скоростях выпадения твердой фазы последняя обычно формируется в виде аморфных частиц различной формы и размеров. В процессе старения они постепенно превращаются в кристаллы, а затем частично освобождаются от поверхностных и объемных дефектов кристаллической решетки.

В производственной практике выпавшая фаза в большинстве случаев быстро отделяется от маточного раствора и процессы упорядочения поверхности протекают в меньшей степени, значительно медленнее и главным образом за счет поверхностной самодиффузии. Объемная разупорядоченность структуры кристалла снижается вследствие аннигиляции дефектов, их диффузии к границам раздела зерен или в результате стабилизации дефектов у внутренних стопоров, которыми часто являются примесные кластеры.

Скорость процессов старения существенно зависит от ряда внешних факторов, определяющих условия существования системы: от температуры материала, влажности атмосферы и присутствия в ней полярных газов, от наличия внешних электрических и магнитных полей. Повышение температуры тела в определенных пределах способствует ускорению процессов старения за счет увеличения скорости диффузии дефектов в объеме и на поверхности кристалла.

**Строение кристаллизаторов.* В промышленности кристаллизация может происходить с удалением части растворителя выпариванием при постоянной температуре или вымораживанием. Такой способ кристаллизации называется *изотермическим*. После достижения необходимой степени насыщения кристаллизация, как правило, происходит в тех же самых аппаратах. Отделение кристаллов от маточного раствора и их промывку проводят на фильтрах или в центрифугах. Кристаллизация с изменением температуры (*политермическая* или *изогидрическая кристаллизация*) происходит при устойчивом объеме раствора и основывается на различной растворимости солей в зависимости от температуры. Примером такого процесса может быть получение KCl из сильвинита разделением KCl и $NaCl$ политермической кристаллизацией.

К комбинированным способам кристаллизации относят вакуум-кристаллизацию, кристаллизацию с выпариванием части растворителя в струе носителя и избирательную или фракционную кристаллизацию.

По принципу работы отличают промышленные кристаллизаторы с удалением части растворителя, с охлаждением раствора, с псевдооживленным слоем и вакуум-кристаллизаторы.

Наиболее распространенные в промышленности *кристаллизаторы с выделением части растворителя* методом выпаривания в испарительных аппаратах с принудительной циркуляцией раствора и выносной нагревательной камерой. Это надежные в эксплуатации и высокопроизводительные аппараты, аналогичные испарительным аппаратам. Продукт образуется крупнокристаллический и однородный.

Барабанные кристаллизаторы имеют воздушное или водяное охлаждение. При водяном охлаждении вследствие более быстрого охлаждения образуются кристаллы меньших размеров.

Вакуум-кристаллизаторы не имеют охлаждения, поэтому их можно изготавливать из коррозионно-стойких материалов с низкой теплопроводностью. Вакуум-кристаллизаторы широко используются на крупнотоннажных производствах как высокопроизводительные аппараты. Современные вакуум-кристаллизаторы оборудованы системами автоматического регулирования конденсационных установок.

В *кристаллизаторах с псевдооживленным слоем* кристаллизация осуществляется с большой скоростью, при этом образуются однородные правильной формы кристаллы размером 1—3 мм. Большие кристаллы оседают на дно аппарата, а маленькие продолжают рост в псевдооживленном слое. Основное преимущество этих кристаллизаторов — образование больших кристаллов (не более как 2 мм) веществ с «отрицательной» растворимостью.

СУШКА.

Удаление влаги из различных веществ и материалов придает им определенные свойства, удешевляет перевозку, уменьшает коррозию аппаратуры, создает лучшие условия для хранения.

Влагу можно удалить механическими способами — отжиманием, отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием и тепловым сушением. Этот процесс широко используется на производстве и часто является последней стадией перед выпуском готовой продукции. На химическом производстве применяется преимущественно искусственное сушение материалов в специальных аппаратах — сушилках, потому что сушка на открытом воздухе является очень длительным процессом. В зависимости от способа подведения тепла к высушиваемому материалу различают:

конвективную сушку — без соприкосновения материала с нагретым воздухом, газами и др.;

контактную сушку — передача тепла от теплоносителя к материалу осуществляется через стенку;

радиационную сушку — передача тепла инфракрасным излучением;

диэлектрическую сушку — нагревание в поле тока высокой частоты;

сублимационную сушку — в замороженном состоянии при глубоком вакууме и др.

Механизм процесса сушки в значительной степени определяется формой связи влаги с материалом: чем крепче эта связь, тем тяжелее происходит сушка. П.А. Ребиндер предложил такую классификацию связи влаги с материалом: *химическая, физико-химическая и физико-механическая*. Химически связанная влага не может быть удалена обычными способами сушки. Она удаляется при нагревании материала до высоких температур или при химической реакции. В процессе обычной сушки удаляется только влага, связанная механической или физико-механической связью.

**Строение сушилок.* Сушилки бывают: конвективные, контактные, воздушные, газовые, паровые, атмосферные, вакуумные; периодические и непрерывные, прямоточные и противоточные, перекрестные и камерные.

ТЕМА 4

ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

Некоторые свойства суспензий. Суспензии, которые подвергаются разделению в различных производствах минеральных удобрений – это, как правило, неоднородные системы с различной концентрацией твердых частиц. Жидкая фаза суспензии чаще всего представляет собой растворы минеральных кислот с высоким содержанием растворенных солей, реже – это водные суспензии. Твердая фаза – частицы или, агрегаты частиц, чаще неправильной формы.

В процессе разделения суспензий могут наблюдаться побочные эффекты (забивка пор фильтровальных перегородок, инкрустация коммуникаций и основного оборудования), являющиеся следствием температурных и концентрационных условий разделения. Эти эффекты влияют на производительность оборудования. Поэтому при выборе и расчете оборудования для разделения суспензий в производстве минеральных удобрений необходимо учитывать нестабильность свойств разделяемых суспензий. Для расчета процессов разделения и систем гидротранспорта суспензий необходимо знание таких характеристик, как вязкость, плотность, скорость осаждения и др.

В качестве примера рассмотрим водные и фосфорнокислотные суспензии фосфогипса, используемые в производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Результаты определения вязкости суспензий фосфогипса показали, что в области концентраций твердой фазы в суспензиях 0 – 25% изменение вязкости практически пропорционально изменению концентрации. При больших концентрациях твердой фазы суспензия структурируется и ее вязкость резко увеличивается. Основываясь на этих данных, и выбирается концентрация суспензии для условий гидротранспорта фосфогипса.

На фильтрующие свойства фосфорнокислых суспензий оказывают влияние: качество кристаллов сульфата кальция, отношение Ж:Т в пульпе, вязкость жидкой фазы пульпы, толщина слоя образующегося осадка и разряжение.

Установлено, что с повышением концентрации твердой фазы в пульпе время фильтрования возрастает. Повышение разряжения при фильтровании увеличивает скорость этого процесса т.к. в производственных условиях осадок фосфогипса можно отнести к несжимаемым осадкам. Скорость фильтрования фосфорнокислых суспензий, естественно, убывает с увеличением толщины осадка. Кроме того осадок должен иметь равномерную толщину, иначе жидкая фаза проходит через более тонкую часть чека.

Анализ процесса отмывки осадка фосфогипса показал, что слой осадка неоднороден: в нем образуются крупные каналы, быстро промываемые простым вытеснением маточного раствора, и относительно мелкие капилляры, из которых P_2O_5 вымывается медленно. На всех стадиях отмывки фосфогипса

на наливных вакуум-фильтрах установлена большая концентрация P_2O_5 в капиллярах и меньшая – в проточных каналах.

Основными концепциями проектирования и оптимизации системы разделения суспензий в производстве являются:

- определение рабочей поверхности и частоты вращения фильтра;
- выбор схемы отмывки и размеров зон для всех стадий;
- нахождение оптимальных температур суспензии и промывной воды.

В любом случае, для оптимизации процесса фильтрования необходимо иметь математическое описание физических процессов, протекающих при разделении суспензий.

Осаждение твердых частиц в поле сил тяжести.

Характер осаждения твердых частиц в жидкой среде определяется в общем случае условиями их обтекания, а также зависит от реологических свойств системы.

В общем случае сила сопротивления потока жидкости, движущегося относительно твердой частицы, выражается уравнением вида:

$$F = C \cdot \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) \cdot f;$$

где: C – коэффициент пропорциональности, или коэффициент сопротивления;

ρ – плотность среды;

v_0 – скорость среды;

f – площадь проекции частицы на плоскость, перпендикулярную к направлению ее движения.

Это уравнение связывает перепад давления, преодолеваемый частицей F/f , и долю кинетической энергии, затрачиваемую на сопротивление движению.

Полная сила сопротивления F может быть представлена суммой сил лобового сопротивления $F_{л.с.}$ и сопротивления трению $F_{тр.}$ т.е.:

$$F = F_{л.с.} + F_{тр.}$$

По аналогии общий коэффициент сопротивления также может быть выражен суммой коэффициентов лобового сопротивления и трения:

$$C = C_{л.с.} + C_{тр.}$$

В случае ламинарного течения частица плавно обтекается потоком жидкости, и энергия расходуется только на преодоление трения. При турбу-

лентном течении т.е. с увеличением скорости (v_0) все большую роль приобретает лобовое сопротивление, зависящее от формы поверхности частиц.

