

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**О.М. СИНЮШКІН**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З КУРСУ “ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ  
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН. ОСНОВНІ ПРОЦЕСИ ВИРОБНИЦТВА  
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН”**

Для студентів хіміко-технологічного факультету

Частина 1

**ЗАТВЕРДЖЕНО**  
на засіданні кафедри технології  
неорганічних речовин і загальної  
хімічної технології  
Протокол № 6 від 26.01.2000 року,

**Київ НТУУ “КПІ” 2000**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

О.М. СИНЮШКІН

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З КУРСУ “ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ  
РЕЧОВИН. ОСНОВНІ ПРОЦЕСИ ВИРОБНИЦТВА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧО-  
ВИН”

Для студентів хіміко-технологічного факультету

Частина 1

ЗАТВЕРДЖЕНО  
на засіданні кафедри технології  
неорганічних речовин і загальної  
хімічної технології  
Протокол № 6 від 26.01.2000 року,

Київ НТУУ “КПІ” 2000

УДК 631.82:66.011

Синюшкін О.М. Конспект лекцій з курсу “Хімічна технологія неорганічних речовин. Основні процеси виробництв неорганічних речовин.” Для студентів хіміко-технологічного факультету. Частина 1. – К.: НТУУ “КПІ”, 2000. – 86с.

У конспекті лекцій з курсу “ Хімічна технологія неорганічних речовин. Основні процеси виробництв неорганічних речовин.” для студентів денної форми навчання спеціальності «Технологія неорганічних речовин» розглядаються основні процеси виробництва мінеральних солей і добрив. Це масообмінні і теплообмінні процеси, а також процеси піноутворення, які грають важливу роль у виробництві туків. Крім того, розглянуто деякі питання кондиціювання добрив як завершальної стадії випуску готової продукції.

Навчальне видання О.М. Синюшкіна “Хімічна технологія неорганічних речовин. Основні процеси виробництв неорганічних речовин.” Для студентів хіміко-технологічного факультету. Частина 1.

Рецензенти: канд. хім. наук, доц. Родіонов В.М.  
канд. хім. наук, доц. Черняєв Б.В.

Темплан 2000 р., поз. 29

Редактор Г.І. Лоза

## ВСТУП

Розвиток хімічної промисловості, організація нових і реконструкція діючих виробництв, створення нових технологічних процесів значно підвищує роль технологічних курсів в університетській хіміко-технологічній освіті.

Сучасний розвиток хімічної промисловості носить не тільки кількісний, але і якісний характер, пов'язаний з переходом на новий, більш високий технічний рівень з впровадженням більш довершеної технології, з підвищенням продуктивності праці, різноманітністю видів і джерел сировини, збільшенням асортименту і підвищенням якості продукції.

Для технічного прогресу галузі необхідне постійне використання останніх досягнень науки і техніки, застосування інженерних методів розрахунку технологічних процесів з урахуванням їх специфіки. Тому від фахівців потрібно знання загальних закономірностей, типових методів і процесів хімічної технології, уміння володіти сучасними методами моделювання хіміко-технологічних процесів.

У даному посібнику приводиться класифікація типових процесів технології неорганічних речовин за групами, що формують один з показників якості продукту. Особливості кожної групи розглянуті з урахуванням впливу суміжних процесів, обговорені фізичні закономірності прийомів впливу, що використовуються в хімічній промисловості на речовини, обговорені методи реалізації процесів і усунення можливих при цьому відхилень від заданих режимів.

## ТЕМА 1

### *ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ*

*(сукупність взаємопов'язаних процесів)*

Виробничі процеси в хімічній і нафтохімічній промисловості характеризуються великою різноманітністю, складністю продукції, що випускається. Спільна характерна риса всіх цих процесів полягає в тому, що для перетворення початкової сировини в цільовий продукт необхідно порівняно велике число функціонально різних рівнів переробки. Незважаючи на різноманітність, всі вони мають загальні властивості - є структурно складними, що складаються з окремих взаємопов'язаних частин; переробляють речовину і енергію і, крім того, пов'язані з іншими сусідніми виробництвами. Використовуючи термінологію загальної теорії систем, такі технологічні комплекси можна назвати складними системами, в цьому випадку - *хіміко-технологічними системами*.

Хіміко-технологічні системи представляють сукупність фізико-хімічних процесів і коштів для їх проведення з метою отримання продукту заданої якості і в необхідній кількості.

Для ефективного функціонування системи необхідно вирішити багато які задачі ще до будівництва нового підприємства, на стадії проектування. Кінцева

мета розробки хіміко-технологічної системи (ХТС) - створення високоефективного виробництва, що виконує поставлені перед ним задачі економічно доцільним шляхом.

Для цього треба так управляти роботою технологічного обладнання, щоб при високій середній продуктивності і низьких капітальних витратах забезпечити отримання продукту з високим виходом і найкращою якістю.

Проект ХТС повинен містити наступні рішення:

1. Визначення технологічної топології системи. Технологічною топологією системи називають характер і порядок з'єднання окремих апаратів у технологічній схемі.

2. Визначення значень вхідних змінних, якими є фізичні параметри вхідних потоків сировини, а також параметри різних фізико-хімічних впливів навколишнього середовища на процес функціонування ХТС.

3. Встановлення значень технологічних параметрів ХТС.

4. Визначення конструкційних параметрів ХТС.

5. Вибір параметрів технологічного режиму в апаратах ХТС як сукупності основних чинників, які впливають на швидкість технологічного процесу, вихід і якість продукту, що отримується.

6. Вибір параметрів технологічних потоків, що забезпечують роботу системи в заданому режимі.

Крім перерахованих задач доводиться вирішувати і ряд інших:

- розробка принципів автоматичного управління окремими технологічними процесами і виробництвом загалом;
- підбір конструкційних матеріалів;
- розробка методів аналітичного контролю;
- дотримання санітарно-гігієнічних умов праці;
- питання охорони навколишнього середовища.

Хіміко-технологічна система складається з елементів, в яких протікають технологічні операції, необхідні для досягнення мети, поставленої перед ХТС. Дослідження систем дозволяє добитися найбільшого ефекту при оптимізації діючих і виробництв, які знову проектуються, що зумовлено функціональним взаємозв'язком елементів, що становлять ХТС. Поняття "система" і "елемент" - відносні, тобто одна система може бути елементом іншої системи більш великого масштабу.

*Система* - об'єкт, що взаємодіє із зовнішньою середовищем і має складну внутрішню будову, велике число складових частин і елементів, взаємопов'язаних технологічними потоками і діючих як єдине ціле.

*Елемент* - самостійна і умовно неподільна одиниця.

*Підсистема* - група елементів (агрегат), що володіє певною цілісністю і цілеспрямованістю; самостійно функціонуюча частина системи.

Зв'язок між елементами здійснюється за допомогою *потоків* і відображає перенесення потоком речовини, теплоти, енергії від елемента до елемента. Перет-

ворення ж потоку відбувається в самому елементі. Сукупність елементів і зв'язків утворить структуру системи.

Найчастіше під елементом ХТС мають на увазі апарат, в якому протікає хіміко-технологічний процес, якісно і що кількісно перетворює фізичні змінні вхідних матеріальних і енергетичних потоків  $X_1, X_2, \dots, X_m$  у фізичні змінні вихідних потоків  $Y_1, Y_2, \dots, Y_n$ .

Крім вхідних і вихідних змінних елемента розрізняють конструктивні і технологічні параметри, що дозволяють управляти процесом; тому їх називають керівниками змінними.

Таким чином, кожний елемент ХТС здійснює перетворення, яке може бути представлено залежністю:

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

де  $X$  і  $Y$  – вектори параметрів стану вхідних і вихідних потоків;  $U$  – вектор конструктивних і технологічних змінних. Вигляд цієї залежності визначається фізико-хімічною природою процесів, що протікають в даному апараті.

Хоча конкретні ХТС відрізняються великою складністю і різноманітністю структур, практично всі вони можуть бути зведені до невеликого числа типових структур з характерним співвідношенням напрямів з'єднуючих їх потоків.

*Послідовний технологічний зв'язок* – це такий зв'язок, коли потік, що виходить з одного елемента, є таким, що входить до наступного, і всі технологічні потоки проходять через кожний елемент системи не більше ніж один раз.

*Паралельний технологічний зв'язок* – це такий зв'язок, коли потік, що виходить з  $i$ -того елемента ХТС розбивається на декілька паралельних підпотоків.

*Послідовно-обвідний технологічний зв'язок (байпас)* - це зв'язок, при реалізації якого частина вихідного потоку з одного елемента минає деякі елементи ХТС у послідовному ланцюгу апаратів, а потім знов об'єднується з основним потоком.

*Зворотний технологічний зв'язок* – характеризується наявністю рециркуляційного потоку, зв'язуючого вихід подальшого елемента ХТС з входом попереднього.

За особливостями технологічної структури ХТС поділяються на *розімкнені* і *замкнені*. У розімкнених ХТС технологічні потоки проходять через будь-який елемент системи тільки один раз. Замкненими є ХТС, що містять, принаймні, один зворотний технологічний зв'язок за потоками маси, енергії або комбіновану.

Внаслідок внутрішнього зв'язку процесів масо- і теплообміну, великих витрат сировини, значних капітальних витрат на споруду установки та ін. ХТС характеризуються безліччю різних властивостей, більшість з яких повинні бути виражені у високій мірі (позитивні властивості), або в малій мірі (негативні властивості).

Для кількісної оцінки того, в якій мірі дана система володіє тією або іншою властивістю, використовують методи оцінки властивостей ХТС. Носій оцінки тієї або іншої властивості ХТС називається *параметром якості* або *властивості*, *критерієм якості* або *властивості*, *критерієм якості ХТС*, а в зв'язку з оптимізацією – *критерієм оптимальності*.

Розрізняють наступні великі групи критеріїв:

- критерії оцінки міри використання сировини, енергії і якості продукції, що випускається;
- критерії оцінки якості функціонування ХТС;
- екологічні критерії;
- соціально-психологічні критерії;
- економічні критерії.

Задача оптимізації ХТС є комплексною. Вона включає в себе оптимізацію структури і оптимізацію режимів функціонування елементів. Мета оптимізації – забезпечення найбільш вигідних техніко-економічних показників ХТС.

У цей час є два основних підходи до оптимізації ХТС: *оптимізація ХТС як єдиного цілого і поблочна оптимізація*. При оптимізації ХТС як єдиного цілого всі змінні, що оптимізуються варіюються одночасно відповідно до вибраної оптимізуючої процедури. При поблочній оптимізації задача оптимізації схеми зводиться до ряду взаємопов'язаних задач оптимізації окремих апаратів або їх груп.

Обсяг здійснюваних у технології неорганічних речовин процесів і їх комбінацій вельми широкий і багатоманітний. Однак практично всі технологічні схеми виробництва передбачають одночасне або послідовне проведення таких операцій, як подрібнювання сировини, змішання, упарювання, класифікація, дроблення, очищення відпрацьованих газів від пилу і шкідливих домішок.

Для проведення таких процесів при отриманні неорганічних речовин використовується різноманітна апаратура, як вживана в інших галузях промисловості, так і спеціальна, придатна тільки для даного процесу однієї технології.

Аналіз ефективності і удосконалення технологічних ліній можливий тільки з обліком як спільність окремих процесів, так і особливостей їх проведення в апаратах різних типів, в тому числі їх взаємодії всередині лінії.

Одним з дійових методологічних принципів дослідження таких складних об'єктів є системний підхід, основоположні принципи якого зводяться до двох положень: представленню об'єкта як системи і дослідженню його саме в тому аспекті, в якому він представлений як система.

У хімічному виробництві неорганічних речовин існують відносини сопідлеглості у вигляді ієрархічної структури, яка в порядку убування має наступні рівні:

1. Сукупність цехів, виробляючих неорганічні речовини.
2. Цех, що складається з окремих технологічних ліній.
3. Технологічна лінія як сукупність типових процесів.
4. Типовий процес хімічної технології.

З урахуванням вищесказаного, можна укласти, що система - це впорядковані певним чином безліч елементів, взаємопов'язаних між собою і утворюючих цілісну єдність, властивість якої відрізняється від суми властивостей, що становлять його елементи. Ця відмінність пояснюється тим, що елементи взаємодіють не загальною, а певними властивостями.

Система має наступні особливості:

- наявність цілей функціонування, які досягаються рішенням однієї або декількох задач;
- наявність управління - процесу упорядкування системи;
- наявність певної структури, що розпадається на ряд підсистем;
- безперервна зміна стану елементів підсистем без зміни структурного графа системи.

### *КЛАСИФІКАЦІЯ МОДЕЛЕЙ ХТС*

Всі моделі ХТС можна розділити на два види: *якісні* і *математичні*, які, в свою чергу, діляться на ряд різновидів.

Якісні моделі існують двох видів: *операційно-описові* і *іконографічні*.

Операційно-описові моделі - це словесний опис процесу функціонування системи.

Іконографічні моделі діляться на: *функціональні*, *структурні*, *операційні* і *технологічні*.

Функціональна схема дає загальне уявлення про процес функціонування ХТС. Структурна схема дає зображення всіх елементів ХТС у вигляді блоків, що мають декілька входів і виходів, показує технологічні зв'язки між блоками, вказуючи напрям руху матеріальних і енергетичних потоків системи. Операційна схема дає наочне уявлення про фізико-хімічну суть технологічних процесів системи. Технологічна схема дає найбільш повне якісне уявлення про процес.

Математичні моделі можна розділити на *символічні* і *іконографічні*.

Символічна модель - це сукупність математичних співвідношень - формул, рівнянь, нерівностей, що дозволяють визначити фізичні параметри стану технологічних потоків на виході системи в залежності від чинників, що впливають на систему.

Математичні іконографічні моделі поділяються на три групи: *топологічні моделі*, *структурні блок-схеми* і *мережеві моделі*. Топологічні моделі представляються у вигляді графів. Структурна блок схема - це іконографічна модель, яка відповідає символічній математичній моделі. Мережеві моделі відображають організаційні процеси проектування, експлуатації і управління ХТС.



## *СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ*

Аналіз процесів, які становлять системи отримання мінеральних добрив, показав, що, незважаючи на різноманітність елементів і зв'язків між ними, видів продукції і сировини, можна виділити декілька стадій, котрі володіють достатньою автономністю і які є в кожній системі.

Не існує єдиного способу декомпозиції системи на підсистеми і єдиного системного опису об'єкта, який вивчається. Підсистеми виділяють таким чином, щоб вони володіли внутрішньою структурою і представляли утворення, що характеризуються більшою стійкістю, ніж система загалом. У виробництві, наприклад, гранульованих мінеральних добрив таких підсистем чотири і вони служать для досягнення наступних цілей:

- утворити з сировини напівпродукт заданого хімічного складу з частковим виділенням вологи;
- утворити гранули і зміцнити їх структуру шляхом видалення рідкої фази;
- виділити з гранульованої маси товарну фракцію продукту і забезпечити його необхідні фізичні властивості;
- очистити продукти, що викидаються в довкілля від шкідливих домішок.

Підсистема очищення викидів, необхідний елемент сучасної технології, але безпосередньо в отриманні продукту не бере участь і є допоміжною. Вдосконалення процесів отримання неорганічних речовин повинне бути направлене на все більше ослаблення ролі допоміжної гілки, тобто на створення безвідходних процесів.

У основній гілці розглянутої вище системи можна виділити центральну підсистему: сушки і гранулювання (тут формується структура майбутнього продукту і зосередження зв'язку з всіма підсистемами).

Для представлення об'єкта у вигляді системи треба укласти її в деяку схему, спростити, висвітлюючи якісь певні сторони об'єкта.

З'єднання в просторі і часі різноманітних процесів можливе тільки при знанні їх загальних закономірностей. Загальним елементом технологічних процесів виробництва, наприклад, мінеральних добрив є операція змішання або протилежна їй - поділення. Здійснення інших елементів будь-якого процесу визначається тим, як організовано змішання, поділення, а також процеси, пов'язані із зміною розмірів частинок (укрупнення і дроблення). Технологічні лінії виробництва неорганічних солей і добрив спрощено можна представити у вигляді операторних моделей, які складаються тільки з цих процесів, що дозволяє наочно виявити однакові операції, котрі проводяться послідовно. Зіставляючи мету цих операцій, неважко визначити елементи, що повторюються, доцільність міри складності даної системи. Отримані моделі є базою для комплексного вивчення технологічної лінії, її структури, взаємозв'язків процесів, виявлення ролі кожного з них у загальному функціонуванні лінії (приклади - у додатку).

Загальна тенденція в побудові технологічної системи отримання мінеральних добрив зводиться до зменшення числа операцій змішання-поділення всередині підсистеми, до їх поєднання, посилення ролі центральної підсистеми і пониження її чутливості до впливу зовнішніх чинників. Це може бути реалізоване як вдосконаленням процесів, так і розробкою конструкцій апаратів, що дозволяють суміщати декілька процесів, які протікають в близьких умовах змішання.

Незалежно від особливостей здійснюваного процесу, відповідні апарати можна розбити на три основні групи за способом змішання:

- переміщенням на поверхні під дією сили тяжіння або відцентрової сили;
- вплив механічного активатора;
- вплив потоку газоподібного або рідкого агента.

Вивчення особливостей перемішування в цих апаратах дозволяє охопити всі процеси, що зустрічаються в технології мінеральних добрив. Завдяки класифікації всіх процесів за принципом "змішання - поділення", стало можливим застосування однотипних апаратів для здійснення різних технологічних процесів, використати досвід експлуатації однієї підсистеми для оптимізації роботи іншої.

### *ЕФЕКТИВНІСТЬ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ*

Перед системою стоїть багатоцільова задача, ефективність виконання якої визначається найбільш економічним, якісним і інтенсивним перетворенням сировини в продукт.

Показник ефективності функціонування системи оцінює міру її пристосованості до виконання поставленої мети. Він повинен об'єктивно характеризувати систему і якість її роботи; мати прямий зв'язок з її цільовим призначенням; бути чутливим до зміни основних параметрів і досить простим; враховувати всі основні особливості і властивості системи, умови її функціонування і взаємодії із зовнішньою середою. Вибір показника ефективності вирішує одну з наступних задач: *підвищення якості продукції при постійних витратах і продуктивності, мінімізація витрат або збільшення продуктивності при незмінних двох інших показниках.*

Одним з способів оцінки ефективності функціонування системи є підхід, який полягає у визначенні мінімальної величини показника для визначальних елементів окремих складових системи при обов'язковому забезпеченні необхідної якості продукту.

Цими елементами для ХТС виробництва мінеральних добрив є: змішання, розділення, укрупнення і дроблення, якість яких можна визначити таким чином.

*Змішання різноманітних середовищ характеризується рівномірністю розподілу концентрації ключового компонента в основному. Різниця коефіцієнтів*

варіації цього розподілу в початки і в кінці процесу, віднесена до початкового стану, і визначить ефективність процесу.

$$h = (\Delta_{\text{поч}} - \Delta_{\text{кін}}) / \Delta_{\text{поч}},$$

де  $\Delta$  - коефіцієнти варіації.

*Розділення можна оцінити відносним вмістом основного компонента в продукті на вході і виході:*

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

Виходячи з матеріального балансу з не основного компонента:

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

де  $\alpha, \beta, \Theta$  - вміст основного компонента відповідно на вході, в збідненому і збагаченому потоках, а  $Q, Q_P$  - відповідні потоки матеріалу на вході і в збідненому потоку.

*Процес укрупнення може бути оцінений вмістом у продукті цільової фракції із заданими фізичними властивостями. З урахуванням тих же позначень:*

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

де  $Q_{\text{ПР}}$  – збагачений потік матеріалу.

Визначивши ретурність процесу  $\zeta = Q_P / Q_{\text{ПР}}$ , отримаємо:

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

*Якість дроблення характеризується відносним зменшенням розміру частинок, тобто:*

$$\eta = (d_{\text{ВИХ}} - d_{\text{КИН}}) / d_{\text{ВИХ}},$$

де  $d_{\text{ВИХ}}, d_{\text{КИН}}$  – розмір частинок, відповідно на вході і виході.

Таким чином, будь-який процес можна розчленувати на становлячі його типові елементи і визначити найменше ефективний елемент, який лімітує процес.

*Ефективність функціонування системи або будь-якого її елемента визначається як відношення різниці кількостей продукту необхідної якості на даному етапі переробки (на вході і виході) до максимально можливого виходу продукту. Така ефективність називається технічною. Однак технічна ефективність характеризує лише глибину перетворення сировини в продукт, але не враховує витрати часу і енергії.*

У зв'язку з цим доцільно оцінювати ефективність процесу за кількістю продукту необхідної якості, отриманого на одиницю потужності, що витрачується, яка повинна включати в себе не тільки технічні можливості системи, але і витрати на досягнення поставленої мети.

При розрахунку такої ефективності враховують якість початкової сировини і кінцевого продукту, продуктивність, надійність апаратури, енерговитрат, тобто основні показники процесу. Тому, на відміну від технічної, цю ефективність доцільно назвати технологічною. Величина технологічної ефективності показує вихід продукту такої якості, яка потрібна саме на вибраній стадії даного технологічного процесу і може характеризувати якість функціонування не тільки системи, але і становлячих її елементів.

Але технологічна ефективність відображає лише частину експлуатаційних властивостей системи, що характеризують її внутрішні можливості. Для більш точної оцінки в реальних умовах експлуатації додатково потрібно враховувати трудовитрати і капітальні вкладення, що є функцією економіки і організації виробництва.

## ТЕМА 2

### ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ І АПАРАТИ

#### ОСНОВИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧІ В ХІМІЧНІЙ АПАРАТУРІ

Передача енергії у вигляді тепла, яка відбувається між тілами, що мають різну температуру, називається теплообміном. Рухомою силою будь-якого процесу теплообміну є різниця температур, при якій тепло мимовільно (у відповідності з другим законом термодинаміки) переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Внаслідок теплообміну інтенсивність руху частинок більш нагрітого тіла зменшується, а менш нагрітого — зростає. Тіла (речовини), які беруть участь в теплообміні, називаються теплоносіями.

Теплопередача — наука про процеси поширення тепла. Закони теплопередачі лежать в основі теплових процесів — нагрівання, охолодження, випаровування, конденсації парів — і мають велике практичне значення для проведення багатьох хімічних процесів, які відбуваються при підводі або відведенні тепла.

Розрізняють три принципово різних елементарних способи поширення тепла: теплопровідність, конвекцію і теплове випромінювання.

*Теплопровідність* — це перенесення тепла внаслідок хаотичного (теплого) руху мікрочастинок, які стикаються між собою. У твердих тілах теплопровідність є, звичайно, основним способом поширення теплоти.

*Конвекція* — це перенесення теплоти внаслідок руху і перемішування мікроскопічних об'ємів газу та рідини.

*Тепловипромінювання* — це процес поширення електромагнітних коливань з різною довжиною хвиль, зумовлений тепловим рухом атомів або моле-

кул тіла, яке випромінює тепло. Цей процес складається з процесів випромінювання і поглинання променів.

Передача тепла від стінки до газу чи рідини або навпаки називається тепловіддачею. Передача тепла від більш нагрітого газу або рідини до менш нагрітих через стінку або якусь поверхню, що їх розділяє, називається теплопередачею.

Розрахунок теплообмінної апаратури пов'язаний з визначенням теплового потоку, тобто кількості теплоти  $Q$ , яку треба передати за певний час від одного теплоносія до другого. Вона визначається складанням і рішенням теплових балансів. Крім того, для розрахунку теплообмінної апаратури треба визначити поверхню теплообміну  $F$  апарату, яка забезпечує передачу такої кількості тепла в заданий час. Поверхню теплообміну знаходять з основного рівняння теплопередачі.

Рівняння теплового балансу має вигляд:

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

де  $W_1$ , і  $W_2$  — водні еквіваленти нагрітого і холодного теплоносія відповідно;  $t_n$  і  $t_k$  — температура на вході в апарат і на виході з апарату відповідно.

*Основне рівняння теплопередачі.* Загальна кінетична залежність для процесів теплопередачі, яка виражає зв'язок між тепловим потоком  $Q$  і поверхнею теплообміну  $F$ , є основним рівнянням теплопередачі:

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

де  $K$  — коефіцієнт теплопередачі;  $\Delta t_c$  — середня різниця температур між теплоносіями або температурний натиск;  $\tau$  — час.

Відповідно до рівняння кількість теплоти, яка передається від більше нагрітого до більше холодного теплоносія, пропорційна поверхні теплообміну  $F$ , середньому температурному натиску  $\Delta t$  і часу  $\tau$ . З цього рівняння можна визначити розмірність і фізичне значення коефіцієнта теплопередачі, яке показує, яка кількість теплоти (Дж) переходить за 1с від більше нагрітого до більш холодного теплоносія через поверхню теплообмін  $1\text{м}^2$  при середній різниці температур між теплоносіями 1 градус.

*Передача тепла теплопровідністю. Закон Фур'є.* Згідно із законом Фур'є, кількість теплоти  $dQ$ , яка передається за час  $d\tau$  за допомогою теплопровідності через елемент поверхні  $dF$ , перпендикулярний до теплового потоку, прямопропорційна температурному градієнту  $dt/dn$ , поверхні  $dF$  і часу  $d\tau$

$$dQ = -n dF dt dt/dn,$$

або кількість теплоти, що передається через одиницю поверхні в одиницю часу, дорівнює:

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

Величина  $q$  називається густиною теплового потоку;  $\nu$  — коефіцієнт теплопровідності, який характеризує здатність тіла провести теплоту за допомогою теплопровідності і залежить від природи речовини, його структури, температури та ін.

При звичайних умовах кращими провідниками тепла є метали, гіршими — гази.

