

процесу, переважна кількість часток мають розмір на рівні 20 мкм, що практично відповідає початковому розміру часток при їх синтезі.

Список літератури: 1. Гомеля Н. Д. Использование ферромагнетиков для объемной очистки воды от нефти [Текст] / Н. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2001. - №4. - С.37-40. 2. Гомеля М. Д. Видалення масел з води з використанням магнетиту, модифікованого амінами [Текст] / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2003. - №5. - С. 45-47. 3. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов [Текст] / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1974. – 280 с. 4. Радовенчик В. М. Исследование процессов утилизации железосодержащих растворов ферритным методом [Текст] / В. М. Радовенчик, Н. Д. Гомеля, О. Н. Терещенко // Экотехнологии и ресурсосбережение, 1995. - №4. - С. 61-64.

Надійшла до редколегії 03.06.2013

УДК 628.16

**Використання часток магнетиту в процесах очищення стічних вод від нафтопродуктів/ В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, В. Ю. Черняк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 38 (1011). – С.159-164. – Бібліогр.: 4 назв.**

Проанализированы процессы использования сорбентов с магнитными свойствами для удаления нефтепродуктов из водных сред. Рассмотрен вопрос отделения частиц магнетита от очищенной воды. Выведены формулы для расчета коэффициента прироста радиуса частиц магнетита в процессе наращивания. Рассчитана возможность увеличения размеров частиц при разном количестве циклов наращивания. Изучен гранулометрический состав частиц магнетита, синтезированных из смеси солей железа (II) и железа (III) при разных условиях и интенсивность увеличения их размеров. Экспериментально подтверждены результаты теоретических расчетов.

**Ключевые слова:** нефтепродукты, дисперсные сорбенты, магнетит, наращивание, гранулометрический состав.

The processes using the magnetic properties of sorbents to remove oil from water environments. The problem of separation of magnetite particles from the treated water. The formulas for the calculation of the growth of the radius of the magnetite particles in the process of scaling up. Designed to maximize the size of the particles with different number of cycles increase. Studied the particle size distribution of magnetite synthesized from a mixture of iron (II) and iron (III) under different conditions and intensity increase of their sizes. Experimentally confirmed the results of theoretical calculations.

**Keywords:** oil products, sorbents, magnetite, capacity, particle size distribution.

УДК 661.321

**В. В. ШМЕЛЬКОВ**, аспирант., НТУ «ХПІ»;

**В. Ф. РАЙКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;

**М. А. ЦЕЙТЛИН**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

## **КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЖИДКОСТЯХ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Изучена кинетика осаждения кристаллов хлорида натрия, полученного по различным технологиям, в насыщенном водном растворе и растворах, содержащих гидроксид и карбонаты аммония. Установлено граничное значение плотности суспензии, обеспечивающее отсутствие эффекта стесненного осаждения. Результаты обобщены в виде математических зависимостей.

Ключевые слова: раствор, садовая поваренная соль, выварочная поваренная соль, осаждение, скорость осаждения, время осаждения, размер частиц, производство поваренной соли.

**Вступ.** Одним из важных факторов, влияющих на конструкции аппаратов для растворения или кристаллизаторов, является кинетика осаждения растворяющихся

© В. В. ШМЕЛЬКОВ, В. Ф. РАЙКО, М. А. ЦЕЙТЛИН, 2013

или образующихся кристаллов. Существующие расчетные зависимости такие, как формулы Стокса, Озеена и Ритингера (см., например, [1, 2]), полученные аналитическим путем и подтвержденные экспериментально, справедливы только для одиночных твердых частиц сферической формы с гладкой поверхностью. Хотя в литературе можно встретить методики, позволяющие с помощью поправочных коэффициентов учесть форму частиц, но, во-первых, они разработаны лишь для ограниченного набора форм. В практике же встречаются суспензии, содержащие частицы сложной формы. Кроме того, для расчета необходимо точное знание вязкости и плотности жидкости, а также плотности твердой частицы. Поскольку в практических случаях получение точных значений этих свойств сопряжено со значительными трудозатратами, а полученный результат не гарантирует соответствия расчета реальности из-за того, что геометрия оседающих частиц далека от идеальной сферы, единственным надежным источником информации о скорости осаждения остается эксперимент.