При достижении некоторого значения Re сопротивлением трения можно полностью пренебречь, т.к. основная энергия потока будет полностью расходоваться на преодоление лобового сопротивления.

Закон сопротивления при осаждении шарообразной частицы может быть представлен в виде ряда:

$$C = \frac{24}{Re} \left(1 + \frac{3}{16} Re - \frac{19}{1280} Re + \dots \right).$$

В области течений ($Re < 1$) действие силы сопротивления подчиняется закону Стокса и коэффициент сопротивления рассчитывается по уравнению $C = 24 / Re$.

Промежуточный режим обтекания ($2 < Re < 5 \cdot 10^2$) характеризуется меньшей зависимостью коэффициента сопротивления от критерия Re : $C = 18,5 / Re^{0,6}$.

При значениях числа $Re > 5 \cdot 10^2$ наступает автомодельность и коэффициент сопротивления можно считать постоянным: $C \approx 0,44$.

Коэффициент сопротивления для частиц несферической формы:

$$C = A / Re;$$

где: $A = f(\Psi)$, Ψ – фактор формы.

Фактор формы для частиц неправильной формы определяется как отношение поверхности шара $f_{ш}$, имеющего такой же объем, как и реальная частица, к поверхности частицы f :

$$\Psi = f_{ш} / f$$

Для условий ламинарного обтекания несферических частиц может быть использовано эмпирическое уравнение:

$$A = \frac{24}{0,831 \lg(\Psi / 0,065)}.$$

Для условий турбулентного обтекания коэффициент сопротивления зависит только от фактора формы:

$$C = 5,31 - 4,88\Psi.$$

При осаждении мелкодисперсных твердых частиц в жидкой среде важной характеристикой процесса является скорость осаждения.

Скорость осаждения одиночной сферической частицы:

$$v_{oc} = d_r^2 (\rho_{ТВ} - \rho) \cdot g / 18\mu;$$

где: d_r – диаметр частицы;

$\rho_{ТВ}$, ρ – плотности соответственно твердой и жидкой фаз;

μ – кинематическая вязкость среды.

Ввиду того, что для определения режима осаждения так или иначе необходимо знать значение числа Re это уравнение для ламинарной области течения удобнее выразить следующим образом:

$$Re = 0,056 \cdot Ar.$$

Область существования ламинарного режима осаждения частицы ограничивается условием $Ar < 36$. Для переходной области осаждения, которая ограничивается изменением числа Ar в пределах $36 < Ar < 8,3 \cdot 10^4$, скорость осаждения рассчитывается так:

$$Re = 0,156 Ar^{0,715}.$$

В области действия условий автомодельности числа Re скорость осаждения можно рассчитать по уравнению:

$$Re = 1,74 Ar^{0,5}.$$

Интерполяционная зависимость, связывающая Re и Ar для всех областей обтекания одиночной частицы в условиях ее осаждения, имеет вид:

$$Re = Ar / (18 + 0,61 Ar^{0,5}).$$

При осаждении одиночных частиц неправильной формы в расчет вместо d_r необходимо вводить эквивалентный диаметр частиц:

$$d_э = \sqrt[3]{6V / \pi};$$

где: V – объем частицы.

Расчет скорости осаждения одиночной частицы неправильной формы производят следующим образом. Вначале по $d_э$ определяют значение числа

Ar, затем находят значение числа Лященко (по графику, в зависимости от Ar), а:

$$Ly = Re^3 / Ar = v_{oc}^3 \cdot \rho^2 / \mu(\rho_{TB} - \rho)g.$$

Из этой формулы определяют v_{oc} с учетом коэффициента Ψ , найденного опытным путем:

$$v_{oc} = \Psi \sqrt[3]{Ly \cdot \mu \cdot (\rho_{TB} - \rho)g / \rho^2}.$$

Скорость стесненного осаждения суспензии, состоящей из шарообразных частиц, рассчитывают:

$$v_{oc} = \left[\frac{d_r^2 (\rho_{TB} - \rho)g}{18\mu} \right] \cdot R;$$

где: R – поправочный коэффициент, учитывающий концентрации суспензии и ее реологические свойства:

$$R = \left(\frac{\mu}{\mu_3} \right) \cdot \varepsilon;$$

где: μ/μ_3 – отношение вязкости осветленной жидкости к эффективной вязкости суспензии;

ε – объемная доля осветленной жидкости в суспензии.

R, μ/μ_3 , ε – опытные зависимости.

При осаждении полидисперсной суспензии взаимодействие между жидкой и твердой фазой приобретает очень сложный характер. В общем случае скорость осаждения полидисперсной суспензии можно определить:

$$v_{oc} - v = \frac{d_r^2 \cdot S \cdot H}{18\mu_c C_i (1 - K_i)};$$

где: v – скорость окружающей частицу жидкости;

S – сила взаимодействия жидкости и твердой фазы, отнесенная к единице объема суспензии;

H – фактор взаимодействия;

C_i – средняя объемная концентрация твердой фазы в суспензии;

K_i – эффективная концентрация.

Осаждение твердых частиц при разделении суспензии в отстойниках проводится с целью сгущения твердой фазы и осветления жидкости. При нормальной эксплуатации промышленных отстойников непрерывного действия в верхней их части суспензия очень разбавлена, и осаждение идет быстро. У самого дна плотность и концентрация твердой фазы достигает максимальных значений. Таким образом, процесс осаждения лимитируется не верхним слоем, а слоем вблизи зоны уплотнения.

Разделение суспензий в отстойниках на жидкую и твердую фазы осуществляется путем преодоления гравитационными силами сил торможения в зоне сгущения. Торможение твердых частиц стимулирует их сгущение в придонном слое: жидкая фаза при сгущении вытесняется в верхние слои суспензии.

При сгущении суспензии наблюдается два основных режима осаждения: *свободное* и *стесненное*. Свободное осаждение характеризуется постоянством по высоте зоны осаждения концентрации твердой фазы. Стесненному режиму осаждения свойственна переменная концентрация твердой фазы с постепенным повышением у дна аппарата до концентрации, характеризующей зону уплотнения.

Для повышения скорости разделения суспензий в отстойнике можно использовать следующие приемы:

- увеличение размера оседающих частиц (проведение коагуляции);
- повышение скорости осаждения (нагрев суспензии);
- увеличение площади осаждения;
- увеличение средней плотности суспензии (добавка утяжелителей).

Осаждение твердых частиц под действием центробежной силы.

Для разделения суспензий под действием центробежной силы применяют гидроциклоны.

Скорость потока в суспензии в гидроциклоне можно представить следующими составляющими: скорость жидкой фазы V , радиальной V_r и осевой V_z , значения которых являются функцией давления в аппарате P , расстояния от центра гидроциклона r и высоты его цилиндрической части Z :

$$V, V_r, V_z = f(P, r, Z).$$

Установлено, что:

$$V \cdot r^n = const;$$

где: n – коэффициент, зависящий от геометрии гидроциклона (от -1 до +1).

Важной характеристикой процесса разделения в гидроциклоне является граничный размер частиц твердой фазы, отделяющихся в аппарате. Размер этот зависит не только от физических свойств твердой и жидкой фаз, но и от конструктивных параметров гидроциклона:

$$d_r = 4,6 \cdot 10^{-2} \sqrt{D_a \cdot d_b \cdot \mu \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot d_0 \cdot P_0^{0,5} \cdot \alpha^{0,6} K_D \cdot K_\alpha \cdot (\rho_{ТВ} - \rho)};$$

где: D_a – диаметр гидроциклона;

d_b – диаметр сливного патрубка;

μ – вязкость суспензии;

α – угол конусности;

d_0 – диаметр питающей насадки;

P_0 – давление на входе в аппарат;

K_D и K_α – коэффициенты учитывающие влияние диаметра и угла конусности гидроциклона;

$\rho_{ТВ}$ и ρ – плотность твердой и жидкой фаз.

Процесс разделения в гидроциклоне описывается с помощью так называемого критерия циклонного процесса:

$$C = \frac{l^3}{v_c^3} \cdot \left[\frac{(\rho_{ТВ} - \rho)}{\rho} \right] \cdot \frac{v^2}{r}.$$

Параметр C представляет собой модифицированное число Архимеда, в котором ускорение свободного падения заменено центробежным ускорением v^2/r .

Фильтрация суспензий.

В основе теории фильтрации суспензий лежит эмпирический закон Дарси, согласно которому *скорость фильтрации прямо пропорциональна разности давлений и обратно пропорциональна общему сопротивлению осадка и фильтрующей перегородки.*

В дифференциальной форме закон Дарси выражается следующим уравнением:

$$\frac{dV}{S \cdot d\tau} = \frac{\Delta P}{\mu} (R_{oc} + R_\phi);$$

где: V - объем фильтрата;

S - поверхность фильтрации;

τ - продолжительность фильтрации;
 ΔP - перепад давлений при фильтровании;
 μ - вязкость фильтрата;

R_{ϕ} и R_{oc} – сопротивление фильтровальной перегородки и слоя осадка.