*Теплове випромінювання. Закон Стефана — Больцмана.* Кількість енергії, яка випромінюється тілом в одиницю часу одиницею поверхні  $F$  в усьому інтервалі довжин хвиль (от  $\nu = 0$  до  $\nu = \infty$ ), характеризує випромінювальну здатність тіла  $E$ :

$$E = Q/Ft.$$

Інтенсивність випромінювання  $I$  виражається відношенням:

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

*Передача тепла конвекцією.* Конвекція пов'язана з механічним перенесенням тепла і залежить від гідродинамічних умов течії рідини. Розрахунки тепловіддачі ґрунтуються на законі тепловіддачі або законі охолодження Ньютона:

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

де  $\alpha$  — коефіцієнт тепловіддачі.

Відповідно до цього рівняння, кількість теплоти  $dQ$ , яка віддається рідині з температурою  $t_p$  за час  $d\tau$  поверхнею  $dF$ , і має температуру  $t_c$ , прямо пропорційна  $dF$  та різниці температур  $(t_c - t_p)$ .

*Теплова ізоляція.* Для теплової ізоляції застосовують матеріали, коефіцієнт теплопровідності яких при температурі 50—100 °С менше 0,23 Вт/(м<sup>2</sup> •°С). Це— азбест, слюда, корок, дерево, опили, мінеральна вата, пінобетон, цегла, бетон і ін. Однак правильне уявлення про ізоляцію дає не коефіцієнт теплопровідності матеріалу, а коефіцієнт теплопровідності всієї конструкції загалом, який має більше практичне значення. Знаючи задану температуру на поверхні ізоляції, а також температуру під нею і коефіцієнт теплопровідності, визначають товщину ізоляції.

Щоб не збільшувати товщину ізоляції трубопроводів, особливо малих діаметрів, для ізоляції бажано застосовувати матеріали з малим коефіцієнтом теплопровідності.

## СПОСОБИ НАГРІВУ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Нагрів і охолодження рідин і газів і конденсація парів відбуваються в теплообмінних апаратах — теплообмінниках. Теплоносії, що мають температуру вище за температуру середовища, якому передається тепло, називають гріючими агентами, а теплоносії з температурою нижче, ніж температура середовища, від якої тепло відбирається — охолоджуючими агентами.

Джерелами тепла в хімічній промисловості, в основному, є топкові гази і електрична енергія. Речовини, які приймають тепло від основних джерел і передають його через стінку теплообмінника якійсь середі, називають проміжними теплоносіями. До проміжних теплоносіїв відносять гарячу воду, водяну пару, перегріту воду, мінеральні масла, органічні рідини, розплавлені солі, рідкі метали і їх сплави.

Вибір теплоносія залежить, насамперед, від температури, до якої треба нагрівати або охолоджувати, від способів регулювання процесу теплопередачі і від природи самого теплоносія. Бажано, щоб теплоносієм був непальним, нетоксичним, термічно стійким, не агресивним відносно матеріалу апаратури, мав невелику в'язкість, високу густину, теплоємність і теплоту пароутворення. У багатьох випадках доцільно використовувати тепло напівпродуктів, продуктів і відходів виробництва.

*Нагрів водяною парою.* Однією з найбільш поширених гріючих агентів є насичена водяна пара. Внаслідок конденсації пари виділяється велика кількість теплоти, тому що теплота конденсації його становить приблизно  $2,26 \cdot 10^6$  Дж/кг (540 ккал/кг) при тиску  $9,8 \cdot 10^4$  Па (1 ат). Важливо, що насичена водяна пара має постійну температуру конденсації (при постійному тиску), яка надає можливість точно регулювати температуру нагріву. Недоліком водяної пари є значне зростання тиску з підвищенням температури, внаслідок чого нагрів водяною парою можна вести до температури, не вище, ніж 180—190 °С, що відповідає тиску  $(10—12) \cdot 10^5$  Па. Економічніше енергетичну водяну пару високого тиску (до  $250 \cdot 10^5$  Па) спочатку направляти в турбіни для видобутку електричної енергії, після чого пару під тиском до  $(6—8) \cdot 10^5$  Па (іноді до  $30 \cdot 10^5$  Па) використати для обігрівання хімічної апаратури.

У промисловості частіше користуються, так званою, глухою парою, яка передає тепло через стінку теплообмінного апарату. Якщо реакційне середовище можна змішувати з конденсатом водяної пари, застосовують нагрів гострою парою, яку вводять безпосередньо в рідину, що нагрівається.

Нагрів гарячою водою має певні недоліки в порівнянні з насиченою водяною парою. Коефіцієнт тепловіддачі гарячої води нижче, ніж водяної пари. Крім того, температура води знижується вдовж стінки теплообмінника, внаслідок чого гіршає рівномірність нагріву і затрудняється його регулювання. Гарячу воду отримують в казанах, які обігриваються топковими газами і в парових водонагрівачах — бойлерах.

*Нагрів перегрітою водою.* Як теплоносій перегріта вода використовується при тиску, що досягає критичного  $122,1 \text{ МН/м}^2$  ( $225 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ), якому відповідає температура  $374 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тому за допомогою перегрітої води можна нагрівати матеріали до температури біля  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однак такий нагрів пов'язаний із застосуванням високого тиску, що значно ускладнює і підвищує вартість нагрівальних установок.

*Нагрів мінеральними маслами.* Мінеральні масла (циліндрове, компресорне, важке циліндрове та ін.) використовують для рівномірного нагріву різних продуктів. Для цього застосовують масла, які мають високу температуру спалаху — до  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ . Верхня межа нагріву маслами становить  $250\text{—}300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Масла є найбільш дешевими органічними високотемпературними теплоносіями, однак мають ряд істотних недоліків, які обмежують застосування їх: невисокі температури нагрівання, малі коефіцієнти тепловіддачі, окислення і забруднення поверхні апаратури та ін.

*Нагрів висококиплячими органічними рідинами і їх парами.* До високотемпературних органічних теплоносіїв відноситься гліцерин, етиленгліколь, нафталін, дифеніл, дифеніловий ефір, дифенілметан, дифенільна суміш та ін. Більше усього в промисловості застосовується дифенільна суміш, до складу якої входить  $26,5\%$  дифенілу і  $73,5\%$  дифенілового ефіру. Дифенільна суміш має велику термічну стійкість, температура плавлення її  $12,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , тобто нижче, ніж температура плавлення становлячих її компонентів. Температура кипіння її, при атмосферному тиску, дорівнює  $258 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тому в рідкому стані нею можна нагрівати не вище за  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при тиску до  $0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$  —  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . Перевагою дифенільної суміші є те, що нею можна нагрівати до високих температур без застосування високого тиску завдяки низькому тиску її насиченої пари. Для нагріву до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  використовують також кремнійорганічні рідини, які мають високу температуру кипіння, однак вони легко гідролізуються вологою.

*Нагрів розплавленими солями.* З різних неорганічних солей і їх розплавів для нагріву до високих температур частіше за все застосовують нітрит-нітратну суміш — потрійну евтектичну суміш, до складу якої входить  $40\%$  нітриту натрію,  $7\%$  нітрату натрію і  $53\%$  нітрату калію. Температура плавлення її  $142,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нітрит-нітратна суміш при атмосферному тиску може нагріватися до  $500\text{—}540 \text{ }^\circ\text{C}$ . Небезпечний контакт при високих температурах з органічними речовинами, а також зі стружками і опилками чорних металів, магнію і алюмінію.

*Нагрів за допомогою ртуті і рідких металів.* При нагріві до  $400\text{—}800 \text{ }^\circ\text{C}$  і вище можна використати як високотемпературний носій ртуть, а також натрій, калій, свинець та інші легкоплавкі метали і їх сплави. Ці теплоносії мають велику густину, термічну стійкість, хорошу теплопровідність і високий коефіцієнт тепловіддачі.

Легкоплавкі метали, крім ртуті, натрію і кадмію, використовуються, в основному, як проміжні теплоносії для гріючих бань. Ртуть, крім того, використовується у вигляді пари. Однак пари металевих теплоносіїв дуже отруйні, тому



нагрівальні установки повинні бути абсолютно герметичні і мати могутню притічно-витяжну вентиляцію.

*Нагрів топковими газами.* За допомогою топкових газів можна гріти до високих температур (1000 — 1100 °С). Топкові газы, частіше за все, використовують для нагріву через стінку інших гріючих агентів — проміжних теплоносіїв. Недоліками топкових газів є: нерівномірний нагрів, складність регулювання температури нагріву, низькі коефіцієнти тепловіддачі від газу до стінки, можливість забруднення продуктів при безпосередньому нагріві газами, значні перепади температур між топковими газами і об'єктами нагріву, які можуть спричинити їх перегрів. Однак завдяки можливості здійснити нагрів до високих температур при незначному надлишковому тиску в теплообміннику з боку газів, через економічні міркування і доступність джерел сировини для утворення топкових газів - вони не втратили свого значення і тепер.

Топкові газы отримують, спалюючи в топках тверде, рідке або газоподібне паливо. Крім того, економічно доцільно використати у вигляді гріючих агентів газоподібні відходи багатьох хімічних виробництв, температура яких іноді досягає 500—600 °С.

### ОХОЛОДЖЕННЯ І КОНДЕНСАЦІЯ

Для охолодження до температури 10—30 °С в хімічній промисловості використовують, як правило, воду і повітря. У порівнянні з повітрям вода відрізняється більшою теплоємністю, великим коефіцієнтом тепловіддачі і надає можливість охолодження до більш низьких температур. Для охолодження застосовують воду річок, озер, ставків і артезіанську воду. Якщо природної води недостатньо, використовують оборотну воду, яку охолоджують в градирнях.

Витрату води на охолодження визначають з рівняння теплового балансу

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

де  $G$  — кількість матеріалу, що охолоджується;

$c$  — середня питома теплоємність цього матеріалу;

$c_e$  — питома теплоємність води;

$t_n$  і  $t_k$  — початкова і кінцева температури матеріалу, який охолоджується;

$t_1$  і  $t_2$  - початкова і кінцева температура води.

Вода використовується для охолодження, в основному, в поверхневих теплообмінниках (холодильниках) або в теплообмінниках змішування.

Останнім часом для охолодження часто використовують повітря. Щоб поліпшити теплообмін, застосовують примусову циркуляцію повітря завдяки використанню вентиляторів і збільшенню поверхні теплообміну. Охолодження повітрям значно знижує витрату води і є економічно вигідним. Повітря як хо-

лодильний агент широко використовують в градирнях, де для збільшення поверхні контакту між водою і повітрям розміщують дерев'яну насадку.

Для охолодження до температур, нижче за  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , застосовують холодильні агенти, які являють собою пари низькокиплячих рідин (наприклад,  $\text{NH}_3$ ), зріджені гази ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  та ін.) або розсіл. Ці агенти використовуються в спеціальних холодильних установках, де під час їх випаровування тепло відбирається від матеріалів, які охолоджуються. Потім їх пара зріджується компресією або вбирається і цикл замикається.

*Конденсацію пароподібних речовин* (газів) можна здійснити їх охолодженням або одночасним охолодженням і стисненням. Конденсацію пароподібних речовин часто використовують в основних хіміко-технологічних процесах: випаровуванні, вакуум сушці, створенні розрідження та ін. Пара, яка підлягає конденсації, відводиться з апарату, де вона утворюється, в конденсатор — окремий закритий апарат, що охолоджується водою або повітрям і слугує для конденсації пари.

У конденсаторах змішення пара і конденсат безпосередньо стикаються з охолоджуючою водою, якщо сам конденсат не має цінності.

У залежності від способу виведення, конденсату і газів, які не сконденсувалися, конденсатори діляться на мокрі і сухі. У мокрих конденсаторах вода, конденсат і гази відкачуються одним вакуум-насосом. У сухих, або барометричних, конденсаторах вода і конденсат віддаляються разом самопливом, а гази відкачуються окремо сухим вакуум-насосом. У поверхневих конденсаторах тепло відбирається від пари через стінку. Таким чином, конденсат, що утворився і охолоджуючий агент відводяться окремо і конденсат можна використати. У якості поверхневих - можна використати теплообмінники різних типів, частіше застосовують трубчасті або зрошувальні холодильники-конденсатори.

*\*Конструкції теплообмінників.* У залежності від способу передачі тепла розрізняють дві основні групи теплообмінників: поверхневі теплообмінники, в яких тепло передається через поверхню теплообміну (глуху стінку), і теплообмінники змішання, в яких тепло передається від одного середовища до іншого під час безпосереднього їх змішування. У хімічній технології іноді застосовуються і регенеративні теплообмінники, в яких нагрівання різних матеріалів відбувається внаслідок дотику їх до раніше нагрітих твердих тіл — насадкам, що періодично нагріваються іншим теплоносієм.

## ВИПАРЮВАННЯ

Випарювання проводиться для концентрування різних розчинів внаслідок часткового видалення розчинника. У хімічній промисловості випаровують розчини твердих речовин — водні розчини лугів, солей і тому подібне, а також розчини висококиплячих рідин, що мають при температурі кипіння дуже малий тиск пари.

Тепло для випарювання можна підводити будь-якими теплоносіями, які застосовуються для нагріву. Однак, частіше за все, як гріючий агент при випарюванні, використовують водяну пару, яку називають первинною. Процеси випарювання проводять під вакуумом і при підвищеному або атмосферному тиску. Вибір тиску залежить від властивостей розчину і можливості використання тепла вторинної пари. Якщо випарювання відбувається під вакуумом, процес можна провести при більш низьких температурах, що дуже важливо у разі концентрування розчинів речовин, здатних розкладатися на складові частини при підвищених температурах. Випарювання під вакуумом широко використовують для концентрування висококиплячих розчинів, а також для концентрування розчинів з використанням теплоносія невисоких параметрів. При цьому може бути використана і вторинна пара самої випарної установки.

При випарюванні під атмосферним тиском вторинна пара не використовується і викидається в атмосферу; цей спосіб найбільш простий, однак неекономічний. При випарюванні під тиском також можна використати вторинну пару, як для випарювання, так і для інших потреб, не пов'язаних з процесом випарювання.

Випарювання під атмосферним тиском, а також випарювання під вакуумом здійснюють в однокорпусних випарних апаратах. Однак більше поширені в промисловості багатокорпусні випарні установки. Вони складаються з декількох випарних апаратів, або корпусів, в яких вторинна пара кожного попереднього корпусу прямує як нагрівник у наступний корпус. У цих установках первинною парою обігрівається тільки перший корпус. Таким чином, в багатокорпусних установках досягається значна економія первинної пари.

Конструкції випарних апаратів залежать від поверхні нагріву, розміщення її в просторі, від роду теплоносія, типу руху теплоносія і особливо від типу і кратності циркуляції розчину.

## *ПРОЦЕСИ ОХОЛОДЖЕННЯ І ПРИНЦИПИ БУДОВИ ХОЛОДИЛЬНИХ МАШИН*

Для здійснення багатьох процесів хімічної технології потрібна значно більш низька температура, ніж та, яка досягається при використанні охолоджуючих агентів — повітря, води, льоду. До таких процесів можна віднести деякі процеси абсорбції, кристалізації, розділення газових сумішей, сублімаційної сушки, заморожування ґрунтів, кондиціювання повітря та ін. Велике значення мають холодильні процеси в металургії, електротехніці, електроніці, ядерній, ракетній, вакуумній і інших галузях техніки. Низькі температури широко використовують в медицині, біології, при наукових дослідженнях.

Штучне охолодження пов'язане з перенесенням тепла від тіла з більш низькою температурою до тіла з більш високою температурою. Таке перенесення,

у відповідності з другим законом термодинаміки, вимагає витрати енергії. Тому введення енергії в систему є необхідною умовою отримання холоду.

Умовно розрізняють: помірне охолодження — від кімнатної температури до  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  і глибоке охолодження — до температур нижче  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . У свою чергу, глибоке охолодження розділяють на: глибоке охолодження від  $-100$  до  $-218\text{ }^{\circ}\text{C}$ , криогенне охолодження від  $-40$  до  $-272,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,45 ДО) і ультранизке охолодження до  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0,15 К).

Глибоким холодом користуються для зріджування повітря при виділенні азоту, кисню і аргону, а також для виділення водню з коксового газу,  $\text{C}_2\text{H}_4$  з газів крекінгу вуглеводнів та ін.

*Термодинамічні основи отримання низьких температур.* Як відомо з термодинаміки, перенесення тепла з низького температурного рівня на високий супроводиться зменшенням ентропії і тому не може відбуватися мимовільно. Для того щоб здійснити такий процес, його необхідно поєднувати з іншим процесом, який відбувається із зростанням ентропії, тобто витратою енергії, яка компенсує її зменшення в процесі відбору тепла від середовища з більш низькою температурою.

У холодильних установках процес перенесення тепла від середи з низькою температурою до середи з високою температурою здійснюється за допомогою робочого тіла, яке називають холодильним агентом або холодоагентом.

У процесах штучного охолодження зниження температури холодильного агента, який є переносником тепла, відбувається за допомогою випарювання низькокиплячих рідин і розширення різних заздалегідь стислих газів. Гази можна розширити, пропускаючи їх через дросельний вентиль. При цьому розширення газу відбувається ізоентальпійно і без виконання зовнішньої роботи. При розширенні газу в детандері — машині, побудованій подібно поршневному компресору або турбокомпресорі, процес охолодження відбувається адіабатично і з виконанням зовнішньої роботи.

*Випаровування низькокиплячих рідин.* Для виробництва холоду використовують випаровування різних рідин, які мають низькі температури кипіння (звичайно, нижче за  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Під час випаровування такі рідини охолоджуються внаслідок зменшення ентальпії до температури кипіння при тиску випаровування. Так, якщо рідкий  $\text{NH}_3$  випаровується при тиску  $10^5\text{ Па}$ , то його температура знижується до  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  — температури кипіння  $\text{NH}_3$  при даному тиску. Якщо  $\text{NH}_3$  випаровується при підвищеному тиску, температура його кипіння збільшується і це можна використати для охолодження.

*Дроселювання газів.* Робота, яка виконується газом під час дроселювання, витрачається на подолання тертя в отворі дросельного вентиля і переходить у тепло, внаслідок чого процес розширення відбувається без зміни ентальпії (ізоентальпійно).

При розширенні ідеального газу без виконання зовнішньої роботи і обміну з навколишнім середовищем температура газу не міняється. Згідно із за-

коном Джоуля, енергія ідеального газу залежить тільки від температури і не залежить від об'єму і тиску газу.

При адіабатичному розширенні ідеального газу з виконанням зовнішньої роботи остання проводиться за рахунок зміни внутрішньої енергії і температура газу знижується. Температуру, до якої охолоджується газ, визначають за формулою:

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

де  $T_2, T_1$  — кінцева і початкова температури К;  $p_2, p_1$  — кінцевий і початковий тиск, Па;  $k = C_p/C_v$  — відношення теплоємності газу при тиску, що устоявся до теплоємності при об'ємі, що устоявся.

Якщо реальний газ з високою температурою знаходиться під дуже малим тиском, то можна нехтувати об'ємом молекул і їх взаємним тяжінням. Такий газ підкоряється законам Бойля — Маріотта, Гей-Люссака, Дальтона, Авогадро і Джоуля. Реальні ж гази цим законам не підкоряються, і відхилення від них тим більше, ніж нижче температура і вище тиск.

У запропонованих рівняннях стану реальних газів найпростішим є рівняння Ван дер Ваальса:

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

де  $a/V^2$  — внутрішній тиск реального газу, зумовлений взаємним тяжінням молекул, ат;  $b$  — об'єм, який не стискується.

При розширенні реального газу без виконання зовнішньої роботи і теплообміну з навколишнім середовищем виконується робота на подолання сил тяжіння між молекулами, внаслідок чого температура газу знижується. Температура міняється також внаслідок впливу сил тяжіння і власного об'єму молекул. У залежності від параметрів початкового і кінцевого стану газ може охолоджуватися, нагрітися або зберегти початкову температуру.

Відношення нескінченно малої зміни температури до нескінченно малої зміни тиску, яка спричиняє цю зміну температури, називається диференціальним ефектом розширення

$$a = dt/dp.$$

Якщо температура при розширенні газу знижується, то диференціальний ефект розширення позитивний, а якщо температура підвищується, то він негативний. Інтегруючи диференціальний ефект між початковою температурою при  $p_1$  і кінцевою температурою при  $p_2$ , отримаємо інтегральний ефект розширення:

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

Позитивний диференціальний ефект розширення газу - ефект Джоуля — Томсона, використовують для отримання низьких температур в установках розділення повітря, коксового газу та ін.

Для отримання більш низьких температур дроселювання поєднують з регенеративним теплообміном (через стінку) між стислим газом, який поступає на дроселювання, і газом, охолодженим внаслідок дроселювання. Таке попереднє охолодження стислого газу в теплообміннику перед дроселюванням надає можливість досягати температури зріджування газів.

Щоб перетворити повітря, як і будь-який інший газ, у рідину, температуру його знижують нижче критичної. Тиск пари над рідиною при цій температурі називається критичним тиском. Критична температура повітря — 140,7 °С, критичний тиск — 3,72 МПа (37,2 ат). При атмосферному тиску для перетворення повітря в рідину необхідно охолодити його до —192 °С.

*Охолодження газів під час розширення їх в детандері.* Такий процес відбувається в газовому двигуні, що виконує зовнішню роботу, яку можна використати в різних цілях: перекачування рідин, стиснення газів та ін. Стислий газ у детандері розширяється без теплообміну з навколишнім середовищем, і робота, яку він виконує при цьому, здійснюється завдяки його внутрішній енергії, внаслідок чого газ охолоджується. Хоч коефіцієнт корисної дії детандера низький, однак, виконану ним роботу можна використати для додаткового стиснення газу, що дозволить зменшити витрату енергії на зріджування. Для підвищення холодопродуктивності процес розширення газу в детандері комбінують з дроселюванням.

Крім дроселювання і розширення газу в детандері, для охолодження можна використати інші фізичні процеси: наприклад, процеси фазових переходів (плавлення, кипіння, сублімацію та ін.), які супроводяться значним поглинанням тепла. Для зниження температури плавлення застосовують охолоджуючі суміші, які складаються з подрібненого льоду або снігу і NaCl або CaCl<sub>2</sub>. За допомогою їх можна знизити температуру до —55 °С. Є ще ряд методів, які поки що не придбали промислового значення: вихровий, термоелектричний ефекти та ін.

*Компресорні парові холодильні машини.* Для виробництва помірного холоду застосовують компресорні парові холодильні машини. Як холодильні агенти в них використовують низькокиплячі рідини, що здатні випаровуватися при температурах, нижче за 0 °С, а потім, після попереднього стиснення, знову перетворюватися в рідину при звичайних температурах. Пари холодильного агента стискаються в поршневих компресорах або турбокомпресорах.

*Багатоступеневі холодильні машини.* Для отримання відносно низьких температур використовують більш складні двоступеневі або триступеневі холодильні машини. Так, двоступеневим стисненням аміачних парів знижують температуру до —50°С, а триступінчатим стисненням - до —70°С. Крім компресорів до складу холодильних установок входять ще теплообмінники.

*Холодильні агенти і холодоносії.* Властивості холодильного агента є вирішальним чинником при конструюванні холодильних машин. У зв'язку з цим, до речовин, що використовуються як холодильні агенти, пред'являються певні вимоги: висока критична температура, (забезпечує конденсацію парів холодоагенту водою або повітрям); велика теплота випаровування (за рахунок якої зменшує витрати холодоагенту); найменший питомий об'єм парів холодоагенту при температурі і тиску випарювання (що впливає на розмір холодильних установок); тиск випаровування повинен бути небагато вище ніж атмосферний, щоб запобігти всмоктуванню повітря. Крім того, холодоагент не повинен бути хімічно агресивним і шкідливим для здоров'я людини.

Найбільш поширеними сучасними холодоагентами, які задовольняють більшості вимог, є  $\text{NH}_3$  і фреон. Для досягнення температур нижче — за  $70^\circ\text{C}$ , застосовують  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Недоліком  $\text{NH}_3$  є те, що він горючий, отруйний, з повітрям може утворювати вибухові суміші, викликає корозію міді і її сплавів.

Фреон — це фторхлорпохідні  $\text{CnH}_m\text{F}_n$ . Перша цифра марки фреону більше на одиницю кількості атомів  $\text{H}_2$ , що містяться в з'єднанні, а друга цифра означає число атомів фтору. Отже, з'єднання  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  називається фреон-12; з'єднання  $\text{CHClF}_2$  — фреон-22. Відомий також фреон, який є похідним інших вуглеводнів. Фреони мають невисокий тиск конденсації і випаровування і, як правило, неотруйні, пожежо- і вибухобезпечні, а також не викликають корозії звичайних конструкційних матеріалів. Недоліком фреону є дуже низька в'язкість і відносно висока взаємна розчинність фреону і змазок.

*Глибоке охолодження.* Для зріджування  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$  і інших газів, які мають критичні температури, набагато нижче — за  $100^\circ\text{C}$ , застосовують дроселювання; розширення газу з виконанням зовнішньої роботи в детандері і комбінування дроселювання газу і його розширення в детандері.

Економічність будь-якого процесу зріджування газу визначається витратою роботи на зріджування 1 кг газу, а міра досконалості процесу — відношенням фактичної питомої витрати роботи до теоретично мінімальної.

Практично ідеальний процес зріджування газу з теоретично мінімальною витратою роботи здійснити неможливо, тому що при цьому потрібно стискати газ до дуже високого тиску (500 000 ат). Промислові установки для зріджування газів працюють при тиску, який не перевищує декілька сотень атмосфер. Відповідно в промисловості і витрати енергії набагато вище, ніж в умовах ідеального циклу зріджування. Цикли з розширенням газу в детандері більш економічні, ніж цикли, які засновуються на ефекті дроселювання. Найбільш економічним є комбіновані цикли глибокого охолодження, в яких газ зріджується з найменшими витратами енергії.

