

УДК 678.073.002

Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Бухкало С.И., Перевертайленко А.Ю.,
Хавин Г.Л., Арсеньева О.П.

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА

Актуальность и постановка проблемы. В создавшихся условиях постепенного сокращения запасов минеральных ресурсов с одной стороны, и при постоянном росте их потребности с другой стороны, переработка различных видов промышленных отходов производства становится все более актуальной. В Украине накопилось более 25 млрд. тонн промышленных отходов, занимающих значительные территории [1]. К ним относятся отходы добычи и обогащения полезных ископаемых, энергогенерирующих предприятий металлургической и химической промышленности. Упомянутые отходы содержат ценные химические элементы, минералы и породы, следовательно, могут быть отнесены к техногенным источникам минерального сырья или техногенным месторождениям. Одним из таких техногенных месторождений, которые практически не разрабатываются в настоящее время, являются отвалы фосфогипса – побочного продукта производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Основной особенностью свойств образовавшегося фосфогипса, в отличие от других видов гипса искусственного происхождения, является наличие в нем примесей – соединений элементов, перешедших, в основном, из фосфатного сырья, а также, образующихся продуктов в производстве ЭФК.

Фосфогипс является крупнотоннажным и весьма обременительным отходом комплексов по производству фосфорсодержащих удобрений. Количество фосфогипса, полученного при производстве ЭФК, превышает мировую добычу природного гипса. Следует отметить, что наличие примесей, таких как P_2O_5 , соединений фтора, перешедших в осадок фосфатов полуторных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 , органических соединений, а также радиоактивных элементов, сильно затрудняет дальнейшее использование фосфогипса.

Хранение фосфогипса в отвалах создает ряд экономических проблем для предприятий. Так капиталовложения в создание отвалов фосфогипса на грунте с системой рециркуляции воды могут достигать около 8 % капиталовложений в производство фосфорной кислоты, а эксплуатационные затраты на содержание таких отвалов фосфогипса могут достигать 3,9 % общих эксплуатационных затрат производства [2]. Накапливание фосфогипса в отвалах и сброс во внутренние водные бассейны ухудшают экологическую ситуацию, и, по мере ужесточения экологических норм, сброс фосфогипса в окружающую среду будет ограничен, что может привести к закрытию ряда производств экстракционной фосфорной кислоты.

Цель. Таким образом, утилизация и переработка (конверсия) фосфогипса становится важнейшей задачей для предприятий отрасли производства фосфорсодержащих удобрений в настоящее время и в ближайшем будущем. Создание и внедрение эффективных технологий переработки фосфогипса поможет также решить проблему утилизации и переработки гипса, образующегося в качестве отхода в других производствах.

Методы конверсии. В современных крупнотоннажных производствах ЭФК дигидратным способом (производительностью около 1000 т/сут P_2O_5), например, в процессах Diplo и Technip, степень извлечения P_2O_5 составляет 95–98 % [3]. Однако наибо-

лее перспективными с точки зрения получения фосфогипса с минимальным содержанием примесей P_2O_5 и соединений фтора являются комбинированные способы получения ЭФК: дигидратно-полугидратный (например, процесс Central Prayon) и полугидратно-дигидратный (например, процесс Nissan). При получении ЭФК полугидратным способом, отфильтрованный фосфогипс имеет большую кислотность и содержит больше соединений фтора [2]. Производство ЭФК из кольского апатита по комбинированному (двухстадийному) процессу может оказаться менее эффективным, чем по одностадийному процессу (дигидратному или полугидратному) из-за наличия редкоземельных элементов, тормозящих скорость перекристаллизации [4].

Содержание радиоактивных элементов редкоземельных элементов, а также кадмия в фосфогипсе находится в прямой зависимости от их содержания в фосфатном сырье. Так, например, фосфаты магматического происхождения (кольский и южноафриканский апатиты) содержат редкоземельных элементов больше (табл. 1), чем фосфаты осадочного происхождения (Марокко, Флорида, Сенегал и т.д.), а кадмия – меньше. Кольский апатитовый концентрат содержит радиоактивных элементов почти в десять раз меньше, чем упомянутые фосфаты осадочного происхождения [2].

Таблица 1 – Химический состав некоторых видов фосфатного сырья

Состав	Месторождение фосфатного сырья			
	Хибинский апатит (концентрат)	Южноафриканский апатит (концентрат)	Марокканский фосфат, Хурибга	Флоридский фосфат
	Основные вещества, % масс.			
P_2O_5	39	36,8	33,7	34,7
CaO	51–52	52	50,6	49,8
SiO_2	1,1	2,6	1,9	3,7
F	3–3,3	2,2–2,5	3,5–4	3,7–3,9
CO_2	0,2	3,5	4,5	3,1
Al_2O_3	0,4	0,2	0,4	1,1
Fe_2O_3	0,3	0,3	0,2	1,1
MgO	0,1	1,1	0,3	0,3
Na_2O	0,4	0,1	0,7	0,5
Органические в-ва	0,1	0,1	0,3	0,56
SrO	2,9	0,3	0,1	–
	Примесные элементы мг/кг			
Редкоземельные эл.	6200	4800	900	600
U_3O_8	11	134	185	101
As	10	13	13	11
Cd	1,2	1,3	15	9
Cr	19	1	200	60
Hg	33	0,1	0,1	0,02
Zn	20	6	до 400	70
Cu	37	102	40	13

Из основных способов повышения экономических показателей технологических комплексов конверсии фосфогипса можно выделить внедрение технологии получения

товарной продукции, а также сырья для других производств. В настоящее время наиболее перспективным направлением конверсии фосфогипса является его комплексная переработка, включающая в себя получение концентратов редкоземельных металлов – лантаноидов, область применения, которых охватывает такие отрасли промышленности: нефтехимическая, металлургическая, машиностроительная, приборостроительная и т.д.

Как было отмечено выше, фосфогипс, образовавшийся при производстве ЭФК из хибинского апатита, содержит наибольшее количество соединений редкоземельных элементов. Учитывая то, что до начала 1990-х гг. хибинский апатит был основным сырьем для нескольких крупных предприятий Украины, производивших фосфорсодержащие удобрения ЭФК, можно отметить, что Украина содержит большое количество соединений редкоземельных элементов в отвалах фосфогипса. Сложившаяся ситуация должна стимулировать разработку и внедрение комплексных методов конверсии фосфогипса. Следует учитывать и тот факт, что процессы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса [5], в виде концентратов, способствуют в ряде технологий получению чистого фосфогипса (дигидрата и/или полугидрата), что значительно облегчает его дальнейшую конверсию.

По уровню энергозатрат процессы конверсии фосфогипса можно разделить на три основные группы.

1. Низкоэнергозатратные.
2. Энергозатратные с потреблением низкопотенциальных энергоносителей.
3. Энергозатратные с потреблением высокопотенциальных энергоносителей (топливостойкие).

К процессам первой группы относится, прежде всего, применение фосфогипса в сельском хозяйстве. Здесь, в крайнем случае, энергозатраты связаны со снижением уровня радиоактивности фосфогипса или его очисткой.

К энергозатратным с потреблением низкопотенциальных энергоносителей относятся, например, процессы производства автоклавных гипсовых вяжущих (*a* - полугидрат).

К энергозатратным с потреблением высокопотенциальных энергоносителей (сжигаемого топлива) относятся процессы производства обжиговых вяжущих (*b* - полугидрата) и некоторые технологии комплексной переработки фосфогипса: получение цементного клинкера и серной кислоты, сульфата аммония, мела и концентрата редкоземельных элементов, серной кислоты и агломерата для дорожного строительства, серной кислоты и извести, а также другие.

Большая часть процессов конверсии фосфогипса связана с подводом высокопотенциального тепла – тепла сгорания топлива, что делает их энергозатратными. Этот фактор является одним из основных, который сдерживает применение таких комплексных методов конверсии фосфогипса, как получение серной кислоты и клинкера, извести и других процессов, связанных с термическим разложением фосфогипса в присутствии необходимых добавок при высоких температурах (900–1500 °С).

В настоящее время именно технологии конверсии фосфогипса, относящиеся к третьей группе по энергозатратности, могут кардинально решить проблему его более или менее полного использования. Однако здесь имеет место существенная проблема – высокая энергозатратность. Повышение энергоэффективности подобных процессов может быть осуществлено, например, следующими способами:

- выбор эффективных конструкций реакторов разложения фосфогипса;
- использование альтернативных видов топлива, более доступного и дешевого;
- синтез оптимальных тепловых систем, в которых происходит рекуперация те-

пла высокотемпературных дымовых газов после реактора разложения.

При термическом разложении фосфогипса с добавками [6] в процессе получения серной кислоты и клинкера были рассмотрены различные конструкции реакторов разложения (печей разложения). Наиболее эффективной является конструкция реактора, в котором процесс осуществляется в циркулирующем кипящем слое, где благодаря большим значениям относительной скорости газов достигалась более высокая производительность по сравнению с реакторами другой конструкции (процесс Lurgi GmbH-Babcock BSH, ФРГ). В качестве топлива в этих процессах был использован природный газ. Как альтернатива природному газу может быть использовано пылеугольное топливо, особенно доступное и актуальное в настоящее время на Украине, учитывая сложившийся уровень цен на природный газ для предприятий. Пылеугольное топливо применяется в качестве топлива для печей [7] на ОАО «Ивано-Франковск-цемент» и ОАО «Подольский цемент».

Тепловая система, наиболее полно утилизирующая тепло горячих отходящих газов после реактора разложения фосфогипса является одним из важнейших факторов, от которых зависит уровень энергопотребления производств конверсии фосфогипса. Снижение уровня энергопотребления тем больше, чем больше тепла отдается горячими потоками нагреваемым технологическим потокам или, иными словами, чем выше степень рекуперации тепла горячих газов холодными материальными потоками. Основными направлениями по формированию тепловых систем рекуперации является создание систем с прямой рекуперацией тепла горячих газов нагреваемыми материальными потоками и создание систем, в которых тепловой потенциал горячих газов используется для получения пара и выработки электрической энергии.

Первое направление – прямая рекуперация тепла – реализуется в виде теплообменной системы, то есть совокупности теплообменных аппаратов. Наиболее простой системой прямой рекуперации является нагрев дутьевого воздуха в водоподогревателях и воды в экономайзерах для технологических нужд. В модернизированном процессе получения серной кислоты и клинкера из фосфогипса OSW-Krupp (Австрия, Германия) были применены противоточные преднагреватели фосфогипса горячими газами [6]. В процессе Lurgi-Babcock, упоминавшемся выше, реализована система прямой рекуперации каскадно-противоточного типа (рис. 1).

Горячие газы после разложения подогревают высушенную сырьевую смесь (фосфогипс, глина или летучая зола бурого угля, песок, восстановитель) во вращающейся печи, проходя по трубам, смесь же движется в межтрубном пространстве, то есть осуществляется не прямой нагрев. Отходящие из печи горячие газы используют для сушки фосфогипса. Прокаленная сырьевая смесь может также нагреваться в преднагревателе, где используется тепло горячих газов из печи спекания, в которой образуется клинкер. Подобная система прямой рекуперации позволяет снизить расход тепла на 30 %.