Для несжимаемых осадков и перегородок в уравнении величины сопротивлений постоянны и не зависят от ΔP .

Экспериментальные данные по фильтрованию фосфогипса свидетельствуют о том, что удельное сопротивление осадка может изменяться с увеличением объема фильтрата, а также при изменении концентрации суспензии. Для суспензий различных солей удельное сопротивление осадка может как увеличиваться, уменьшаться, так и оставаться постоянным при увеличении концентрации твердой фазы.

Для сжимаемых осадков, когда пористость непостоянна во времени, основными характеристиками фильтрационных свойств являются удельное сопротивление и коэффициент сжимаемости. Показатель сжимаемости находят путем определения удельного объемного сопротивления при нескольких значениях ΔP .

Промывка осадков.

Промывка осадков – процесс извлечения вещества, растворенного в жидкости, находящейся в порах. Основной характеристикой этого процесса является коэффициент отмывки, который определяется отношением количества отмытого вещества к первоначально содержащемуся в жидкой фазе осадка:

$$K_{отм} = ((G_H - G_K) / G_H) \cdot C_K / C_H ;$$

где: C_H, C_K – начальная и конечная концентрации извлекаемого вещества в жидкой фазе осадка;

G_H, G_K – количество жидкой фазы в осадке, до и после промывки.

Различают *диффузионную, репульсионную и фильтрационную* промывки. По характеру происходящих процессов репульсионную и фильтрационную промывки называют также соответственно *промывкой методом разбавления и промывкой методом вытеснения*. Наиболее эффективным является сочетание репульсионной и фильтрационной промывок в одном процессе.

В промышленной же практике различных производств минеральных удобрений наиболее распространен метод вытеснения.

ТЕМА 5

ПЕНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ: ПРИМЕНЕНИЕ И УНИЧТОЖЕНИЕ.

В производстве минеральных удобрений процессы пенообразования играют немаловажную роль. Достаточно перечислить такие процессы (в которых возникает необходимость получения и стабилизации пен) как флотационное обогащение сырья, пылеулавливание, пылеподавление и пр. Но пенообразование может оказывать и отрицательное влияние на технологический процесс. Именно из-за возникающего порой обильного пенообразования уменьшается рабочий объем реакторов, снижается их производительность, нарушаются санитарные нормы работы в цехах.

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков газа, разделенных пленками жидкости или твердого вещества. Обычно газ рассматривается как дисперсная фаза, а жидкость или твердое вещество – как непрерывная дисперсионная среда. Жидкие или твердые пленки, разделяющие пузырьки газа, образуют в совокупности пленочный каркас, являющийся основой пены.

Структура пен определяется в основном соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или полиэдрическую форму. Так ячейки пены принимают форму, близкую к сферической, в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более, чем в 10-20 раз.

Плато были сформулированы следующие геометрические правила, определяющие структуру пены:

- 1. В каждом ребре многогранника – ячейки сходятся три пленки, углы между которыми равны и составляют 120° . Места стыков пленок (ребра) характеризуются утолщениями, образующими в поперечном сечении треугольник. Эти утолщения названы каналами Плато-Гиббса.*
- 2. В одной точке сходятся четыре канала Плато, образуя одинаковые углы в $109^{\circ}28'$.*

Истечение жидкости в пузырьке пены приводит к уменьшению поперечного сечения каналов Плато, следствием чего является возникновение градиента капиллярного давления.

Используя геометрические правила Плато, можно теоретически найти наиболее вероятную форму пленки пузырька.

Замечено, что поверхность граней ячеек пены может быть плоской только в пятиугольных многогранниках. При других формах многогранников грани не имеют кривизны лишь при условии равенства давлений в отдельных пузырьках.

В пенах с полиэдрической структурой ячеек кривизна отдельных участков пленки неодинакова: жидкость в пленке и каналах Плато находится

под различным давлением, определяемым уравнением Лапласа:

$$P = 2 \cdot \sigma / r ;$$

где: r – радиус кривизны участка пленки;

σ – поверхностное натяжение.

Под действием разности давлений в пленках пены происходят капиллярные явления: всасывание межпленочной жидкости, а также диффузия газа между пузырьками. Процесс всасывания представляет собой течение жидкости по каналам Плато в сторону утолщенных участков, которые находятся под меньшим давлением.

Следует отметить, что процесс пенообразования сложен из-за совместного влияния многочисленных физико-химических, физико-технических и других факторов. Закономерности, которыми характеризуется процесс образования пены, существенно зависят от условий проведения конкретного технологического процесса или эксперимента. Множество переменных параметров, влияние которых не всегда поддаются учету, практически исключает возможность строгого математического описания протекающих процессов.

СВОЙСТВА ПЕН.

Для всесторонней характеристики пенной системы можно выделить следующие основные свойства:

1. *Пенообразующая способность раствора (вспениваемость)* – количество пены выраженное ее объемом или высотой столба, которое образуется из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий.
2. *Кратность пены β* представляет собой отношение объема пены V_n к объему раствора $V_{ж}$, пошедшего на ее образование:

$$\beta = V_n / V_{ж} = (V_г + V_{ж}) / V_{ж}.$$

3. *Стабильность (устойчивость) пены* – ее способность сохранять общий объем, дисперсный состав и препятствовать истечению жидкости (синерезису).
4. *Дисперсность пены*, которая может быть задана средним размером пузырька, распределением пузырьков по размерам или площадью раздела раствор-газ в единице объема пены.

На пенообразующую способность растворов влияет ряд факторов, таких как:

- присутствие ПАВ (т.к. для получения устойчивых пен жидкая фаза должна содержать по крайней мере два компонента, один из кото-

рых обладает поверхностно-активными свойствами и способен адсорбироваться на межфазной поверхности);

- температура (изменение пенообразующей способности с изменением температуры связано с влиянием большого числа факторов, учет которых затруднен, чем и объясняется различное поведение пен с изменением температуры);
- рН среды;
- величина поверхностного натяжения растворов (показано, что с уменьшением поверхностного натяжения раствора его пенообразующая способность увеличивается и затрачивается меньшая работа для получения одинакового объема пены);
- наличие примесей электролитов (на повышение пенообразующей способности влияет уменьшение радиуса гидратированных одновалентных катионов электролита, а также увеличение заряда катиона).

На стабильность пен также оказывает влияние присутствие ПАВ (при увеличении концентрации ПАВ в растворе стабильность пен, как правило, повышается, достигая максимального значения при критической концентрации мицеллообразования, затем стабильность снижается).

Влияние температуры на устойчивость пен неоднозначно и связано с протеканием ряда конкурирующих процессов. Так, при повышении температуры увеличивается испарение растворителя и пенообразующего вещества и в зависимости от строения пенообразователя и его концентрации устойчивость пены может возрастать или снижаться. Кроме того, при повышении температуры уменьшается адсорбция ПАВ, что может привести к снижению стабильности пен; и одновременно улучшается растворимость пенообразователя, что способствует увеличению устойчивости пены.

При повышении температуры усиливаются тепловые колебания адсорбированных молекул, вследствие чего механическая прочность поверхностного слоя, образованного молекулами пенообразователя, ослабляется; вязкость пенообразующего раствора снижается и соответственно увеличивается скорость истечения жидкости из пены, а также изменяются условия гидратации полярных групп пенообразователя; устойчивость гидратных слоев снижается, что вызывает уменьшение устойчивости пены.

В случае необходимости стабилизация пен достигается введением в раствор веществ – *стабилизаторов*. Эти вещества, увеличивая вязкость раствора и пленок, способствуют замедлению процесса истечения жидкости из пен.

Влияние электролитов оказывает различное влияние на стабильность пузырьков пены. Стабилизирующее влияние электролитов обусловлено электрическими явлениями в поверхностном слое.

Определенное влияние на стабильность пен оказывает природа газовой фазы (какой газ, его влажность и т.д.).

На практике пены часто взаимодействуют с различными твердыми тонкодисперсными веществами (флотация, очистка отходящих газов, пылеподавление и пр.). Устойчивость трехфазных пен, как правило, значительно выше, чем двухфазных.

Стабилизацию трехфазных пен связывают с механическим упрочением пленок пены в результате их «бронирования» частицами твердой фазы. Это может быть даже в том случае, когда мелкодисперсных частиц недостаточно для полного покрытия пузырьков. Полагают, что твердые частицы закупоривают каналы Плато-Гиббса, уменьшая тем самым скорость истечения жидкости. Установлено, что влияние твердой фазы на устойчивость пен зависит от концентрации пенообразователя.

Два важных показателя характеризующих пенную структуру – плотность и дисперсность.

Плотность пены зависит от соотношения жидкой и газовой фаз, и может колебаться в пределах от $0,5\rho_{ж}$ до значений, близких к нулю.