*Установки для зріджування газів.* Зниження температури при одноразовому дроселюванні навіть при великому перепаді тиску невелике. Тому однократним дроселюванням, навіть при високому початковому тиску, не можна знизити температуру газу настільки, щоб він перетворився в рідину. Однак ба-

гаторазовим дроселюванням, застосовуючи принцип регенерації холоду, можна досягнути досить низьких температур. Суть цього способу полягає в безпосередньому використанні холоду, отриманому під час дроселювання, для охолодження нових порцій газу. Стиснутий газ, який поступає у дросельний вентиль, охолоджується в протиточном теплообміннику холодом дросельованого газу. Таким чином, початкова температура газу знижується ще до його розширення.

### ТЕМА 3

#### МАСОБМІННИ І МЕХАНІЧНІ ПРОЦЕСИ

##### ОСНОВИ МАСОПЕРЕДАЧІ

У хімічній технології велике значення мають процеси масопередачі, в яких один або декілька компонентів переходять з однієї фази в іншу. Цим часто користуються для розділення як гетерогенних, так і гомогенних систем. У промисловості застосовуються, в основному, процеси масопередачі між газовою і рідкою, газовою і твердою, твердою і рідкою, а також між двома рідкими фазами.

Процеси масопередачі можна розділити на:

- *абсорбцію* — поглинання газу рідиною;
- *екстракцію* — видобування речовини, розчиненої в рідині, іншою рідиною, яка практично не змішується з першою;
- *перегонку* — розділення гомогенних рідких сумішей;
- *адсорбцію* — поглинання компонентів газу, пари або розчину твердим пористим поглиначем, тобто процес розділення, який характеризується переходом речовини з газової або рідкої фази в тверду;
- зворотний процес адсорбції і абсорбції — *десорбція* (різновидом адсорбції - десорбції є іонообмінний процес розділення, який засновується на здатності деяких твердих речовин обмінювати свої іони на іони речовин, які є в розчині);
- *сушіння* — видалення вологи з твердих матеріалів; при цьому волога переходить з твердої фази в газову;
- *кристалізацію* — виділення речовини у вигляді твердої фази — кристалів з розчинів або розплавів;
- *розчинення і екстракцію* в системі тверде тіло — рідина (розчинення — це перехід твердої фази в рідку, тобто процес зворотний кристалізації);
- *вилуговування* — видобування, засноване на виборчій розчинності одного або декількох компонентів з твердого матеріалу.

Подібно теплопередачі масопередача — це складний процес, який включає перенесення речовини (маси) в межах однієї фази, перенесення через поверхню розділу фаз і подальше її перенесення в межах іншої фази. Масопередача відбувається через поверхню розділу фаз. Перенесення речовини в межах одні-



єї фази до її поверхні або в зворотному напрямі називається масовіддачею. Швидкість масообмінних процесів обмежується молекулярною дифузією, тому процеси масопередачі називають ще дифузійними процесами.

Для масообмінних процесів кількість перенесеної речовини пропорційна поверхні розділу фаз і рушійній силі. Рушійна сила характеризується мірою відхилення системи від стану динамічної рівноваги, який точніше усього виражається різницею хімічних потенціалів речовин, що розподіляються. Речовина, яка дифундує в межах однієї фази, переміщається від точки з більшою концентрацією до точки з меншою концентрацією, тому в розрахунках рушійну силу процесів масопередачі виражають різницею концентрацій.

*Швидкість масопередачі* пов'язана з механізмом перенесення речовини, що розподіляється в фазах, між якими відбувається масообмін. Речовина переноситься всередині фази молекулярною дифузією, або конвекцією і молекулярною дифузією одночасно. За допомогою тільки молекулярної дифузії речовина переміщається тільки в нерухомому середовищі. У рухливому середовищі перенесення речовини здійснюється як молекулярною дифузією, так і самою середою в напрямі її руху, або окремими її частинами в різних напрямках. Конвективне перенесення речовини, яке здійснюється під дією турбулентних пульсацій, називають турбулентною дифузією.

*Молекулярна дифузія.* Молекулярною дифузією називається перенесення речовини, зумовлене безладним тепловим рухом молекул, атомів, іонів або колоїдних частинок. Молекулярна дифузія описується першим законом Фіка, відповідно до якого маса речовини  $dM$ , якій продифундувала за час  $d\tau$  через елементарну поверхню  $dF$  (нормальну до напрямку дифузії), пропорційна градієнту концентрації  $dc/dn$  цієї речовини:

$$dM = - D \cdot dF \cdot d\tau \cdot dc/dn ,$$

або:

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

Отже, питомий потік речовини, перенесеної молекулярною дифузією через одиницю поверхні  $F = 1$  в одиницю часу  $\tau = 1$ , тобто рівняння швидкості молекулярної дифузії прийме вигляд:

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

Коефіцієнт пропорційності  $D$  називається *коефіцієнтом молекулярної дифузії*. Знак мінус перед правою частиною рівнянь вказує на те, що молекулярна дифузія завжди відбувається в напрямі зменшення концентрації компонента, який розподіляється.

*Масопередача з твердою фазою.* У основі таких поширених процесів хімічної технології, як адсорбція, сушіння і екстракція з твердих матеріалів, ле-

жать загальні закономірності масообміну з участю твердої фази. Масопередача між твердою фазою і рідиною, газом або паром, які знаходяться в русі, є результатом внутрішньої і зовнішньої дифузії. Перенесення речовини в нерухомому шарі твердого матеріалу зумовлює специфічний характер процесів масопередачі з твердою фазою в порівнянні з масопередачею в системах газ (пара) — рідина і рідина—рідина.

## РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ АБСОРБЦІЄЮ І АДСОРБЦІЄЮ

Газові суміші розділяють послідовною конденсацією газів при стисненні і зниженні температури; послідовним випарюванням газів із задалегідь зріджених їх сумішей, а також абсорбційно-десорбційним і адсорбційно-десорбційним методами.

*Абсорбційно-десорбційний метод розділення газових сумішей* полягає в абсорбції і подальшій десорбції газового компонента. Абсорбцією називають процес поглинання газів або парів з газових або парогазових сумішей рідкими поглиначами (абсорбентами). Якщо поглинений газ (абсорбат) взаємодіє з поглиначем (абсорбентом) і утворює хімічну сполуку, то процес називається хемосорбцією. Фізична абсорбція здебільшого процес оборотний. На цьому засновується виділення поглиненого газу з розчину — десорбція.

У промисловості процеси абсорбції застосовуються для видобування цінних компонентів з газових сумішей або для очищення газових сумішей від шкідливих домішок. У багатьох випадках процеси абсорбції є основними технологічними процесами виробництва.

*Рівновага при абсорбції.* При абсорбції вміст газу в розчині залежить від властивостей газу і рідини, тиску, температури і складу газової фази (парціального тиску в газовій суміші). Якщо в рідині розчиняється бінарна газова суміш (компонент А і носій В), тобто коли взаємодіють дві фази ( $\Phi = 2$ ), число компонентів дорівнює трьом ( $K = 3$ ). Згідно з правилом фаз, число ступенів свободи системи також дорівнює трьом. Для системи газ—рідина змінними будуть температура, тиск і концентрація в обох фазах. Отже, в стані рівноваги при постійній температурі і загальному тиску залежність між парціальним тиском газу А (або його концентрацією) і складом рідкої фази однозначна. Вона виражається законом Генрі: парціальний тиск розчиненого газу  $p_A$  пропорційний його мольній частці в розчині  $x_A$ :

$$p'_A = E \cdot x_A,$$

або розчинність газу в рідині при даній температурі пропорційна його парціальному тиску над рідиною

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

де  $p'_A$  — парціальний тиск газу з концентрацією  $x_A$ , який поглинається і знаходиться в рівновазі з розчином;  $x'_A$  - концентрація (в мол. частках) газу в розчині, рівноважному з газовою фазою, в якій парціальний тиск компонента рівне  $p_A$ ;  $E$  - коефіцієнт пропорційності, який називається коефіцієнтом, або константою, Генрі. Залежність  $E$  від температури виражається рівнянням:

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

де  $q$  — диференціальна теплота розчинення газу;  $R$  — газова постійна;  $C$  — постійна, яка залежить від природи газу і поглинача.

Якщо  $y_A$ —молярна частка компонента  $A$  в газовій суміші і  $p$ —загальний тиск у системі, то парціальний тиск  $p_A$ , згідно із законом Дальтона можна виразити такою залежністю:

$$p'_A = P \cdot y_A,$$

або (для рівноважного стану):

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

Тоді закон Генрі можна виразити так:

$$y'_A = mx,$$

де  $m = E/p$  — коефіцієнт розподілу, або константа фазової рівноваги.

Останнє рівняння показує, що числові значення величини  $m$  залежать від температури і тиску в системі: зменшуються із збільшенням тиску і зниженням температури. Отже, розчинність газу збільшується при підвищенні тиску і зниженні температури. Для цього охолоджують газ і рідкий поглинач перед абсорбцією або саму абсорбцію ведуть під тиском. Десорбція — процес, зворотний процесу абсорбції, перебуває у виділенні з рідини поглиненого нею газу.

*\*Будова абсорбційних апаратів.* Апарати, в яких здійснюються процеси абсорбції, називаються абсорберами. Оскільки процеси абсорбції відбуваються на поверхні розділення фаз, абсорбери повинні мати розвинену поверхню зіткнення між рідиною і газом.

*Адсорбція* — це процес поглинання одного або декількох компонентів з газової суміші або розчину твердою речовиною — *адсорбентом*. Речовина, яка поглинається, називається *адсорбатом*. Адсорбовану речовину виділяють з адсорбенту десорбцією.

До адсорбції вдаються переважно тоді, коли треба досягнути максимального видобування речовини, концентрація якої дуже мала. Процеси адсорбції широко застосовуються в промисловості для очищення і сушки газів, освітлення розчинів, розділення сумішей газів або парів, зокрема, для видобування з

повітря летучих розчинників, для очищення  $\text{NH}_3$  перед його окисненням, для сушки природного газу, виділення і очищення мономерів, смол, пластичних мас, для видобування ароматичних вуглеводнів з коксового газу.

Процес адсорбції, на відміну від багатьох інших дифузійних процесів, відбувається на поверхні твердого пористого тіла — сорбенту, де ненасичені поверхневі сили взаємодіють з силовими полями адсорбованих молекул. Відрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. Фізична адсорбція зумовлена силами взаємного тяжіння Ван дер Ваальса. Оборотноість фізичної адсорбції дає можливість провести послідовно адсорбцію і десорбцію. При хімічній адсорбції, або хемосорбції, між молекулами адсорбату і адсорбенту виникає хімічний зв'язок. При адсорбції парів внаслідок капілярної конденсації пори адсорбенту іноді заповнюються рідиною парів.

*Види адсорбентів і їх характеристики.* Як адсорбенти застосовуються тверді пористі речовини з великою питомою поверхнею, яку відносять до одиниці об'єму або маси речовини. Пори адсорбентів умовно розділяють на: макропори з діаметром більше за  $2 \cdot 10^{-4}$  мм, перехідні  $6 \cdot 10^{-6} — 2 \cdot 10^{-4}$  мм та мікропори —  $2 \cdot 10^{-6} — 6 \cdot 10^{-6}$  мм. Характер процесу адсорбції визначається, в основному, розміром пор. Адсорбенти характеризуються своєю адсорбційною здатністю, яка визначається кількістю поглиненої речовини одиницею маси або об'єму адсорбенту. Максимально можлива поглинальна здатність при цих умовах називається *рівноважною активністю адсорбенту*. Як адсорбенти в промисловості частіше за все застосовуються активоване вугілля, силікагель, цеоліт, іонообмінні смоли та ін.

*Рівновага при адсорбції.* У процесі адсорбції для кожної адсорбованої речовини граничним станом є стан рівноваги між концентрацією в адсорбенті (кг/ кг адсорбенту) і парціальним тиском  $p$  (або концентрацією  $y$ ) адсорбованої речовини в фазі, яка стикається з адсорбентом, Кількість речовини, адсорбованої одиницею маси або об'єму поглинача в стані рівноваги, залежить від температури і концентрації речовини в парогазовій суміші або розчині. Адсорбція супроводиться зменшенням тиску парів адсорбованого компонента в початковій суміші і помітним виділенням тепла. Тому, згідно з принципом Ле Шательє, зі зниженням температури і підвищенням тиску кількість адсорбованої речовини повинна зростати. Криву рівноваги при температурі, що устоялася  $Xp = f(p)$  називають ізотермою адсорбції, вона є основною характеристикою статичного процесу. Вигляд ізотерми адсорбції залежить від багатьох чинників: питомої поверхні адсорбенту, об'єму і розміру пор, структури адсорбенту, властивостей адсорбованої речовини і температури процесу. Ізотерма адсорбції визначається за допомогою дослідів. Концентрація  $y$  (кг/м<sup>3</sup>) адсорбованої речовини в газовій суміші і парціальний тиск  $p$ , згідно із законом Клапейрона, знаходяться в пропорційній залежності:

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

Найбільш повним рівнянням ізотерми адсорбції, яке враховує структуру адсорбентів, є рівняння М.М. Дубініна. Воно ілюструє складну залежність величини адсорбції від різних чинників для мікропористих адсорбентів і парів при будь-яких температурах, більш низьких, ніж критична:

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

де  $a$  – концентрація адсорбованої речовини в адсорбенті;  $W$  — сумарний об'єм пор адсорбенту;  $V$  — об'єм адсорбованої речовини в рідкому стані;  $B$  — константа, яка залежить від структури адсорбенту;  $\beta_a$  — коефіцієнт (приводиться в довідниках), який дорівнює відношенню молярних об'ємів у рідкому стані даної і стандартної речовин;  $T$  — абсолютна температура парів;  $P$  і  $p$  — тиск насиченої пари і парціальний тиск пари адсорбованої речовини відповідно (при температурі адсорбції  $T$ ).

*Десорбція.* Видобування адсорбованої речовини з твердого поглинача є необхідною складовою частиною всіх технологічних процесів адсорбції. Вартість десорбції є важливим чинником при встановленні економічності процесів розділення і очищення речовин методом адсорбції. Десорбція здійснюється за допомогою агентів, які мають адсорбційну здатність більшу, ніж поглинені адсорбентом компоненти; випарюванням поглинених компонентів, які мають високу летючість, і нагрівом адсорбенту. Іноді, для регенерації адсорбенту, поглинені компоненти випалюють. У виробничих умовах десорбцію здійснюють, продуваючи пару або газ через шар адсорбенту при підвищеній температурі. Після десорбції адсорбент висушують і охолоджують.

*\*Будова адсорберів* Адсорбцію можна провести періодично в апаратах з нерухомим шаром адсорбенту і безперервно — в апаратах з рухомим або киплячим шаром адсорбенту.

*Іонообмінні процеси.* У іонообмінних процесах відбувається вибіркоче поглинання одного або декількох компонентів з розчину за допомогою іонітів. Відмінність іонообмінних процесів від звичайних адсорбційних полягає в тому, що обмін іонами, що відбувається між іонітами і розчином, пов'язаний з протіканням гетерогенної хімічної реакції між іонітом і хімічною сполукою, що знаходиться в розчині. У процесі іонного обміну, як і під час адсорбції, відбувається переміщення іонів з розчину до поверхні іоніту і витіснення іонів з цієї поверхні в розчин (зовнішня дифузія), а також переміщення іонів у середині зерен іоніту (внутрішня дифузія).

Процеси іонообмінної сорбції все частіше застосовуються в промисловості. За техніко-економічними показниками вони можуть успішно конкурувати з процесами ректифікації, екстракції та ін.

## ПРОЦЕСИ ЕКСТРАКЦІЇ

Екстракцією, або екстрагуванням, називають процес видобування одного або декількох компонентів з розчинів або твердих тіл за допомогою виборчих розчинників (екстрагентів).

Фізична суть екстрагування полягає в переході речовини, що екстрагується з однієї фази (рідкої або твердої) в фазу екстрагента під час їх взаємного зіткнення.

*Процеси екстракції в системах рідина — рідина* дуже широко застосовуються в хімічній, нафтохімічній, нафтопереробній і інших галузях промисловості, в науково-дослідній роботі і аналітичній практиці. Їх ефективно використовують для виділення у чистому вигляді різних продуктів органічного і нафтохімічного синтезу, видобування і розділення близьких за своїми властивостями рідких і розсіяних елементів, для очищення стічних вод та ін.

Екстракція в системах рідина — рідина — це масообмінний процес, який відбувається за участю двох взаємно нерозчинних або обмежено розчинних рідких фаз, між якими речовина, що екстрагується розподіляється нерівномірно.

Внаслідок взаємодії фаз утвориться *екстракт* (розчин витягнутих речовин в екстрагенті) і *рафінат* — залишок початкового розчину, з якого видалені компоненти. Утворені рідкі фази — екстракт і рафінат — відділяються один від одного відстоюванням, центрифугуванням або іншими механічними засобами. Після розділення фаз витягують екстраговані елементи з екстракту (ректифікацією або реекстракцією водою) і проводять регенерацію екстрагента з рафінату. Для полегшення переходу компонентів, наприклад солей металів, в органічну фазу іноді застосовують висолювання. Для цього в початковий розчин додають солі з однойменним іоном, регулюють рН розчину, концентрацію і в'язкість екстрагенту та ін. Найважливішою перевагою процесу екстракції в порівнянні з іншими процесами розділення рідких сумішей є низька робоча температура процесу.

Рівновага в системах *рідина — рідина*. Дані про рівновагу необхідні при розв'язанні питання організації і проведення процесу екстракції. Фазова рівновага в системі рідина — рідина визначає граничні концентрації екстракту і рафінату.

*Закони розподілу.* Стан рівноваги в системі рідина — рідина визначається рівнянням хімічних потенціалів речовин, які розподіляються в обох фазах. Кількісно рівновагу виражають двома способами. Її характеризують відношенням концентрацій розподіленої речовини в фазах — коефіцієнтом розподілу  $k_p$ :

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

де  $y$  і  $x$  — рівноважні концентрації розподіленої речовини в екстракті і рафінаті.

Якщо величина  $k_p$  сильно змінюється із зміною концентрації розчину, її краще виражати через *ізотерму екстракції*, або *лінію рівноваги*, тому, що в стані рівноваги при певній температурі концентрації розподіленої речовини в екстракті і рафінаті знаходяться між собою в функціональній залежності

$$y = f(x).$$

Іноді рівновагу можна зображати рівнянням:

$$y = k_p x,$$

тобто система підкоряється закону рівноважного розподілу речовини між екстрактом і рафінатом. Ці рівняння справедливі за умови, що початковий розчин і екстрагент взаємно нерозчинні і асоціації або дисоціації молекул, а також хімічної взаємодії між фазами немає.

У багатьох випадках, незважаючи на малу концентрацію розподіленого компонента, рівноважна залежність ускладнюється внаслідок хімічної взаємодії з екстрагентом, а також через різний стан компонента в обох фазах (наприклад, компонент може бути дисоційований у водній фазі і не дисоційований в органічній). При цьому коефіцієнт розподілу залежить не тільки від температури, але і від концентрації.

Селективність екстрагенту характеризується *коефіцієнтом селективності*, або *коефіцієнтом розподілу*.

Зрозуміло, що висока селективність екстрагенту забезпечує менші витрати екстрагенту і економічність проведення процесу екстракції. Селективність характеризується коефіцієнтом селективності  $\beta_{SB}$ , значення якого визначається селективністю екстрагента S відносно компонента B — це відношення концентрацій компонентів B і A в фазі екстракту (вільної від S), розділене на відношення концентрацій цих самих компонентів у вільній від S фазі рафінату

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

Порівнюючи вирази коефіцієнта селективності  $\beta_{SB}$  і коефіцієнта розподілу  $k_p$ , можна встановити залежність між ними:

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

З цієї залежності видно, що із збільшенням коефіцієнта розподілу  $k_{pB}$  - селективність зростає. Коефіцієнт селективності може бути збільшений подіб-

но коефіцієнту розподілу. Крім високої селективності екстрагент повинен мати також велику ємність відносно компонента, який їм екстрагується. Інакше для екстракції треба брати велику кількість екстрагента, знижуючи економічність процесу.

*Методи екстракції.* При екстракції неорганічних речовин екстрагують одну або декілька речовин з водної фази переважно одним екстрагентом. При розділенні сумішей органічних сполук, в залежності від кількості екстрагентів, які використовуються для екстракції, розрізняють: екстракцію з одним екстрагентом у системах, що мають мінімум три компоненти (два компоненти початкового розчину і екстрагент); екстракцію з двома екстрагентами (фракційна екстракція) в системах, які утворені мінімум з чотирьох компонентів (двох компонентів початкового розчину, що розподіляються між двома екстрагентами, які не змішуються). Найбільш поширена екстракція одним екстрагентом.

*Одноступенева екстракція* полягає в тому, що розчин і екстрагент перемішують (колотять), після чого вони розділяються на два шари: екстракт і рафінат. При такій одноступеневій взаємодії за певний час можна отримати близькі до рівноважних склади екстракту і рафінату. Однак цей малоефективний метод у промисловості застосовується дуже рідко, тільки тоді, коли коефіцієнт розподілу дуже високий.

*Багатоступенева протитічна екстракція.* Початковий розчин і екстрагент поступають з протилежних кінців установки, що складається з послідовно сполучених рівнів, і рухаються протитоком. Екстракт видаляється з першого рівня установки, а кінцевий рафінат - з останньої.

*Багатоступенева екстракція двома розчинниками* називається *фракційною екстракцією* і вважається найбільш ефективною в порівнянні з іншими методами екстрагування. У найпростішому випадку в процесі беруть участь чотири компоненти: два компоненти початкового розчину ( $A + B$ ) і два екстрагенти ( $S_1$  і  $S_2$ ). Один з екстрагентів  $S_1$  витягує переважно компонент  $B$  і утворює з ним фазу екстракту, а екстрагент  $S_2$ , в якому розчиняється в основному компонент  $A$ , утворює фазу рафінату.

Екстракцію двома екстрагентами застосовують, в основному, для речовин з близькою розчинністю, наприклад, суміші рідкоземельних елементів.

*\*Будова екстракційних установок.* Екстрактори бувають *ступеневі*, де зміна складу фаз відбувається стрибками від апарату до апарату, *диференційно-контактні*, в яких склад фаз міняється під дією різниці густини фаз; *гравітаційні* або *відцентрові* - екстрактори, де розділення фаз відбувається в полі відцентрових сил. Всі екстрактори поділяються на *періодичні* і *безперервні*.

*Ступеневі змішувально-відстійні екстрактори* — це найстаріший тип екстракторів. Кожний рівень екстрактора складається із змішувача, де рідини перемішуються до рівноважного стану, і відстійника, де розшаровуються фази.

Насадочні і сітчасті колонні екстрактори за змістом не відрізняються від насадочних і сітчастих абсорберів. Вони економічні, мають просту конструкцію, однак характеризуються малою інтенсивністю масопередачі.



*Роторно-дискові і колонні екстрактори* з механічним перемішуванням в останній час знаходять все більше застосування. Ці апарати займають невелику робочу площу, надійні в експлуатації, мають високу інтенсивність масопередачі, однак мають складну конструкцію ротора при великому числі рівнів (більше за 6—8) та велику висоту апаратів.

У *відцентрових екстракторах* використовують дію відцентрових сил. У них ефективно здійснюється не тільки змішування, але і розділення фаз; обидві фази перемішуються, проходячи крізь отвори спіралей, і розділяються в каналах під дією відцентрових сил. Отже, змішування і сепарація рідин відбуваються одночасно і багато разів. Відцентрові екстрактори досить компактні і поєднують в собі високу продуктивність з високою масопередачею. У них ефективно обробляються рідини з невеликою різницею густини, і такі, для яких обмежується час перебування в апараті, наприклад антибіотики.

## РОЗДІЛЕННЯ ГОМОГЕННИХ СИСТЕМ

*Перегонка рідин* — це найбільш поширений метод розділення рідких однорідних сумішей, які складаються з двох або декількох летючих компонентів. У широкому розумінні перегонка — це процес, який включає часткове випарювання суміші з наступною конденсацією парів, що утворилися. Цей процес може здійснюватися одне і багаторазове. Внаслідок конденсації утвориться рідина, яка за своїм складом відрізняється від складу початкової суміші. Розділення перегонкою засновується на різній летючості компонентів суміші при одній і тій же температурі. Тому при перегонці всі компоненти суміші переходять в стан пари в кількостях, пропорційних їх фугітивності (летючості).

Якщо початкова суміш складається з двох компонентів, то утворена в процесі перегонки пара містить більше *легколетючих*, або *низькокиплячих*, рідин. Рідина, яка залишилася не випареною, природно, має склад, більш багатий *важколетючим*, або *висококиплячим*, компонентом. Ця рідина називається залишком, а рідина, отримана внаслідок конденсації парів, — дистилятом або ректифікатом.

Відомі два способи перегонки: *дистиляція і ректифікація*.

*Дистиляція* — це процес одноразового часткового випарювання рідкої суміші і конденсації утвореної пари. Дистиляція застосовується тільки для розділення сумішей, у яких летючість компонентів істотно відрізняється.