Второе направление – получение пара и выработка электроэнергии за счет использования тепла горячих газов. Например, выработка пара и электроэнергии была осуществлена в процессе, разработанном Флоридским институтом исследования фосфатов (FIPR) и компанией «Davy Mc Kee Ltd» (США). Было отмечено, что может быть осуществлена поставка электроэнергии за пределы производства. Конверсия фосфогипса проводилась с целью получения чистого фосфогипса и агломерата, который является экологически безопасным и может использоваться для фундаментов сооружений и в дорожном строительстве [6].

В таких процессах вводится дополнительное теплоэнергетическое оборудование: котлы-утилизаторы, паровые турбины, а также когенерационные установки, что

позволяет значительно повысить коэффициент использования топлива в процессах конверсии фосфогипса, связанных с его термическим разложением.

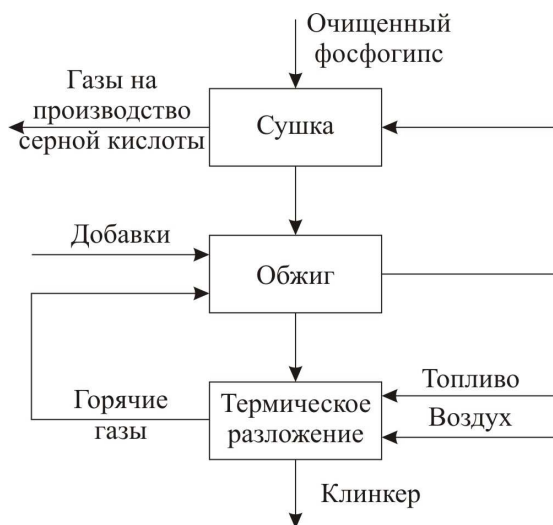


Рисунок 1 – Система прямой рекуперации для процесса Lurgi-Babcock

Интеграция технологической системы конверсии фосфогипса в состав производственного комплекса по производству фосфорсодержащих удобрений предполагает функционирование этой системы вместе с другими технологическими системами производственного комплекса. Тепловая интеграция системы конверсии в тепловые системы комплекса позволяет дополнительно повысить коэффициент использования топлива. Тепло может быть использовано в технологической системе водоподготовки (подогрев воды перед обессоливанием и после обессоливания перед деаэрацией и т.д.), а также для теплоснабжения производственных, административных и прочих помещений. В случае образования избытка тепла, возможен его экспорт для нужд коммунальной энергетики близлежащего жилого сектора.

Возможности тепловой интеграции технологических схем конверсии фосфогипса с прямой рекуперацией в производственный комплекс довольно ограничены. Единственным потенциально возможным звеном тепловой интеграции здесь могут быть экономайзеры, где тепло горячих газов используется для нагрева воды. В процессах же выработки пара и электроэнергии можно отметить следующее: пар дает больше возможностей, как для тепловой интеграции, так и для экспорта теплоносителя в жилищно-коммунальный сектор. Второе направление формирования тепловых систем для конверсии фосфогипса имеет несколько преимуществ [8, 9]: потребность пара для технологических нужд, как правило, выше; топливная ценность его выше, чем сетевой воды; конденсат пара также может использоваться как теплоноситель. Здесь также следует отметить, что тепловая интеграция в ряде случаев предусматривает создание замкнутых контуров с циркулирующей водой в качестве промежуточного теплоносителя и часть выработанной электроэнергии может быть использована для циркуляционных насосов подобных контуров.

Выводы. Таким образом, разработка технологических процессов комплексной конверсии фосфогипса должна предусматривать как можно большую степень использования перерабатываемого фосфогипса. А это, в свою очередь, предусматривает получение нескольких целевых продуктов для реализации на рынке, особенно концентратов

редкоземельных элементов, а также глубокую рекуперацию тепла горячих газов после сгорания топлива и интеграцию тепловой системы конверсии фосфогипса с технологическими системами и инфраструктурой производственного комплекса, на котором реализуется технология конверсии фосфогипса.

Литература

1. Голецкий Л.С., Науменко У.З., Пилипчик А.Д. Техногенні родовища – нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні. // Екологія довкілля та забезпечення життєдіяльності. – 2002, – № 5–6, – С. 77–81.
2. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid. European Fertilized Manufacturers Association. – 2000, 44 pp.
3. Technip process for production of wet phosphoric acid. Technip Public Relations Dept. Public, July. – 2006, France, 4 pp.
4. Воскресенская С.К., Классен П.В. Исследования в области производства экстракционной фосфорной кислоты. Производство и применение фосфорсодержащих минеральных удобрений и полупродуктов для их получения. Труды НИУИФа, вып. 245, М.: 1984, – С. 26–60.
5. Товажнянский Л.Л., Каспустенко П.А., Хавин Г.Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов. // Интегровані технології та енергозбереження. – 2008, – № 2, – С. 73–83.
6. Ахметов А.С., Ярош Е.Б. Технические и экономические характеристики переработки фосфогипса в серную кислоту и вяжущие. Л., 1992.
7. Карп И.Н., Сухин Е.И. Количественная оценка влияния внедрения энергосберегающих технологий на экономию природного газа в промышленности и энергетике. // Экотехнологии и ресурсосбережение, – 2007, – № 4, – С. 24–44.
8. Колобков П.С. Использование тепловых вторичных ресурсов в теплоснабжении. Харьков. «Основа», 1991. 224 с.
9. Товажнянский Л.Л., Анипко О.Б., Маляренко В.А., Абрамов Ю.А., Кривцова В.И., Капустенко П.А. Основы энерготехнологии промышленности. Харьков, НТУ «ХПИ», – 2002. 436 с.

Bibliography (transliterated)

1. Golec'kij L.S., Naumenko U.Z., Pilipchik A.D. Tehnogenni rodovishha – nove netradicijne dzherelo mineral'noї sirovini v Ukraїni. Ekologija dovkillja ta zabezpechennja zhittedijal'nosti. – 2002, – # 5–6, – P. 77–81.
2. Production of Phosphoric Acid. Booklet 4 of 8. General Product Information on Phosphoric Acid. European Fertilized Manufacturers Association. – 2000, 44 pp.
3. Technip process for production of wet phosphoric acid. Technip Public Relations Dept. Public, July. – 2006, France, 4 pp.
4. Voskresenskaja S.K., Klassen P.V. Issledovanija v oblasti proizvodstva jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty. Proizvodstvo i primenenie fosforsoderzhashhijh mineral'nyh udobrenij i poluproduktov dlja ih poluchenija. Trudy NIUIFa, vyp. 245, M.: 1984, – P. 26–60.
5. Tovazhnjanskij L.L., Kaspustenko P.A., Havin G.L. Kompleksnaja pererabotka fosfogipsa s izvlecheniem redkozemel'nyh jelementov. Integrovani tehnologii ta energozberezhenija. – 2008, – # 2, – P. 73–83.
6. Ahmetov A.S., Jarosh E.B. Tehnicheskie i jekonomicheskie harakteristiki pererabotki fosfogipsa v sernuju kislotu i vjazhushhie. L., 1992.

7. Karp I.N., Suhin E.I. Kolichestvennaja ocenka vlijanija vnedrenija jenergosberegajushhijh tehnologij na jekonomiju prirodnoho gaza v promyshlennosti i jenergetike. Jekotehnologii i resursosberezhenie, – 2007, – # 4, – P. 24–44.

8. Kolobkov P.S. Ispol'zovanie teplovyh vtorichnyh resursov v teplosnabzhenii. Har'kov. «Osnova», 1991. 224 p.

9. Tovazhnjanskij L.L., Anipko O.B., Maljarenko V.A., Abramov Ju.A., Krivcova V.I., Kapustenko P.A. Osnovy jenergotehnologii promyshlennosti. Har'kov, NTU «NPI», – 2002. 436 p.

УДК 678.073.002

Товажнянський Л.Л., Капустенко П.О., Бухкало С.І., Перевертайленко О.Ю.,
Хавін Г.Л., Арсеньєва О.П.

ДО ПИТАННЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ КОНВЕРСІЇ ФОСФОГІПСУ

Розглянуто можливості організації технологічних процесів комплексної конверсії фосфогіпсу. Визначено основні напрямки отримання цільових продуктів конверсії для реалізації, особливо рідкісноземельних елементів. Показана можливість глибокої рекуперації тепла гарячих газів після згоряння палива та інтеграції теплової системи конверсії фосфогіпсу з технологічними системами та інфраструктурою виробничого комплексу. Теплова інтеграція системи конверсії дозволяє підвищити енергоефективність комплексних технологій конверсії фосфогіпсу.

стаття надійшла до редакції 11.11.2008 р.

УДК 662.6

Чернышов И.С., Бабак Т.Г., Фесенко Е.О., Топунова Т.В.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ СХЕМЫ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ БЕНЗОЛ–ТОЛУОЛ

Актуальность и постановка задачи. К наиболее крупным промышленным предприятиям Украины относятся те, которые используют для переработки химико-технологические процессы. Структура таких предприятий включает в себя реактор, систему разделения, систему рекуперативного теплообмена, систему энергоносителей, а также систему защиты окружающей среды [1]. Процесс ректификации входит в систему разделения.

Ректификация относится к числу ведущих процессов химической технологии и составляет основу многих технологических процессов нефтегазопереработки [2–4]. При этом нельзя не отметить, что ректификация является одним из самых энергоемких процессов разделения. Поэтому, в связи со значительным подорожанием энергоносителей на мировом рынке, вопрос энергосбережения постепенно становится вопросом выживания для многих украинских предприятий.

За последнее время, в свете увеличения потребности в энергосбережении, изменилось отношение к процессам перегонки и ректификации. Если раньше основное внимание исследователи обращали на изучение гидродинамики и массопередачи в ректификационных аппаратах [5,6], с целью повышения их производительности и эффективности, то на сегодня главными задачами практики и научных исследований стали принципиальные вопросы технологии – проблема синтеза технологических схем с определением оптимальных параметров процессов разделения, обеспечивающих повышение глубины отбора целевых компонентов, улучшение качества продуктов и снижение энергетических затрат на разделение [7–9].

Определение энергосберегающего потенциала. В данной статье рассматривается вопрос энергоэффективной интеграции тепловой схемы ректификации смеси бензол-толуол. Основное внимание авторы сосредоточили на решении проблемы повышения использования энергии и сокращения потерь за счет реконструкции традиционной теплообменной системы ректификации смеси бензол-толуол, на основе метода пинч-анализа [1,10].

Первое знакомство с технологической схемой (рис. 1) показывает значительный потенциал энергосбережения, содержащийся как в элементарных потерях тепловой энергии в окружающую среду, так и в нерациональной технологии теплообмена между технологическими потоками. Так было выявлено, что подогрев исходной смеси осуществляется за счет водяного насыщенного пара до температуры $t_k=91,5^\circ\text{C}$.

Одновременно с этим кубовый остаток от температуры $t_n=109^\circ\text{C}$ и дистиллят от $t_n=82^\circ\text{C}$ охлаждается в специальных холодильниках к температуры $t_k=25^\circ\text{C}$. Из этого следует, что тепловую энергию дистиллята и кубового остатка можно использовать для подогрева исходной смеси, тем самым сократить расходы, как греющего пара, так и охлаждающей воды.