Плотность пены можно математически связать с другим свойством – удельной поверхностью S раздела фаз раствор-газ:

$$(\rho_0 - \rho) = \frac{2\sigma\rho_{жс}}{3\bar{p}} \cdot (S_0 - S);$$

где: $\rho_0, \rho, \rho_{ж}$ – соответственно начальное значение плотности пены, плотность пены и плотность жидкой фазы пены в определенный момент времени;

σ – поверхностное натяжение;

\bar{p} - среднее давление внутри пузырька;

S_0 и S – соответственно: начальное значение площади поверхности раздела и значение площади раздела в определенный момент времени.

Это выражение показывает, что в процессе разрушения пены уменьшение поверхности раздела сопровождается одновременным уменьшением плотности.

На дисперсность пен существенное влияние оказывают физико-химические свойства раствора (поверхностное натяжение, вязкость, концентрация ПАВ и т.д.), способ смешения фаз, конструкция аппарата, а также режим ведения технологического процесса.

Диаметр пузырьков пены увеличивается с уменьшением концентрации ПАВ, что связано, главным образом, с изменением поверхностного натяжения раствора. Более существенно влияние режима ведения технологического процесса и конструкции аппарата. Уравнения, описывающие зависимость поверхности контакта фаз от различных факторов, как правило, выводят эмпирически и они справедливы лишь для аппаратов данного типа.

Между размерами пузырьков и стабильностью пены имеется определенная связь: для данных условий получения пены и пенообразователя существует некоторый интервал размеров пузырьков, обладающих наибольшей стабильностью.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕН.

В отличие от жидкостей пены имеют особенности, которые позволяют рассматривать их как структурированные системы, обладающие свойствами твердых тел.

При рассмотрении пены в виде изотропной и однородной системы было выведено условие равновесия пены:

$$P_i - P_{атм} = 2/3 \cdot \sigma \cdot S_{уд};$$

где: P_i и $P_{атм}$ – давление внутри ячейки пены и внешнее давление;

$S_{уд}$ – удельная поверхность раздела фаз в пене;

и уравнение для модуля упругости пены в виде:

$$\mu = 2/5 (P_i - P_{атм}).$$

Большой практический интерес вызывают реологические свойства пен. Так показано, что пены с меньшими размерами пузырьков при одинаковом составе обладают большей структурно-механической прочностью, причем введением добавок можно регулировать реологические свойства пен.

В процессе старения пен вязкость их вначале увеличивается, а затем, в зависимости от типа ПАВ, может оставаться постоянной или уменьшаться. Имеется связь между структурно-механическими свойствами пены, синерезисом и вязкостью поверхностных слоев. Высокой вязкостью обладают пены, имеющие меньшую скорость истечения жидкости и высокую вязкость адсорбционных слоев.

ТЕОРИИ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕН

В настоящее время выдвинуто несколько теорий объясняющих устойчивость пен. Однако эти теории не исключают, а скорее взаимно дополняют друг друга.

Известно, что жидкости не способны образовывать сколько-нибудь устойчивую пену. Для получения устойчивой пены в жидкой фазе кроме растворителя должен находиться по крайней мере один поверхностно-активный компонент – пенообразователь, адсорбирующийся на межфазной поверхности раствор-воздух.

По способности давать устойчивые пены пенообразователи делятся на два типа:

1. *Пенообразователи первого рода*. Это соединения (низшие спирты, кислоты, крезолы, анилин), которые в объеме раствора находятся в молекулярно-дисперсном состоянии. Стабильность пен увеличивается с повышением концентрации пенообразователя, достигая максимального значения до насыщения адсорбционного слоя, и затем снижается почти до нуля.
2. *Пенообразователи второго рода* (мыла, синтетические ПАВ) образуют в воде коллоидные системы, пены из которых обладают высокой устойчивостью. Истечение междупеночной жидкости в таких метастабильных пенах в определенный момент прекращается, а пенный каркас может сохраняться длительное время при отсутствии разрушающего действия внешних факторов.

Стабилизация пленок пенообразователями обусловлена следующими факторами: *кинетическим действием*, сводящимся к замедлению утончения пленки; *повышением структурно-механических свойств* адсорбционно-сольватных слоев, а также *термодинамическим фактором (расклинивающим действием)*.

Устойчивость пен следует изучать, рассматривая три аспекта: устойчивость к вытеканию жидкости (синерезису), изменению дисперсного состава и уменьшению общего объема пены.

Гидростатическая устойчивость пен обусловлена их способностью препятствовать истечению жидкости под влиянием гравитационных сил. Движение жидкости против сил тяжести объясняется капиллярными эффектами вследствие градиента давления жидкости в каналах Плато. Условие гидростатического равновесия определяется соотношением:

$$\frac{dp_{\Pi}}{dh} + \rho g = 0;$$

где: dp_{Π}/dh – градиент давления жидкости в канале Плато по высоте.

В зависимости от абсолютного значения величин в этом уравнении происходит:

- истечение жидкости в поле силы тяжести, если $\rho g > -dp_{\Pi}/dh$,
- капиллярное всасывание, если $\rho g < -dp_{\Pi}/dh$.

По мере истечения жидкости градиент давления жидкости в канале Плато по высоте возрастает, при достижении максимального значения градиента синерезис прекращается. В дальнейшем истечение жидкости возможно только вследствие появления избыточной жидкости в результате разрушения пузырьков.

В гидростатическом равновесии пена находится в течение некоторого времени после образования. Эта стадия характеризуется перераспределением жидкости между отдельными элементами пены.

Допусти наличие некоторого минимального значения кратности β_{\min} в нижнем слое столба пены, при котором начинается истечение получено условие «невытекания» жидкости:

$$h_0 \leq h_{кр} = \frac{\beta_0 - \beta_{\min}}{B \cdot \bar{d} \cdot \beta_{\min}^{1/2}};$$

где: h_0 и $h_{кр}$ – начальная и критическая высота столба пены;
 β_0 – начальная кратность пены;
 B – константа;
 \bar{d} – средний размер пузырька.

Однако это условие может быть реализовано при постоянной дисперсности пены, что на практике неосуществимо.

Нарушение гидростатического равновесия, связанное с перераспределением жидкости в пене, приводит к истечению жидкости из пены, которое вызывает изменение ее кратности по высоте столба.

Кратность пены в зависимости от высоты столба можно определить по уравнению:

$$\beta = \left(ah - \frac{ah_0 - \sqrt{a^2 h_0^2 + 4\beta_0}}{2} \right)^2;$$

где: a – эмпирическая константа.

Показано также, что среднее значение кратности пены, находящейся в гидростатически равновесном состоянии, определяется ее дисперсностью и высотой столба:

$$\bar{\beta} = 2,67 \left(\frac{1 + \rho \cdot g \cdot h \cdot \bar{r}}{\sigma} \right);$$

где: \bar{r} – средний радиус ячеек пены;
 ρ – плотность жидкости;
 σ – поверхностное натяжение.

Гидростатическая устойчивость сохраняется лишь в течение нескольких минут после образования пены, затем устойчивость нарушается и наступает истечение жидкости.

Процесс разрушения пены графически описывается зависимостями в координатах $\lg\beta$ - τ , тангенс угла которых может служить мерой устойчивости пен в данный момент времени.

Агрегативная устойчивость пен связана с их способностью сохранять постоянный дисперсный состав. Разрушение структуры пены (изменение ее дисперсного состава) происходит вследствие переноса газа между пузырьками пены и разрушения пленок пузырьков (*коалиценция*). Эти процессы приводят к уменьшению поверхности раздела фаз в пене.

ФАКТОРЫ ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН

Фактор устойчивости, обусловленный эффектами Марангони и Гиббса. Тонкие пленки обладают способностью реагировать на локальные изменения толщины, вследствие чего происходит как бы «залечивание» ослабленного участка. Оно происходит за счет поверхностного течения раствора из области низких поверхностных натяжений в область больших значений (эффект Марангони). Возможен и другой путь самовосстановления пленки – в результате миграции молекул ПАВ из объема раствора к поверхностному слою.

Стабилизация пленок, по Гиббсу, объясняется возникновением локальных разностей поверхностного натяжения под влиянием механических или термических возмущений, вызывающих растяжение пленки. Локальная разность поверхностных натяжений в пленке пены обуславливает возникновение потока молекул ПАВ в адсорбционном слое в сторону более низкой концентрации – к растянутой части пленки.

Основой теории Гиббса является предположение об упругости пленки, для количественной характеристики которой он ввел понятие модуля упругости. При растяжении пленки в результате повышения поверхностного натяжения проявляется ее упругость, силы которой приводят как бы к обратному сокращению пленки. Упругость пленки по Гиббсу определяется отношением увеличения поверхностного натяжения к относительному приращению ее площади в результате местного расширения:

$$E = 2S \cdot d\sigma/dS .$$

При выполнении условия $E > 0$ пленка устойчива к любым локальным возмущениям, поскольку силы упругости способны предотвратить разрушающее действие возмущений и вернуть ее в исходное состояние.