При решении ряда задач, связанных с проектированием аппаратурного оформления процессов растворения и кристаллизации, возникает необходимость в точном знании скорости осаждения частиц разнообразной формы. Такая необходимость возникла, в частности, при проектировании аппарата для растворения в восходящем потоке жидкостей, используемых в технологии кальцинированной соды, кристаллов хлорида натрия, полученных методами выпаривания в вакуум кристаллизаторах (выварочная соль) или путем естественного испарения насыщенного раствора в открытых бассейнах (садовая или морская соль). Получение таких данных и было целью исследования описанного в этой статье.

Использувавшаяся в опытах выварочная соль представляла собой кристаллы правильной формы, близкой к кубической. Более 98 % массы этих кристаллов находились в интервале размеров 0,1 – 0,5 мм.

Что касается садовой соли, то ее частицы были неправильной формы, неокатанные, с неровной разрушенной поверхностью, по-видимому, возникшей в результате дробления садового пласта в процессе добычи. 85 % массы этих кристаллов имели размер от 1 до 6 мм.

Гранулометрический состав соли использовавшейся в опытах, представлен в табл. 1. Выварочная соль содержала 99,8 % NaCl. Состав садовой соли приведен в табл. 2.

Таблица 1 – Гранулометрический состав образцов хлорида натрия.

| Выварочная соль |                  | Садовая соль |                  |
|-----------------|------------------|--------------|------------------|
| Фракция, мм     | Массовая доля, % | Фракция, мм  | Массовая доля, % |
| более – 0,80    | 0                | Более 6,3    | 12,8             |
| 0,50 ÷ 0,80     | 0,2              | 4 ÷ 6,3      | 21,4             |
| 0,32 ÷ 0,50     | 21,6             | 2,5 ÷ 4      | 48,6             |
| 0,25 ÷ 0,32     | 27,4             | 1,0 ÷ 2,5    | 15,2             |
| 0,10 ÷ 0,25     | 49,5             | 0,5 ÷ 1,0    | 1,9              |
| менее – 0,10    | 1,3              | менее 0,5    | 0,1              |

В большей части опытов по измерению скорости осаждения в качестве жидкости использовали насыщенный раствор хлорида натрия. Часть опытов была выполнена с насыщенным хлоридом натрия раствором, содержащим также

(кмоль/м<sup>3</sup>): аммонийные соли в пересчете на NH<sub>3</sub> – 5,0, карбонаты аммония в пересчете на CO<sub>2</sub> – 1,63, NaCl – 4,63. Такой раствор получается насыщением NaCl конденсатов, образующихся при охлаждении газов в производстве соды. Поэтому далее он называется аммиачный конденсат.

Таблица 2 – Химический состав садовой соли

| Вещество         | NaCl | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | нерастворимые |
|------------------|------|------------------|------------------|-------------------------------|---------------|
| Массовая доля, % | 96,4 | 0,16             | 0,91             | 1,32                          | 0,62          |

Для измерения скорости осаждения кристаллов использовали стеклянную трубку, запаянную с одного конца и заключенную в стеклянный кожух с отводами для подачи воды из термостата. Внутренний диаметр трубки 50 мм, длина – 1200 мм. В трубку, заполненную раствором, быстро всыпали навеску соли. Поскольку слой оседающей соли по мере движения вниз расплывается, визуально засекали отдельно время достижения нижней метки на трубке (900 мм от свободной поверхности раствора) фронтом оседающей соли и ее тылом.

Как следует из анализа литературы, посвященной седиментационному анализу [1, 2], важным фактором получения воспроизводимых результатов является выбор величины навески для проведения эксперимента. Указывается что она должна быть возможно меньшей величины, что позволяет избежать эффекта стесненного осаждения. Однако конкретные рекомендации по ее определению отсутствуют. Следует отметить, что излишне малые навески могут иметь не репрезентативный гранулометрический состав, кроме того, в этом случае визуальный контроль процесса осаждения сильно осложняется. В силу изложенного выше, в серии предварительных опытов рациональную величину навески определяли экспериментально.