На основе исходных данных, а также расчета материального и теплового балансов процесса ректификации смеси бензол-толуол определен массовый расход, начальная и конечная температуры, а также тепловая нагрузка для каждого технологического

потока. Для осуществления дальнейшего анализа ХТП была определена потоковая теплоемкость, которая определяет количество энергии, которую необходимо подвести к потоку для повышения температуры вещества, которое проходит через поперечное сечение потока за одну секунду на один градус.

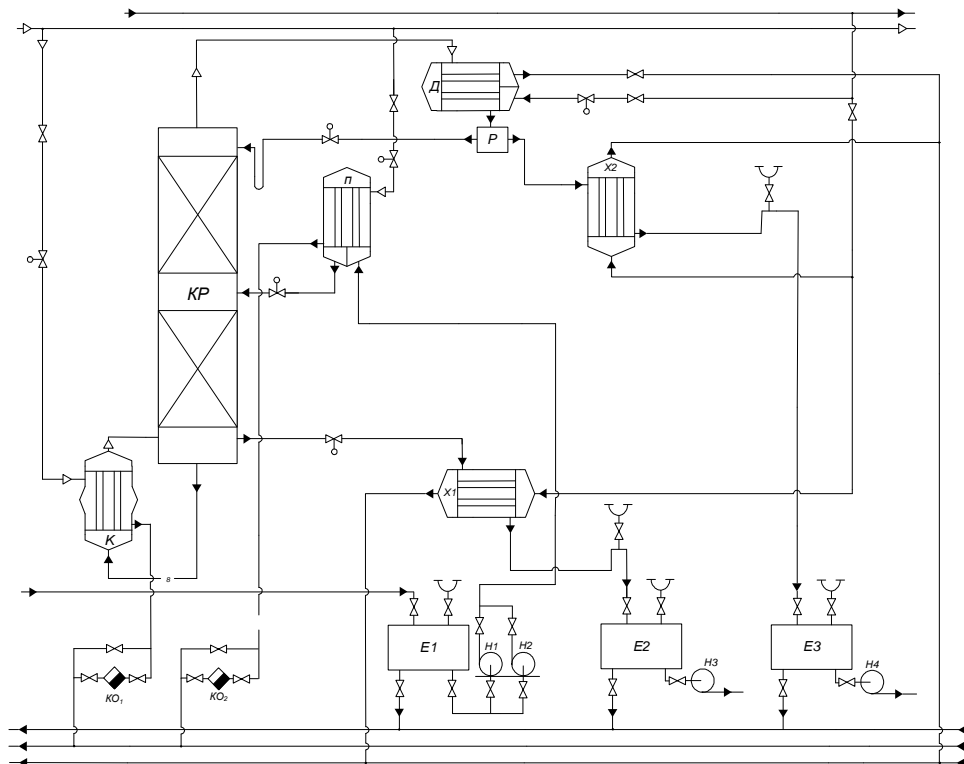


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема ректификации смеси бензол-толуол
 КР – колонна ректификационная; Д – дефлегматор; К – кипятильник; П – подогреватель;
 Р – распределитель; Х₁₋₂ – холодильник; Е₁₋₃ – емкость; Н₁₋₄ – насос; КО₁₋₂ – конденсатоотводчик

Потоковая теплоемкость может быть определена следующим выражением (1).

$$CP = c_p \cdot G, \tag{1}$$

где CP – потоковая теплоемкость, Вт/°С; c_p – удельная теплоемкость потока, Дж/кг·°С; G – массовый расход потока, кг/с.

Потоковые данные технологического процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Потоковые данные технологического процесса

№ потока	Наименование потока	Тип потока	G, кг/с	T _с , °С	T _т , °С	Q=ΔH, кВт	CP, кВт/°С
1	Исходная смесь F	х	2,77	18	91,5	381,98	5,197
2	Дистиллят P	г	1,42	82	25	145,52	2,553
3	Кубовый остаток W	г	1,35	109	25	203,03	2,417

Известные значения целевой температуры, температуры снабжения и величины тепловых нагрузок на потоки, позволили представить их на температурно-энтальпийной диаграмме (рис. 2,3).

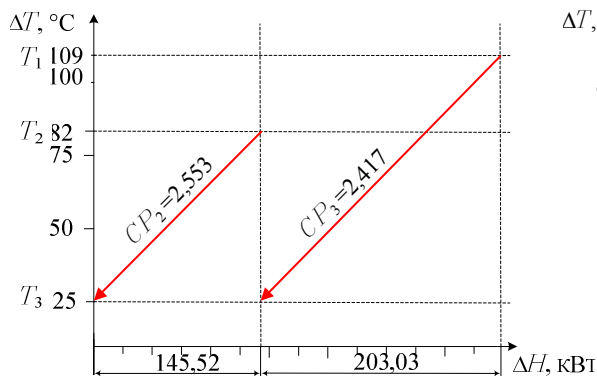


Рисунок 2 – Горячие тепловые потоки

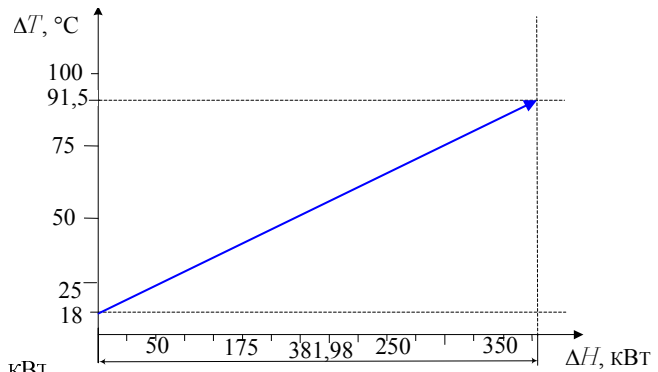


Рисунок 3 – Холодный поток

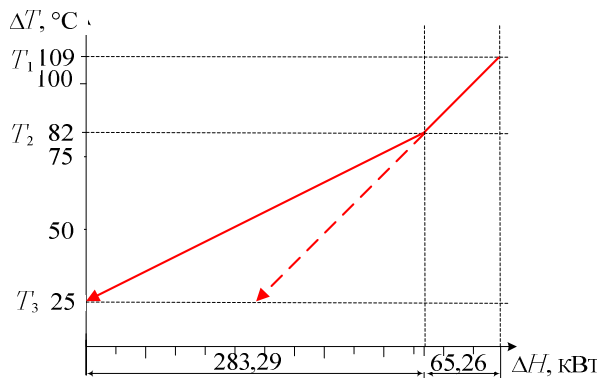


Рисунок 4 – Построение составной кривой

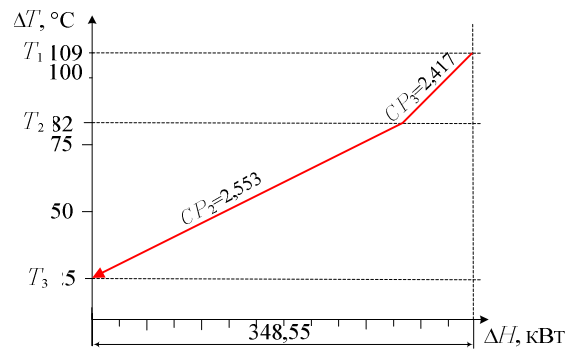


Рисунок 5 – Горячая составная кривая

Расчет теплоемкости для каждого температурного интервала был сделан относительно следующей формулы:

$$\Delta H_i = \sum_{j=1}^n CP_j \cdot (T_i^B - T_i^H), \quad (2)$$

где ΔH – потоковая энтальпия, кВт; CP – удельная теплоемкость потока, Дж/кг·°С; T^B, T^H – верхняя и нижняя граница температурного интервала, °С; индексы: i -номер температурного интервала; j -номер потока; n -количество потоков в j -том температурном интервале.

Для получения суммарного изменения потоковой энтальпии, необходимо построить составную кривую охлаждаемых потоков, которая показывает, как происходило бы изменение энтальпии и температуры индивидуальных потоков, если они были бы одним потоком, то есть потоком, у которого потоковая теплоемкость зависит от температуры, а в рассмотренных температурных интервалах ее можно было бы считать постоянной. Выполнение построения начинается с того, что в температурных интервалах, которые образованы граничными температурами потоков, необходимо последователь-

но отложить общие изменения энтальпии потоков (рис. 4). В результате мы получили, так называемую, составную кривую горячих потоков (рис. 5).

На основе оптимального значения минимальной температурной разницы ΔT_{\min} , которая для данного процесса составляет 20 °С, было определено необходимое положение составных кривых на температурно-энтальпийной диаграмме и определены целевые энергетические значения горячих и холодных энергоносителей (рис. 6). По рисунку 6 видно, что $T=28^\circ\text{C}$ является «точкой пинча», то есть точкой, в которой расстояние между составными кривыми равно ΔT_{\min} . Для «горячей» составной кривой температура в «точке пинча» составляет 38 °С, а для холодной – 18 °С.

Область перекрытия кривых вдоль оси абсцисс определяет количество теплоты, которое может быть рекуперовано. В рассмотренном процессе максимальная рекуперация теплоты составляет $Q_{\text{REC}}=283,94$ кВт. Целевые значения внешних утилит составили $Q_{\text{Hmin}}=98,04$ кВт и $Q_{\text{Cmin}}=64,61$ кВт.

Тепловая мощность, необходимая для нагрева холодного потока, без рекуперации, составляла 381,98 кВт, а мощность, необходимая для нагрева холодного потока – 348,55 кВт (рис. 7).