Структурно-механический фактор устойчивости. Структурно-механическая теория устойчивости пен была разработана на основе представлений Плато. Если адсорбционный слой обладает малой прочностью, стабильность пузырьков достигает максимального значения при небольшой концентрации ПАВ (до наступления предела адсорбции); при увеличении

концентрации ПАВ стабильность уменьшается. При повышении прочности адсорбционного слоя максимум стабильности пузырьков сдвигается в сторону больших концентраций ПАВ, достигая предельного значения при насыщении адсорбционного слоя. Было высказано предположение о том, что устойчивость адсорбционных слоев (в том числе и внешних) определяется их механическими свойствами наряду с концентрацией ПАВ. Но механическую прочность адсорбционных слоев следует рассматривать как необходимый, но недостаточный фактор стабилизации.

Расклинивающее давление как термодинамический фактор устойчивости. Расклинивающее давление представляет собой избыточное давление тонкого слоя жидкости, препятствующее утончению слоя под влиянием внешних сил, и оно равно разности давления на тонкий слой со стороны фаз, между которыми он находится и давления внутри фазы, из которой образован тонкий слой. В зависимости от знака расклинивающего давления тонкий слой может становиться толще или тоньше. В пленке, ограниченной с двух сторон газом, расклинивающее давление определяется разностью капиллярных давлений. Следует учитывать, что этот фактор также недостаточен для обеспечения устойчивости пен.

ПРОЦЕССЫ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПЕН.

Пена, как любая дисперсная система, является агрегативно неустойчивой. Нестабильность пены объясняется наличием избытка поверхностной энергии, пропорциональной поверхности раздела фаз жидкость-газ.

Разрушение пены происходит в результате следующих процессов:

- истечения междупленочной жидкости;
- диффузии газа между пузырьками;
- разрыва индивидуальных пленок пены.

Для выражения вклада трех составляющих разрушения пены в суммарный процесс, ввели величины L_l и L_g , характеризующие соответственно среднее время «жизни» жидкости и газа в пене:

$$L_l = \left(\frac{1}{V_{0l}} \right) \int_0^{V_{0l}} \tau \cdot dV_l;$$

и

$$L_g = \left(\frac{1}{V_{0g}} \right) \int_0^{V_{0g}} \tau \cdot dV_g;$$

где: V_{0l} и V_l – объем жидкости в пене соответственно в начальный момент и в момент времени τ ;

V_{0g} и V_g - объем газа в пене соответственно в начальный момент и в момент времени τ .

Однако эти величины не позволяют надежно характеризовать устойчивость пены в целом. Более точно устойчивость пены описывает величина L_f , характеризующая среднее время «жизни» пены:

$$L_f = \left(\frac{1}{V_{0\Pi}} \right) \int_0^{V_{0\Pi}} \tau \cdot dV_{\Pi} = \left(\frac{1}{V_{0\Pi}} \right) \int_0^{\tau_k} V_{\Pi} d\tau;$$

или:

$$L_f = \left[\frac{1}{(V_{0l} + V_{0g})} \right] \int_0^{\tau_k} V_l d\tau + \left[\frac{1}{(V_{0l} + V_{0g})} \right] \int_0^{\tau_k} V_g d\tau;$$

где: $V_{0\Pi}$ и V_{Π} – объем пены соответственно в начальный момент и ко времени τ ; $V_{\Pi} = V_l + V_g$.

τ_k – время полного разрушения пены.

При введении относительной плотности пены (величина обратная кратности) $\rho = V_l/V_{\Pi}$ величину L_f можно рассчитать через L_l и L_g :

$$L_f = L_g + \rho_0 (L_l - L_g);$$

где: ρ_0 – начальная относительная плотность пены.

Среднее время жизни пены всегда имеет промежуточное значение между L_l и L_g .

Истечение жидкости. Истечение жидкости из пен происходит по каналам Плато-Гиббса под действием сил тяжести и капиллярных сил всасывания. Гравитационные силы регулируют истечение жидкости через сеть каналов Плато, но оказывают пренебрежительно малое влияние на переток жидкости из пленок к этим каналам, который обусловлен, главным образом, капиллярными силами и не зависит от ориентации пленок.

Истечение жидкости состоит из стадий ускорения истечения и синерезиса, протекающего с постоянной скоростью. По мере истечения жидкости возникает и возрастает градиент капиллярного давления по высоте столба, препятствующий дальнейшему вытеканию жидкости. Скорость вытекания непрерывно уменьшается вплоть до полного разрушения пены.

При увеличении содержания ПАВ в пенообразующем растворе уменьшается скорость истечения жидкости и увеличивается продолжительность истечения, что можно связать с повышением структурно-механической прочности пленок и усилением взаимодействия между адсорбционными слоями.

Диффузионный перенос газа. Давление в пузырьках обратно пропорционально радиусу пузырька. Так как пены практически всегда полидисперсны, давление в пузырьках пены не будет одинаковым. Разность давлений

в пузырьках обуславливает диффузию газа из области высоких давлений (мелкие пузырьки) в область низких давлений (крупные пузырьки). Диффузия газа приводит к тому, что маленькие пузырьки уменьшаются и в конце концов исчезают, а большие пузырьки растут. Таким образом, диффузия увеличивает полидисперсность пен.

Разрушение пленок. Пленка пены при достижении определенной (критической) толщины разрушается. Это третий важный фактор разрушения пен в процессе старения.

Механизм разрушения толстых и тонких пленок не одинаков. Это обусловлено тем, что, благодаря наличию прослойки раствора между адсорбционными слоями, обе поверхности толстой пленки могут рассматриваться независимо. Процесс разрушения в большей степени зависит от толщины пленки, чем от поверхностного натяжения. Поэтому вероятность разрыва больше для пленок меньшей толщины.

Разрыв пленки обусловлен образованием на поверхностях пленки искривленных участков, возникающих под действием тепловых флуктуаций и приводящих к локальным изменениям толщины пленки. На утолщенный участок пленки действует возникающее в нем местное капиллярное давление и отрицательное расклинивающее давление с направлением, противоположным капиллярному, которое восстанавливает толщину пленки.

При допущении, что поверхностная энергия пленки полностью превращается в кинетическую энергию жидкости можно рассчитать скорость разрыва:

$$U = \sqrt{4\sigma/\rho \cdot \delta}.$$

Согласно измерениям скорость разрушения пленок находится в пределах 350 – 1500 м/с и остается постоянным в течение всего процесса разрыва пленки.

Разрушение пузырьков в столбе пены происходит после того, как закончатся процессы истечения и диффузии, а пленки пены достигнут критической толщины.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕН.

Применение пен во флотации.

Флотация применяется для обогащения предварительно измельченных руд различных металлов, твердого топлива и неметаллических полезных ископаемых. При флотационном разделении компонентов с помощью пен в водную коллоидную систему при перемешивании подают воздух, гидрофобные частицы прилипают к пузырькам воздуха, а гидрофильные остаются в водной фазе. Отделив пену от водной фазы, получают продукт, обогащенный гидрофобными частицами. Различия в поверхностных свойствах разделяе-

мых частиц создают путем введения специальных реагентов: *собирателей (коллекторов), регуляторов (активаторов и депрессоров), пенообразователей и флокулянтов.*

Действие *собирателей* обусловлено уменьшением смачиваемости минеральных частиц водой вследствие адсорбции собирателя на поверхности минерала. Адсорбированные молекулы собирателя ориентированы так, что гидрофобная часть их обращена в сторону жидкой фазы.

При использовании в качестве собирателя малодиссоциирующих соединений на поверхности частиц адсорбируются молекулы этого вещества. Так как молекулярная адсорбция не упорядочена, уменьшения смачиваемости водой и соответственно усиления флотационного действия не происходит. Поэтому в раствор вводят *активатор*, который сорбируется на поверхности минерала и обеспечивает ориентацию молекул собирателя неполярной группой в сторону водной фазы.

Регуляторы применяют для повышения избирательности флотации или степени извлечения минералов. Они имеют двойное назначение: усиливать или ослаблять гидрофобные свойства поверхностей.

Активирующее действие регуляторов флотации связано с их влиянием на состав жидкой фазы и поверхностного слоя. Депрессирующее действие регуляторов заключается в подавлении эффективности адсорбции собирателя частицами минералов, а также в повышении смачиваемости частиц. Кроме того, депрессоры могут образовывать с собирателем малорастворимые соединения. На поверхности минерала может также формироваться покрытие, препятствующее контакту между адсорбированным слоем собирателя и пузырьком воздуха. В некоторых случаях имеет место растворение поверхности минерала с удалением ионов активирующих флотацию.

На результаты флотации существенное влияние оказывает размер пузырьков воздуха во флотационной пульпе. Мелкие пузырьки сохраняются в пульпе достаточно долго, однако они не выносят на себе зерен даже средних размеров. Большие – находятся в пульпе непродолжительное время и поэтому для флотации они не эффективны.

При флотации барботируемый газ диспергируется при прохождении через поры барботера. Различают три режима барботажа: *пузырьковый, промежуточный и струйный.* При малой скорости газа имеет место пузырьковый режим, когда частота образования пузырьков не оказывает влияния на их размеры. Размер пузырьков, образующихся при пузырьковом режиме барботажа, можно определить:

$$r = \left(\frac{3R \cdot \sigma}{2\rho \cdot g} \right)^{1/3} ;$$

где: R – радиус отверстия барботера;

σ – поверхностное натяжение;

ρ – плотность жидкой фазы.