На рис. 1 представлены зависимости времени оседания кристаллов соли от массы навески для фракции выварочной соли 0,16-0,25 мм. На графиках нижняя кривая – время продвижения фронта оседающих частиц до глубины 900 мм, верхняя кривая – время продвижения тыла оседающих частиц до той же глубины. Из графиков видно, что с увеличением массы навески время оседания фронта оседающих частиц снижается до некоторой величины, а затем стабилизируется. Продвижение тыла, наоборот, с увеличением массы навески замедляется. Аналогичные графики были получены для ряда других фракций полученных рассевом выварочной и садовой соли.

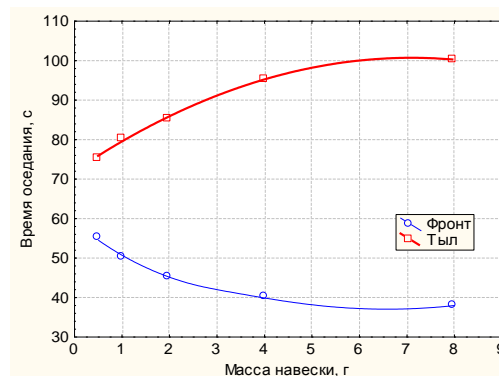


Рис. 1 – Зависимости времени оседания кристаллов соли фракции 0,16-0,25 мм от массы навески

Можно предположить, что экстраполяция графиков на нулевую массу представляет время оседания одиночных частиц, имеющих максимальный (фронт) и минимальный (тыл) размер в данной фракции. Кроме того, из графиков видно, что время продвижения фронта и тыла оседающих частиц при массе навески 0,5 г весьма мало отличается от результатов этой экстраполяции и может быть принято за время оседания одиночных частиц.

В пользу высказанного предположения говорит то, что, как показал опыт, времена оседания фронта фракции 0,1-0,125 мм и тыла фракции 0,125-0,16 мм при массе навески 0,5 г весьма близки. То есть, при этой массе, не зависимо от того являются данные частицы самими крупными или самыми мелкими во фракции, скорость их оседания одинакова. Аналогичные выводы можно было сделать, рассматривая все последовательные пары фракций, с которыми проводились опыты.

То, что скорость продвижения фронта оседающих частиц при навеске 0,5 г близка к скорости оседания одиночных частиц, подтверждается замерами времени продвижения фронта оседающих частиц до глубины 300 и 600 мм. Результаты этих измерений для фракции 0,125-0,16 мм при массе навески 0,5 и 4 г представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, график для навески 0,5 г практически линеен. Из этого следует, что скорость оседания частиц постоянна и определяется только размером частиц. При навеске 4 г время продвижения фронта на первые 300мм существенно (более чем в 2 раза) выше, чем при навеске 0,5 г, и только при дальнейшем продвижении, по мере снижения плотности оседающей суспензии, скорость снижается, приближаясь к результатам, полученным для навески 0,5 г.

Для того, чтобы полученный результат можно было распространить на трубки иного диаметра, чем в нашем исследовании, следует отнести массу навески к площади поперечного сечения трубки. Эта величина составит  $0,005/(0,785 \cdot 0,052) = 2,55 \text{ кг/м}^2$ . Из проведенных экспериментов можно заключить, что при меньшем значении этой величины плотность суспензии, образующейся при высыпании навески хлорида натрия в раствор, уже,

практически, не влияет на скорость оседания частиц.

Здесь стоит остановиться на причинах ускорения продвижения фронта оседающих частиц и замедлении продвижения тыла при больших массах навесок. В литературе [1, 2] это связывают с увеличением плотности оседающей суспензии. Возможно, плотность суспензии является хорошей обобщенной характеристикой, которую можно рассматривать в качестве фактора, определяющего ускорение оседания, но она не проясняет, ни механизма процесса, ни, тем более, замедления продвижения тыла оседающих частиц.