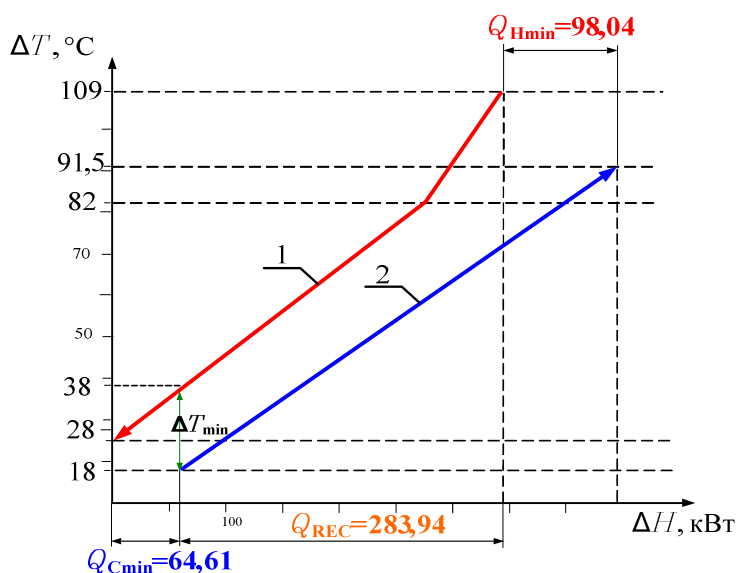


Рисунок 6 – Составные кривые
1 – горячий поток; 2 – холодный поток

Наравне с графическим методом для определения целевых энергетических значений, авторы использовали метод теплового каскада, в котором применяется техника смещения составных кривых на $\Delta T_{\min}/2$. Поточковые данные после смещения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Поточковые данные после смещения

№ потока	Тип потока	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$	$T^*_T, ^\circ\text{C}$	$T^*_s, ^\circ\text{C}$
1	х	18	91,5	28	101,5
2	г	82	25	72	15
3	г	109	25	99	15

После определения смещенных температурных интервалов в каждом из них вычисляется энергетический баланс (3):

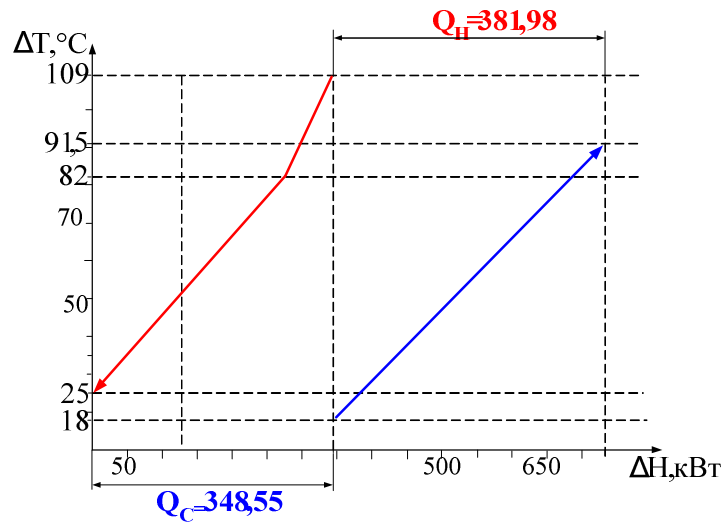


Рисунок 7 – Составные кривые без внедрения пинч-технологии

$$\Delta H_i = \left(\sum_{\substack{\text{Ан}^3 \text{ ої еї аї}^3 \\ \text{її} \text{ òї} \text{ êê}^3}} CP_C - \sum_{\substack{\text{Ан}^3 \text{ аа} \text{ д} \text{ у} \text{ з} \\ \text{її} \text{ òї} \text{ êê}^3}} CP_H \right) \Delta T_i, \quad (3)$$

где ΔH_i – тепловой баланс для i -го смещенного интервала, кВт; ΔT_i – величина i -го температурного интервала, °С; CP_C та CP_H – потоковая теплоемкость холодного и горячих потоков, кВт/°С.

На основе теплового баланса (рис. 8), был построен тепловой каскад (рис. 9).

Температуры на границах интервалов	Распределение потоков	$\Delta T_{\text{инт}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$CP_C - CP_H, \text{ кВт}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{инт}}, \text{ кВт}$	Избыток/недостаток
101,5°С		2,5	5,1977	12,99	недостаток
99°С		27	2,78	74,98	недостаток
72°С		44	0,227	10,07	недостаток
28°С		13	-4,97	-64,61	избыток
99°С					

Рисунок 8 – Тепловой баланс в температурных интервалах

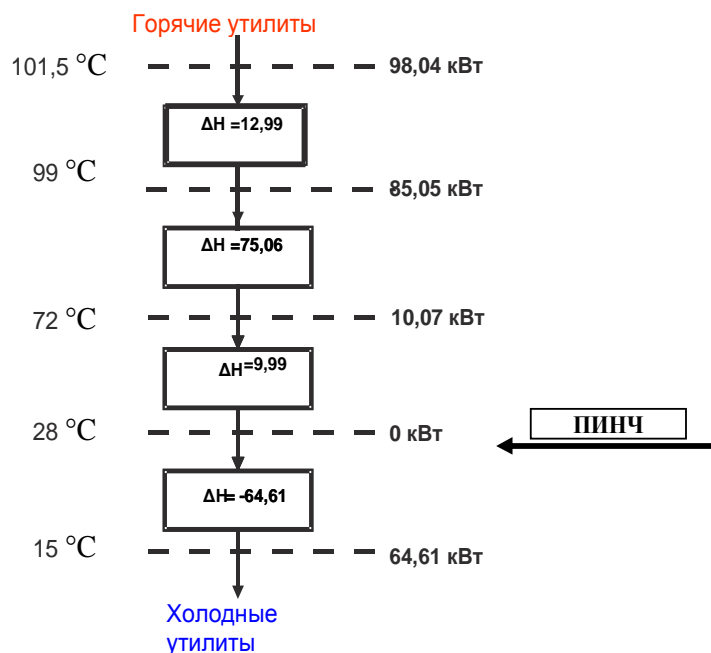


Рисунок 9 – Тепловой каскад

Целевые значения для горячих и холодных теплоносителей составляют $Q_{Hmin} = 98,04$ кВт и $Q_{Cmin} = 64,61$ кВт. Полученные данные совпадают с результатами, полученными с помощью метода построения составных кривых.

Пинч-проектирование. Для того, чтобы синтезировать интегрированную систему теплообмена, рассматриваемого процесса, была построена сеточная диаграмма технологических потоков с указанием локализации пинча (рис. 10).

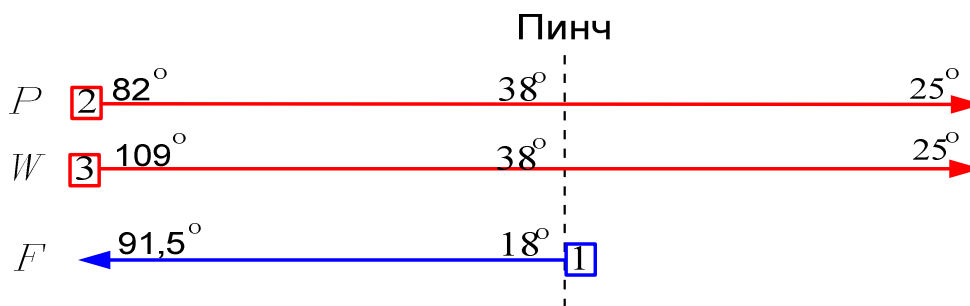


Рисунок 10 – Сеточная диаграмма потоков с указанной локализацией пинча
2, 3 – горячие потоки; 1 – холодный поток

Область пинча делит систему на две термодинамически независимые подсистемы, каждая из которых находится в тепловом равновесии со своими утилитами, т.е. в тепловой сети с максимальной рекуперацией энергии для данного ΔT_{min} и минимальным потреблением внешней энергии запрещена передача тепловой энергии через пинч, для этого с использованием правил и методов пинч-анализа, были выполнены отдельно

проекты тепловых сетей выше и ниже пинча. Подсистема выше пинча представлена на рисунке 11.

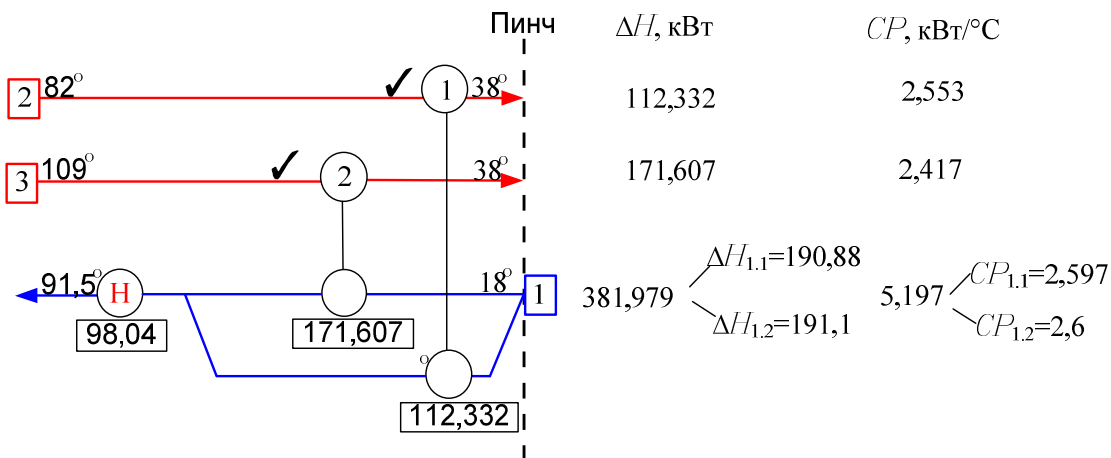


Рисунок 11 – Подсистема выше пинча
1,2 – рекуперативные теплообменные аппараты;
Н – утилитный теплообменный аппарат

Для того, чтобы выше пинча осуществить рекуперацию тепловой энергии горячих потоков холодными, необходимо, чтобы количество горячих потоков было меньше или равнялось числу холодных потоков, т.е.

$$N_{in} \leq N_{out}, \tag{4}$$

где N_{in} – количество потоков, которые входят в пинч; N_{out} – количество потоков, которые выходят из пинча.

Как видно из рисунка, условие (4) в данном случае не выполняется, так как в пинч входят два горячих потока, а выходит один холодный поток. Поэтому было произведено расщепление потока № 1 на два потока с теплоемкостями $CP_{1,1} = 2,597$ кВт/°С и $CP_{1,2} = 2,6$ кВт/°С.

Размещение теплообменных аппаратов в подсистеме выше пинча было осуществлено на основе CP-правила (5), начиная с горячего потока с максимальной потоковой теплоемкостью.

$$CP_H \leq CP_C, \tag{5}$$

где CP_H – теплоемкость горячего потока, кВт/°С; CP_C – теплоемкость холодного потока, кВт/°С.

Изменение потоковой энтальпии для горячих потоков было вычислено по формуле (6):

$$\Delta H_n = CP_n (T_{PH} - T_{Sn}), \tag{6}$$

где n – номер потока; T_{PH} – горячая температура пинча, °C; T_{Sn} – температура снабжения, °C.

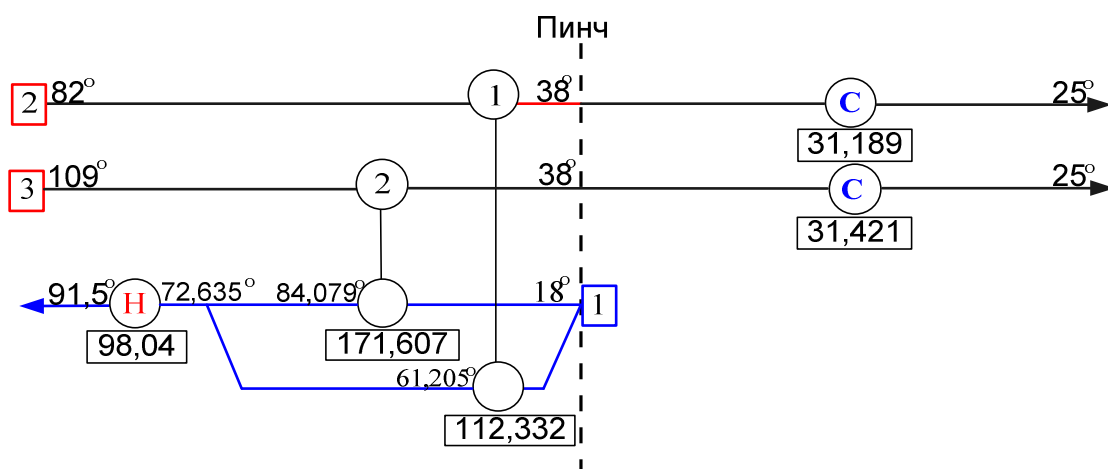


Рисунок 13 – Проект теплообменной сети процесса ректификации смеси бензол-толуол
1,2 – теплообменные аппараты

Для нахождения потоковой энтальпии холодного потока №1 была использована формула (7):

$$\Delta H_n = CP_n (T_n - T_{PC}), \quad (7)$$

где n – номер потока; T_{PC} – холодная температура пинча, °C.