*Ректифікація* — це процес розділення гомогенних сумішей летючих рідин шляхом двостороннього масо- і теплообміну між рідкою і паровою фазами, що не знаходяться в рівновазі та які мають різну температуру і рухаються протитоком один відносно одного. Розділення здійснюється в колонних апаратах при багаторазовому або безперервному контакті фаз. При кожному контакті з рідини випаровується переважно низькокиплячий компонент, яким збагачується пара, а з парової фази сконденсується переважно висококиплячий. Обмін

компонентами між фазами представляє можливість отримувати пару, що складається майже з чистого низькокиплячого компонента. Ця пара, яка вийде з верхньої частини колони, після її конденсації в іншому апараті дає *дистилят*, або *ректифікат*, а *флегма* — рідина, яка повертається для зрошування колони, виділяється знизу колони і є майже чистим висококиплячим компонентом. У сучасній хімічній технології ректифікацію застосовують в різних галузях для виділення компонентів у чистому вигляді — в органічному синтезі, при розділенні ізотопів, полімерів, напівпровідників і різних хімічних речовин.

## ПРОЦЕСИ РОЗЧИНЕННЯ

Процеси, що протікають в системах: Р-Т; Р-Р; Г-Р; Г-Т; Г-Р-Т і ускладнені хімічною взаємодією фаз з утворенням нових з'єднань, відносяться до класу фізико-хімічних процесів технології неорганічних речовин. До такого роду фізико-хімічних процесів, що становлять основу, наприклад, сольових виробництв, і відносяться процеси розчинення.

Традиційно прийнято такі процеси відносити до класу хімічних. Однак роль фізичних явищ така, яка часом стає визначальною. Тому правильніше буде фізичні процеси, ускладнені хімічною взаємодією фаз, назвати фізико-хімічними.

*Розчинення* – це процес переходу речовини в розчин з поверхні яка повністю складається з речовини, що розчиняється. На відміну від екстракції або вилуговування тверде, тіло, що розчиняється не має інертного (нерозчинного) скелету. При розчиненні долається тільки дифузійний опір, тому процеси розчинення відбуваються швидше, ніж процеси екстракції.

Процеси розчинення часто передують різним хімічним процесам, тому що в розчиненому і значною мірою дисоційованому стані збільшується рухливість і хімічна активність молекул розчиненої речовини.

Кінетика процесів розчинення і екстракції характеризується складними закономірностями. Для її розрахунку, використовують математичні моделі, в основу яких встановлені спрощені припущення, що тверді частинки мають сферичну форму і ізотропну структуру.

Розчинення твердих речовин у рідині можна орієнтовно розділити на фізичне і хімічне. Фізичне розчинення, при якому відбувається тільки руйнування кристалічної ґратки, оборотне, тобто можлива зворотна кристалізація розчиненої речовини. Цей тип розчинення використовується в технології мінеральних добрив і солей. На різній розчинності солей часто засновується їх розділення, як, наприклад, у виробництві КСІ з силвініту і карналіту та ін.

Хімічне, незворотне розчинення супроводжується взаємодією розчиненої речовини з розчинником або з хімічно активними, присутніми в розчині речовинами. При цьому змінюється природа розчиненої речовини і тому його кристалізація у початковому вигляді неможлива. Характерним прикладом хімічного

розчинення є розчинення металів у кислотах при отриманні мідного купоросу з відходів міді, цинкових солей – з цинкових відходів тощо.

Найбільш поширені в техніці вибіркове розчинення твердих речовин – екстрагування або вилуговування – розділення твердих або рідких сумішей обробкою їх розчинниками, в яких компоненти суміші розчиняються неоднаково. Вилуговування поширене в гідрометалургії, тобто при мокрому способі добування металів з руд, рудних концентратів та промислових відходів. Процеси вилуговування застосовуються також у виробництві мінеральних солей та добрив, продуктів харчування та ліків.

Типовим прикладом вилуговування є процес вибіркового розчинення цільових компонентів фосфатної сировини в суміші кислот - основа виробництва екстракційної фосфорної кислоти і фосфоровмісних добрив.

На відміну від класичних процесів фізичного розчинення, розчинення природних фосфатів звичайно супроводиться утворенням нових солей, що виділяються в тверду фазу. При цьому, якщо процес фізичного розчинення повністю зворотний, то фізико-хімічний процес розчинення фосфатної речовини в мінеральних кислотах безповоротний.

Так, в основі процесу отримання простого суперфосфату лежить двостадійне розчинення фторапатиту сірчаною та фосфорною кислотами. Характерною особливістю отримання простого суперфосфату є затвердження реакційної маси за мірою розчинення фосфату внаслідок утворення і кристалізації сульфату кальцію в суперфосфатній камері.

Швидкість розчинення фосфату залежить від концентрації сірчаної кислоти, складу і міри пересичення рідкої фази суперфосфату продуктами реакції.

Із збільшенням концентрації (до певних меж) розбавлених розчинів міра, а отже, і швидкість розчинення фосфату збільшується. При певній концентрації  $H_2SO_4$  змінюється гідратність сульфату кальцію, що виділяється в тверду фазу і зменшуються розміри кристалів, що приводить до відкладення останніх на поверхні зерен фосфату і зниження швидкості розчинення. Потім, із збільшенням концентрації кислотних розчинів знову підвищується міра розчинення фосфату, після чого починається безповоротне зниження міри розчинення при високих концентраціях  $H_2SO_4$ . Екстремуми змінюються в залежності від умов розчинення, але хід кривий залишається незмінним.

Основним фізичним чинником, що визначає швидкість розчинення фосфату сірчаною кислотою, є дифузія іонів кальцію в прикордонному шарі зерна фосфату, який розчиняється. Швидкість дифузії, а отже, і швидкість розчинення фосфату тим більше, ніж вище концентрація в прикордонному шарі іонів кальцію, що визначається розчинністю кристалогідратів сульфату кальцію.

Створення умов максимальної розчинності  $CaSO_4$ , при яких швидкість кристалізації мінімальна, приводить до утворення відносно великих кристалів сульфату кальцію, які утворюють на поверхні зерен фосфату, що розчиняються більш рихлий проникний шар (в порівнянні з більш щільним шаром сульфату

при відкладенні дрібних кристалів, який значно вповільнює процес розчинення).

Більшість домішок фосфату також вступають в реакцію з кислотами і в тій або іншій мірі переходять в розчин. Так, якщо в фосфаті, який переробляється присутні карбонати (кальцит, доломіт), вони легко розчиняються з утворенням відповідних сульфатів і фосфатів, що випадають в осад (роблячи свій внесок у блокування поверхні розчинення) або, володіючи хорошою розчинністю, практично повністю переходять в розчин, збільшуючи його в'язкість і погіршуючи кристалізацію сульфату кальцію.

Глауконіт, селадоніт і мінерали, які містять гідроксиди заліза, легко розкладаються кислотами, виділяючи в розчин іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , а також  $\text{SiO}_2$ . Фосфати заліза, що утворюються мають незначну розчинність і в процесі розкладання випадають в осад разом з фосфогіпсом, знижуючи міру видобування  $\text{P}_2\text{O}_5$  в розчин. Оксиди заліза і алюмінію, які залишилися в розчині фосфорної кислоти знижують її якість.

Фторид водню, що виділяється при розкладанні апатиту взаємодіє з кремнієвою кислотою, практично завжди присутньою в розчині, з утворенням тетрафториду кремнію.

У залежності від умов розкладання частина  $\text{SiF}_4$  виділяється в газову фазу, а велика частина залишається в розчині фосфорної кислоти у вигляді  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , яка взаємодіє з лужними оксидами, утворюючи малорозчинні кремнефториди натрію і калію.

При отриманні ЭФК особливістю взаємодії фосфату зі сумішшю сірчаної і фосфорної кислот є виділення в тверду фазу кристалогідратів сульфату кальцію. При цьому швидкість взаємодії така, що забезпечує практично повне розчинення фосфату протягом перших 15-20 хвилин. На швидкість розчинення, насамперед, має вплив концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в фосфорнокислих розчинах. Уповільнення швидкості розчинення апатиту при підвищенні концентрації сірчаної кислоти пояснюється утворенням сульфатних плівок на поверхні фосфату внаслідок зниження розчинності сульфату кальцію.

У зв'язку з цим можна передбачити, що процес розчинення фосфатної сировини протікає в два етапи: в початковий момент взаємодії процес йде в кінетичній області; потім лімітуючою стадією розчинення стає дифузія реагентів.

При розчиненні фосфату фосфорною кислотою (виробництво подвійного суперфосфату) склад реакційного середовища безперервно міняється: спочатку нагромаджуються іони кальцію в рідкій фазі і нейтралізується перший водневий іон фосфорної кислоти; потім настає повне насичення розчину монокальційфосфатом. Подальше розчинення фосфату відбувається в насичених розчинах фосфорної кислоти з випаданням у тверду фазу кристалів моно- і дікальційфосфату або їх суміші.

Швидкість розчинення фосфату в фосфорній кислоті визначається дифузійною найменше рухливих іонів кальцію з прикордонного шару в розчин. Швидкість розчинення фосфату знижується із збільшенням міри нейтралізації пер-

шого водневого іона фосфорної кислоти, що, в свою чергу, вповільнює досягнення рівноважної концентрації солей кальцію в розчині. На швидкість впливають такі чинники як температура, активність іонів водню, кристалізація продуктів реакції, міра подрібнювання сировини та інтенсивність перемішування.

Стисло розглянувши процеси розчинення фосфатної сировини в різних середовищах і умовах, можна вивести деякі загальні закономірності розчинення.

Відомо, що швидкість процесу фізичного розчинення в загальному випадку визначається рядом послідовних стадій: дифузійним перенесенням розчинника до поверхні взаємодії, переходом речовини з твердої фази в розчинений стан поблизу поверхні взаємодії і дифузійним відведенням розчиненого компонента в основну масу розчину. При цьому швидкість процесу визначається або дифузією реагенту до поверхні частинки, або дифузією розчиненої речовини від поверхні частинки в основну масу розчину.

Відомі також випадки, коли швидкість розчинення речовини визначається не дифузією, а хімічною кінетикою міжфазової взаємодії твердої речовини з рідиною або коли роль хімічної кінетики порівнюється з роллю дифузійної кінетики. У цих випадках сумарний опір ( $1/K_{заг}$ ) переходу речовини в розчин складається з двох складових:

$$1/K_{заг} = 1/K_r + 1/D_o,$$

де  $K_r$  – константа швидкості міжфазного процесу;  $D_o$  – коефіцієнт дифузії.

Згідно з цим рівнянням дифузійне розчинення має місце при  $1/K_r < 1/D_o$ , тобто при великих швидкостях міжфазового процесу. При  $1/K_r \gg 1/D_o$  загальна швидкість процесу лімітується міжфазовим процесом.

Константа  $K_r$  залежить від температури, але не залежить від швидкості руху розчинника  $\omega$ , водночас величина константи  $D_o$  визначається гідродинамічними умовами:  $K \cong \omega^m$  тому:

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

де  $m$  – деяка константа.

За цим рівнянням можна, маючи експериментальну залежність  $K_{заг}$  від швидкості обтікання частинки рідиною, визначити лімітуючу стадію розчинення речовини.

При фізичному, оборотному розчиненні відбувається руйнування кристалічної ґратки і перехід частинок твердої речовини в розчин. Швидкість фізичного розчинення  $\frac{dG}{d\tau}$  для пари реагентів Р:Т визначається законами дифузії і величиною поверхні зіткнення фаз, тобто поверхнею кристалів. Вона меншає із збільшенням концентрації розчиненої речовини  $C$  в рідкій фазі згідно з логарифмічним законом відповідно до кінетичного рівняння фізичного розчинення:

$$\frac{dG}{d\tau} = KF(C_{НАС} - C),$$

де  $G$  — кількість речовини, яка розчиняється за час;  $K$  — коефіцієнт швидкості розчинення, який залежить від швидкості дифузії і руйнування кристалічної ґратки;  $C_{НАС}$  і  $C$  — концентрації насиченого та початкового розчинів відповідно;  $F$  — поверхня дотику фаз.

Тобто для дифузійного процесу швидкість міжфазового переходу речовини значна, а швидкість процесу розчинення лімітується масовіддачею з рушійною силою  $\Delta C$ :

$$\Delta C = C_{НАС} - C,$$

де  $C_{НАС}$  - концентрація насичення;  $C$  - концентрація речовини в основній масі розчину.

Швидкість хімічного розчинення виражається по-різному в залежності від характеру рушійної сили процесу і переважного впливу на коефіцієнт швидкості розчинення різних хімічних або фізичних чинників: констант швидкостей хімічних реакцій на поверхні твердої речовини або в розчині, товщина дифузійного шару, енергії кристалічної ґратки.

При хімічному розчиненні твердого тіла, якщо швидкість реакції велика, то концентрація реагенту на поверхні тіла практично рівна нулю, і рушійна сила за величиною співпадає з концентрацією реагенту:

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

де  $m$  – коефіцієнт, що дорівнює відношенню еквівалентних мас реагуючих речовин;  $C_A$  – концентрація реагенту

У нашому прикладі, при розчиненні фосфатів утворюється тверда фаза, що кристалізується в пересиченому розчині. Частина кристалів формується безпосередньо на поверхні частинок фосфату, зменшуючи її вільну поверхню.

У цей час прийняті три моделі розчинення речовини, ускладненого його взаємодією з реагентом (дивись рис. у додатку):

- з утворенням продуктів реакції у вигляді плівки постійної пористості і певної товщини на поверхні пластини речовини;
- з утворенням пористої плівки у вигляді проникної сфери;
- з утворенням важкорозчинних продуктів реакції у всьому реакційному об'ємі.

Для першої моделі, у разі сталого процесу, справедливий наступний рівняння:

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

де  $M$  – маса реагенту, що підводиться до поверхні реакції  $F$  за час  $\tau$ ;  $K$  – коефіцієнт масовіддачі;  $C_1$  – концентрація речовини в основній масі розчину;  $C_h$  – концентрація речовини на межі рідина – пориста плівка;  $D_h$  – коефіцієнт масопровідності пористої плівки товщиною  $h$ ;  $K_r$  – коефіцієнт швидкості міжфазового переходу;  $C_r$  – концентрація речовини на поверхні реакції; 1,2,3 – потоки речовини до поверхні плівки, через плівку і поверхню реакції відповідно.

З іншого боку, маса реагенту, що підводиться до поверхні реакції, визначається співвідношенням:

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

де  $\rho_h$  – густина матеріалу плівки;  $m$  – стехіометричний коефіцієнт перерахунку, який дорівнює відношенню еквівалентних мас реагенту і продуктів реакції.

Внаслідок підстановки цього рівняння в попереднє і подальшого інтегрування отримана залежність, що визначає товщину плівки як функцію часу:

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

Складання математичного опису за другою моделлю розчинення дозволило отримати наступний вираз:

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

де  $\varphi = r/R$ , ( $r$  – радіус частинки в момент часу  $\tau$ ;  $R$  – первинний радіус частинки);  $\tau_s$  – час повного розчинення ( $\varphi=0$ );  $\alpha = m \cdot \rho_T / \rho_{\Pi}$  ( $\rho_T$ ,  $\rho_{\Pi}$  – густини відповідно частинки і плівки).

Третя модель описує процес розчинення пластини фосфориту в розчині  $H_2SO_4$ , так для опису кінетики цього процесу використовується залежність вигляду:

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

де  $F_0$  – загальна поверхня пластини;  $F_1$  – поверхня, вільна для реакції;  $C_{\Pi}$  – концентрація кристалів у розчині;  $C_{\Pi}^*$  – концентрація, при якій поверхня реакції повністю закрита екрануючою речовиною.

Ліва частина даного рівняння – міра екранування. При  $F_0 = \text{const}$  і  $C_A = \text{const}$  (концентрація реагенту) виходить рівняння кінетики:

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

де  $p$  – стехіометричний коефіцієнт перерахунку від реагенту до твердих продуктів реакції;  $V$  – об'єм розчину.

Загальним заходом інтенсифікації процесів розчинення, вилуговування і екстракції є збільшення поверхні зіткнення фаз. Для цього тверду речовину подрібнюють, збільшують її пористість, роблять більш повним обмивання поверхні кристалів рідиною, збільшують відносну швидкість переміщення твердої і рідкої фаз (перемішування) і підвищують температуру.

Основними способами розчинення (екстракції), які застосовуються в промисловості, є: замкнений *періодичний процес*, *прямоточний і протиточний процеси*, *процес у нерухомому шарі (фільтраційний-проточний або циркуляційний)*.

*Замкнений періодичний процес* здійснюється в апараті з механічним або пневматичним перемішуванням. Ці процеси мало ефективні через недоліки, які властиві всім періодичним процесам.

*Прямоточний і протиточний процеси*, які здійснюються в апаратах безперервної дії, використовуються досить широко. Для підвищення інтенсивності розчинення ці процеси здійснюються в каскаді послідовно сполучених апаратів з мішалками, де пульпа рухається самопливом. Під час роботи за такою прямоточною схемою рушійна сила процесу поступово знижується від апарату до апарату, однак не в такій мірі, як в одному апараті з мішалкою, коли зі свіжим розчином змішується кінцевий концентрований розчин.

Більш ефективним є проведення безперервного процесу вилуговування за принципом протитоку. Під час руху твердих частинок назустріч потоку рідини свіжий розчинник, який вводиться в кінці установки, взаємодіє з матеріалом, який значною мірою вже оброблений. На другому кінці установки висхідний твердий матеріал обробляється концентрованим розчином. Внаслідок протитічного вилуговування ефективність процесу підвищується, концентрація розчину збільшується, знижується витрата розчинника і зростає продуктивність апаратури. Якщо розглянути схему протитічної установки, то видно, що свіжий



розчинник (вода) використовується спочатку для промивки осаду на фільтрі. Освічені слабкоконтентровані промивні води прямують в апарат з мішалкою, де змішуються з осадком, який поступає з попереднього фільтра, і промивають його. Пульпа з цього апарату поступає на останній фільтр. Промивальні води з попереднього фільтра перекачуються в апарат, де взаємодіють з висхідним твердим матеріалом. Для інтенсифікації процесу розчинення і екстракції використовують низькочастотні механічні коливання. Значне збільшення швидкості обмивання частинок, а відповідно коефіцієнтів масовіддачі, спостерігається, при застосуванні руху рідини, що обертається разом з твердим матеріалом (відцентровий режим).

*Процес у нерухомому шарі* полягає в фільтрації рідини (розчинника) через шар пористого кускового матеріалу. Розчинення (екстракція), яке здійснюється фільтраційно-проточним способом, є досить повільним процесом. Однак цей спосіб дуже простий по апаратурному оформленню і не потребує застосування фільтрів і додаткового обладнання для відділення і промивки осаду. Для проведення процесу розчинення (екстракції) в нерухомому шарі бажаний однорідний за розмірами і грубо подрібнений матеріал.

*\*Будова екстракційних апаратів (розчинників).* До конструкцій, в яких проходить процес екстракції і розчинення, пред'являються наступні вимоги: висока питома продуктивність виходу розчину з одиниці об'єму апарату, як можна більш висока концентрація утвореного розчину і невелика витрата енергії на одиницю об'єму кінцевого розчину. Апарати для екстракції і розчинення бувають періодичні і безперервної дії, прямоочні і протитічні, зі змішаним потоком і з нерухомим шаром твердого матеріалу, з механічним перемішуванням і в киплячому шарі.

*Апарати з нерухомим шаром твердого матеріалу* – це відкриті резервуари з ґратчастим днищем, подібні до нутч-фільтрів. На ґратку грузиться шар твердого матеріалу, по якому згори до низу збігає розчинник. При такому напрямленні руху рідини, концентрований розчин не змішується з розчином низької концентрації, що приводило б до зниження рушійної сили процесу. Для підвищення ступеню вилугування та збільшення продуктивності використовують герметичні апарати з ґратковим днищем, які мають назву - дифузори.

*Шнекові екстрактори* – це найбільш поширені безперервно діючі апарати з механічним перемішуванням. Шнек пересуває масу у напрямі до отвору, з якого відходи виводяться назовні. Сучасні розчинники сильвініту, наприклад, досягають до 20 м у довжину і біля 4 м у діаметрі. Такий апарат переробляє за 1 годину 15 вагонів сильвініту, він надійний в роботі та високопродуктивний. Досить інтенсивно працюють барабанні і трубчасті розчинники. Поліпшення масовіддачі в них пов'язане з систематичним оновленням поверхні контакту фаз внаслідок пересипання твердого матеріалу в барабані.

*Методи перемішування.* Для інтенсифікації хімічних, теплових і дифузійних процесів, зокрема утворення гомогенних систем - розчинів, у хімічній технології широко застосовується перемішування. Збільшення ступеня турбулент-

ності системи, що досягається під час перемішування, приводить до зменшення товщини прикордонного шару і до збільшення і безупинного відновлення поверхні взаємодіючих фаз. Це прискорює процеси тепло- і масопередачі. Незалежно від того, який матеріал змішується з рідиною - газ, рідина або тверда речовина, - відрізняють два основних способи перемішування: механічне і пневматичне.

*Механічне перемішування* здійснюється мішалками, яким додається обертальний або зворотно-поступальний рух. Механічні пристрої для перемішування складаються з трьох основних частин: власне мішалки, вала і приводу. За будовою лопатей відрізняють мішалки лопатеві, пропелерні, турбінні і спеціальні.

*Пневматичне перемішування* стислим повітрям або інертним газом використовують тоді, коли треба перемішувати агресивну рідину, яка швидко руйнує мішалки. Під час перемішування повітрям відбувається окислення і навіть осмолення речовин. Для перемішування стислим газом апарати мають барботажні труби з отворами, розміщені на дні апарату, завдяки чому барботаж відбувається через весь шар рідини.

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ

### ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ МАСОВОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*Кристалізація* - це процес виділення твердої фази у виді кристалів із розчинів або розплавів. Кристали - це однорідні тверді тіла різної геометричної форми, обмежені плоскими гранями. Кожній хімічній речовині відповідає одна або декілька кристалічних форм, що відрізняються положенням і числом осей симетрії.

*Особливості масової кристалізації.* У хімічній технології (у виробництві хімічних реактивів, мінеральних солей, добрив та ін.) широко використовується масова кристалізація.

Масова кристалізація речовини істотно впливає на структуру солей і добрив, а, отже, на їх фізико-хімічні і фізико-механічні властивості.

*Масовою кристалізацією називають процес, що протікає в умовах, далеких від кристалізаційної рівноваги, при великих і постійно пересиченнях розчину, що оновляються або переохолодженнях розплаву.*

Продуктом масової кристалізації є дисперсна структура дрібнокристалічних солей з розвиненою поверхнею і численними активними центрами адсорбції і адгезії. Велике видалення системи від кристалізаційної рівноваги зумовлює високу швидкість процесу, що неминує приводить до виникнення множини різних дефектів кристалічної ґратки. Дефекти, що утворилися в значній мірі впливають на кінетику кристалізації, співосадження домішок, змінюють хімічну активність твердої фази. Домішки технологічних розчинів прискорюють

зростання кристалів, приводять до зміни їх форми, збільшення числа і міцності фазових контактів.

Все це приводить до того, що продукт масової кристалізації істотно відрізняється від кристалів, отриманих в умовах, близьких до рівноваги.

Масову кристалізацію проводять переважно з водних розчинів, знижуючи розчинність речовин, присутніх у розчині, зміною температури розчину або виділенням частини розчинника випарюванням. Кристалізацію з розплавів здійснюють за допомогою їх охолодження. У виробничих умовах процес кристалізації складається з таких операцій: власне кристалізації, відділення кристалів від маткового розчину, перекристалізації у разі необхідності, промивки і сушіння кристалів.

*Рівновага при кристалізації.* У більшості речовин при підвищенні температури розчинність збільшується. Такі речовини мають "позитивну" розчинність. У речовин із "негативною" розчинністю, навпаки, із підвищенням температури розчинність зменшується. Як відомо, розчин, що знаходиться при даній температурі в рівновазі з осадом, є насиченим. У насичених розчинах між кристалами і розчином виникає динамічна рівновага, при якій в одиницю часу кількість речовини, що розчиняється, дорівнює кількості речовини, що випадає в осад. За певних умов концентрація розчиненої речовини може бути більше її розчинності. Такі розчини називаються пересиченими, вони нестабільні і легко переходять у стан насичення. При цьому з них випадає частина твердої фази.

*Кінетика масової кристалізації.* Як і всякий процес фазового переходу, кристалізація може бути розділена на три стадії:

- інкубаційний період, протягом якого відбувається утворення зародків кристалів;
- період інтенсивного зростання кристалів;
- період старіння, коли сумарна маса кристалів і концентрація маткового розчину не змінюються, але відбувається розчинення дрібних частинок і збільшення великих, протікають процеси кристалізації аморфних глобул, йде перерозподіл дефектів кристалів.

У ряді випадків можливий також перехідний період, коли інтенсивне зростання кристалів відбувається нарівні з утворенням нових зародків.

На малюнку представлена діаграма стану розчину. Простір між двома суцільними лініями характеризує область існування пересиченого розчину, де він може знаходитися в псевдорівноважному стані досить тривалий час. Нижня крива – залежність розчинності речовини від температури. Верхня – є межею лабільної області, тобто області нестійкого стану, коли спонтанне виділення кристалізанту в тверду фазу відбувається досить швидко, незалежно від того, чи існували в рідкій фазі зародки кристалів до її переходу в лабільну область чи ні. При цьому швидкість випадання осаду настільки велика, що тверда фаза, яка утворюється представлена, в основному, глобулами аморфної речовини, які поступово кристалізуються в процесі старіння осаду.