Однако в этом уравнении не учитывается влияние вязкости жидкости на размеры образующихся пузырьков, что приводит к 15-20% погрешности.

Промежуточный режим барботирования характеризуется тем, что сначала, при увеличении скорости газа, размер пузырьков уменьшается и при некоторой скорости образуются пузырьки наименьшего диаметра. Это явление объясняется возникновением вертикальных потоков жидкости, преждевременно отрывающих пузырьки от отверстия барботера. При промежуточном режиме на размер пузырьков оказывает влияние расстояние между отверстиями барботера. При дальнейшем увеличении скорости газа непосредственно перед наступлением струйного режима размер пузырьков возрастает.

Струйный режим барботирования возникает при достижении скорости течения газа через отверстия аэратора выше некоторого критического значения. Газовый поток представляет собой сплошную струю, которая распадается на отдельные пузырьки на небольшом расстоянии от отверстий барботера. Критическая скорость зависит от диаметра отверстий аэратора: чем больше диаметр, тем меньше критическая скорость.

Скорость всплывания пузырьков лишь в начальный момент барботирования непостоянна. В дальнейшем подъемная сила уравнивается силой сопротивления среды и скорость всплывания сферического пузырька по закону Стокса становится постоянной. Однако соответствие скорости всплывания закону Стокса имеет место только для небольших пузырьков, и скорость всплывания совокупности пузырьков может значительно отличаться от скорости всплывания одиночного. Коллективная скорость всплывания пузырьков зависит от их диаметра, доли диспергированного в жидкости газа и наличия в жидкости ПАВ.

В зависимости от критерия Рейнольдса различают *стоксовский* ($Re \leq 0,5$), *переходный* ($0,5 \leq Re \leq 100$) и *потенциальный* ($100 \leq Re \leq 1500$) режимы барботирования. Показано, что коллективная скорость всплывания при стоксовском режиме отличается от скорости всплывания одиночных пузырьков множителем $(1 - \varphi^{1/3})$, (где φ – доля диспергированного в жидкости газа). Для потенциального режима этот множитель представляет собой отношение $(1 - \varphi)^2 / (1 - \varphi^{5/3})$, а переходный режим характеризуется более сложной зависимостью.

Существенное влияние на скорость всплывания оказывает наличие в растворе ПАВ. При барботировании газа на поверхности растущего пузырька образуется адсорбционный мономолекулярный слой, степень заполнения которого зависит от режима барботирования, свойств молекул ПАВ и т.д. Так, при стоксовском режиме этот слой делает поверхность пузырька полностью «заторможенной» и в присутствии ПАВ влияние содержания газа на коллективную скорость больше, чем на скорость всплывания одиночного пузырька. При потенциальном режиме барботирования адсорбированные моле-

кулы ПАВ переносятся в «кормовую» часть пузырьков, где происходит их десорбция. Поэтому лишь часть пузырька оказывается покрытой плотным адсорбционным слоем ПАВ, что вызывает возрастание силы сопротивления подъему пузырьков.

Как уже было сказано, устойчивость флотационных пен и их структурно-механические свойства, как правило, увеличиваются в присутствии минеральных частиц. Стабилизация пен объясняется в основном сужением каналов Плато, что приводит к замедлению истечения междупеночной жидкости, а также к образованию пробок из зерен не прилипающих к пузырькам.

Флотационные пены различают по степени минерализации, которая характеризует долю поверхности пузырька, покрытую частицами.

Пузырьки воздуха при подъеме сталкиваются с минеральными частицами, и в результате частица может прикрепиться к поверхности пузырька. Попадая на пузырек воздуха минеральные частицы начинают скользить по нему и закрепляются в его «кормовой» части. Для закрепления частицы необходимо соблюдение следующего условия:

$$F \geq m \cdot r \left(\frac{d\varphi}{d\tau} \right)^2 + P \cdot \cos(\varphi_0 + \varphi);$$

где: F – сила прилипания;

m и P – масса частицы и сила тяжести (в жидкости);

r – радиус пузырька;

φ_0 и φ – углы прилипания частицы относительно оси пузырька соответственно в начальный момент времени (момент столкновения частицы с пузырьком) и в момент времени τ .

Если это соотношение не выполняется, происходит отрыв частицы (как правило, в «кормовой» полусфере).

Предпочтительным для флотации является большое различие в размерах пузырька и частицы и неупругое соударение. Кроме того прилипание частицы к пузырьку происходит при плохом смачивании ее поверхности.

Для оценки эффективности флотации машинами используется уравнение:

$$k \cdot \tau = \ln \frac{1}{1-S} \quad \text{и} \quad S = \frac{(1-\varepsilon_1)}{(1-\varepsilon_2)};$$

где: k – коэффициент скорости флотации;

S – коэффициент селективности;

ε_1 и ε_2 – степень извлечения минерала и породы в пену, соответственно.

В качестве кинетического критерия флотации используется коэффициент минерализации, представляющий собой отношение концентрации данного компонента в пене - C_n к его концентрации в пульпе – $C_{\text{пуль}}$:

$$M = C_n / C_{нул.}$$

Естественно, обогащение имеет место лишь при условии $M > 1$.

Пылеулавливание и пылеподавление.

Для проведения различных процессов химической технологии, в том числе для очистки газов от пыли и других загрязнений, все большее применение находят, различные по конструкции, аппараты с пенным слоем.

Объем вспененной в аппарате жидкости зависит не только от режима работы, но и от физико-химических свойств жидкости. Так, с понижением поверхностного натяжения жидкости столб пены возрастает вследствие увеличения механической прочности пузырьков и наоборот.

Подвижность пены и ее структура зависят от скорости газового потока в аппарате. В зависимости от скорости газа возможны три гидродинамических режима:

- газ распределен в жидкости;
- газ и жидкость относительно равномерно распределены по объему слоя (обращение фаз);
- жидкость распределена в газе.

Аппараты работают в пенном режиме при скорости газа в полном сечении на уровне 1 – 4 м/с. При меньшей скорости значительно увеличивается утечка жидкости и эффективность очистки снижается. Высокая скорость не позволяет осуществить пенный режим, наблюдается прорыв газа в виде струй, и степень очистки также уменьшается.

Улавливание пыли в аппарате протекает в три стадии:

- осаждение в подрешетчатом пространстве (частицы > 10 мкм);
- улавливание в пене в результате удара о ее пузырьки (частицы от 4 до 10 мкм)
- турбулентное осаждение в слое пены (частицы < 4 мкм).

Степень улавливания твердых частиц зависит от высоты слоя пены и от размеров частиц. В пенных аппаратах лучше улавливается гидрофильная пыль, чем гидрофобная. Для повышения эффективности пылеулавливания отходящие газы предварительно обрабатывают аэрозолем раствора ПАВ или пропускают через электрическое поле.

Коэффициент полезного действия (к.п.д.) аппарата с пенным слоем можно рассчитать следующим образом:

$$\eta_{п} = 1 - (1 - \eta)^n;$$

где: $\eta_{п}$ – к.п.д. аппарата; η – к.п.д. одной полки; n – число полок.

ПЕНОГАШЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.

Некоторые производственные процессы сопровождаются пенообразованием, которое может вызвать ряд технологических и экономических затруднений.

Подавление пены можно осуществить непосредственным ее разрушением путем введения в среду химических веществ или с помощью специальных устройств, а также косвенными методами (извлечение из растворов пенообразователей, стабилизаторов пены или их деструкция, ведение процессов, ограничивающих или исключающих образование пены).

Способы пеногашения делятся на: *химические, физические и механические*.

Применение нехимических способов более экономично при постоянном и интенсивном пенообразовании. Химические – при эпизодическом.

Кинетика пенообразования.

Высота слоя пены (ее объем), возникающей в процессе, зависит от соотношения скоростей образования и разрушения пены. Так, объем пены V , получающийся при барботировании, определяется объемом газа Q и стабильностью пенит (эквивалентной среднему времени «жизни» пузырька), т.е.:

$$V_1 = Q \cdot \bar{\tau}.$$

Если объем пены увеличивается за счет перехода в нее лишь некоторой части подаваемого в систему газа, то приращение ее объема ΔV_1 , за время Δt составит:

$$\Delta V_1 = \alpha \cdot Q \cdot \Delta \tau;$$

где: α – доля газа, перешедшего в пену.

Величина α зависит от многих факторов. В процессах с механическим перемешиванием когда удельные расходы газа невелики, пузырьки малы по размерам и равномерно распределены по сечению аппарата, а образуемая пена имеет достаточно высокую устойчивость, в пену переходит весь барботируемый газ, т.е. $\alpha = 1$ в результате истечения внутривспенивающей жидкости, разрушения пленок пены и диффузии газа слой пены, находящейся на поверхности жидкости, при отсутствии аэрации, постепенно разрушается. Объем пены ΔV_2 , разрушившейся за время $\Delta \tau$, в первом приближении можно принять пропорциональным общему объему пены

$$\Delta V_2 = K \cdot V \cdot \Delta \tau;$$

где: K – коэффициент пропорциональности, характеризующий скорость разрушения пены.