Максимизация тепловой нагрузки теплообменных аппаратов, была произведена при помощи правила эвристической отметки. Полученные значения тепловых нагрузок указаны под соответствующими изображениями теплообменников.

В подсистеме ниже пинча (рис. 12) использовали холодные утилиты для того, чтобы горячие потоки №2 и №3 привести к их целевым температурам.

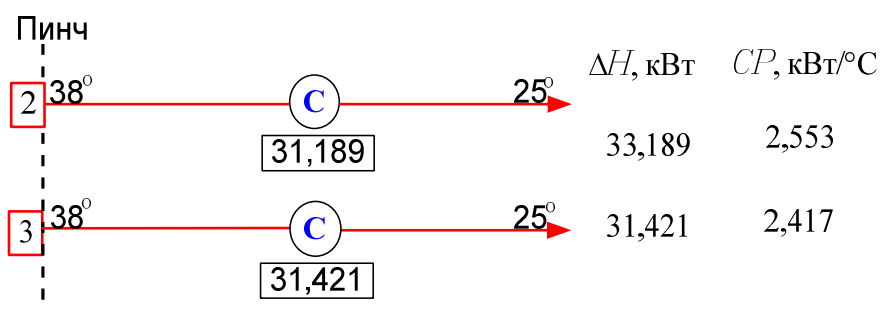


Рисунок 12 – Подсистема ниже пинча
С – охладитель

Последовательное рассмотрение подсистем выше и ниже пинча позволяет получить проект теплообменной сети технологического процесса ректификации смеси бензол-толуол (рис. 13).

Проведено сравнение энергетических затрат процесса ректификации до и после реконструкции технологической схемы (табл. 3)

Таблица 3 – Сравнение энергетических затрат до и после реконструкции

Технологическая схема	Горячие утилиты Q_{Hmin} , кВт	Холодные утилиты Q_{Cmin} , кВт
До реконструкции	381,98	348,55
После реконструкции	98,04	64,61

Таким образом, исходя из данных, записанных в таблице, можно сделать вывод, что мощность горячих утилит снизилась до 98,04 кВт и холодных утилит – до 64,61 кВт. В результате чего удалось уменьшить расход греющего пара в подогревателе в 3,6 раз и расход охлаждающей воды в холодильниках – в 5,5 раз.

На основе полученного проекта теплообменной сети была разработана энерго-технологическая схема процесса ректификации (рис. 14).

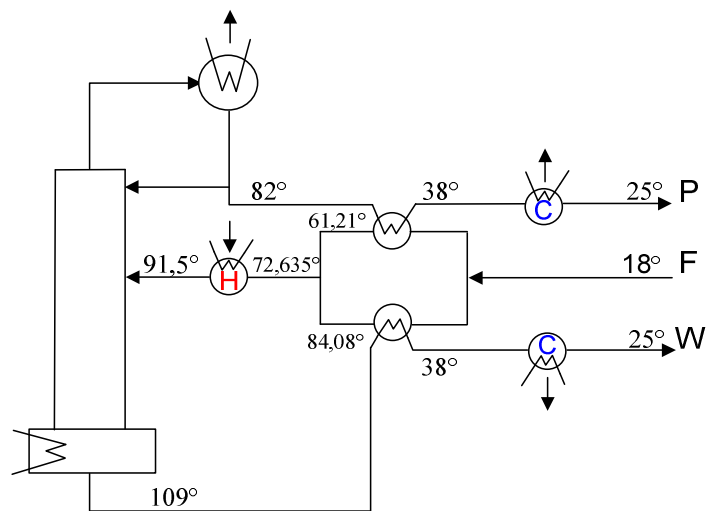


Рисунок 14 – Энерго-технологическая схема

Теплообменная сеть ректификационной установки спроектирована с применением пластинчатого теплообменного оборудования фирмы «Альфа Лаваль» (Швеция). Замена традиционных кожухотрубчатых теплообменников пластинчатыми обусловлена тем, что конструкция пластинчатых теплообменников позволяет существенно снизить энергопотребление при достаточно низкой цене аппаратов, отличается простотой обслуживания и монтажа [11].

Выводы. Внедрение пинч-технологии позволило снизить мощность горячих утилит на 283,94 кВт, что составляет 74,3 % и мощность холодных утилит – на 283,94 кВт, что составляет 81,5 %.

Экономический расчет показал, что срок окупаемости проекта составляет 9 месяцев.

Литература

1. Смит Р., Клемеш Й., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008 – 260 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784с.
3. Александров И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М. Химия, 1981. – 352 с.
4. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Готлинская А.П. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник – Харьков НТУ «ХПИ», 2005. – 532 с.
5. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
6. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 312 с.
7. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л. Энергосбережения в технологичних процессах основної хімії.// Інтегровані технології та енергозбереження – 2004 – №2 – с. 28–32
8. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л. Энергосберегающая модернизация ректификационных установок с использованием пластинчатого теплообменного оборудования// Інтегровані технології та енергозбереження//Щоквартальний науково-практичний журнал – Харків: НТУ «ХПИ», 2006 – №2, с. 3–6
9. Linnhoff B., Townsend D.W., Boland D., et. al. - User Guide on PROCESS INTEGRATION for the EFFICIENT USE OF ENERGY. – Rugby.: IChemE. 1982, last edition 1994. P. 247
10. Клемеш Й., Кокосис А.С., Костенко Ю.Т., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М., Перевертайленко А.Ю., Зулин Б.Д. – Применение метода пинч-анализа для проектирования энергосберегающих установок нефтепереработки //ТОХТ. 1999. Т. 33, № 4. С. 420–431.
11. Мешалкин В.П., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А. Основы теории ресурсосберегающих химико-технологических систем. Учебное пособие. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006 – 412 с.

Bibliography (transliterated)

1. Smit R., Klemesh J., Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M. Osnovy integracii teplovyh processov. – Har'kov: NTU «HPI», 2008 – 260 p.
2. Kasatkin A.G. Osnovnye processy i apparaty himicheskoy tehnologii. – M.: Himija, 1971. – 784p.
3. Aleksandrov I.A. Peregonka i rektifikacija v neftepererabotke. – M. Hi-mija, 1981. – 352 p.
4. Tovazhnjanskij L.L., Gotlinskaja A.P. Processy i apparaty himicheskoy tehnologii. Uchebnik – Har'kov NTU «HPI», 2005. – 532 p.
5. Aleksandrov I.A. Rektifikacionnye i absorbcionnye apparaty. Metody rascheta i osnovy konstruirovaniya. – M.: Himija, 1978. – 280 p.
6. Gel'perin N.I. Distilljacija i rektifikacija. – M.-L.: Goshimizdat, 1947. – 312 p.
7. Tovazhnjanskij L.L. Energoberezhennja v tehnologichnih procesah osnovnoj himii.// Integrovani tehnologii ta energoberezhennja – 2004 – #2 – p. 28–32
8. Tovazhnjanskij L.L. Jenergoberegajushhaja modernizacija rektifikacionnyh ustanovok s ispol'zovaniem plastinchatogo teploobmennogo oborudovanija Integrovani tehnologii

ta energozberezhenja//Shhokvartal'nij naukovo-praktichnij zhurnal – Harkiv: NTU «HPI», 2006 – #2, p. 3–6

9. Linnhoff B., Townsend D.W., Boland D., et. al. - User Guide on PROCESS INTEGRATION for the EFFICIENT USE OF ENERGY. – Rugby.: IChemE. 1982, last edition 1994. P. 247

10. Klemesh J., Kokosis A.S., Kostenko Ju.T., Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M., Perevertajlenko A.Ju., Zulin B.D. – Primenenie metoda pinch-analiza dlja proektirovanija jenergosberegajushhих ustanovok neftepererabotki TOHT. 1999. T. 33, # 4. P. 420–431.

11. Meshalkin V.P., Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A. Osnovy teorii resursosberegajushhих himiko-tehnologicheskikh sistem. Uchebnoe posobie. – Har'kov: NTU «HPI», 2006 – 412 p.

УДК 662.6

Чернишов І.С., Бабак Т.Г., Фесенко О.О., Топунова Т.В.

ЕНЕРГОЕФЕКТИВНА ІНТЕГРАЦІЯ ТЕПЛОВОЇ СХЕМИ ПРИ РЕКТИФІКАЦІЇ СУМІШІ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ

Впровадження пінч-технології до інтеграції теплової схеми при ректифікації суміші бензол-толуол дозволило знизити потужність гарячих утиліт на 283,94 кВт, що становить 74,3 % та потужність холодних утиліт – на 283,94 кВт, що становить 81,5 %.

Економічний розрахунок показав, що термін окупності проекту складає 9 місяців.

стаття надійшла до редакції 06.09.2008 р.

УДК 536.423.4

Горин В.В., Буз В.Н., Смирнов Г.Ф.

**ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАСООБМЕНА И ГИДРОДИНАМИКИ
ПРИ КОНДЕНСАЦИИ НА РЕБРАХ
ТРЕУГОЛЬНОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ**

*Национальный технический университет «Киевский политехнический институт»,
Одесский национальный университет, Инженерный центр «Промгазппарат»*

Постановка и актуальность задачи. Последние годы особый интерес у инженеров и научных работников, работающих в различных направлениях техники, вызывают различные формы приложения так называемых микроорребренных поверхностей для теплообменных аппаратов разного назначения. Оказывается, что весьма перспективно для таких форм интенсификации процессов и улучшения массогабаритных характеристик аппаратов их приложение к поверхностям конденсации. При этом до сих пор остаются невыясненными полностью условия и принципы воздействия на этот процесс различных физических сил [1].

Цель работы. Именно в этой связи, а также с учетом подхода к проблеме взаимодействия физических сил при конденсации, который последние годы развивается авторами, выполнена настоящая работа.

Математическая модель. Рассмотрим процесс конденсации на ребристой поверхности, представленной на рис. 1.