Перехід розчину в лабільну область можливий лише в тому випадку, коли швидкість збільшення його концентрації набагато перевищує швидкість зародкоутворення. У зв'язку з цим можливе протікання масової кристалізації двох типів:

- першого – коли система знаходиться в області пересиченого розчину, де утворюються кристалічні зародки і процес протікає з утворенням кристалічної фази;
- другого – коли система знаходиться в лабільній області і тверда фаза, що утворюється, в основному, аморфна, а процес кристалізації протікає на стадії третього періоду.

Область існування пересиченого розчину поділяється на дві метастабільні зони:  $M_3$  – де можливе утворення та існування зародків і  $M_a$  – де спонтанне зародкоутворення неможливо, а утворюються лише передзародкові мікроструктури, що не мають певної будови, характерної для даного типу кристалів, і не здібні до подальшого зростання з утворенням твердої фази. Такі утворення отримали назву *асоціатів*.

Користуючись діаграмами стану розчинів, можна спостерігати поведінку розчину під час його кристалізації і отримати дані для вибору найбільш ефективного способу проведення кристалізації. Пересичені розчини з концентраціями, які відповідають лабільній області, кристалізуються вмить, в метастабільній же області ці розчини деякий час залишаються без зміни. Кристалізувати розчини, близькі до насичення доцільно, охолоджуючи їх, тобто здійснюючи швидкий перехід в сприятливу для кристалізації метастабільну область.

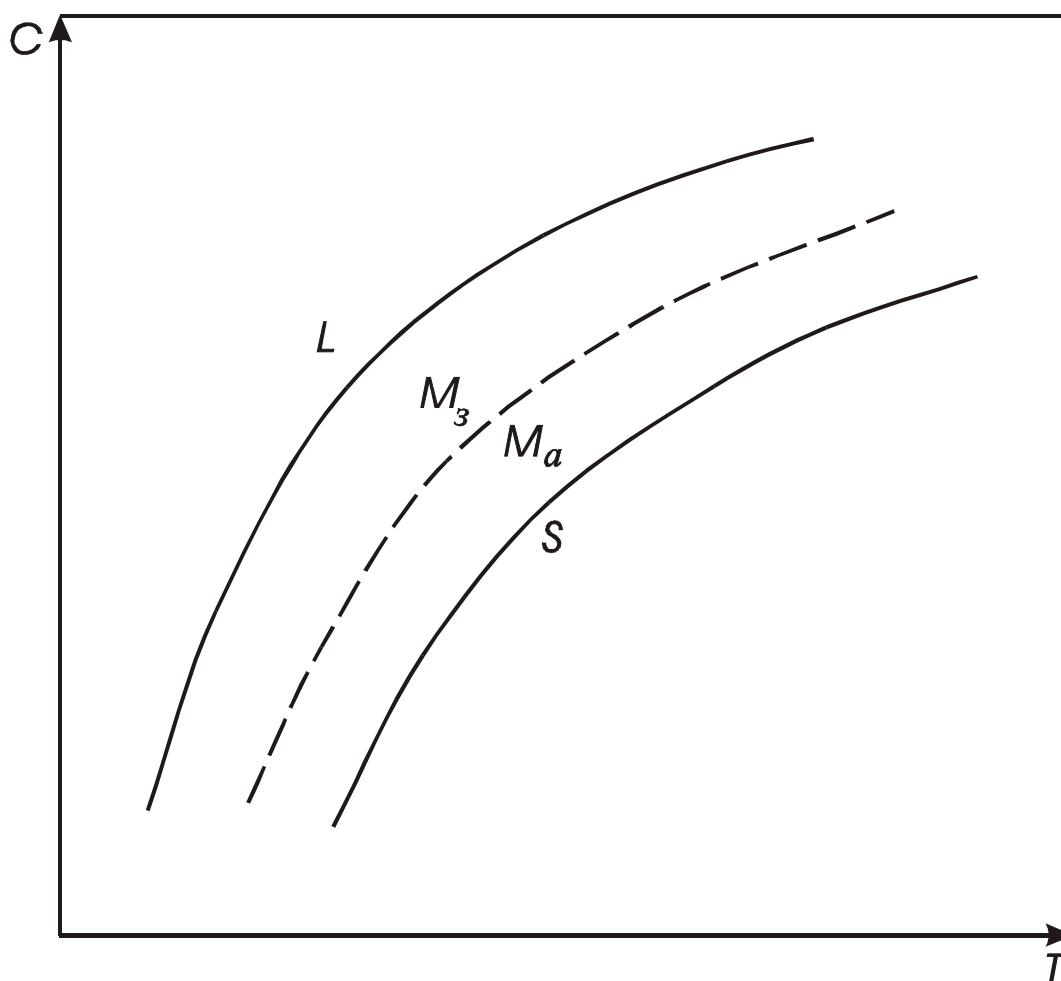
Для з'єднань, розчинність яких з підвищенням температури зростає поступово, перехід в область пересичених розчинів відбувається тільки при значному зниженні температури. Стан розчину, що відповідає області його пересичення, може бути досягнутий швидко і при постійній температурі, що вказує на можливість кристалізації розчину виділенням частини розчинника. Для таких розчинів питання про вибір оптимального способу кристалізації може бути вирішене тільки техніко-економічними розрахунками.

Якщо розчинність речовини майже зовсім не міняється в широкому діапазоні температур, то кристалізацію доцільно вести, випаровуючи розчинник.

Для того, щоб утворювалася мала кількість зародків кристалів і забезпечення їх швидкого зростання, кристалізацію з розчинів треба вести при помірному пересиченні з *метастабільної* області. Чинники, що впливають на швидкість кристалізації: міра пересичення розчину, його температура, утворення зародків кристалів, інтенсивність перемішування, наявність домішок та ін.

*Інкубаційний період.* Зародки кристалів являють собою найменші їх частинки, здібні до подальшого зростання в умовах перенасичення розчину. Зародки кристалів мимовільно утворюються лише в пересиченому розчині. Утворення зародків відбувається внаслідок протікання двох процесів – поступового збільшення розмірів і густини асоціатів і їх зіткнення один з одним.

### Діаграма стану розчину:



$S$  – стабільна область (насичений розчин);  $M_a$  – область утворення асоціатів;  $M_3$  – утворення зародків (пересичений розчин);  $L$  – лабільна область (двофазна система)

*Зародки, або центри кристалізації*, в пересичених або переохолоджених розчинах утворюються мимовільно. За сучасними теоріями, зародки виникають внаслідок утворення асоціації частинок під час зіткнення в розчині окремих іонів (молекул) розчиненої речовини і поступово досягають субмікроскопічних розмірів. Зародки знаходяться в динамічній рівновазі з розчином, і видимій кристалізації не відбувається. Такий прихований період початку кристалізації називають індукційним. Початок масової видимої кристалізації відповідає моменту порушення динамічної рівноваги між зародком і розчином. Швидкість утворення зародків можна збільшити підвищенням температури, перемішуванням, тертям, ударами, струшуванням розчину та ін. Введення в розчин поверхнево-активних речовин істотно впливає на швидкість утворення зародків і на форму кристалів. Закономірність утворення зародків у промислових умовах кристалізації встановлюють за практичними даними і дослідом.

Так, практика показала, що не треба в усіх випадках розглядати зародки як монокристали мінімальних розмірів. Їх будова і властивості можуть бути різними, і в більшій мірі залежать від умов зародкоутворення.

При високих пересиченнях і зниженій температурі виділяються аморфні глобули, при малих пересиченнях і підвищеній температурі утворюються і зростають кристали.

Міра перенасичення розчину описується звичайно коефіцієнтом перенасичення  $S = C / C_p$ , де  $C_p$  – концентрація насиченого розчину. Швидкість утворення зародків зростає із збільшенням міри перенасичення і температури розчину згідно з експонентним законом:

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

де  $R$  – коефіцієнт, що залежить від властивостей кристалізанту;  $K_N$  – константа зародкоутворення,  $N$  – кількість зародків.

Процес зародкоутворення починається не відразу, має тривалий інкубаційний період, а, загалом, він є досить тривалою стадією масової кристалізації, що істотно знижує продуктивність технологічних процесів.

Промислові процеси кристалізації солей і добрив здійснюються звичайно із застосуванням розчинів технічних солей, що містять певну кількість домішок. Малі дози сторонніх речовин у розчиненому стані, як правило, не впливають істотним чином на швидкість зародкоутворення, в той час як твердофазні суспендировані домішки звичайно прискорюють появу зародків, причому, чим ближче будова їх кристалічної ґратки, тим у більшій мірі виявляється цей вплив.

Крім міри перенасичення розчинів або переохолодження розплавів на швидкість виникнення центрів кристалізації істотно впливає температура, гідродинамічні умови кристалізації, електричні і магнітні поля. Однозначної залежності швидкості зародкоутворення від температури немає, в більшості випадків вона збільшується при нагріванні.

На швидкість появи центрів кристалізації помітний вплив надають механічні впливи: струшування, вібрація, удари, перемішування. Мабуть, ці впливи приводять до збільшення сили зіткнення асоціатів з утворенням більш щільної структури.

Процес зародкоутворення може бути значно прискорений, якщо в розчин, що знаходиться в метастабільній області  $M_a$ , ввести затравку з дрібних кристалів розчиненої речовини. Затравочними кристалами ініціюється виникнення і зростання нових центрів кристалізації. Напевно, це зумовлене частковим руйнуванням поверхні кристала, відшаровуванням пилинок, що знаходяться на поверхні. Потрібно враховувати і той факт, що поблизу поверхні затравочного

кристала утворюються дільниці розчину, що знаходяться в метастабільній зоні  $M_3$  або лабільній області  $L$ , де утворення зародків відбувається досить швидко.

У технології неорганічних солей і добрив прагнуть, за можливістю, скоротити час, необхідний для утворення зародків або звести його до нуля. З цією метою інтенсифікують процес випаровування розчинника з тим, щоб розчин перевести в лабільну зону, або вводять в нього велику кількість твердої фази як затравочні кристали.

*Зростання кристалів.* Коли зародок досягне свого критичного розміру, на ньому починається зростання кристала. Завдяки великій поверхневій енергії зародок адсорбує нові і нові частинки розчиненої речовини. Кристал зростає одночасно у всіх напрямках, однак різні грані зростають з різною лінійною швидкістю. Швидкість кристалізації міняється згодом в залежності від умов кристалізації.

У період швидкого зростання кристалів швидкість утворення твердої фази визначається двома основними чинниками: концентрацією зародків і мірою перенасичення розчину. Умовою масової кристалізації є високий рівень перенасичення, який повинен підтримуватися постійним або навіть дещо підвищуватися в процесі кристалізації. У іншому випадку система швидко переходить в стан, що характеризується кривій розчинності. При цьому дрібні зародки і глобули почнуть розчинятися, а великі кристали збільшуватися в об'ємі. Такий процес не відповідає розумінню масової кристалізації. У зв'язку з цим при масовій кристалізації з розчинів коефіцієнт перенасичення підтримується на рівні  $10^3 - 10^4$ .

Іншою особливістю цього процесу є істотна неоднорідність концентрації кристалізанту в розчині. Поблизу поверхні швидко зростаючого зародка міра перенасичення нижче, ніж у середньому в розчині.

Поверхня кристала надає певний вплив на близько лежачі шари розчину. Ці шари в результаті стають менш рухливими, а дифузійні потоки, направлені на вирівнювання концентрації кристалізанту в розчині, в цих шарах гальмуються. Тому процес швидкого зростання кристалів при масовій кристалізації протікає, як правило, у зовнішнєдифузійній області.

Швидке зростання кристалів забезпечується різними шляхами. *По-перше*, відбувається адсорбція окремих іонів на активних центрах поверхні, якими, в більшості випадків, є різні поверхневі дефекти кристалічної ґратки; *по-друге*, зародки кристалів стикаються в розчині з асоціатами, які, ущільнюючись під дією поверхневих сил кристала, утворюють нові кристалічні блоки в зростаючій частинці; *по-третє*, можливі зіткнення зародків, утворення фазових контактів з подальшим зарощуванням порожнин між контактами.

Оскільки при масовій кристалізації зростання кристалів відбувається одночасно за різними механізмами, рекомендується використати наступне рівняння швидкості росту граней або маси кристалів:

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

де  $K_i$  – емпіричні константи;  $L$  – характеристичний розмір кристала. Часто використовують також рівняння:

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

де  $A$  і  $B$  – емпіричні константи.

Найбільш істотно на швидкість росту кристалів впливає температура. З одного боку, при нагріванні збільшується швидкість дифузії, меншає в'язкість, збільшується рухливість приповерхневих шарів розчину – все це веде до збільшення швидкості росту кристалів; з іншого боку, із зростанням температури розчину збільшується розчинність і меншає міра перенасичення.

*Розмір кристалів* залежить від умов кристалізації. Великі кристали утворюються внаслідок повільної кристалізації з пересичених розчинів. На розмір і зростання кристалів істотно впливає перемішування розчину, полегшуючи дифузію речовини до граней кристалів. Перемішування також сприяє утворенню великої кількості зародків і нагромадженню дрібних кристалів. Встановлення оптимальної швидкості перемішування розчину, яка визначала б співвідношення між продуктивністю кристалізатора і бажаними розмірами кристалів, є однією з найважливіших задач раціональної організації масової кристалізації. Для деяких речовин ці співвідношення знайдені експериментально. Форма кристалів визначається природою речовини, яка кристалізується з розчину, і значною мірою залежить від домішок. Наявність в розчині навіть нікчемної кількості домішок поверхнево-активних речовин може різко впливати на форму і розмір кристалів. Деякі домішки іноді можуть зовсім припинити зростання кристалів, або, навпаки, будуть сприяти йому. Одним з практичних методів отримання кристалів великих розмірів і правильної форми є введення в розчин зародкових кристалів і усунення із зони кристалізації дрібних фракцій.

*Старіння кристалів* починається, коли перенасичення розчину знизиться до рівня розчинності кристалізанту, і подальше збільшення маси твердої фази припиниться.

У цей період відбувається розчинення дрібних і збільшення розмірів великих кристалів, кристалізація аморфної фази, зменшення питомої поверхні структури, анігіляція дефектів структури, перерозподіл дефектів кристалів в їх об'ємі, утворення і зміцнення фазових контактів.

У процесі масової кристалізації при дуже високих швидкостях випадання твердої фази остання, звичайно, формується у вигляді аморфних частинок різної форми і розмірів. У процесі старіння вони поступово перетворюються в



кристали, а потім частково звільняються від поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної ґратки.

У виробничій практиці фаза, що випала в більшості випадків швидко відділяється від маткового розчину і процеси упорядкування поверхні протікають в меншій мірі, значно повільніше і головним чином за рахунок поверхневої самодифузії. Об'ємна неупорядкованість структури кристала знижується внаслідок анігіляції дефектів, їх дифузії до меж розділу зерен або внаслідок стабілізації дефектів у внутрішніх стопорів, якими часто є домішкові кластери.

Швидкість процесів старіння істотно залежить від ряду зовнішніх чинників, що визначають умови існування системи: від температури матеріалу, вогкості атмосфери і присутності в ній полярних газів, від наявності зовнішніх електричних і магнітних полів. Підвищення температури в певних межах сприяє прискоренню процесів старіння за рахунок збільшення швидкості дифузії дефектів в об'ємі і на поверхні кристала.

*\*Будова кристалізаторів.* У промисловості кристалізація може відбуватися з виділенням частини розчинника випарюванням при постійній температурі або виморожуванням. Такий спосіб кристалізації називається *ізотермічним*.

Після досягнення необхідної міри перенасичення кристалізація, як правило, відбувається в тих же самих апаратах. Відділення кристалів від маткового розчину і їх промивку проводять на фільтрах або в центрифугах. Кристалізація із зміною температури (*політермічна або ізогідрична кристалізація*) відбувається при об'ємі розчину, що устоявся і засновується на різній розчинності солей в залежності від температури. Прикладом такого процесу може бути отримання КС1 з силвініту розділенням КС1 і NaCl політермічною кристалізацією.

До комбінованих способів кристалізації відносять вакуум-кристалізацію, кристалізацію з випарюванням частини розчинника в струмені носія і виборчу або фракційну кристалізацію.

За принципом роботи відрізняють промислові кристалізатори з виділенням частини розчинника, з охолодженням розчину, з псевдозрідженим шаром і вакуум-кристалізатори.

Найбільш поширені в промисловості *кристалізатори з виділенням частини розчинника* методом випарювання у випарних апаратах з примусовою циркуляцією розчину і виносною нагрівальною камерою. Це надійні в експлуатації і високопродуктивні апарати, аналогічні випарним апаратам. Продукт утворюється крупно-кристалічний і однорідний.

*Барабанні кристалізатори* мають повітряне або водяне охолодження. При водяному охолодженні внаслідок більше швидкого охолодження утворюються кристали менших розмірів.

*Вакуум-кристалізатори* не мають охолодження, тому їх можна виготовляти з корозійностійких матеріалів з низькою теплопровідністю. Вакуум-кристалізатори широко використовуються на багатотонажних виробництвах як

високопродуктивні апарати. Сучасні вакуум-кристалізатори обладнані системами автоматичного регулювання конденсаційних установок.

У кристалізаторах із псевдозрідженим шаром кристалізація здійснюється з великою швидкістю, при цьому утворюються однорідні правильної форми кристали розміром 1-3 мм. Великі кристали осідають на дно апарата, а маленькі продовжують ріст у псевдозрідженому шарі. Основна перевага цих кристалізаторів - утворення великих кристалів речовин із «негативною» розчинністю.

## СУШІННЯ

Видалення вологи з різних речовин і матеріалів додає їм певні властивості, здешевлює перевезення, зменшує корозію апаратури, створює кращі умови для зберігання.

Вологу можна видалити механічними способами - віджиманням, відстоюванням, фільтруванням, центрифугуванням і тепловим сушінням. Ці процеси широко використовуються на виробництві і часто є останніми стадіями перед випуском готової продукції. На хімічному виробництві застосовується переважно штучне сушіння матеріалів у спеціальних апаратах - сушарках, тому що сушіння на відкритому повітрі - дуже тривалий процес. У залежності від способу підведення тепла до матеріалу, що висушується розрізняють:

- *конвективне сушіння* - без зіткнення матеріалу з нагрітим повітрям, газами та ін.;
- *контактне сушіння* - передача тепла від теплоносія до матеріалу здійснюється через стінку;
- *радіаційне сушіння* - передача тепла інфрачервоним випромінюванням;
- *діелектричне сушіння-нагрівання* в поле струму високої частоти;
- *сублімаційне сушіння* - у замороженому стані при глибокому вакуумі та ін.

Механізм процесу сушки значною мірою визначається формою зв'язку вологи з матеріалом: чим міцніше цей зв'язок, тим важче відбувається сушіння. П.А. Ребіндер запропонував таку класифікацію зв'язку вологи з матеріалом: *хімічна, фізико-хімічна і фізико-механічна*. Хімічно пов'язана волога не може бути видалена звичайними способами сушки. Вона віддається при нагріванні матеріалу до високих температур або при хімічній реакції. У процесі звичайної сушки віддається тільки волога, пов'язана механічним або фізико-механічним зв'язком.

*\*Будова сушарок.* Сушарки бувають: конвективні, контактні, повітряні, газові, парові, атмосферні, вакуумні, періодичні і безперервні, прямоочні і протиточні, перехресні і камерні.

## ТЕМА 4

### ПРОЦЕСИ РОЗДІЛЕННЯ СУСПЕНЗІЙ

*Деякі властивості суспензій.* Суспензії, які зазнають розділення в різних виробництвах неорганічних речовин – це, як правило, неоднорідні системи з різною концентрацією твердих частинок. Рідка фаза суспензії, частіше за все, являє собою розчини мінеральних кислот з високим змістом розчинених солей, рідше – це водні суспензії. Тверда фаза – частинки або агрегати частинок, частіше за неправильну форму.

У процесі розділення суспензій можуть спостерігатися побічні ефекти (забивання пір фільтрувальних перегородок, інкрустація комунікацій і основного обладнання), що є слідством температурних і концентраційних умов розділення. Ці ефекти впливають на продуктивність обладнання. Тому при виборі і розрахунку обладнання для розділення суспензій у виробництві неорганічних речовин необхідно враховувати нестабільність властивостей суспензій, що розділяються. Для розрахунку процесів розділення і систем гідротранспорту суспензій необхідне знання таких характеристик, як в'язкість, густина, швидкість осадження та ін.

Як приклад розглянемо водні і фосфорнокислотні суспензії фосфогіпсу, що використовуються у виробництві екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК). Результати визначення в'язкості суспензій фосфогіпсу показали, що в області концентрацій твердої фази в суспензіях 0 – 25% зміна в'язкості практично пропорційна зміні концентрації. При великих концентраціях твердої фази суспензія структурується і її в'язкість різко збільшується. Засновуючись на цих даних, і вибирається концентрація суспензії для умов гідротранспорту фосфогіпсу.

На фільтруючі властивості фосфорнокислих суспензій впливають: якість кристалів сульфату кальцію, відношення рідкої та твердої фаз (Р:Т) в пульпі, в'язкість рідкої фази пульпи, товщина шару осаду, що утворюється і розрядження.

Встановлено, що з підвищенням концентрації твердої фази в пульпі час фільтрування зростає. Підвищення розрядження при фільтруванні збільшує швидкість цього процесу, так як у виробничих умовах осад фосфогіпсу можна віднести до осадів, які нестискуються. Швидкість фільтрування фосфорнокислих суспензій, природно, зменшується із збільшенням товщини осаду. Крім того, осад повинен мати рівномірну товщину, інакше рідка фаза проходить через більш тонку частину кека.

Аналіз процесу відмивання осаду фосфогіпсу показав, що шар осаду неоднорідний: в ньому утворюються великі канали, що швидко промиваються простим витисненням маткового розчину, і відносно дрібні капіляри, з яких  $P_2O_5$  вимивається повільно. На всіх стадіях відмивання фосфогіпсу на наливних вакуумі-фільтрах встановлена велика концентрація  $P_2O_5$  в капілярах і менша – в проточних каналах.

Основними концепціями проектування і оптимізації системи розділення суспензій у виробництві є:

- визначення робочої поверхні і частоти обертання фільтра;
- вибір схеми відмивання і розмірів зон для всіх стадій;
- знаходження оптимальних температур суспензії і промивної води.

У будь-якому випадку, для оптимізації процесу фільтрування необхідно мати математичний опис фізичних процесів, що протікають при розділенні суспензій.

#### *Осадження твердих частинок у полі сил тяжіння*

Характер осадження твердих частинок у рідкому середовищі визначається в загальному випадку, умовами їх обтікання, а також залежить від реологічних властивостей системи.

У загальному випадку сила опору  $F$  потоку рідини, що рухається відносно твердої частинки, виражається рівнянням вигляду:

$$F = C \cdot \left( \rho \cdot v_0^2 / 2 \right) \cdot f,$$

де  $C$  – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт опору;  $\rho$  – густина середи;  $v_0$  – швидкість середи;  $f$  – площа проекції частинки на площину, перпендикулярну до напрямку її руху.

Це рівняння зв'язує перепад тиску, подоланий частинкою  $F/f$ , і частку кінетичної енергії, що затрачується на опір руху.

Повна сила опору  $F$  може бути представлена сумою сил лобового опору  $F_{л.о.}$  і опору тертю  $F_{тр.}$ , тобто:

$$F = F_{л.о.} + F_{тр.}$$

Аналогічно загальний коефіцієнт опору  $C$  також може бути виражений сумою коефіцієнтів лобового опору і тертя:

$$C = C_{л.о.} + C_{тр.}$$

У разі ламінарної течії частинка плавно обтікається потоком рідини, і енергія витрачається тільки на подолання тертя. При турбулентній течії, тобто із збільшенням швидкості ( $v_0$ ) все більшу роль набуває лобовий опір, що залежить від форми поверхні частинок.

При досягненні деякого значення числа  $Re$  опором тертя можна повністю нехтувати, так як основна енергія потоку буде витрачатися на подолання лобового опору.

Закон опору при осадженні кулястої частинки може бути представлений у вигляді ряду:

$$C = \frac{24}{Re} \left( 1 + \frac{3}{16} Re - \frac{19}{1280} Re^2 + \dots \right).$$

В області течій ( $Re < 1$ ) дія сили опору підкоряється закону Стокса, і коефіцієнт опору розраховується за рівнянням:  $C = 24/Re$ .

Проміжний режим обтікання ( $2 < Re < 5 \cdot 10^2$ ) характеризується меншою залежністю коефіцієнта опору від критерію  $Re$ :  $C = 18,5/Re^{0,6}$ .

При значеннях числа  $Re > 5 \cdot 10^2$  настає автомодельність і коефіцієнт опору можна вважати постійним:  $C \approx 0,44$ .

Коефіцієнт опору для частинок несферичної форми:

$$C = A/Re,$$

де  $A = f(\Psi)$ ,  $\Psi$  – чинник форми.

Чинник форми для частинок неправильної форми визначається як відношення поверхні кулі  $f_k$ , що має такий же об'єм, як і реальна частинка, до поверхні частинки  $f$ :

$$\Psi = f_k / f.$$

Для умов ламінарного обтікання несферичних частинок може бути використане емпіричне рівняння:

$$A = 24/0,8431 \cdot \lg(\Psi/0,065).$$

Для умов турбулентного обтікання коефіцієнт опору залежить тільки від чинника форми:

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

При осадженні дрібнодисперсних твердих частинок у рідкому середовищі важливою характеристикою процесу є швидкість осадження.

Швидкість осадження одиночної сферичної частинки:

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

де  $d_r$  – діаметр частинки;  $\rho_{TB}$ ,  $\rho$  – густина відповідно твердої і рідкої фаз;  $\mu$  – в'язкість середи.