Так как образование и разрушение пены протекает одновременно, общее приращение объема ΔV , равное разности $(\Delta V_1 - \Delta V_2)$ при $\alpha = 1$, составит:

$$dV/d\tau = Q - K \cdot V.$$

Это уравнение показывает, что скорость приращения объема пены максимальна в начале процесса, а по мере увеличения общего объема пены скорость приращения снижается. Уровень пены стабилизируется при условии равенства скоростей образования и разрушения пены т.е. $dV/d\tau = 0$, а объем пены достигает некоторого стабильного значения:

$$V_{ст} = Q/K.$$

Таким образом, значение стабильного объема пены пропорционально интенсивности барботирования или объемной скорости газа. Отсюда следует, что пенообразование можно регулировать путем изменения расхода газа. Для принудительного поддержания высоты слоя пены в аппарате на уровне, меньшем, чем тот, который соответствует стабильной высоте пены для данной скорости газа, применяют различные способы борьбы с пеной.

Химическое пеногашение. При применении пеногасителей, к последним предъявляются следующие основные требования:

1. Пеногаситель должен обладать высокой эффективностью, т.е. быстро гасить пену в малых концентрациях и длительное время препятствовать образованию новой. Эффективность пеногасителя определяется не только свойствами пеногасящего агента, но и свойствами подлежащей обработке среды, а также условиями ведения технологического процесса.
2. Пеногаситель не должен изменять свойств полуфабриката и затруднять его последующую переработку.
3. Пеногаситель не должен оказывать токсического действия.
4. Пеногаситель не должен изменять свойства при хранении и тепловой обработке.

В качестве пеногасителей особенно широко применяют кремнийорганические соединения. Они эффективны практически во всех процессах, химически инертны, устойчивы при высоких температурах, доступны и дешевы. Их применяют как в виде водных суспензий, так и в смеси с керосином, толуолом, циклогексаном. Для повышения эффективности кремнийорганических пеногасителей часто добавляют наполнители: диоксид кремния, тальк, оксид алюминия, быстро затвердевающие амиды.

Пеногасящая композиция, как правило, состоит из пеногасящих агентов, растворителей (диспергаторов) пеногасящих веществ, эмульгаторов и стабилизаторов эмульсии.

Рассматривая химические пеногасители, следует особо остановиться на амфотерных ПАВ, которые, в зависимости от условий их применения, могут быть использованы как вспениватели, так и как пеногасители. Так изменение

свойств ПАВ вследствие изменения температуры системы можно объяснить следующим образом. С понижением температуры увеличивается гидрофильность молекул, при этом коэффициент растекания принимает отрицательные значения и вещество проявляет пенообразующие свойства. При повышении температуры вещество становится гидрофильным, коэффициент растекания растет до положительных значений, что соответствует появлению у вещества свойств пеногасителя. Таким образом амфотерные соединения можно использовать для регулирования пенообразования.

Для проявления пеногасящего действия пеногасители должны обладать определенными физико-химическими свойствами:

- они должны иметь низкое поверхностное натяжение и поверхностную активность выше, чем у пенообразователя;
- растворимость пеногасителя в жидкости, подлежащей обработке, должна быть незначительной;
- пеногасители должны обладать способностью к растеканию на поверхности пенообразующего раствора.

По способу действия пеногасители принято подразделять на два типа: вещества предупреждающие образование пены и вещества разрушающие уже образовавшуюся пену. Действие агента, разрушающего пену эффективно, но кратковременно. Агент, предупреждающий пенообразование эффективен более продолжительное время.

Эффективность пеногашения можно рассчитать по формуле:

$$a = 100h / h_{\max} ;$$

где: a – доля разрушенной пены;

h – высота столба пены, разрушенного при введении капли пеногасителя или раствора пенообразователя, насыщенного пеногасителем;

h_{\max} – максимальная высота столба пены, подлежащая разрушению.

Эффективность предупреждения пенообразования равна:

$$b = \frac{h_{\max} - h}{h_{\max}} ;$$

где: b – доля пены, которая была подавлена с помощью антивспенивающего агента;

h_{\max} – максимальная высота столба пены, образующейся из раствора пенообразователя;

h – высота столба пены, образующейся в присутствии капли пеногасителя или раствора пенообразователя, насыщенного пеногасителем.

Следует учитывать, что химические пеногасители с течением времени теряют свою эффективность, Одна из возможных причин снижения пенога-

сящего действия обусловлена насыщением нижележащей пенообразующей жидкости при растекании пеногасителя, в результате чего скорость растекания уменьшается. Другой возможный механизм исчезновения пеногасящего действия, дополняющий предложенный, связан с солюбилизацией пеногасителя в пенообразующем растворе. Кроме того, возможно также исчезновение пеногасящего действия за счет осаждения пеногасителя на поверхности взвешенных частиц или на стенках аппарата.

Нехимические способы борьбы с пенообразованием. К этим способам относятся механические и физические.

Сущность механических способов пеногашения заключается в разрушении пены путем механического действия на пузырьки. С этой целью чаще всего используют различного типа *вращающиеся устройства*, которые могут быть смонтированы в технологическом аппарате непосредственно на валу перемешивающего устройства в верхней его части или установлены автономно. К этим способам относятся также: *разбрызгивание пеногасящей жидкости на поверхность пены при помощи сопел, дисков и т.д.*; *наложение вибрации*; *отвод пены в резервуар для ее сбора*; *создание разряжения в резервуаре для сбора пены* и многие другие.

Следует однако отметить, что механические способы подавления пены не всегда оказываются результативными. К недостаткам механических устройств можно отнести: низкую эффективность их при образовании в аппарате большого объема вязкой пены с прочными стенками пузырьков; необходимость установки на аппарате громоздких устройств, усложняющих эксплуатацию; большой расход потребляемой мощности.

Физические способы пеногашения. К этой группе относятся такие способы, как *термический, акустический, наложение радиоактивного излучения, электрического и магнитного полей.*

Термический способ используют для разрушения пены, образующейся в выпарных аппаратах, а также для разрушения пены сточных вод. Этот метод основан на испарении жидкости из пузырьков пены, облегчающем их разрыв.

При акустическом способе пена разрушается в результате вибрации пузырьков и их разрыва (облучение идет ультразвуковое или низкочастотное).

Несмотря на многообразие приемов и средств нехимических способов борьбы с пенообразованием, все они обладают теми или иными недостатками которые либо ограничивают их применение, либо вообще не позволяют их использовать в некоторых схемах.

Учитывая определенные достоинства химических пеногасителей, следует считать целесообразным применение комбинированных способов, например, сочетание химических пеногасителей с механическими разрушителями пены.

ТЕМА 6

ПРОЦЕССЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И УДОБРЕНИЙ.

Применение минеральных удобрений часто бывает затруднено из-за их неудовлетворительных физико-механических свойств (адгезия, зависание в аппаратах, пылевыделение, поглощение влаги из атмосферы и т.п.). Эти явления несколько нивелируются при уплотнении структуры гранулированием, высушиванием, охлаждением, а также за счет химических превращений. Однако часто продукт, прошедший все стадии переработки, не приобретает требуемых физико-механических свойств. В результате из-за большой гигроскопичности удобрение расплывается или, напротив, слеживается, превращаясь в монолитную глыбу, т.е. сохранность его потребительских свойств при транспортировке, хранении и внесении в почву невысокая.

Доведение физико-механических свойств продукта до уровня, обеспечивающего его длительную сохранность, называют кондиционированием. Этот процесс проводят на конечной стадии получения удобрений. Он заключается в снижении гигроскопичности и слеживаемости путем поверхностного модифицирования гранул, т.е. нанесении веществ, предотвращающих поглощение удобрением влаги, образование кристаллических связей между частицами или снижающих силу трения между ними.

Слеживаемость – результат поверхностной диффузии некоторых наиболее подвижных солей в зону контактов гранул. Влажность стимулирует интенсивность диффузии водно-солевых комплексов и является главным фактором, определяющим слеживаемость удобрений. При этом важен не столько средний уровень влаги, сколько распределение ее по объему гранулы, т.е. влагосодержание поверхностного слоя. Влагосодержание продукта в процессе хранения изменяется в зависимости от его гигроскопичности. В связи с этим выбор метода снижения слеживаемости предложено делать по коэффициенту гигроскопичности γ , характеризующему скорость поглощения образцом паров воды. Считается, что при $\gamma \leq 1$ моль/кг·ч вещество негигроскопично, при $\gamma \geq 5$ моль/кг·ч – сильно гигроскопично.

В зависимости от коэффициента гигроскопичности γ для модифицирования рекомендованы следующие покрытия:

- при $\gamma = 3,5 - 5,0$ – гидрофильные опудривающие вещества;
- при $\gamma = 5,0 - 10,0$ – поверхностно-активные и опудривающие добавки;
- при $\gamma > 10,0$ – полимерные капсулы.