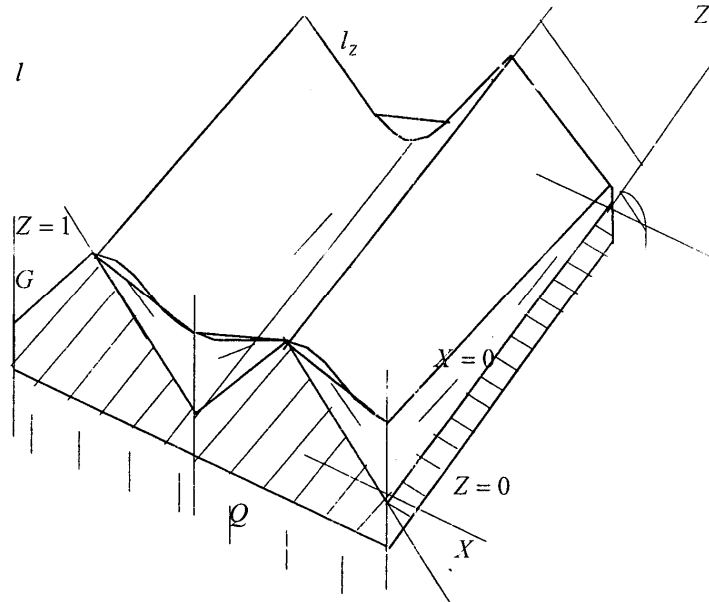


Рисунок 1 – Схема конденсации на орребренной поверхности с отводом конденсата по межреберным канавкам

Над ребристой поверхностью находится насыщенный пар, от нижней поверхности стенки отводится тепло. Сконденсировавшаяся жидкость стекает вдоль оси x от вершины ребра к основанию. Далее жидкость движется по канавке вдоль основания ребра (вдоль оси z). Рассмотрим случай, когда влияние силы тяжести пренебрежимо.

Причиной движения жидкости является сила давления. Минимальное давление в пленке жидкости будет в сечении отсоса (при $z = z_0$), максимальное – на вершине ребра. Вдоль движения жидкости давление в пленке падает из-за действия сил трения. Будем полагать, что на боковой поверхности ребра скорость жидкости вдоль оси z , пренебрежимо в сравнении со скоростью вдоль оси x . При движении ручья жидкости в треугольной канавке вдоль основания ребра основную роль играет составляющая вектора скорости вдоль оси z .

Задача о конденсации на поверхности ребра соответствует одной из задач, рассмотренных авторами ранее в связи с аналитическими исследованиями процесса конденсации в условиях конденсации с отсосом за пределами поверхности теплообмена [2, 3].

Для составления полной модели рассматриваемого процесса необходимо рассмотреть эту задачу совместно с задачей о течении жидкости с переменным расходом в треугольной канавке вдоль основания ребра (вдоль оси Z) к сечению отсоса.

Будем условно полагать, что до сечения X_f (на рис. 1) течение жидкости одномерно вдоль оси X , а при $X > X_f$ течение одномерно вдоль оси Z к источнику отсоса. Вдоль оси Z расход жидкости является величиной переменной и в любом сечении Z определяется уравнением

$$G = \rho_1 w \delta_f \delta_f \text{ctg}(\beta/2). \quad (1)$$

Изменение расхода происходит в соответствии с уравнением

$$dG = 2\rho_1 u_f \delta_f dz. \quad (2)$$

Из последних двух уравнений следует

$$\frac{d(w\delta_f^2)}{dz} = 2u_f \delta_f \text{tg}(\beta/2) \quad (3)$$

или в безразмерной форме

$$\frac{d \text{Re}_z}{dZ} = \frac{\text{Re}_f \text{tg}(\beta/2)}{\Delta_f L^2} - \frac{2 \text{Re}_z}{\Delta_f} \frac{d\Delta_f}{dZ}. \quad (4)$$

Здесь β – угол в основании канавки; w – средняя скорость в живом сечении потока жидкости вдоль оси z ; индекс f относится к параметрам жидкостной пленки при $X = X_f$; $\text{Re}_z = \frac{\rho_1 w l}{\mu_l}$; $Z = \frac{z}{l_z}$; $L = \frac{l}{l_z}$.

Потери давления при движении жидкости в канавке вдоль основания ребра (вдоль оси Z) в простейшем случае для ламинарного течения определяется уравнением:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{C}{\text{Re}_z} \frac{\rho_1 w^2}{2d_e}, \quad (5)$$

где C – константа; d_e – эквивалентный диаметр.

$$\text{Приняв } d_e = \frac{4\varpi}{\dot{I}} = \frac{4\delta_f^2 \operatorname{ctg}(\beta/2)}{2\delta_f(1+\operatorname{ctg}(\beta/2))} = \frac{2\delta_f}{1+\operatorname{tg}(\beta/2)} \text{ и перейдя к безразмерным пе-}$$

ременным из последнего уравнения получим:

$$\frac{dP_f}{dZ} = \frac{C(1+\operatorname{tg}(\beta/2))^2 \operatorname{Re}_z}{8\Delta_f^2}. \quad (6)$$

Математическая модель рассматриваемого процесса конденсации для случая изотермической поверхности конденсации содержит уравнения из предыдущих работ авторов [2, 3] с соответствующими граничными условиями и уравнениями (3, 4, 5 и 6) с их граничными условиями (7):

$$\text{при } Z=0 \quad \operatorname{Re}_z=0; \text{ при } Z=1 \quad P_f=P_{f1} \quad \Delta=\Delta_{f1}. \quad (7)$$

Принятые правые граничные условия в (7), как и в рассматриваемых ранее вариантах модельной задачи для элемента поверхности конденсации с отсосом жидкости, являются не единственными, возможны и другие типы граничных условий.

Алгоритм расчета предусматривает численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений (4), (6) с граничными условиями (7), на каждом шаге которого производится численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений. В обоих случаях задача сводилась к задаче Коши, а недостающие условия на левых границах определялись по заданным граничным условиям на правых границах путем решения системы соответствующих нелинейных уравнений.

Распределения толщины пленки вдоль образующей ребра (рис. 2) соответствуют ранее выполненным расчетам с той лишь разницей, что все эти распределения получены не для разных режимов отсоса жидкости, а для разных сечений Z одного и того же режима. Различие обуславливается разными значениями P_f в каждом сечении из-за гидравлических потерь жидкости по канавке в основании ребер.

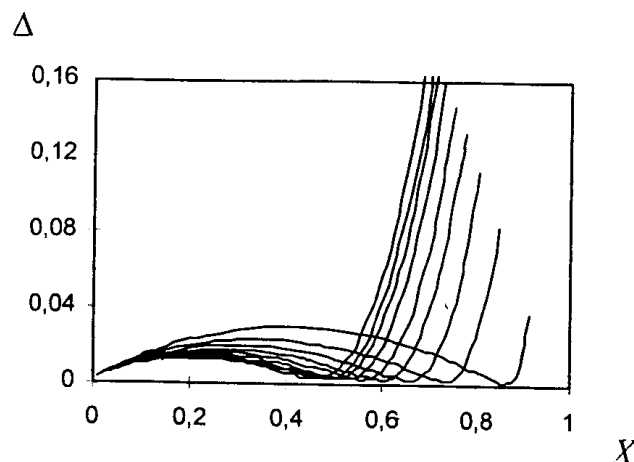


Рисунок 2 – Распределение толщины пленки конденсата вдоль поверхности конденсации для различных сечений Z :

1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,4; 4 – 0,5; 5 – 0,6; 6 – 0,7; 7 – 0,8; 8 – 0,9; 9 – 1

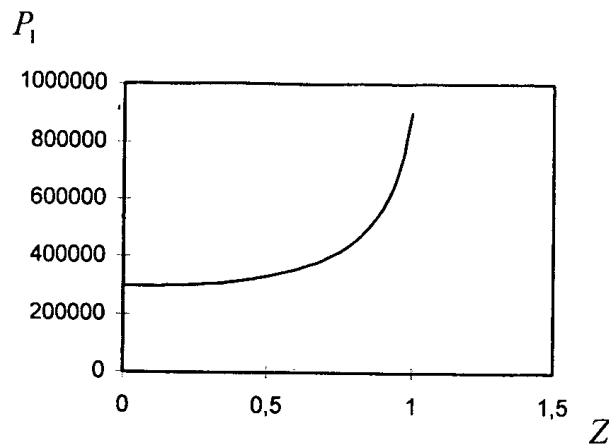


Рисунок 3 – Изменение безразмерного давления вдоль канавки отвода жидкости

$$\text{при } B = 0; K = 0,001; A = 2 \cdot 10^{-5}; P_{z=1} = 9 \cdot 10^4; \beta = \frac{\pi}{2}$$

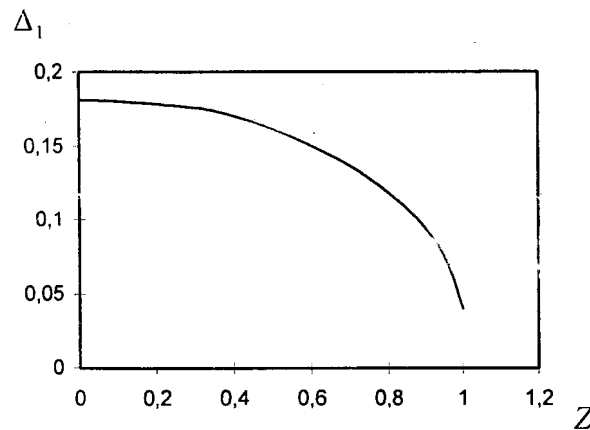


Рисунок 4 – Изменение толщины пленки конденсата в основании ребра вдоль канавки отвода жидкости для указанных условий рис. 1

Выводы: 1. Как следует из рис. 3, гидравлические потери вдоль канавки (по оси Z) изменяются существенно нелинейно. Эта нелинейность обуславливается, с одной стороны, возрастающим вдоль оси Z расходом жидкостного ручья, с другой стороны – уменьшающейся площадью поперечного сечения (рис. 2) из-за действия сил поверхностного натяжения.

2. Из-за различий в распределениях Δ по сечениям изменяется вдоль оси Z и среднее по образующей число Нуссельта (рис. 5). Эта кривая имеет характерный для конденсации с отсосом пленки жидкости максимум.

Полученное в результате расчета различие кривизны пленки по сечениям вдоль оси Z (рис. 2) соответствует различию давления в жидкостной пленке. Это должно привести к движению жидкости вдоль оси Z по всей поверхности, а не только в основании ребер. Как и ожидалось, течение пленки жидкости по поверхности конденсации, строго говоря, не одномерное, как принято в рассматриваемой модели. Насколько существен вклад этой неоднородности, и в каких условиях она проявляется, следует устанавливать из специальных дополнительных расчетов.

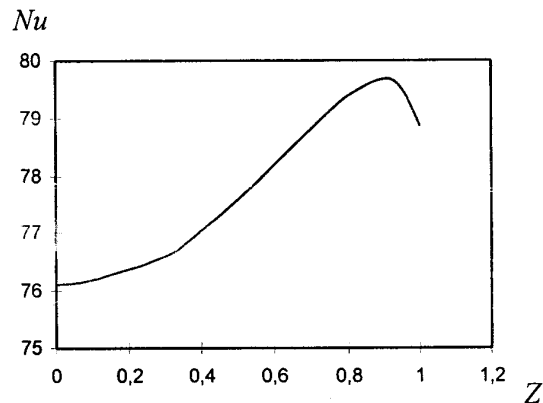


Рисунок 5 – Изменение среднего по образующей ребра Нуссельта в направлении отвода жидкости для указанных условий рис. 1

Список принятых обозначений

L, l – длина; P, p – давление; W, w, u – скорость; Q – тепловой поток; G – массовый расход; d – диаметр; Z, X, Y, z, y – координаты; β – угол; δ – толщина (пленки, стенки); Π – периметр; ρ – плотность; μ – динамическая вязкость.