У зв'язку з тим, що для визначення режиму осадження так чи інакше необхідно знати значення числа  $Re$ , це рівняння для ламінарної області течії зручніше виразити таким чином:

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

Область існування ламінарного режиму осадження частинки обмежується умовою  $Ar \leq 36$ . Для перехідної області осадження, яка обмежується зміною числа  $Ar$  в межах  $36 < Ar < 8,3 \cdot 10^4$ , швидкість осадження розраховується так:

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

У області дії умов автомодельності числа  $Re$  швидкість осадження можна розрахувати за рівнянням:

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

Інтерполяційна залежність, що зв'язує  $Re$  і  $Ar$  для всіх областей, що обтікається одиночної частинки в умовах її осадження, має вигляд:

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

При осадженні одиночних частинок неправильної форми в розрахунок замість  $d_r$  необхідно вводити еквівалентний діаметр частинок:

$$d_e = \sqrt[3]{6V/\pi},$$

де  $V$  – об'єм частинки.

Розрахунок швидкості осадження одиночної частинки неправильної форми проводять таким чином. Спочатку за  $d_e$  визначають значення числа  $Ar$ , потім знаходять значення числа Лященко  $Ly$  (за графіком, у залежності від  $Ar$ ), а:

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

З цієї формули визначають  $v_{oc}$  з урахуванням коефіцієнта форми  $\Psi$ , знайденого дослідним шляхом:

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

Швидкість обмеженого осадження суспензії, що складається з кулястих частинок, розраховують:

$$v_{oc} = [d_r^2 \cdot (\rho_{TB} - \rho) \cdot g / 18\mu] \cdot R,$$

де  $R$  – поправочний коефіцієнт, що враховує концентрації суспензії і її реологічні властивості:

$$R = (\mu / \mu_e) \cdot \varepsilon,$$

де  $\mu / \mu_e$  – відношення в'язкості освітленої рідини до ефективної в'язкості суспензії;  $\varepsilon$  – об'ємна частка освітленої рідини в суспензії.  $R$ ,  $\mu / \mu_e$ ,  $\varepsilon$  – дослідні залежності.

При осадженні полідисперсної суспензії взаємодія між рідкою і твердою фазою набуває дуже складного характеру. У загальному випадку швидкість осадження полідисперсної суспензії можна визначити:

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

де  $v$  – швидкість рідини навколо частинки;  $S$  – сила взаємодії рідини і твердої фази, віднесена до одиниці об'єму суспензії;  $H$  – чинник взаємодії;  $C_i$  – середня об'ємна концентрація твердої фази в суспензії;  $K_i$  – ефективна концентрація.

Осадження твердих частинок при розділенні суспензій у відстійниках проводиться з метою згущення твердої фази і освітлення рідини. При нормальній експлуатації промислових відстійників безперервної дії у верхній їх частині суспензія дуже розбавлена, і осадження йде швидко. Біля самого дна густина і концентрація твердої фази досягає максимальних значень. Таким чином, процес осадження лімітується не верхнім шаром, а шаром поблизу зони ущільнення.

Розділення суспензій у відстійниках на рідку і тверду фази здійснюється шляхом подолання гравітаційними силами сил гальмування (опору) в зоні згущення. Гальмування твердих частинок стимулює їх згущення в придонному шарі: рідка фаза при згущенні витісняється у верхні шари суспензії.

При згущенні суспензії спостерігається два основних режими осадження: *вільне* і *обмежене*. Вільне осадження характеризується постійністю за висотою зони осадження концентрації твердої фази. Обмеженому режиму осадження властива змінна концентрація твердої фази з поступовим підвищенням у днища апарату до концентрації, що характеризує зону ущільнення.

Для підвищення швидкості розділення суспензій у відстійнику можна використати наступні прийоми:

- збільшення розміру частинок, які осідають (проведення коагуляції);
- підвищення швидкості осадження (нагрів суспензії);
- збільшення площі осадження;
- збільшення середньої густини суспензії (добавка обважнювачів).

### Осадження твердих частинок під дією відцентрової сили

Для розділення суспензій під дією відцентрової сили застосовують гідроциклони.

Швидкість потоку суспензії у гідроциклоні можна представити наступними складовими: швидкістю рідкої фази  $v$ , радіальною  $v_r$  і осьовим  $v_z$ , значення яких є функцією тиску в апараті  $P$ , відстані від центра гідроциклону  $r$  і висоти його циліндричної частини  $Z$ :

$$v, v_r, v_z = f(P, r, Z).$$

Встановлено, що:

$$v \cdot r^n = const,$$

де  $n$  – коефіцієнт, що залежить від геометрії гідроциклону (від -1 до +1).

Важливою характеристикою процесу розділення у гідроциклоні є граничний розмір частинок твердої фази, що відділяються в апараті. Розмір цей залежить не тільки від фізичних властивостей твердої і рідкої фаз, але і від конструктивних параметрів гідроциклону:

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

де  $D_a$  – діаметр гідроциклону, см;  $d_b$  – діаметр зливного патрубка, см;  $\mu$  – в'язкість суспензії, Па·с;  $\alpha$  – кут конусності, град;  $d_0$  – діаметр живильної насадки, см;  $P_0$  – тиск на вході в апарат, см вод. ст.;  $K_D$  і  $K_\alpha$  – коефіцієнти, що враховують вплив діаметра і кута конусності гідроциклону;  $\rho_{ТВ}$  і  $\rho$  – густина твердої і рідкої фаз, г/см<sup>3</sup>.

Процес розділення у гідроциклоні описується за допомогою так званого критерію циклонного процесу  $C_{Ц}$ :

$$C_{Ц} = \frac{l^3}{v_c^2} \cdot \left[ \frac{\rho_{ТВ} - \rho}{\rho} \right] \cdot v^2 / r,$$

де  $l$  – символ довжини;  $v$  – кінематична в'язкість.

Параметр  $C_{Ц}$  являє собою модифіковане число Архімеда:

$$Ar = \frac{l^3}{v_c^2} \cdot \frac{\rho_{ТВ} - \rho}{\rho} \cdot g,$$

в якому прискорення вільного падіння замінене відцентровим прискоренням  $v^2/r$ .



### Фільтрування суспензій.

У основі теорії фільтрування суспензій лежить емпіричний закон Дарсі, згідно з яким швидкість фільтрування прямо пропорційна різниці тиску і зворотно пропорційна загальному опору осаду і фільтруючої перегородки.

У диференціальній формі закон Дарсі виражається наступним рівнянням:

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

де  $V$  - об'єм фільтрату, м<sup>3</sup>;  $S$  - поверхня фільтрації, м<sup>2</sup>;  $\tau$  - тривалість фільтрації, с;  $\Delta P$  - перепад тиску при фільтруванні, Па;  $\mu$  - в'язкість фільтрату, Па·с;  $R_{\phi}$  і  $R_{oc}$  – опір фільтрувальної перегородки і шару осаду, м<sup>-1</sup>.

Експериментальні дані по фільтруванню, наприклад, фосфогіпсу свідчать про те, що питомий опір осаду може змінюватися із збільшенням об'єму фільтрату, а також при зміні концентрації суспензії. Для водних суспензій різних солей питомий опір осаду може як збільшуватися або меншати, так і залишатися постійним при збільшенні концентрації твердої фази.

Для осадів, що стискаються, коли пористість непостійна у часі, основними характеристиками фільтраційних властивостей є питомий опір і коефіцієнт стисливості. Показник стисливості, знаходячи шляхом визначення питомого об'ємного опору  $r_0$  при декількох значеннях  $\Delta P$ .

### Промивка осадків

Промивка осадів – процес видобування речовини, розчиненого в рідині, що знаходиться в порах. Основною характеристикою цього процесу є коефіцієнт відмивання, який визначається відношенням кількості відмитої речовини до того, що спочатку міститься в рідкій фазі осаду:

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

де  $C_H$ ,  $C_K$  – початкова і кінцева концентрації речовини, що витягується в рідкій фазі осаду;  $G_H$ ,  $G_K$  – кількість рідкої фази в осаді до і після промивки.

Розрізняють дифузійну, репульпаційну і фільтраційну промивки. За характером процесів, що відбуваються репульпаційну і фільтраційну промивку називають також відповідно промивкою методом розбавлення і промивкою методом витиснення. Найбільш ефективно поєднання репульпаційної і фільтраційної промивок в одному процесі.

У промисловій же практиці різних виробництв неорганічних речовин найбільш поширений метод витиснення (наприклад, при використанні вакууму-фільтрів).

## ТЕМА 5

### ПІНИ В ВИРОБНИЦТВІ: ЗАСТОСУВАННЯ І ЗНИЩЕННЯ

У виробництві неорганічних речовин процеси піноутворення грають важливу роль. Досить перерахувати такі процеси (в яких виникає необхідність отримання і стабілізації пін) як флотаційне збагачення сировини, пиловловлювання, пилоподавлення та ін. Але піноутворення може надавати і негативний вплив на технологічний процес. Саме через виникаюче порою рясне піноутворення меншає робочий об'єм реакторів, знижується їх продуктивність, порушуються санітарні норми роботи в цехах.

Піна являє собою дисперсну систему, що складається з осередків – пухирців газу, розділених плівками рідини або твердої речовини. Звичайно газ розглядається як дисперсна фаза, а рідина або тверда речовина – як безперервна дисперсійна середа. Рідкі або тверді плівки, що розділяють пухирці газу, утворюють в сукупності плівковий каркас, що є основою піни.

Структура пін визначається, в основному, співвідношенням об'ємів газової і рідкої фаз, і в залежності від цього співвідношення осередки піни можуть мати сферичну або поліедричну форму. Так, осередки піни приймають форму, близьку до сферичної, в тому випадку, якщо об'єм газової фази перевищує об'єм рідини не більш, ніж в 10-20 раз.

Плато були сформульовані наступні геометричні правила, що визначають структуру піни:

- а) у кожному ребрі многогранника – осередку сходяться три плівки, кути між якими рівні і становлять  $120^{\circ}$ . Місця стиків плівок (ребра) характеризуються потовщеннями, що створюють в поперечному перетині трикутник. Ці потовщення названі каналами Плато-Гіббса;
- б) у одній точці сходяться чотири канали Плато, утворюючи однакові кути в  $109^{\circ}28'$ :

Витікання рідини в пухирці піни приводить до зменшення поперечного перетину каналів Плато, слідством чого є виникнення градієнта капілярного тиску.

Використовуючи геометричні правила Плато, можна теоретично знайти найбільш вірогідну форму плівки пухирця.

Помічено, що поверхня граней осередків піни може бути плоскою тільки в п'ятикутних багатогранниках. При інших формах багатогранників грані не мають кривизни лише при умові рівності тиску в окремих пухирцях.

У пінах з поліедричною структурою осередків кривизна окремих ділянок плівки неоднакова: рідина в плівці і каналах Плато знаходиться під різним тиском, визначуваним рівнянням Лапласа:

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

де  $r$  – радіус кривизни ділянки плівки;  $\sigma$  – поверхневе натягнення.

Під дією різниці тиску в плівках піни відбуваються капілярні явища: всмоктування міжплівкової рідини, а також дифузія газу між пухирцями. Процес всмоктування являє собою течію рідини по каналах Плато у бік потовщених ділянок, які знаходяться під меншим тиском.

Потрібно відмітити, що процес піноутворення складений через спільний вплив численних фізико-хімічних, фізико-технічних та інших чинників. Закономірність, якою характеризується процес утворення піни, істотно залежить від умов проведення конкретного технологічного процесу або експерименту. Безліч змінних параметрів, вплив яких не завжди піддаються обліку, практично виключає можливість точного математичного опису протікаючих процесів.

### ВЛАСТИВОСТІ ПІН

Для всебічної характеристики пінної системи можна виділити наступні основні властивості:

*піноутворююча здатність розчину (вспінюваність)* – кількість піни, виражена її об'ємом або висотою стовпа, який утворюється з постійного об'єму розчину при дотриманні певних умов;

*кратність піни  $\beta$*  являє собою відношення об'єму піни  $V_n$  до об'єму розчину  $V_p$ , який пішов на її утворення:

$$\beta = V_n / V_p = (V_g + V_p) / V_p.$$

*Стабільність (стійкість) піни* – її здатність зберігати загальний об'єм, дисперсний склад і перешкоджати витіканню рідини (сінерезису).

*Дисперсність піни*, яка може бути задана середнім розміром пухирця, розподілом пухирців за розмірами або поверхнею розділу розчин-газ в одиниці об'єму піни.

На піноутворюючу здатність розчинів впливає ряд чинників, таких як:

- присутність ПАР (так як для отримання стійких пін рідка фаза повинна містити, принаймні, два компоненти, один з яких володіє поверхнево-активними властивостями і здатний адсорбуватися на міжфазній поверхні);
- температура (зміна піноутворюючої здатності із зміною температури пов'язана з впливом великого числа чинників, облік яких утруднений, чим і пояснюється різна поведінка пін із зміною температури);
- рН середовища;
- величина поверхневого натягнення розчинів (показано, що із зменшенням поверхневого натягнення розчину його піноутворююча здатність збільшується і затрачується менша робота для отримання однакового об'єму піни);
- наявність домішок електролітів (на підвищення піноутворюючої здатності впливає зменшення радіуса гідратованих одновалентних катіонів електроліту, а також збільшення заряду катіона).

На стабільність пін також впливає присутність ПАР (при збільшенні концентрації ПАР в розчині стабільність пін, як правило, підвищується, досягаючи максимального значення при критичній концентрації міцеллоутворення, потім стабільність знижується).

Вплив температури на стійкість пін неоднозначний і пов'язаний з протіканням ряду конкуруючих процесів. Так, при підвищенні температури збільшується випаровування розчинника і піноутворюючої речовини і в залежності від будови піноутворювача і його концентрації стійкість піни може зростати або знижуватися. Крім того, при підвищенні температури меншає адсорбція ПАР, що може привести до зниження стабільності пін; і одночасно поліпшується розчинність піноутворювача, що сприяє збільшенню стійкості піни.

При підвищенні температури посилюються теплові коливання адсорбованих молекул, внаслідок чого механічна міцність поверхневого шару, утвореного молекулами піноутворювача, послабляється; в'язкість піноутворюючого розчину знижується і відповідно збільшується швидкість витікання рідини з піни, а також змінюються умови гідратації полярних груп піноутворювача; стійкість гідратних шарів знижується, що спричиняє зменшення стійкості піни.

У разі необхідності стабілізація пін досягається введенням у розчин речовин – *стабілізаторів*. Ці речовини, збільшуючи в'язкість розчину і плівок, сприяють уповільненню процесу витікання рідини з пін.

Вплив електролітів впливає різний чином на стабільність пухирців піни. Стабілізуючий вплив електролітів зумовлений електричними явищами в поверхневому шарі.

Певний вплив на стабільність пін надає природа газової фази (який газ, його вогкість та ін.).

На практиці піни часто взаємодіють з різними твердими тонкодисперсними речовинами (флотація, очищення відходячих газів, пилоподавлення та ін.). Стійкість трифазних пін, як правило, значно вище, ніж двофазних.

Стабілізацію трифазних пін зв'язують з механічним зміцненням плівок піни внаслідок їх «бронювання» частинками твердої фази. Це може бути навіть в тому випадку, коли дрібнодисперсних частинок недостатнє для повного покриття пухирців. Вважають, що тверді частинки закорковують канали Плато-Гіббса, зменшуючи тим самим швидкість витікання рідини. Встановлено, що вплив твердої фази на стійкість пін залежить від концентрації піноутворювача. Два важливих показники характеризують пінну структуру – густина і дисперсність.

Густина піни залежить від співвідношення рідкої і газової фаз, і може коливатися в межах від  $0,5\rho_p$  же до значень, близьких до нуля.

Густина піни можна математично зв'язати з іншою властивістю – питомою поверхнею  $S$  розділу фаз розчин-газ:

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

де  $\rho_0, \rho, \rho_p$  – відповідно початкове значення густини піни, густина піни і густина рідкої фази піни в певний момент часу;  $\sigma$  – поверхневе натягнення;  $\bar{p}$  – середній тиск всередині пухирця;  $S_0$  і  $S$  – відповідно: початкове значення площі поверхні розділу і значення площі розділу в певний момент часу.

Це вираження показує, що в процесі руйнування піни зменшення поверхні розділу супроводиться одночасним зменшенням густини.

На дисперсність пін істотний вплив надають фізико-хімічні властивості розчину (поверхневе натягнення, в'язкість, концентрація ПАР і т.ін.), спосіб змішування фаз, конструкція апарату, а також режим ведення технологічного процесу.

Діаметр пухирців піни збільшується із зменшенням концентрації ПАР, що пов'язано, головним чином, із зміною поверхневого натягнення розчину. Більш істотний вплив режиму ведення технологічного процесу і конструкції апарату. Рівняння, що описують залежність поверхні контакту фаз від різних чинників, як правило, виводять емпірично і вони справедливі лише для апаратів даного типу.

Між розмірами пухирців і стабільністю піни є певний зв'язок: для даних умов отримання піни і піноутворювача існує деякий інтервал розмірів пухирців, що володіють найбільшою стабільністю.

### *СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІН*

На відміну від рідин піни мають особливості, які дозволяють розглядати їх як структуровані системи, що володіють властивостями твердих тіл.

При розгляді піни у вигляді ізотропної і однорідної системи була виведена умова рівноваги піни:

$$P_i - P_{атм} = 2/3 \cdot \sigma \cdot S_{num} ,$$

де  $P_i$  і  $P_{атм}$  – тиск всередині осередку піни і зовнішній тиск;  $S_{num}$  – питома поверхня розділу фаз у піні; і рівняння для модуля пружності піни у вигляді:

$$\mu = 2/5 (P_i - P_{атм}).$$

Великий практичний інтерес викликають реологічні властивості пін. Так показано, що піни з меншими розмірами пухирців при однаковому складі володіють більшою структурно-механічною міцністю, причому введенням добавок можна регулювати реологічні властивості пін.

У процесі старіння пін в'язкість їх спочатку збільшується, а потім, у залежності від типу ПАР, може залишатися постійною або меншати. Є зв'язок між структурно-механічними властивостями піни, синерезисом і в'язкістю пове-

рхневих шарів. Високою в'язкістю володіють піни, які мають меншу швидкість закінчення рідини і високу в'язкість адсорбційних шарів.

### ТЕОРІЇ СТАБІЛЬНОСТІ ПІН

У цей час існує декілька теорій, що пояснюють стійкість пін. Однак ці теорії не виключають, а швидше взаємно доповнюють один одну.

Відомо, що рідини не здатні утворювати скільки-небудь стійку піну. Для отримання стійкої піни в рідкій фазі крім розчинника повинен знаходитися, принаймні, один поверхнево-активний компонент – піноутворювач, що адсорбується на міжфазній поверхні розчин - повітря.

За здатністю давати стійкі піни піноутворювачі діляться на два типи:

*Піноутворювачі першого роду.* Це з'єднання (нижчі спирти, кислоти, крезоли, анілін), які в об'ємі розчину знаходяться в молекулярно-дисперсійному стані. Стабільність пін збільшується з підвищенням концентрації піноутворювача, досягаючи максимального значення до насичення адсорбційного шару, і потім знижується майже до нуля.

*Піноутворювачі другого роду* (мила, синтетичні ПАР) утворюють у воді колоїдні системи, піни з яких володіють високою стійкістю. Витікання міжплівкової рідини в таких метастабільних пінах у певний момент припиняється, а пінний каркас може зберігатися тривалий час при відсутності руйнуючої дії зовнішніх чинників.

Стабілізація плівок піноутворювачами зумовлена наступними чинниками: *кінетичною дією*, що зводиться до уповільнення потоншення плівки; *підвищенням структурно-механічних властивостей* адсорбційно-сольватних шарів, а також *термодинамічним чинником* (розклинюючою дією).

Стійкість пін потрібно вивчати, розглядаючи три аспекти: стійкість до витікання рідини (сінерезису), зміни дисперсного складу і зменшення загального об'єму піни.

*Гідростатична стійкість пін* зумовлена їх здатністю перешкоджати витіканню рідини під впливом гравітаційних сил. Рух рідини проти сил тяжіння пояснюється капілярними ефектами внаслідок градієнта тиску рідини в каналах Плато. Умова гідростатичної рівноваги визначається співвідношенням:

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

де  $dp_{\Pi}/dh$  – градієнт тиску рідини в каналі Плато за висотою.

У залежності від абсолютного значення величин у цьому рівнянні відбувається:

- витікання рідини в полі сили тягаря, якщо  $\rho g > -dp_{\Pi}/dh$ ;

- капілярне всмоктування, якщо  $\rho g < -dp_{II}/dh$ .

При витіканні рідини градієнт тиску рідини в каналі Плато за висотою зростає, при досягненні максимального значення градієнта сінерезіс припиняється. Надалі витікання рідини можливе тільки внаслідок появи надлишкової рідини внаслідок руйнування пухирців.

У гідростатичній рівновазі піна знаходиться протягом деякого часу після утворення. Ця стадія характеризується перерозподілом рідини між окремими елементами піни.

З урахуванням існування деякого мінімального значення кратності  $\beta_{min}$  у нижньому шарі стовпа піни, при якому починається витікання, була отримана умова «невитікання» рідини:

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

де  $h_0$  і  $h_{кр}$  – початкова і критична висота стовпа піни;  $\beta_0$  – початкова кратність піни;  $B$  – константа;  $\bar{d}$  – середній розмір пухирця.

Однак ця умова може бути реалізована тільки при постійній дисперсності піни, що на практиці не здійснено.

Порушення гідростатичної рівноваги, пов'язане з перерозподілом рідини в піні, приводить до витікання рідини з піни, яке спричиняє зміну її кратності за висотою стовпа.

Кратність піни в залежності від висоти стовпа можна визначити за рівнянням:

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

де  $a$  – емпірична константа.

Показано також, що середнє значення кратності піни  $\bar{\beta}$ , що знаходиться в гідростатичному рівноважному стані, визначається її дисперсністю і висотою стовпа:

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

де  $\bar{r}$  – середній радіус осередків піни;  $\rho$  – густина рідини;  $\sigma$  – поверхневе натягнення.

Гідростатична стійкість зберігається лише протягом декількох хвилин після утворення піни, потім стійкість порушується і настає витікання рідини.

Процес руйнування піни графічно описується залежностями в координатах  $lg\beta-\tau$ , тангенс кута яких може служити мірою стійкості пін у даний момент часу.

*Агрегативна стійкість пін* пов'язана з їх здатністю зберігати постійний дисперсний склад. Руйнування структури піни (зміна її дисперсного складу) відбувається внаслідок перенесення газу між пухирцями піни і руйнування плівок пухирців (коалісценція). Ці процеси приводять до зменшення поверхні розділу фаз у піні.

### ЧИННИКИ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ СТІЙКІСТЬ ПІН

*Чинник стійкості, зумовлений ефектами Марангоні і Гіббса.* Тонкі плівки володіють здатністю реагувати на локальні зміни товщини, внаслідок чого відбувається як би «залічення» ослабленої ділянки. Воно відбувається за рахунок поверхневої течії розчину з області низьких поверхневих натягнень в область великих значень  $\sigma$  (ефект Марангоні). Можливий і інший шлях самовідновлення плівки – внаслідок міграції молекул ПАР з об'єму розчину до поверхневого шару.

Стабілізація плівок, за Гіббсом, пояснюється виникненням локальних різниць поверхневого натягнення під впливом механічних або термічних впливів, що викликають розтягнення плівки. Локальна різниця поверхневих натягнень в плівці піни зумовлює виникнення потоку молекул ПАР в адсорбційному шарі у бік більш низької концентрації – до розтягнутої частини плівки.

Основою теорії Гіббса є припущення про пружність плівки, для кількісної характеристики якої він ввів поняття модуля пружності. При розтягненні плівки внаслідок підвищення поверхневого натягнення виявляється її пружність, сили якої приводять як би до зворотного скорочення плівки. Пружність плівки ( $E$ ) за Гіббсом визначається відношенням збільшення поверхневого натягнення до відносного приросту її площі внаслідок місцевого розширення:

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

При виконанні умови  $E > 0$  плівка стійка до будь-яких локальних впливів, оскільки сили пружності здатні запобігти руйнуючій дії впливів і повернути її в початковий стан.

*Структурно-механічний чинник стійкості.* Структурно-механічна теорія стійкості пін була розроблена на основі представлень Плато. Якщо адсорбційний шар володіє малою міцністю, стабільність пухирців досягає максимального значення при невеликій концентрації ПАР (до настання межі адсорбції); при збільшенні концентрації ПАР стабільність меншає. При підвищенні міцності адсорбційного шару максимум стабільності пухирців зсувається у бік великих концентрацій ПАР, досягаючи граничного значення при насиченні адсорбцій-



ного шару. Було висловлене припущення про те, що стійкість адсорбційних шарів (у тому числі і зовнішніх) визначається їх механічними властивостями нарівні з концентрацією ПАР. Але механічну міцність адсорбційних шарів потрібно розглядати як необхідний, але недостатній чинник стабілізації.

*Розклинюючий тиск як термодинамічний чинник стійкості.* Розклинюючий тиск являє собою надлишковий тиск тонкого шару рідини, перешкоджаючий потоншенню шару під впливом зовнішніх сил, і воно дорівнює різниці тиску на тонкий шар з боку фаз, між якими він знаходиться, і тиску всередині фази, з якої утворений тонкий шар. У залежності від знака розклинюючого тиску тонкий шар може ставати товше або тонше. У плівці, обмеженій з двох сторін газом, розклинюючий тиск визначається різницею капілярного тиску. Потрібно враховувати, що цей чинник також недостатній для забезпечення стійкості пін.