По нашему мнению, ускорение оседания при высокой плотности суспензии объясняется тем, что в этом случае расстояние между твердыми частицами меньше, чем толщина жидкостной пленки, которая, как известно, в частности, из цитированной выше литературы, окружает оседающую частицу и, в той или иной мере, увлекается ею. В результате не отдельные частицы движутся сквозь неподвижную жидкость, а их группы, объединенные общей оболочкой жидкости. Сопротивление движению такого объединения в расчете на отдельную частицу меньше, чем, если бы она двигалась отдельно от других, а, следовательно, скорость оседания выше. Однако это касается только фронта оседающей суспензии. Частицы этого фронта вместе с увлеченною ими жидкостью перемещаются вниз, вытесняя

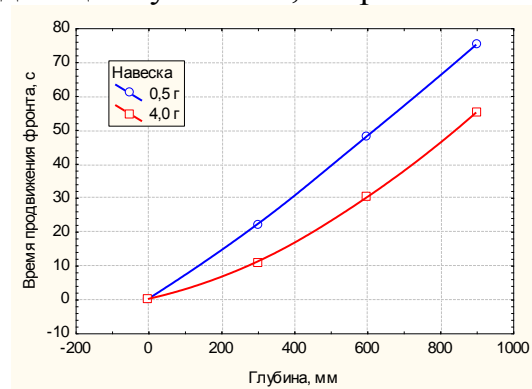


Рис. 2 – Зависимость времени продвижения фронта оседающих частиц от глубины для фракции 0,125-0,16 мм при массе навески 0,5 и 4 г.

жидкость, которая создает восходящий ток. Именно этот восходящий поток и вызывает замедление продвижения тыла оседающих частиц. Подтверждением существования восходящего потока жидкости внутри слоя оседающей суспензии можно считать возникновение внутри него вихрей, которые визуализируются в виде циркуляции некоторых частиц.

Вернемся к определению скорости оседания кристаллов хлорида натрия в насыщенном растворе. На рис. 3 приведена зависимость скорости оседания частиц соли от их размера (сплошная линия). Для сравнения там же приведен график этой зависимости (пунктирная линия), полученный расчетом. Причем расчетные формулы использовались в соответствии с рекомендациями монографии [116]: формула Озеена для интервала размеров частиц от 0,1 до 1 мм и Ритингера – от 1 до 5 мм. Экспериментальные данные для интервала от 0,1 до 0,8 мм получены в опытах с выварочной солью, а для интервала 1-6 мм – с садовой солью.

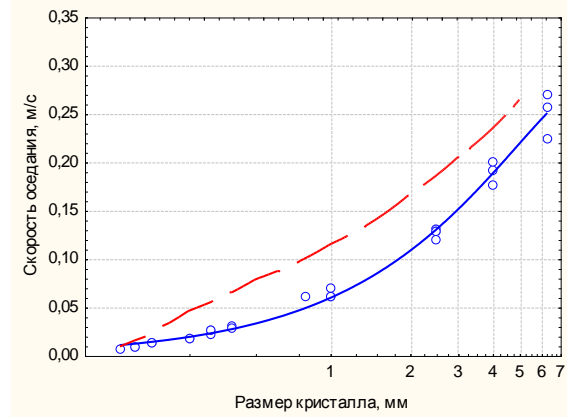


Рис. 3 – Зависимость скорости оседания соли от размера частиц

Как видно из графиков, расчетные скорости оседания выше, найденных экспериментально, во всем диапазоне размеров. Однако наибольшая относительная ошибка расчета (до 100 %) наблюдается в интервале 0,3-2 мм. К краям исследованного диапазона различие сглаживается, а для частиц, имеющих размер порядка 0,1 мм, практически отсутствует.

Расхождение между расчетом и экспериментом может быть объяснено, главным образом, отличием формы поверхности исследованных частиц от сферической и шероховатостью поверхности. Также следует принять во внимание, что максимальная ошибка расчета приходится на интервал размеров частиц, соответствующий краям диапазонов применимости соответствующих формул, то есть области, где они дают наибольшую ошибку. Следует отметить, что найденное нами расхождение результатов расчета скорости оседания по известным формулам с опытом, лишний раз подтверждает высказанное выше положение, что надежные данные для каждого конкретного случая могут быть получены лишь в эксперименте. Расчет же по известным из литературы зависимостям может быть весьма полезен в случае, когда экспериментальное определение по каким либо причинам невозможно и достаточно приближенной оценки требуемого показателя.