Безразмерные комплексы: $Re = \frac{WL}{\nu}$ – число Рейнольда; $Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}$ – число Нуссельта; $A; B; P$... безразмерные числа для конденсации с отсосом.

Индексы: 1 – жидкость; f – сечение; 1 – сечение отсоса.

Литература

1. Rifert V.G. & Smirnov H.F. "Condensation Heat Transfer Enhancement"; WIT-Press, Southampton, Boston. 2004. 372 pp.
2. Smirnov H.F. and Buz V.N. The condensation on the profiled surfaces without gravitational low of liquid film//Proc. of the "Heat and Mass. Transfer. International Forum – Minsk-96". Vol. 4, Part 2, pp. 131-135, Minsk, 1996 (in Russian).
3. Buz V.N., Smirnov H.F. The film-wise condensation on the finned surfaces and with artificial suction in space conditions//Proc. of the Intern. Symp. "The Physics of Heat Transfer in Boiling and Condensation". May, 1997, Moscow, Russia, pp. 545–549.

Bibliography (transliterated)

1. Rifert V.G. & Smirnov H.F. "Condensation Heat Transfer Enhancement"; WIT-Press, Southampton, Boston. 2004. 372 p.
2. Smirnov H.F. and Buz V.N. The condensation on the profiled surfaces without gravitational low of liquid film Proc. of the "Heat and Mass. Transfer. International Forum – Minsk-96". Vol. 4, Part 2, p. 131-135, Minsk, 1996 (in Russian).
3. Buz V.N., Smirnov H.F. The film-wise condensation on the finned surfaces and with artificial suction in space conditions Proc. of the Intern. Symp. "The Physics of Heat Transfer in Boiling and Condensation". May, 1997, Moscow, Russia, p. 545–549.

УДК 536.423.4

Горін В.В., Буз В.Н., Смирнов Г.Ф.

**ПРОЦЕСИ ТЕПЛОМАСООБМІНУ І ГІДРОДИНАМІКИ ПРИ КОНДЕНСАЦІЇ
НА РЕБРАХ ТРИКУТНОГО ПОПЕРЕЧНОГО ПЕРЕТИНУ**

У статті розглянута задача конденсації пари на мікрорібренних поверхнях теплообмінних апаратів. Приведена математична модель процесу конденсації і алгоритм розрахунку для граничних умов шляхом рішення системи диференціальних рівнянь, розроблених авторами.

стаття надійшла до редакції 21.08.2008 р.

Єфімов О.В., Гаркуша Т.А.

**ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ЗМІН В СИСТЕМІ РЕГЕНЕРАЦІЇ
НА ПОКАЗНИКИ РОБОТИ І НАДІЙНІСТЬ ЕНЕРГОБЛОКІВ АЕС
ПОТУЖНІСТЮ 1000 МВт**

Актуальність та постановка проблеми. Для аналізу ефективності функціонування енергоблоків АЕС потужністю 1000 МВт досить актуальними є дослідження впливу на показники роботи і надійність експлуатації різних конфігурацій схем регенеративного підігріву основного конденсату і живильної води. Тому за допомогою розробленої в [1, 2] і реалізованої у вигляді програмного комплексу моделі функціонального стану енергоблоку з турбоустановкою К-1000-60/1500-2 (що встановлені на перших енергоблоках Запорізької АЕС), розрахунків вірогідності безвідмовної роботи (надійності) різних варіантів логіко-структурних схем і розрахунків прогнозованої кількості виробленої електроенергії були проведені дослідження варіантів схем системи регенерації енергоблоків АЕС.

Аналіз роботи енергоблоку. Модель функціонального стану енергоблоку дозволяє одержати значення електричної потужності N та питомої витрати теплоти q енергоблоку.

Розрахунки вірогідності безвідмовної роботи $R(t)$ енергоблоку для різних варіантів логіко-структурних схем системи регенерації здійснювались за формулами для послідовного і паралельного з'єднання нерезервованих елементів і резервованих елементів з різними кратностями резервування, інтенсивностями відмов і відновлень, відповідно:

$$R(t) = \prod_{i=1}^n R_i(t), \quad (1)$$

де $R_i(t)$ – вірогідність безвідмовної роботи до першої відмови i -го елемента за час від 0 до t ;

$$R(t) = 1 - \prod_{i=1}^n Q_i(t), \quad (2)$$

де $Q_i(t)$ – вірогідність появи першої відмови i -го елемента за час від 0 до t .

Вірогідна кількість виробленої електроенергії $E_{\text{в}}$ енергоблоком з електричною потужністю N на інтервалі прогнозування від часу t_0 до часу t розраховувалась згідно з формулою

$$E_{\text{в}} = R(t) \int_{t_0}^t N(t) dt. \quad (3)$$

На підставі результатів досліджень енергоблоку з турбіною типу К-1000/60-1500 був проведений аналіз впливу на зміни його електричної потужності \bar{N} , теплової еко-

номічності (питомої витрати теплоти) \bar{q} , надійності $\bar{R}(t)$ та очікуваної кількості виробленої електроенергії \bar{E}_e варіантів схем регенерації зі зміною кількості підігрівачів високого тиску (ПВТ) і підігрівачів низького тиску (ПНТ), а також зі зміною кількості і місць встановлення дренажних насосів ПНТ за умови стаціонарного режиму роботи енергоблоку.

У якості показника загальної надійності схеми системи регенерації використовувалась вірогідність безвідмовної роботи енергоблоку $R(t)$ протягом часу t , якому привласнювалось значення 8000 годин, що відповідає оптимістичній оцінці тривалості безперервної експлуатації енергоблоків АЕС протягом року в період між планово-запобіжними ремонтами. Інформація про інтенсивності відмов устаткування системи регенерації узята на підставі даних [3, 4, 5] і надана в табл. 1. Віртуальні перемикачі, що організовані в програмному комплексі, дозволяють відключати підігрівачі, міняти місця встановлення і кількість дренажних насосів тощо.

Таблиця 1 – Інтенсивності відмов устаткування систем регенерації енергоблоків АЕС з турбоустановками типу К-1000-60/1500

Найменування устаткування	Інтенсивність відмови λ_i , 1/год
Насоси (дренажні, мережеві)	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Підігрівачі низького тиску (ПНТ)	$1,23 \cdot 10^{-3}$
Підігрівачі високого тиску (ПВТ)	$1,93 \cdot 10^{-3}$
Деаератор	$0,68 \cdot 10^{-4}$
Живильний турбонасос	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Турбопривід	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Конденсатор турбопривіду	$1,03 \cdot 10^{-5}$
Підігрівачі мережевої води	$1,23 \cdot 10^{-5}$
Лінії зливу дренажу, байпасні лінії основного конденсату, живильної і мережевої води	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Результати досліджень, які пов'язані з підігрівачами, що виключаються зі схеми регенерації, надані в табл. 2.

Дослідження показали, що серед всіх ПНТ найбільший вплив на зниження економічності і надійності енергоблоку надають схеми без підігрівачів П1 і П2. Це пояснюється тим, що пара, яка гріє живильну воду в цих підігрівачах, має незначний енергетичний потенціал, який визначається виробленням електроенергії на відсіку проточної частини турбіни перед відборами пари, а пара з відборів на подальші підігрівачі, кількість якої збільшується у разі відсутності у схемі П1 і П2, має значно більший потенціал.

Найменший вплив серед всіх ПВТ на зміни потужності та економічності енергоблоку надає перший по ходу живильної води підігрівач високого тиску П5, в який надходить пара з того ж відбору турбіни, що і в деаератор, і в якому нагрів живильної води

є мінімальним ($\approx 17^1 \tilde{N}$). При виключенні зі схеми регенерації підігрівача П6 разом з погіршенням економічності збільшується електрична потужність енергоблоку. Такий ефект зазвичай характерний для останнього по ходу живильної води підігрівача П7. В даному випадку результат, який був одержаний, можна пояснити різким зниженням тиску в камерах першого і другого відборів турбіни, з яких надходить пара до П6 і П7, що призводить до зменшення сумарної витрати цієї пари в порівнянні з початковим режимом і, як наслідок, до збільшення електричної потужності енергоблоку.

Необхідно відзначити, що виключення зі схеми регенерації підігрівачів низького тиску, особливо П1 і П2, незначно позначається на значенні ентальпії живильної води на вході в парогенератори. У зв'язку з цим, відносні зміни електричної потужності \bar{N} і питомої витрати теплоти \bar{q} при їх виключенні зі схеми регенерації близькі за значенням. Для підігрівачів високого тиску такої відповідності не існує із-за великого впливу цих підігрівачів на ентальпію живильної води на вході в парогенератори. При розрахунках значення недогрівів в підігрівачах приймалися рівними 3°C , що відповідає їх проектним значенням. Природно, що при їх вищих значеннях (що має місце в експлуатаційній практиці атомних електростанцій) вплив виключення зі схеми регенерації підігрівачів на зміни потужності та економічності енергоблоку буде декілька більшим.

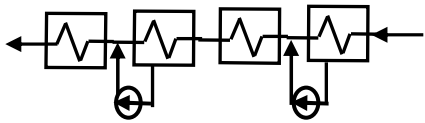
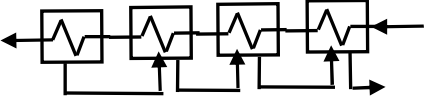
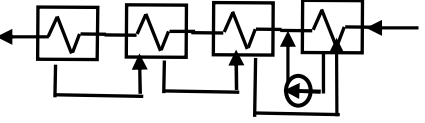
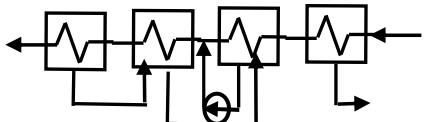
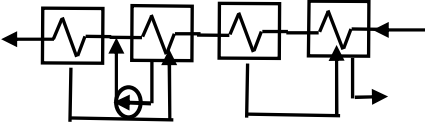
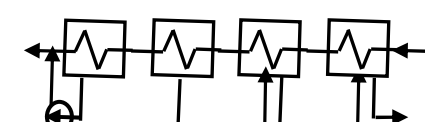
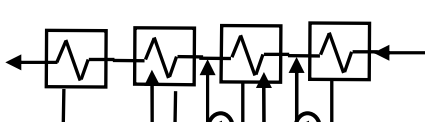
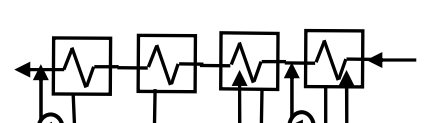
З результатів розрахунків, які надані в табл. 2, видно, що найбільш знижується надійність енергоблоку, який має регенеративну схему без П2 ($\bar{R}(t) = 0,9901$), а найменш знижується надійність енергоблоку зі схемою без П4 ($\bar{R}(t) = 0,9926$). Тому найбільше зниження очікуваної (прогнозованої) кількості виробленої електроенергії відповідає варіанту схеми без П2 ($\bar{E}_a = 0,982$), а найменше – варіанту схеми без П4 ($\bar{E}_a = 0,989$).