### ПРОЦЕСИ МИМОВІЛЬНОГО РУЙНУВАННЯ ПІН

Піна, як будь-яка дисперсна система, є агрегативно нестійкою. Нестабільність піни пояснюється наявністю надлишку поверхневої енергії, пропорційної поверхні розділу фаз рідина - газ.

Руйнування піни відбувається внаслідок наступних процесів:

- закінчення міжплівкової рідини;
- дифузії газу між пухирцями;
- розриву індивідуальних плівок піни.

Для вираження внеску трьох складових руйнування піни в сумарний процес ввели величини  $L_l$  і  $L_g$ , що характеризують відповідно середній час «життя» рідини і газу в піні:

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

і

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

де  $V_{0l}$  і  $V_l$  – об'єм рідини в піні, відповідно в початковий момент і в момент часу  $\tau$ ;  $V_{0g}$  і  $V_g$  - об'єм газу в піні, відповідно в початковий момент і в момент часу  $\tau$ .

Однак ці величини не дозволяють надійно характеризувати стійкість піни загалом. Більш точно стійкість піни описує величина  $L_f$ , що характеризує середній час «життя» піни:

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

або:

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

де  $V_{0\Pi}$  та  $V_{\Pi}$  – об'єм піни відповідно в початковий момент і до часу  $\tau$  ;  
 $V_{\Pi} = V_l + V_g$ .  $\tau_k$  – час повного руйнування піни.

При введенні відносної густини піни (величина зворотна кратності)  $\rho = V_l/V_{\Pi}$  величину  $L_f$  можна розрахувати через  $L_l$   $L_g$ :

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

де  $\rho_0$  – початкова відносна густина піни.

Середній час життя піни завжди має проміжне значення між  $L_l$   $L_g$ .

*Витікання рідини.* Витікання рідини з пін відбувається по каналах Плато-Гіббса під дією сил тяжіння і капілярних сил всмоктування. Гравітаційні сили регулюють витікання рідини через мережу каналів Плато, але впливають зне-важливо малим чином на перетік рідини з плівок до цих каналів, який зумовле-ний, головним чином, капілярними силами і не залежить від орієнтації плівок.

Витікання рідини складається з стадій прискорення витікання і сінерезі-су, що протікає з постійною швидкістю. При витіканні рідини виникає і зростає градієнт капілярного тиску за висотою стовпа, перешкоджаючий подальшому витіканню рідини. Швидкість витікання безперервно меншає аж до повного руйнування піни.

При збільшенні вмісту ПАР в піноутворюючому розчині меншає швид-кість витікання рідини і збільшується тривалість витікання, що можна зв'язати з підвищенням структурно-механічної міцності плівок і посиленням взаємодії між адсорбційними шарами.

*Дифузійне перенесення газу.* Тиск у пухирцях зворотно пропорційний ра-діусу пухирця. Оскільки піни практично завжди полідисперсні, тиск у пухир-цях піни не буде однаковим. Різниця тиску в пухирцях зумовлює дифузію газу з області високого тиску (дрібні пухирці) в область низького тиску (великі пухи-рці). Дифузія газу приводить до того, що маленькі пухирці меншають і зреш-тою зникають, а великі пухирці зростають. Таким чином, дифузія збільшує по-лідисперсність пін.

*Руйнування плівок.* Плівка піни при досягненні певної (критичної) товщи-ни руйнується. Це третій важливий чинник руйнування пін у процесі старіння.

Механізм руйнування товстих і тонких плівок не однаковий. Це зумовлене тим, що, завдяки наявності прошарку розчину між адсорбційними шарами, обидві поверхні товстої плівки можуть розглядатися незалежно. Процес руйнування в більшій мірі залежить від товщини плівки, чим від поверхневого натягнення. Тому імовірність розриву більше для плівок меншої товщини.

Розрив плівки зумовлений утворенням на поверхнях плівки покривлених ділянок, виникаючих під дією теплових флуктуацій і що приводять до локальних змін товщини плівки. На потовщену ділянку плівки діє виникаючий в йому місцевий капілярний тиск і негативний розклинюючий тиск з напрямом, протилежним капілярному, яке відновлює товщину плівки.

При допущенні, що поверхнева енергія плівки повністю перетворюється в кінетичну енергію рідини, можна розрахувати швидкість розриву:

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

Згідно з вимірюваннями, швидкість руйнування плівок знаходиться в межах 350 – 1500 м/с і залишається постійним протягом всього процесу розриву плівки.

Руйнування пухирців у стовпі піни відбувається після того, як закінчуються процеси витікання і дифузії, а плівки піни досягнуть критичної товщини.

## ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПІН

### *Застосування пін у флотації*

Флотація застосовується для збагачення заздалегідь подрібнених руд різних металів, твердого палива і неметалічних корисних копалин. При флотаційному розділенні компонентів за допомогою пін у водну колоїдну систему при перемішуванні подають повітря, гідрофобні частинки прилипають до пухирців повітря, а гідрофільні залишаються у водній фазі. Відділивши піну від водної фази, отримують продукт, збагачений гідрофобними частинками. Відмінності в поверхневих властивостях частинок, що розділяються створюють шляхом введення спеціальних реагентів: *збирачів (колекторів), регуляторів (активаторів і депресорів), піноутворювачів і флокулянтів.*

Дія *збирачів* зумовлена зменшенням змочуваності мінеральних частинок водою внаслідок адсорбції збирача на поверхні мінералу. Адсорбовані молекули збирача орієнтовані так, що гідрофобна частина їх звернена у бік рідкої фази.

При використанні в якості збирача малодисоціюючих з'єднань на поверхні частинок адсорбуються молекули цієї речовини. Оскільки молекулярна адсорбція не впорядкована, зменшення змочуваності водою і відповідно посилення флотаційної дії не відбувається. Тому в розчин вводять *активатор*, який со-

рбується на поверхні мінералу і забезпечує орієнтацію молекул збирача неполярною групою у бік водної фази.

*Регулятори* застосовують для підвищення вибірковості флотації або міри видобування мінералів. Вони мають двояке призначення: посилювати або ослаблювати гідрофобні властивості поверхонь.

Активуюча дія регуляторів флотації пов'язана з їх впливом на склад рідкої фази і поверхневого шару. Депресуюча дія регуляторів полягає в придущенні ефективності адсорбції збирача частинками мінералів, а також у підвищенні змочуваності частинок. Крім того, депресори можуть утворювати із збирачем малорозчинні з'єднання. На поверхні мінералу може також формуватися покриття, перешкоджаюче контакту між адсорбованим шаром збирача і пухирцем повітря. У деяких випадках має місце розчинення поверхні мінералу з виділенням іонів, що активують флотацію.

На результати флотації істотний вплив надає розмір пухирців повітря у флотаційній пульпі. Дрібні пухирці зберігаються в пульпі досить довго, однак вони не виносять на собі зерен навіть середніх розмірів. Великі – знаходяться в пульпі нетривалий час і тому для флотації вони не ефективні.

При флотації газ диспергується при проходженні через пори барботера. Розрізняють три режими барботажу: *бульбашковий, проміжний і струменевий*. При малій швидкості газу має місце бульбашковий режим, коли частота утворення пухирців не надає впливу на їх розміри. Розмір пухирців, що утворюються при бульбашковому режимі барботажу, можна визначити:

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

де  $R$  – радіус отвору барботера;  $\sigma$  – поверхневе натягнення;  $\rho$  – густина рідкої фази.

Однак у цьому рівнянні не враховується вплив в'язкості рідини на розміри пухирців, що утворюються, а це приводить до 15-20% погрішності.

Проміжний режим барботування характеризується тим, що спочатку, при збільшенні швидкості газу, розмір пухирців зменшується і при деякій швидкості утворюються пухирці найменшого діаметра. Це явище пояснюється виникненням вертикальних потоків рідини, що передчасно відривають пухирці від отвору барботера. При проміжному режимі на розмір пухирців впливає відстань між отворами барботера. При подальшому збільшенні швидкості газу безпосередньо перед настанням струменевого режиму розмір пухирців зростає.

Струменевий режим барботування виникає при досягненні швидкості течії газу через отвори аератора вище деякого критичного значення. Газовий потік являє собою суцільний струмінь, який розпадається на окремі пухирці на невеликій відстані від отворів барботера. Критична швидкість залежить від діаметра отворів аератора: чим більше діаметр, тим менше критична швидкість.

Швидкість сплиття пухирців лише в початковий момент барботування непостійна. Надалі підймальна сила урівноважується силою опору середі і швидкість сплиття сферичного пухирця згідно із законом Стокса стає постійною. Однак відповідність швидкості сплиття закону Стокса має місце тільки для невеликих пухирців, і швидкість сплиття сукупності пухирців може значно відрізнятись від швидкості сплиття одиночного. Колективна швидкість сплиття пухирців залежить від їх діаметра, частки диспергованого в рідині газу і наявності в рідині ПАР.

У залежності від критерію Рейнольдса розрізняють *стоксовський* ( $Re \leq 0,5$ ), *перехідний* ( $0,5 \leq Re \leq 100$ ) і *потенційний* ( $100 < Re \leq 1500$ ) режими барботування. Показано, що колективна швидкість сплиття при стоксівському режимі відрізняється від швидкості сплиття одиночних пухирців множителем  $(1 - \varphi^{1/3})$ , (де  $\varphi$  – частка диспергованого в рідині газу). Для потенційного режиму цей множник являє собою відношення  $(1 - \varphi)^2 / (1 - \varphi^{5/3})$ , а перехідний режим характеризується більш складною залежністю.

Істотний вплив на швидкість сплиття надає наявність в розчині ПАР. При барботуванні газу на поверхні зростаючого пухирця утвориться адсорбційний мономолекулярний шар, міра заповнення якого залежить від режиму барботування, властивостей молекул ПАР та ін. Так, при стоксівському режимі цей шар робить поверхню пухирця повністю «загальмованим» і в присутності ПАР вплив змісту газу  $\varphi$  на колективну швидкість більше, ніж на швидкість сплиття одиночного пухирця. При потенційному режимі барботування адсорбовані молекули ПАР переносяться в «кормову» частину пухирців, де відбувається їх десорбція. Тому лише частина пухирця виявляється покритою щільним адсорбційним шаром ПАР, що спричиняє зростання сили опору підйому пухирців.

Як вже було сказано, стійкість флотаційних пін і їх структурно-механічні властивості, як правило, збільшуються в присутності мінеральних частинок. Стабілізація пін пояснюється, в основному, звуженням каналів Плато, що приводить до уповільнення витікання міжплівкової рідини, а також до утворення корок із зерен, що не прилипають до пухирців.

Флотаційні піни розрізняють за мірою мінералізації, яка характеризує частку поверхні пухирця, покриту частинками.

Пухирці повітря при підйомі стикаються з мінеральними частинками, і в результаті частинка може прикріпитися до поверхні пухирця. Попадаючи на пухирець повітря, мінеральні частинки починають ковзати по ньому, і закріплюються в його «кормовій» частині. Для закріплення частинки необхідне дотримання наступної умови:

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

де  $F$  – сила прилипання;  $m$  і  $P$  – маса частинки і сила тяжіння (в рідині);  $r$  – радіус пухирця;  $\varphi_0$  і  $\varphi$  – кути прилипання частинки відносно осі пухирця відпові-

дно в початковий момент часу (момент зіткнення частинки з пухирцем) і в момент часу  $\tau$ .

Якщо це співвідношення не виконується, відбувається відрив частинки (як правило, в «кормовій» напівсфері).

Переважаючою для флотації є велика відмінність в розмірах пухирця і частинки і непружне зіткнення. Крім того, прилипання частинки до пухирця відбувається при поганому змочуванні її поверхні.

Для оцінки ефективності флотації машинами використовується рівняння:

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

де  $k$  – коефіцієнт швидкості флотації;  $S$  – коефіцієнт селективності;  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  – міра видобування мінералу і породи в піну, відповідно.

Як кінетичний критерій флотації використовується коефіцієнт мінералізації, що являє собою відношення концентрації даного компонента в піні -  $C_n$  до його концентрації в пульпі –  $C_{\text{пуль}}$ :

$$M = C_n / C_{\text{пуль}}$$

Природно, збагачення має місце лише при умові  $M > 1$ .

### *Пилоловлювання і пилоподавлення*

Для проведення різних процесів хімічної технології, в тому числі для очищення газів від пилу та інших забруднень, все більше застосування знаходять, різні за конструкцією апарати з пінним шаром.

Об'єм спіненої в апараті рідини залежить не тільки від режиму роботи, але і від фізико-хімічних властивостей рідини. Так, з пониженням поверхневого натягнення рідини стовп піни зростає внаслідок збільшення механічної міцності пухирців і навпаки.

Рухливість піни і її структура залежать від швидкості газового потоку в апараті. У залежності від швидкості газу можливі три гідродинамічних режими:

- газ розподілений в рідині;
- газ і рідина відносно рівномірно розподілені в об'ємі шару (звертання фаз);
- рідина розподілена в газі.

Апарати працюють в пінному режимі при швидкості газу в повному перерізі на рівні 1 – 4 м/с. При меншій швидкості значно збільшується витік рідини і ефективність очищення знижується. Висока швидкість не дозволяє здійснити пінний режим, спостерігається прорив газу у вигляді струменів, і міра очищення також меншає.

Уловлювання пилу в апараті протікає в три стадії:

- осадження в підґратковому просторі (частинки >10 мкм);
- уловлювання в піні внаслідок удару об її пухирці (частинки від 4 до 10 мкм)
- турбулентне осадження в шарі піни ( частинки <4 мкм).

Міра уловлювання твердих частинок залежить від висоти шару піни і від розмірів частинок. У пінних апаратах краще вловлюється гідрофільний пил, ніж гідрофобний. Для підвищення ефективності пиловловлювання відходячі гази задалегідь обробляють аерозолем розчину ПАР або пропускають через електричне поле.

Коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) апарату з пінним шаром можна розрахувати таким чином:

$$\eta_{\Pi} = 1 - (1 - \eta)^n,$$

де  $\eta_{\Pi}$  – к.к.д. апарату;  $\eta$  – к.к.д. однієї полиці;  $n$  – число полиць.

### *ПІНОГАСІННЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ*

Деякі виробничі процеси супроводяться піноутворенням, яке може викликати ряд технологічних і економічних ускладнень.

Подавлення піни можна здійснити безпосереднім її руйнуванням шляхом введення в середу хімічних речовин або за допомогою спеціальних пристроїв, а також непрямими методами (видобування з розчинів піноутворювачів, стабілізаторів піни або їх деструкція, ведення процесів, що обмежують або що виключають утворення піни).

Способи піногасіння діляться на: *хімічні, фізичні і механічні*.

Застосування нехімічних способів більш економічне при постійному і інтенсивному піноутворенні. Хімічні – при епізодичному.

#### *Кінетика піноутворення*

Висота шару піни (її об'єм), виникаючої в процесі, залежить від співвідношення швидкостей утворення і руйнування піни. Так, об'єм піни  $V$ , що виходить при барботуванні, визначається об'ємом газу  $Q$  і стабільністю піни  $\tau$  (еквівалентної середньому часу «життя» пухирця), тобто:

$$V = Q \cdot \tau.$$

Якщо об'єм піни збільшується за рахунок переходу в неї лише деякої частини газу, що подається в систему, то приріст її об'єму  $\Delta V_I$  за час  $\Delta \tau$  складе

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

де  $\alpha$  – частка газу, що перейшов в піну.

Величина  $\alpha$  залежить від багатьох чинників. У процесах з механічним перемішуванням, коли питомі витрати газу невеликі, пухирці малі за розмірами і рівномірно розподілені по перетину апарату, а піна, що утворюється має досить високу стійкість, в піну переходить весь барботуючий газ, тобто  $\alpha = 1$ . Внаслідок витікання внутріплівкової рідини, руйнування плівок піни і дифузії газу шар піни, що знаходиться на поверхні рідини, при відсутності аерації, поступово руйнується. Об'єм піни  $\Delta V_2$ , що руйнувалася за час  $\Delta \tau$ , в першому наближенні можна прийняти пропорційним загальному об'єму піни

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

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності, що характеризує швидкість руйнування піни.

Оскільки утворення і руйнування піни протікає одночасно, загальний приріст об'єму  $\Delta V$ , що дорівнює різниці  $(\Delta V_1 - \Delta V_2)$  при  $\alpha = 1$ , складе

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

Це рівняння показує, що швидкість приросту об'єму піни максимальна на початку процесу, а при збільшенні загального об'єму піни швидкість приросту знижується. Рівень піни стабілізується при умові рівних швидкостей утворення і руйнування піни, тобто  $dV/d\tau = 0$ , а об'єм піни досягає деякого стабільного значення:

$$V_{ст} = Q/K.$$

Таким чином, значення стабільного об'єму піни пропорційне інтенсивності барботування або об'ємній швидкості газу. Звідси слідує, що піноутворення можна регулювати шляхом зміни витрати газу. Для примусової підтримки висоти шару піни в апараті на рівні, меншому, ніж той, який відповідає стабільній висоті піни для даної швидкості газу, застосовують різні способи боротьби з піною.

*Хімічне піногасіння.* При застосуванні піногасників до останніх пред'являються наступні основні вимоги:

- піногасник повинен володіти високою ефективністю, тобто швидко гасити піну в малих концентраціях і тривалий час перешкоджати утворенню новою. Ефективність піногасника визначається не тільки властивостями агента для гасіння піни, але і властивостями середи, що пі-



длягає належній обробці, а також умовами ведення технологічного процесу;

- піногасник не повинен змінювати властивостей напівфабрикату і заважати його подальшій переробці;
- піногасник не повинен надавати токсичної дії;
- піногасник не повинен при зберіганні і тепловій обробці змінювати свої властивості.

Як піногасники особливо широко застосовують кремнійорганічні з'єднання. Вони ефективні практично у всіх процесах, хімічно інертні, стійкі при високих температурах, доступні і дешеві. Їх застосовують як у вигляді водних суспензій, так і в суміші з гасом, толуолом, циклогексаном. Для підвищення ефективності кремнійорганічних піногасників часто додають наповнювачі: діоксид кремнію, тальк, оксид алюмінію, аміді, що швидко твердіють.

Композиція для піногасіння, як правило, складається з агентів, що гасять піну, розчинників (диспергаторів), емульгаторів і стабілізаторів емульсії.

Розглядаючи хімічні піногасники, потрібно особливо зупинитися на амфотерних ПАР, які, в залежності від умов їх застосування, можуть бути використані як вспінювачі, так і як піногасники. Зміна властивостей ПАР внаслідок зміни температури системи може бути пояснена таким чином. З пониженням температури збільшується гідрофільність молекул, при цьому коефіцієнт розтікання приймає негативні значення і речовина виявляє піноутворюючі властивості. При підвищенні температури речовина стає гідрофільною, коефіцієнт розтікання зростає до позитивних значень, що відповідає появі у речовини властивостей піногасника. Таким чином амфотерні з'єднання можна використати для регулювання піноутворення.

Для вияву дії піногасіння піногасники повинні мати певні фізико-хімічні властивості:

- а) вони повинні мати низьке поверхневе натягнення і поверхневу активність вище, ніж у піноутворювача;
- б) розчинність піногасника в рідині, що підлягає обробці, повинна бути незначною;
- с) піногасники повинні мати здібність розтікатися на поверхні піноутворюючого розчину.

За способом дії піногасники прийнято поділяти на два типи: *речовини, що запобігають утворенню піни, і речовини, що руйнують піну, яка вже утворилася*. Дія агента, що руйнує піну, ефективна, але короткочасна. Агент, що запобігає піноутворенню, ефективний більш тривалий час.

Ефективність піногасіння можна розрахувати за формулою:

$$a = \frac{100h}{h_{\max}},$$

де  $a$  – частка зруйнованої піни;  $h$  – висота стовпа піни, зруйнованого при введенні краплини піногасника або розчину піноутворювача, насиченого піногасником;  $h_{max}$  – максимальна висота стовпа піни, яка підлягає руйнуванню.

Ефективність попередження піноутворення дорівнює:

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

де  $b$  – частка піни, яка була подавлена за допомогою антивспінюючого агента;  $h_{max}$  – максимальна висота стовпа піни, що утворюється з розчину піноутворювача;  $h$  – висота стовпа піни, що утворюється в присутності краплини піногасника або розчину піноутворювача, який насичений піногасником.

Потрібно враховувати, що хімічні піногасники з течією часу втрачають свою ефективність. Одна з можливих причин зниження ефективності дії піногасника зумовлена насиченням нижчерозташованої піноутворюючої рідини при розтіканні піногасника, внаслідок чого швидкість розтікання меншає. Інший можливий механізм зникнення дії піногасіння, що доповнює запропонований, пов'язаний з солюбілізацією піногасника у піноутворюючому розчині. Крім того, можливе також зникнення дії піногасіння за рахунок осадження піногасника на поверхні зважених частинок або на стінках апарату.

*Нехімічні способи боротьби з піноутворенням.* До цих способів відносяться механічні і фізичні.

Суть *механічних способів* піногасіння полягає в руйнуванні піни шляхом механічної дії на пухирці. З цією метою частіше за все використовують різного типу пристрої, що обертаються, які можуть бути змонтовані в технологічному апараті безпосередньо на валу перемішуючого пристрою у верхній його частині або встановлені автономно. До цих способів відносяться також:

- розбризкування рідини, що гасить піну на її поверхню за допомогою сопел, дисків і т.ін.;
- накладення вібрації;
- відведення піни в резервуар для її збору;
- створення розрядження в резервуарі для збору піни і багато які інші.

Слід однак відмітити, що механічні способи придушення піни не завжди виявляються результативними. До нестач механічних пристроїв можна віднести: низьку ефективність їх при утворенні в апараті великого об'єму в'язкої піни з міцними стінками пухирців; необхідність установки на апараті громіздких пристроїв, що ускладнюють експлуатацію; велика витрата споживаної потужності.

*Фізичні способи піногасіння.* До цієї групи відносяться такі способи, як *термічний, акустичний, накладення радіоактивного випромінювання, електричного і магнітного полів.*

Термічний спосіб використовують для руйнування піни, що утворюється у випарних апаратах, а також для руйнування піни стічних вод. Цей метод заснований на випаровуванні рідини з пухирців піни, що полегшує їх розрив.

При акустичному способі піна руйнується внаслідок вібрації пухирців і їх розриву (опромінювання йде ультразвукове або низькочастотне).

Незважаючи на різноманіття прийомів і коштів нехімічних способів боротьби з піноутворенням, всі вони мають ти чи інші недоліки, які або обмежують їх застосування, або взагалі не дозволяють їх використовувати в деяких схемах.

Враховуючи певні переваги хімічних піногасників, потрібно вважати доцільним застосування комбінованих способів, наприклад, поєднання хімічних піногасників з механічними руйнівниками піни.

## ТЕМА 6

### *ПРОЦЕСИ КОДИЦІЮВАННЯ В ВИРОБНИЦТВІ МІНЕРАЛЬНИХ СОЛЕЙ І ДОБРІВ*

Застосування мінеральних добрив часто буває ускладнено через їх недовільні фізико-механічні властивості (адгезія, зависання в апаратах, пиловиділення, поглинання вологи з атмосфери та ін.). Ці явища дещо нівелюються при ущільненні структури гранулюванням, висушуванням, охолодженням, а також за рахунок хімічних перетворень. Однак часто продукт, який пройшов всі стадії переробки, не набуває необхідних фізико-механічних властивостей. В результаті через велику гігроскопічність добриво розпливається або, навпаки, злежується, перетворюючись в монолітну брилу, тобто збереження його споживчих властивостей при транспортуванні, зберіганні і внесенні в ґрунт невисоке.

*Доведення фізико-механічних властивостей продукту до рівня, що забезпечує його тривале збереження, називають кондиціюванням.* Цей процес проводять на кінцевій стадії отримання добрив. Він полягає в зниженні гігроскопічності і злежуваності шляхом поверхневого модифікування гранул, тобто нанесенні речовин, що запобігають поглинанню добривом вологи, утворенню кристалічних зв'язків між частинками або тих, що знижують силу тертя між ними.

Злежуваність – результат поверхневої дифузії деяких найбільш рухливих солей в зону контактів гранул. Вогкість стимулює інтенсивність дифузії водно-сольових комплексів і є головним чинником, що визначає злежуваність добрив. При цьому важливий не стільки середній рівень вологи, скільки розподіл її за об'ємом гранули, тобто вміст вологи у поверхневому шарі. Вміст вологи в продукті у процесі зберігання змінюється в залежності від його гігроскопічності. У зв'язку з цим вибір методу зниження злежуваності запропоновано робити за коефіцієнтом гігроскопічності  $\gamma$ , що характеризує швидкість поглинання зразком парів води. Вважається, що при  $\gamma \leq 1$  моль/кг·г речовина негігроскопічна, при  $\gamma \geq 5$  моль/кг·г – сильно гігроскопічна.

У залежності від коефіцієнта гігроскопічності  $\gamma$  для модифікування рекомендовані наступні покриття:

- при  $\gamma = 3,5 - 5,0$  – гідрофільні обпудрюючі речовини;
- при  $\gamma = 5,0 - 10,0$  – поверхнево-активні і обпудрюючі добавки;
- при  $\gamma > 10,0$  – полімерні капсули.

Модифікатори прийнято ділити на: *гідрофільні і гідрофобні*.

Як гідрофільні модифікатори можуть бути використані природні силікати та алюмосилікати: діатоміт (кізельгур), каолін, перліт та ін. Їх ефективність у великій мірі залежить від структури і вогкості модифікатора, його адгезії до поверхні гранул. З метою збільшення останньою застосовують обмаслюючі добавки.