Результаты определения скорости оседания кристаллов NaCl были обобщены в виде полиномов, которые имеют следующий вид:

- для выварочной соли КСЗ

$$w = 0,0006 + 0,0759 d, \quad (1)$$

- для садовой соли

$$w = 0,010 + 0,0539 d - 0,0025 d^2, \quad (2)$$

где  $d$  – размер кристалла, мм;  $w$  – скорость оседания, м/с.

Точность уравнения (1) характеризуется коэффициентом корреляции между расчетом и экспериментом  $R = 0,984$  и среднеквадратической ошибкой расчета

скорости оседания  $SKO = 0,0017$  м/с. Аналогичные показатели для уравнения (2) –  $R = 0,971$ ,  $SKO = 0,011$  м/с

Для иллюстрации степени совпадения расчета по уравнениям (1) и (2) на рис. 4 а и б приведены экспериментальные данные (точки) и результаты расчета по указанным уравнениям (линии) с доверительными интервалами (пунктир).

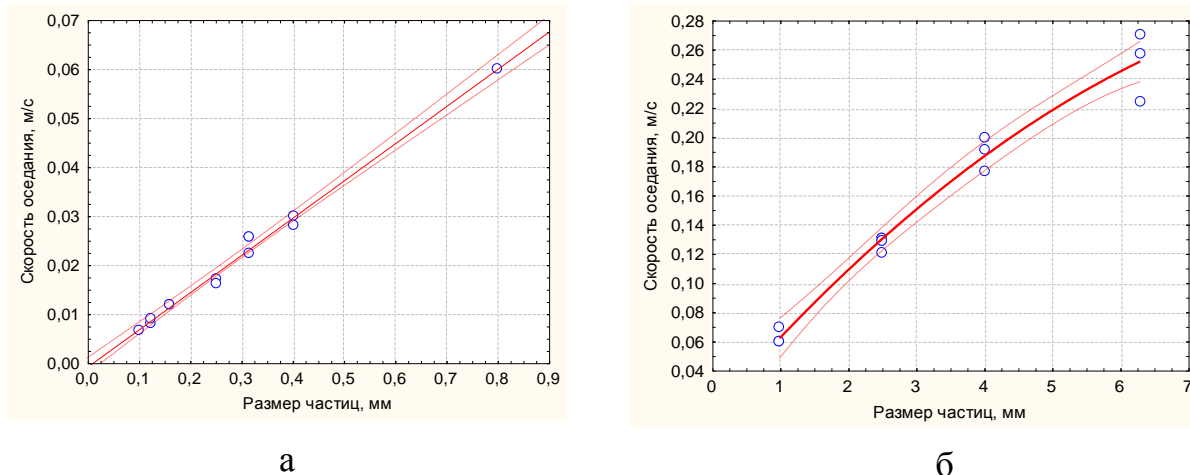


Рис. 4 – Зависимость скорости оседания от размера кристаллов:  
а – выварочной соли; б - садочной соли

Из графиков, в частности, видно, что с увеличением размера кристаллов увеличивается и рассеивание экспериментальных точек. Это связано с особенностями методики измерения. Абсолютная ошибка определения времени, необходимого для достижения фронтом оседающих частиц нижней метки в измерительной трубке, не превышает 0,5 с. С увеличением размера частиц и соответствующим ростом скорости оседания уменьшается время оседания и, следовательно, растет относительная ошибка измерения. Это отчетливо видно из графика на рис. 4 б.