Модификаторы принято делить на *гидрофильные и гидрофобные*.

В качестве гидрофильных модификаторов могут быть использованы природные силикаты и алюмосиликаты: диатомит (кизельгур), каолин, перлит и др. Их эффективность в большой степени зависит от структуры и

влажности модификатора, его адгезии к поверхности гранул. С целью увеличения последней применяют омасливающие добавки.

Прилипаемость порошковидных добавок оказывает большое влияние на эффективность их модифицирующего действия. Диатомит и каолин практически полностью прилипают к поверхности гранул и не отделяются при транспортировке и хранении. Более того, модифицирование диатомитом приводит к увеличению прочности поверхностных слоев и уменьшению истираемости продукта. Практика показала, что достаточно нанести 1,2 – 1,5% диатомита, чтобы полностью устранить слеживаемость удобрений.

Высокая гигроскопичность не всегда предопределяет активность модификатора. Предполагают, что эффективность гидрофильных модификаторов пропорциональна их коэффициенту гигроскопичности и обратно пропорциональна насыпной плотности.

Среди гидрофильных порошков наибольший практический интерес в качестве антислеживателя представляют вермикулит и тальк. Для улучшения их налипаемости используются более вязкие омасливающие агенты, в том числе с некоторым содержанием полимеров.

Вермикулит – природный алюмосиликат, гидрослюда меняет свои свойства по мере увеличения температуры прокаливания. При обжиге образуется так называемый вспученный вермикулит. Только этот продукт обладает значительным модифицирующим действием. Вермикулит весьма эффективно способствует устранению уплотняемости удобрений, и в этом отношении он значительно превосходит все другие опудривающие добавки. Можно было бы рекомендовать его для широкого использования, если бы не высокая стоимость, обусловленная необходимостью высокотемпературной обработки. У талька эффект устранения слеживаемости ниже, чем у вермикулита, но выше, чем у других модификаторов. Кроме того, тальк значительно дешевле других модификаторов.

Для кондиционирования удобрений используются также ПАВ, к представителям которых можно отнести высшие алифатические амины и их кубовые остатки, сульфонат, сульфанол, стеарат кальция, жирные кислоты и др. Большое влияние на эффективность этих модификаторов оказывают их концентрация, физические свойства и структура гранул. Чем меньше вязкость и поверхностное натяжение растворов ПАВ и чем прочнее его сорбционная связь, тем больше ПАВ проникает вглубь гранулы и тем выше модифицирующий эффект.

Эффективность различных модификаторов оценивают по коэффициенту β_M . Модификатор эффективно устраняет слеживаемость при $\beta_M \geq 1$. Коэффициент β_M рассчитывают из уравнения:

$$\sigma_M = \sigma_0 \exp(-\beta_M \cdot C_M);$$

где: σ_M и σ_0 – прочность образца с модификатором и без него (при испытании на слеживаемость);

C_M – содержание модификатора в образце.

Механизм действия опудривающих добавок обусловлен осушиванием поверхности гранул удобрений и созданием барьеров, мешающих диффузии.

ПАВ блокируют транспортные пути диффузии гидратированных молекул солей в зону контакта гранул, что приводит к существенному уменьшению диффузионного потока. Наибольшая эффективность у ПАВ с лучевой симметрией молекул, имеющих на одном из концов кислотную или гидроксильную функциональную группу, которая с ионами кристаллов образует прочные адсорбционные связи.

Слеживаемость устраняется полностью при покрытии гранул изолирующими пленками. Они бывают органическими (карбамидоформальдегидные смолы, воск, парафин, битум, кремнийорганические соединения и пр.) и неорганическими (сера, фосфогипс, доломит, фосфоритная мука, магнезит и пр.).

Перспективность тех или иных покрытий и методов их нанесения целиком определяется затратами на производство. Поэтому целесообразно применение недефицитных капсулянтов, например отходов других производств, снижение их расхода при сохранении достаточной эффективности.

Особое место занимают покрытия из менее гигроскопичных удобрений. Фосфатные покрытия, например, при взаимодействии доломита с пульпой суперфосфата. Эффективно нанесение фосфоритной муки или фосфогипса в смеси с раствором моноаммонийфосфата. Так предложено на поверхность азотсодержащих гранул наносить слой фосфатов аммония или их смеси с калийным компонентом. Благодаря минимальной поверхности контакта смешиваемых веществ физические свойства смеси не ухудшаются, а наличие на поверхности гранул менее гигроскопичного вещества предохраняет удобрение от слеживания. Двухслойные гранулы не содержат инертных веществ, питательные элементы равномерно распределены по массе удобрения, а их соотношение зависит от толщины оболочки.

Основные требования к покрытиям: достаточная толщина, прочность и плотность оболочки, равномерность ее распределения по поверхности гранул. Чем качественнее пленка, тем меньше нужно капсулирующего вещества для достижения требуемой эффективности покрытия. Наиболее технологичны два приема нанесения пленок – отверждением жидкости на поверхности движущихся частиц и наплавлением смеси порошка и жидкости.

Покрытие пленками с точки зрения увеличения размера частиц – разновидность процесса гранулирования с механизмом роста по поверхности. При выборе режима процесса покрытия пленками важно определить условия, исключающие образование новых частиц и агрегатов гранул.

Сила адгезии капли к частице зависит от шероховатости поверхности гранул, а также от свойств жидкости, наиболее важным из которых для кри-

сталлизирующихся жидкостей является соотношение в капле жидкой и твердой фаз. На него влияют температура, влажность и химический состав пульпы.

Для покрытия пленками используется, как правило, аппарат с псевдооживленным слоем. Аппараты барабанного типа также применяют для получения пленок из жидкости, но только в безрентурных режимах.

В процессах поверхностного модифицирования удобрений большое влияние оказывает состояние поверхности частиц, на которое, в свою очередь, оказывает влияние тонина помола. Так, с уменьшением тонины помола уменьшается пористость материала и количество жидкости, необходимой для заполнения пор. Для получения пленок из частиц грубого помола требуется больше связующего, чем при тонком помоле частиц.

Толщина и равномерность покрытия зависят от равномерности распределения связующего. Крупные капли инициируют образование комков вещества пленки. При хорошем перемешивании и мелкодисперсном распыливании жидкости шихта гомогенизируется и образуются гранулы с равномерным покрытием.

Если в качестве связующего используют жидкость, растворяющую вещество покрытия, то на процесс кондиционирования оказывает влияние температура: чем она выше, тем меньше требуется связующего. С повышением температуры изменяются такие свойства жидкости, как вязкость и поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению ее удельного расхода на смачивание поверхности. Уменьшение вязкости и поверхностного натяжения жидкости облегчает взаимное перемещение частиц при механическом воздействии на гранулу. В результате образуются более прочные пленки.

Гранулы-ядра и наслаиваемый порошок одновременно орошают связующим. Имея разную структуру, они по-разному смачиваются жидкостью. На поверхности ядер временно создается избыток жидкой фазы и образуются пленки. Однако с течением времени жидкость перераспределяется, уходя в глубь гранул, и пленка разрушается.

Для получения пленок требуемого качества при минимальном расходе порошка и связующего шихту надо увлажнять постепенно с учетом кинетики влагопоглощения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Основы химической технологии / Под ред. И.П. Мухленова. - М.: Высшая школа, 1991. – 463 с.
2. Гончаров А.І., Серета І.П. Хімічна технологія. - К.: Вища школа, 1979. – 288 с.
3. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. - М.: Химия, 1990. – 304 с.
4. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 264 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Введение.....	3
ТЕМА 1. Химико - технологические системы	4
Классификация моделей ХТС.....	8
Структура технологических систем.....	9
Эффективность функционирования технологических систем.....	10
ТЕМА 2. Тепловые процессы и аппараты	13
Основы теплопередачи в химической аппаратуре	13
Способы нагрева в химической технологии	16
Охлаждение и конденсация.....	18
Выпаривание.....	20
Процессы охлаждения и принципы строения холодильных машин	21
ТЕМА 3. Массообменные и механические процессы	26
Основы массопередачи.....	26
Разделение газовых смесей абсорбцией и адсорбцией	28
Процессы экстракции	32
Разделение гомогенных систем	36
Процессы растворения.....	37
Кристаллизация.Элементы теории массовой кристаллизации	47
Сушка.....	55
ТЕМА 4. Процессы разделения суспензий	57
Осаждение твердых частиц в поле сил тяжести	58
Осаждение твердых частиц под действием центробежной силы	62
Фильтрование суспензий.....	63
ТЕМА 5. Пены в производстве: применение и уничтожение.....	65

Свойства пен.....	66
Структурно-механические свойства пен	69
Теории стабильности пен	69
Факторы обеспечивающие устойчивость пен.....	72
Процессы самопроизвольного разрушения пен.....	73
Практическое использование пен.....	75
Пеногашение в технологических процессах	79
ТЕМА 6. . Процессы кондиционирования в производстве минеральных солей и удобрений.....	84
Рекомендуемая литература	88