Прилипаємість порошкоподібних добавок впливає великий чином на ефективність їх модифікуючої дії. Діатоміт і каолін практично повністю прилипають до поверхні гранул і не відділяються при транспортуванні і зберіганні. Більш того модифікування діатомітом приводить до збільшення міцності поверхневих шарів і зменшення стираємості продукту. Практика показала, що досить нанести 1,2 – 1,5% діатоміту, щоб повністю усунути злежуваність добрив.

Висока гігроскопічність не завжди зумовлює активність модифікатора. Передбачають, що ефективність гідрофільних модифікаторів пропорційна їх коефіцієнту гігроскопічності і зворотно пропорційна насипній густині.

Серед гідрофільних порошоків найбільший практичний інтерес в якості антизлежувача представляють вермикуліт і тальк. Для поліпшення їх налипаємість використовуються більш в'язкі обмаслюючі агенти, в тому числі з деяким вмістом полімерів.

Вермикуліт – природний алюмосилікат, гідрослюда міняє свої властивості по мірі збільшення температури прожарювання. При випаленні утворюється так званий спучений вермикуліт. Тільки цей продукт володіє значною модифікуючою дією. Вермикуліт вельми ефективно сприяє усуненню ущільненості добрив, і в цьому відношенні він значно перевершує всі інші обпудрюючі добавки. Можна було б рекомендувати його для широкого використання, якби не висока вартість, зумовлена необхідністю високотемпературної обробки. У тальку ефект усунення злежуваності нижче, ніж у вермикуліта, але вище, ніж у інших модифікаторів. Крім того, тальк значно дешевше за інші модифікатори.

Для кондиціювання добрив використовуються також ПАР, до представників яких можна віднести вищі аліфатичні аміни і їх кубові залишки, сульфонат, сульфанол, стеарат кальцію, жирні кислоти та ін. Великий вплив на ефективність цих модифікаторів мають їх концентрація, фізичні властивості і структура гранул. Чим менше в'язкість і поверхневе натягнення розчинів ПАР і чим міцніше їх сорбційний зв'язок, тим більше ПАР проникає вглиб гранули і тим вище модифікуючий ефект.

Ефективність різних модифікаторів оцінюють по коефіцієнту  $\beta_m$ . Модифікатор ефективно усуває злежуваність при  $\beta_m \geq 1$ . Коефіцієнт  $\beta_m$  розраховують з рівняння:

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

де  $\sigma_M$  та  $\sigma_0$  – міцність зразка з модифікатором і без нього (при випробуванні на злежуваність);  $C_M$  – вміст модифікатора в зразку.

Механізм дії обпудрюючих добавок зумовлений сушінням поверхні гранул добрив і створенням бар'єрів, що заважають дифузії.

ПАР блокують транспортні шляхи дифузії гідратованих молекул солей в зону контакту гранул, що призводить до істотного зменшення дифузійного потоку. Найбільша ефективність у ПАР з променевою симетрією молекул, що мають на одному з кінців кислотну або гідроксидну функціональну групу, яка з іонами кристалів утворює міцні адсорбційні зв'язки.

Злежуваність усувається повністю при покритті гранул ізолюючими плівками. Вони бувають органічними (карбамідо-формальдегідні смоли, віск, парафін, бітум, кремнійорганічні з'єднання та ін.) і неорганічними (сірка, фосфогіпс, доломіт, фосфоритна мука, магнезит та ін.).

Перспективність тих або інших покриттів і методів їх нанесення цілком визначається витратами на виробництво. Тому доцільне застосування недефіцитних капсулянтів, наприклад відходів інших виробництв, зниження їх витрати при збереженні достатньої ефективності.

Особливе місце займають покриття з менш гігроскопічних добрив, як, наприклад, фосфатні покриття, що отримуються взаємодією доломіту з пульпою суперфосфату. Ефективне нанесення фосфоритної муки або фосфогіпсу в суміші з розчином моноамонійфосфату. Так, запропоновано на поверхню азотвмісних гранул наносити шар фосфатів амонію або їх суміші з калійним компонентом. Завдяки мінімальній поверхні контакту речовин, що змішуються фізичні властивості суміші не гіршають, а наявність на поверхні гранул менш гігроскопічної речовини оберігає добриво від злежування. Двошарові гранули не містять інертних речовин, живлячі елементи рівномірно розподілені в масі добрива, а їх співвідношення залежить від товщини оболонки.

Основні вимоги до покриттів: достатня товщина, міцність і густина оболонки, рівномірність її розподілу по поверхні гранул. Чим якісніше плівка, тим менше треба капсулюючої речовини для досягнення необхідної ефективності покриття. Найбільш технологічні два прийоми нанесення плівок – отвердженням рідини на поверхні рухомих частинок і нашаруванням суміші порошку і рідини.

Покриття плівками з точки зору збільшення розміру частинок – різновид процесу гранулювання з механізмом зростання по поверхні. При виборі режиму процесу покриття плівками важливо визначити умови, що виключають утворення нових частинок і агрегатів гранул.

Сила адгезії краплини до частинки залежить від шорсткості поверхні гранул, а також від властивостей рідини, найбільш важливим з яких для рідин, що кристалізуються є співвідношення в краплині рідкої і твердої фаз. На нього впливають температура, вогкість і хімічний склад пульпи.

Для покриття плівками використовується, як правило, апарат з псевдозрідженим шаром. Апарати барабанного типу також застосовують для отримання плівок з рідини, але тільки в безретурних режимах.

У процесах поверхневого модифікування добрив великий вплив надає стан поверхні частинок, на який, в свою чергу, впливає тоніна помолу. Так, із зменшенням тоніни помолу меншає пористість матеріалу і кількість рідини, необхідної для заповнення пір. Для отримання плівок з частинок грубого помолу потрібно більше зв'язуючого, ніж при тонкому помолі частинок.

Товщина і рівномірність покриття залежать від рівномірності розподілу зв'язуючого. Великі краплини ініціюють утворення грудок речовини плівки.

При гарному перемішуванні і дрібнодисперсному розпилюванні рідини шихта гомогенізується і утворюються гранули з рівномірним покриттям.

Якщо в якості зв'язуючого використовують рідину, що розчиняє речовину покриття, на процес кондиціонування впливає температура: чим вона вище, тим менше потрібно зв'язуючого. З підвищенням температури змінюються такі властивості рідини, як в'язкість і поверхневе натягнення, що призводить до зменшення її питомої витрати на змочування поверхні. Зменшення в'язкості і поверхневого натягнення рідини полегшує взаємне переміщення частинок при механічному впливі на гранулу. У результаті утворюються більш міцні плівки.

Гранули-ядра і порошок, що нашаровується одночасно зрошують зв'язуючим. Маючи різну структуру, вони по-різному змочуються рідиною. На поверхні ядер тимчасово створюється надлишок рідкої фази і утворюються плівки. Однак з течією часу рідина перерозподіляється, йдучи в глибину гранул, і плівка руйнується.

Для отримання плівок необхідної якості при мінімальній витраті порошку і зв'язуючого шихту треба зволожувати поступово з урахуванням кінетики вологопоглинання.

### РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

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.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	<b>5</b>
<b>ТЕМА 1</b> .....	<b>5</b>
<i>ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ</i> .....	<b>5</b>
<i>КЛАСИФІКАЦІЯ МОДЕЛЕЙ ХТС</i> .....	<b>9</b>
<i>СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ</i> .....	<b>10</b>
<i>ЕФЕКТИВНІСТЬ ФУНКЦІОНУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ</i> .....	<b>11</b>
<b>ТЕМА 2</b> .....	<b>13</b>
<i>ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ І АПАРАТИ</i> .....	<b>13</b>
<i>ОСНОВИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧІ В ХІМІЧНІЙ АПАРАТУРІ</i> .....	<b>13</b>
<i>СПОСОБИ НАГРІВУ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ</i> .....	<b>16</b>
<i>ОХОЛОДЖЕННЯ І КОНДЕНСАЦІЯ</i> .....	<b>18</b>
<i>ВИПАРЮВАННЯ</i> .....	<b>19</b>
<i>ПРОЦЕСИ ОХОЛОДЖЕННЯ І ПРИНЦИПИ БУДОВИ ХОЛОДИЛЬНИХ МАШИН</i> .....	<b>20</b>
<b>ТЕМА 3</b> .....	<b>25</b>
<i>МАСООБМІННІ І МЕХАНІЧНІ ПРОЦЕСИ</i> .....	<b>25</b>
<i>ОСНОВИ МАСОПЕРЕДАЧІ</i> .....	<b>25</b>
<i>РОЗДІЛЕННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ АБСОРБЦІЄЮ І АДСОРБЦІЄЮ</i> .....	<b>27</b>
<i>ПРОЦЕСИ ЕКСТРАКЦІЇ</i> .....	<b>31</b>
<i>РОЗДІЛЕННЯ ГОМОГЕННИХ СИСТЕМ</i> .....	<b>34</b>
<i>ПРОЦЕСИ РОЗЧИНЕННЯ</i> .....	<b>35</b>
<i>КРИСТАЛІЗАЦІЯ</i> .....	<b>43</b>
<i>ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ МАСОВОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ</i> .....	<b>43</b>
<i>СУШІННЯ</i> .....	<b>51</b>
<b>ТЕМА 4</b> .....	<b>51</b>
<i>ПРОЦЕСИ РОЗДІЛЕННЯ СУСПЕНЗІЙ</i> .....	<b>51</b>
<i>ОСАДЖЕННЯ ТВЕРДИХ ЧАСТИНОК В ПОЛІ СИЛ ТЯЖІННЯ</i> .....	<b>53</b>
<i>ОСАДЖЕННЯ ТВЕРДИХ ЧАСТИНОК ПІД ДІЄЮ ВІДЦЕНТРОВОЇ СИЛИ</i> .....	<b>56</b>
<i>ФІЛЬТРУВАННЯ СУСПЕНЗІЙ</i> .....	<b>57</b>
<i>ПРОМИВКА ОСАДІВ</i> .....	<b>58</b>

<b>ТЕМА 5</b> .....	<b>58</b>
<i>ПІНИ В ВИРОБНИЦТВІ: ЗАСТОСУВАННЯ І ЗНИЩЕННЯ</i> .....	<b>58</b>
<i>ВЛАСТИВОСТІ ПІН</i> .....	<b>60</b>
<i>СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІН</i> .....	<b>62</b>
<i>ТЕОРІЇ СТАБІЛЬНОСТІ ПІН</i> .....	<b>63</b>
<i>ЧИННИКИ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ СТІЙКІСТЬ ПІН</i> .....	<b>65</b>
<i>ПРОЦЕСИ МИМОВОЛЬНОГО РУЙНУВАННЯ ПІН</i> .....	<b>66</b>
<i>ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПІН</i> .....	<b>68</b>
<i>ЗАСТОСУВАННЯ ПІН У ФЛОТАЦІЇ</i> .....	<b>68</b>
<i>ПИЛОВЛОВЛЮВАННЯ І ПИЛОПОДАВЛЕННЯ</i> .....	<b>71</b>
<i>ПІНОГАСІННЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ</i> .....	<b>72</b>
<i>КІНЕТИКА ПІНОУТВОРЕННЯ</i> .....	<b>72</b>
<b>ТЕМА 6</b> .....	<b>76</b>
<i>ПРОЦЕСИ КОНДИЦІОНУВАННЯ В ВИРОБНИЦТВІ МІНЕРАЛЬНИХ СОЛЕЙ І ДОБРІВ</i> .....	<b>76</b>
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА</b> .....	<b>79</b>
<b>ДОДАТОК</b> .....	<b>80</b>

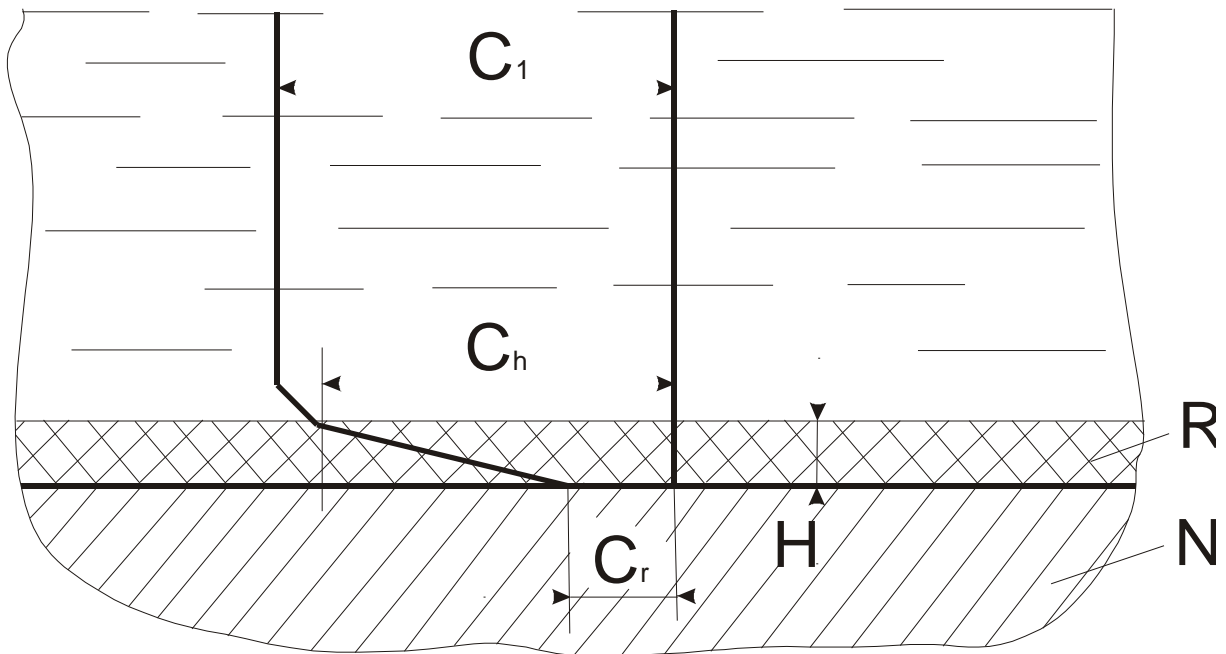


# ДОДАТОК

## Технічна ефективність процесів технології мінеральних добрив

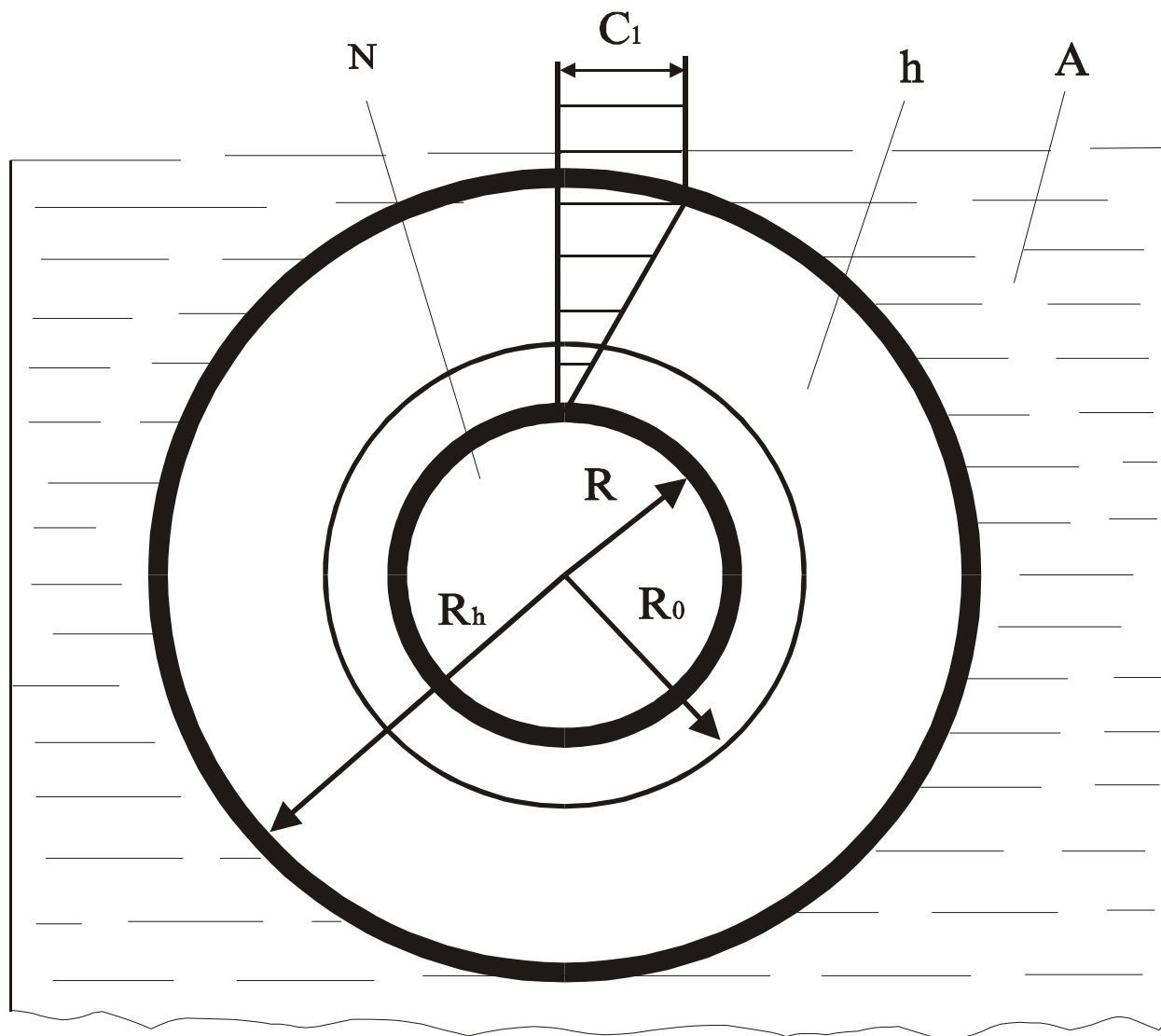
Процес	Технічна ефективність	Позначення
Хімічне перетворення, абсорбція	$\frac{C_H - C_K}{C_H}$	$C_H, C_K$ – кон-центрація речовини, що реагує, до і після реакції
Поділ за фазами, розмірами	$\frac{(\theta - \alpha) \cdot (1 - \beta)}{(\theta - \beta) \cdot (1 - \alpha)}$	$\alpha, \beta, \theta$ — кон-центрація цільового компонента у вихідній сировині, ретурі і продукті
Видалення вологи (випарювання, сушіння)	$\frac{\omega_H - \omega_K}{(1 - \omega_K) \cdot \omega_H}$	$\omega_H, \omega_K$ - вологість продукту до і після видалення вологи
Гранулювання	$\frac{1 + \xi \cdot (\alpha - \beta)}{1 + \xi}$	$\alpha, \beta$ - концентрація цільової фракції в шихті, ретурі; $\xi$ - ре-турність
Здрібнювання	$\frac{i - 1}{i}$	$i$ - ступінь здріб-нювання
Теплообмін	$1 - \frac{T_1'' - T_2''}{T_1' - T_2'}$	$T_1, T_2$ — темпера-тури середовищ; ' - до; '' - після теплообміну

**Схема розподілу концентрацій при розчиненні твердого тіла з утворенням продуктів реакції у вигляді плівки постійної пористості**



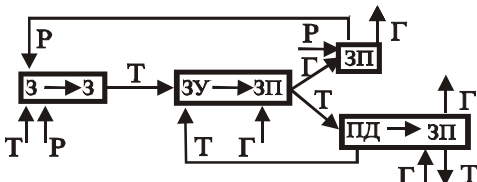
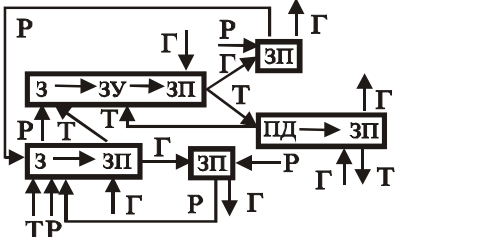
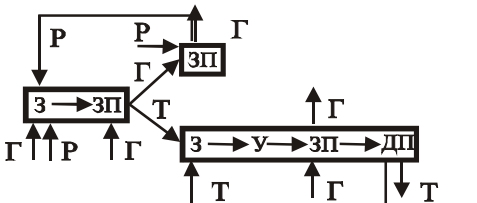
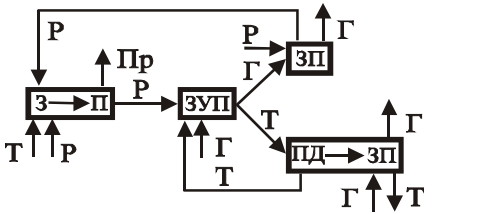
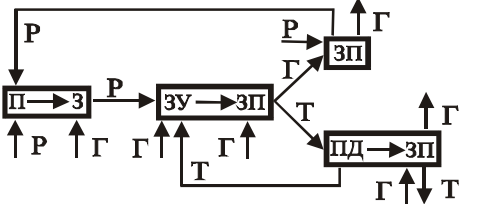
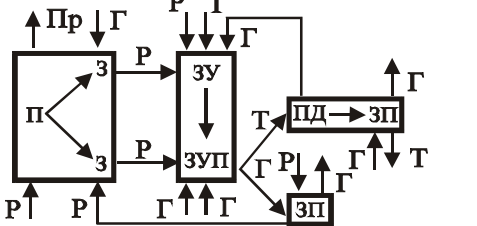
**N** - тіло , що розчиняється; **r** - плівка постійної пористості; **h** - товщина плівки; **C<sub>1</sub>** - концентрація речовини в основній масі розчину; **C<sub>h</sub>** - концентрація речовини на межі фаза - пориста плівка; **C<sub>r</sub>** - концентрація речовини на поверхні реакції.

## Схема розчинення частинки з утворенням сферичного шару з продуктів реакції



**N** - частинка речовини; **A** - розчин реагента; **h** - пориста плівка; **R** - радіус (поточний) частинки, яка розчиняється; **R<sub>0</sub>** - початковий радіус частинки; **R<sub>h</sub>** - радіус пористого сферичного утворення; **C<sub>1</sub>** - концентрація реагента.

## Операторні моделі схем отримання комплексних добрив

Модель	Метод отримання
	<p>Камерний з гранулюванням в окаточному барабані</p>
	<p>Поточний з попереднім видаленням вологи сушкою та гранулюванням в окаточному барабані</p>
	<p>Поточний з видаленням вологи сушкою та гранулюванням пресуванням</p>
	<p>Поточний з попереднім видаленням вологи випаркою пульпи та гранулюванням у барабані, що обертається з насадкою (БГС)</p>
	<p>Поточний з попереднім видаленням вологи та випаркою кислоти і гранулюванням в амонізаторі-грануляторі (АГ)</p>
	<p>Поточний з попереднім видаленням вологи випаркою кислоти, розділенням її потоків та гранулюванням в БГС і АГ</p>
	<p>Поточний з попереднім видаленням вологи випаркою частково амонізованої пульпи та поєднанням процесів доамонізації і гранулювання в БГС</p>

Позначення: З - змішення; П - поділ; У - укрупнення; Д - дроблення; Г - газ; Р - рідина; Т - тверде; Пр - пара.

## Контрольні запитання за темами.

### Тема 1:

1. Зміст та задачі, що вирішуються в проекті ХТС.
2. Поняття “система” та “елемент”.
3. Технологічні зв'язки.
4. Критерії оптимальності та задача оптимізації ХТС.
5. Ієрархічна структура та особливості ХТС.
6. Якісні та математичні моделі ХТС.
7. Операторні моделі.
8. Ефективність елементів ХТС.
9. Технічна та технологічна ефективності.

### Тема 2:

1. Основи теплопередачі в хімічній апаратурі.
2. Гріючі агенти у хімічній промисловості.
3. Принципи охолодження і конденсації.
4. Випарювання.
5. Отримання низьких температур.
6. Холодильні машини. Принцип будови.

### Тема 3:

1. Процеси масопередачі.
2. Абсорбційно-десорбційний метод розділення газових сумішей.
3. Адсорбційно-десорбційний метод розділення газових сумішей.
4. Процеси екстракції в системах рідина – рідина.
5. Методи екстракції.
6. Перегонка рідин. Дистиляція. Ректифікація.
7. Фізичне та хімічне розчинення.
8. Моделі розчинення речовини.
9. Способи розчинення (екстракції), які застосовуються в промисловості.
10. Будова екстракційних апаратів.
11. Кристалізація. Особливості масової кристалізації.
12. Кінетика масової кристалізації.
13. Шляхи забезпечення швидкого зростання кристалів.
14. Будова кристалізаторів.
15. Сушіння.

### Тема 4:

1. Властивості суспензій.
2. Осадження твердих частинок у полі сил тяжіння. Підвищення швидкості розділення суспензій у відстійнику.
3. Осадження твердих частинок під дією відцентрової сили.

4. Фільтрування суспензій. Закон Дарсі.
5. Промивка осадів.

#### Тема 5:

1. Геометричні правила Плато, що визначають структуру піни.
2. Властивості пін.
3. Структурно – механічні властивості пін.
4. Піноутворювачі першого та другого роду.
5. Гідростатична та агрегативна стійкість пін.
6. Чинник стійкості, зумовлений ефектами Марангоні і Гіббса.
7. Структурно – механічний чинник стійкості.
8. Розклинюючий тиск як термодинамічний чинник стійкості.
9. Складові процесу руйнування пін.
10. Застосування пін у флотації.
11. Пиловловлювання і пилоподавлення.
12. Кінетика піноутворення.
13. Хімічне піногасіння.
14. Нехімічні способи боротьби з піноутворенням.

#### Тема 6:

1. Кондиціонування продукту.
2. Модифікатори. Класифікація модифікаторів.
3. Механізм дії модифікаторів.