Данные о кинетике осаждения кристаллов хлорида натрия в насыщенном растворе NaCl могут быть пересчитаны для других жидкостей на основе известного [1] свойства – обратной пропорциональности между вязкостью раствора и скоростью оседания частиц. Для контроля адекватности результатов такого расчета эксперименту были выполнены опыты с выварочной солью фракции 0,25-0,315 мм и садочной солью фракции 2,5-4 мм. Скорость оседания этих фракций измеряли в аммиачном конденсате. Результаты сопоставления расчета и опыта приведены в табл. 3, где в столбце «расчет» находятся значения скорости оседания, определенные по формулам (1), (2) и скорректированные по вязкости. Последнюю находили с использованием методик, приведенных в работах [3, 4]. Рассчитанное по ним значение вязкости насыщенного раствора хлорида натрия (при температуре опытов 23 °С) составило  $1,75 \cdot 10^{-3}$  Па·с, аммиачного конденсата, насыщенного солью –  $2,05 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

Из данных табл. 3 видно, что расчет систематически (в среднем на 9 %) занижает скорость оседания в сравнении с экспериментом. Эту ошибку можно отнести на счет неточности расчетного определения вязкости раствора. Она может быть учтена умножением коэффициентов уравнений (1) и (2) на отношение вязкостей насыщенного раствора хлорида натрия и конденсата, насыщенного солью и на коэффициент 1,09 (для корректировки систематической ошибки).



Таблица 3 – Скорость оседания кристаллов соли в аммиачных конденсатах.

| Вид соли   | Скорость оседания, м/с |        |        |        |
|------------|------------------------|--------|--------|--------|
|            | Фронт                  |        | Тыл    |        |
|            | Опыт                   | Расчет | Опыт   | Расчет |
| Выварочная | 0,0225                 | 0,0209 | 0,0176 | 0,0167 |
| Садочная   | 0,180                  | 0,158  | 0,120  | 0,110  |

В результате экспериментального исследования кинетики осаждения кристаллов хлорида натрия в растворах, используемых в технологии кальцинированной соды, установлено, что скорость осаждения зависит от плотности суспензии и положения в слое. Частицы, находящиеся во фронтальной части слоя оседающей суспензии, с ростом плотности увеличивают скорость оседания, а в тыльной – замедляют. При плотности менее 2,6 кг/м<sup>2</sup> скорость оседания частиц суспензии уже практически сравнивается со скоростью оседания одиночных частиц и при заданных плотности и вязкости раствора определяется только размером частицы и ее формой. В частности, скорость осаждения кристаллов садочной соли зависит от их размера практически линейно (в интервале размеров от 0,1 до 0,8 мм). Зависимость же скорости осаждения кристаллов садочной соли (размер от 1 до 6 мм) имеет выраженный параболический характер.

**Список литературы:** 1. Коузов П. А. Основы анализа промышленных пылей и измельченных материалов / Коузов П. А. – Л.: Химия, 1987 – 264 с. 2. Фигуровский, Н. А. Седиментометрический анализ / Н. А. Фигуровский; под ред. и с предисл. П. А. Ребиндера – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – 332 с. 3. Ткач Г. А. Производство соды по малоотходной технологии. // Г. А. Ткач, В. П. Шапорев, В. М. Титов – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с. 4. Эзрохи Л. Л. Метод расчета плотности сложных солевых растворов // Методы переработки и анализа соляного сырья. / Л. Л. Эзрохи // Труды ВНИИГ. – Л.: Госхимиздат, 1959. – Вып. 36. – С. 16-36.

Поступила в редколлегию 02.06.2013

УДК 661.321

**Кинетика осаждения кристаллов хлорида натрия в жидкостях содового производства / Шмельков В. В., Райко В. Ф., Цейтлин М. А.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 38 (1011). – С.164-170. – Бібліогр.: 4 назв.

Вивчено кінетику осадження кристалів хлориду натрію, отриманого за різними технологіями, в насиченому водному розчині і розчинах, що містять гідроксид і карбонати амонію. Встановлено граничне значення густини суспензії, що забезпечує відсутність ефекту стисненого осадження. Результати узагальнено у вигляді математичних залежностей.

**Ключові слова:** розчин, садочна кухонна сіль, виварочна кухонна сіль, осадження, швидкість осадження, час осадження, розмір часток, виробництво кухонної солі.

The kinetics of sodium chloride crystals precipitation, obtained according to various technologies, in saturated aqueous solution and solution, which contain ammonium hydroxide and carbonates, was studied. The limit value of the slurry density, providing no hindered effect was sat. The results are summarized in the form of mathematical equations.

**Keywords:** solution sedimentary salt, salt of boiled, precipitation, deposition rate, deposition time, particle size, production of salt.