У табл. 3 надані результати досліджень впливу зміни кількості і місць встановлення дренажних насосів ПНТ в системі регенерації енергоблоку АЕС з турбіною К-1000-60/1500 на зміни потужності, економічності, надійності енергоблоку та очікуваної кількості виробленої електроенергії.

Результати цих досліджень показали, що схеми системи регенерації низького тиску, до яких входять три або чотири дренажних насоса, вельми незначно підвищують теплову ефективність енергоблоку в порівнянні з початковою схемою (варіант 1). Аналіз варіантів схем системи регенерації ПНТ з двома дренажними насосами за критеріями змін електричної потужності та економічності показує доцільність їх встановлення в початковій схемі біля П1 і П3. Зіставлення варіантів схеми з встановленням одного насоса показує, що найбільш ефективне встановлення насоса тільки біля П3 і найменш ефективне встановлення насоса тільки біля П1. При цьому структурна надійність цих схем при однакових інтенсивностях відмов підігрівачів буде однакою. Характерно, що виключення зі схеми регенерації дренажного насоса біля П1 дає зменшення електричної потужності та економічності всього на 0,04 %, що свідчить про його низьку ефективність і можливість відмови від нього.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 3 – Вплив кількості і місць встановлення дренажних насосів ПНТ в системі регенерації енергоблоку АЕС з турбіною К-1000-60/1500 на зміни електричної потужності, економічності, надійності та очікуваної кількості виробленої електроенергії

№ варіанту	Схемні рішення	\bar{N}	\bar{q}	$\bar{R}(t)$	\bar{E}_a
1		1,0	1,0	1,0	1,0
2		0,9961	1,0040	1,199	1,195
3		0,9973	1,0027	1,096	1,093
4		0,9975	1,0026	1,096	1,093
5		0,9996	1,0004	1,096	1,095
6		0,9982	1,0013	1,096	1,094
7		0,9977	1,0024	1,077	1,075
8		0,9989	1,0011	1,0	0,999

Продовження табл. 3

№ варіанту	Схемні рішення	\bar{N}	\bar{q}	$\bar{R}(t)$	\bar{E}_a
9		0,9999	1,0001	1,0	0,999
10		0,9990	1,0011	1,0	0,999
11		0,9996	1,0004	1,0	0,999
12		1,0001	0,9999	0,928	0,928
13		0,9992	1,0009	0,928	0,928
14		1,0002	0,9998	0,928	0,928
15		1,0001	0,9999	0,928	0,928
16		1,0003	0,9997	0,837	0,928

Висновки. Аналіз варіантів схем системи регенерації, що надані в табл. 3, за критеріями змін надійності та очікуваної кількості виробленої електроенергії показує, що найбільші збільшення надійності енергоблоку та очікуваної кількості виробленої електроенергії відповідають варіанту 2 (каскадна схема зливу дренажів без дренажних насосів) і складають відповідно $\bar{R}(t) = 1,199$ і $\bar{E} = 1,195$. Найбільші зменшення надійності енергоблоку та очікуваної кількості виробленої електроенергії відповідають варіанту 16 і складають відповідно $\bar{R}(t) = 0,837$ і $\bar{E} = 0,928$.

Література

1. Палагин А.А., Ефимов А.В. Имитационный эксперимент на математических моделях турбоустановок. – К.: Наук. думка, 1986. – 130 с.
2. Палагин А.А., Ефимов А.В., Меньшикова Е.Д. Моделирование функционального состояния и диагностика турбоустановок. – К.: Наук. думка, 1991. – 189 с.
3. Бахметьев А.М., Самойлов О.Б., Усынин Г.В. Методы оценки и обеспечения безопасности ЯЭУ. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 136 с.
4. Клемин А.И. Надежность ядерных энергетических установок. Основы расчета. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 334 с.
5. Острейковский В.А. Старение и прогнозирование ресурса оборудования атомных станций. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 288 с.

Bibliography (transliterated)

1. Palagin A.A., Efimov A.V. Imitacionnyj jeksperiment na matematicheskikh modeljah turboustanovok. – K.: Nauk. dumka, 1986. – 130 p.
 2. Palagin A.A., Efimov A.V., Men'shikova E.D. Modelirovanie funkcional'nogo sostojanija i diagnostika turboustanovok. – K.: Nauk. dumka, 1991. – 189 p.
 3. Bahmet'ev A.M., Samojlov O.B., Usynin G.V. Metody ocenki i obespechenija bezopasnosti JaJeU. – M.: Jenergoatomizdat, 1988. – 136 p.
 4. Klemin A.I. Nadezhnost' jadernyh jenergeticheskikh ustanovok. Osnovy rascheta. – M.: Jenergoatomizdat, 1987. – 334 p.
 5. Ostrejkovskij V.A. Starenie i prognozirovanie resursa oborudovanija atomnyh stancij. – M.: Jenergoatomizdat, 1994. – 288 p.
- УДК 621.311.18.004.15:519.85

Ефимов А.В., Гаркуша Т.А.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМЕ РЕГЕНЕРАЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ И НАДЕЖНОСТЬ ЭНЕРГОБЛОКОВ АЭС МОЩНОСТЬЮ 1000 МВт

Проведен анализ влияния вариантов схем регенерации энергоблока АЭС с турбиной типа К-1000-60/1500 на изменение его электрической мощности, тепловой экономичности, надежности и ожидаемого количества выработанной электроэнергии.

статья надійшла до редакції 16.10.2008 р.

Огурцов А.Н.

**РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ
КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ:
5. МОДИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
ВОЗБУЖДЕНИЕМ ВНУТРИАТОМНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК**

Радиационные технологии, в которых энергия электронных возбуждений конвертируется в структурные нарушения кристаллической решетки, являются одновременно и одним из наиболее эффективных способов контролируемых изменений структуры крио кристаллов [1–4], и комплексным аналитическим методом, позволяющим осуществлять в реальном времени мониторинг состояния облучаемого образца [5,6], что в совокупности позволяет наметить пути решения задачи управляемой модификации материалов электронными возбуждениями, моделируя промышленные процессы на кристаллических пленках крио кристаллов [7].

Возбуждение электронной подсистемы атомарных крио кристаллов в области валентных состояний приводит к формированию широкого набора свободных и локализованных заряженных (электроны и дырки) и нейтральных (экситоны) электронных возбуждений [8]. Настоящая работа завершает цикл работ [1–4] и посвящена обсуждению процессов модификации молекулярных крио кристаллических пленок атмосферных газов CO, N₂, NH₃, H₂O, стимулированных фотовозбуждением внутриатомных электронных оболочек. В предыдущих статьях подробно обсуждались радиационно-индуцированные неупругие процессы, завершающиеся формированием стабильных точечных дефектов по Френкелю в объеме кристалла [1–3] или десорбцией молекул и атомов с его поверхности [4]. В большинстве молекулярных крио кристаллов локализация электронных возбуждений вблизи поверхности стимулирует разрыв, прежде всего, относительно слабых межмолекулярных связей, образуемых в большинстве случаев дисперсионными (ван-дер-ваальсовыми) силами, и сопровождается десорбцией молекул, образующих крио кристалл [9]. Исследование же процессов, приводящих к разрыву сильной внутримолекулярной связи, зачастую имеющей ковалентный характер, в значительной степени затруднено необходимостью локализовать необходимое количество энергии в объеме порядка элементарной ячейки на время, за которое происходит молекулярная диссоциация.

Для исследования процессов диссоциации ковалентной внутримолекулярной связи мы использовали метод "молекулярного скальпеля" [10] – селективного фотовозбуждения с помощью синхротронного излучения *K*-оболочек атомов, образующих молекулы. Кроме того, использование молекулярных пленок, адсорбированных на металлических подложках, позволило, вследствие большой плотности молекул и их однозначной ориентации, провести эффективные поляризационные исследования, что крайне затруднено при проведении аналогичных исследований в газовой фазе. Разрыв межатомной связи вследствие селективного фотовозбуждения электронных *K*-оболочек является относительно новым перспективным методом исследования десорбции стимулированной электронными переходами [4]. *K*-оболочки, особенно в гетероядерных молекулах, исходно являются локализованными, позволяя селективно возбуждать определенный атом в молекуле. Проведенные в последние годы исследования десорбции с поверхности различных веществ показали, что возбуждение *K*-оболочек эффективно сти-

мулюет диссоциацию и десорбцию [11]. В большинстве случаев релаксация дырки в K -оболочке приводит к образованию дважды (или даже многократно) возбужденных валентных состояний, которые хорошо локализованы и, если валентные дырки образовались в связывающих молекулярных орбиталях, являются сильно антисвязывающими. Антисвязывающий характер возбужденного состояния еще более усиливается, если его формирование сопровождается переносом электронов из металлической подложки в свободные состояния антисвязывающих орбиталей адсорбата.

Для экспериментального изучения фотостимулированной десорбции (ФСД) с поверхности криогенных пленок, конденсированных на металлических подложках, необходимы соответствующее оборудование и методики. При этом необходимо заметить, что в хорошо изученных процессах фотофрагментации в газовой фазе или на поверхности диэлектриков, где отсутствуют (или чрезвычайно слабы) процессы нейтрализации образующихся заряженных фрагментов, доминируют ионные продукты реакции [4]. Однако в случае ФСД хемисорбированных или физадсорбированных пленок на металлических подложках ситуация совершенно иная. В большинстве случаев, ионные фрагменты преобладают только для "экзотических" многоэлектронных финальных состояний с очень низкими сечениями возбуждения. Для однодырочных и даже для двухдырочных состояний продукты десорбции – молекулы или фрагменты молекул – образуются в нейтральном состоянии. Поскольку эти каналы возбуждения составляют доминирующую часть и, следовательно, являются наиболее важными для любого технологического использования, необходимо разрабатывать высокочувствительные детекторы нейтральных частиц.

Для детектирования нейтральных частиц, десорбирующихся с поверхности молекулярных криокристаллических пленок, нами был разработан криогенный квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией исследуемых продуктов десорбции электронной бомбардировкой [12]. Одновременно с помощью детектора быстрых электронов, на сетку которого подавался задерживающий потенциал 350 В, записывались спектры парциального выхода (ПВ) электронов (ПВ-спектры). При этом регистрировались только быстрые электроны, эмитированные образцом вследствие ионизации K -оболочек атомов, и не учитывались медленные – эмитированные валентными оболочками в электронных релаксационных каскадах. Поэтому, в диапазонах энергий фотовозбуждения K -оболочек атомов, стимулирующих десорбцию, ПВ-спектры электронов фактически представляли собой спектры фотопоглощения. Использование нового криогенного квадрупольного масс-спектрометра позволило значительно увеличить отношение сигнал-шум при детектировании десорбирующихся фрагментов. На рис. 1 показаны ПВ-спектры фотоэлектронов и ФСД-спектры ионов и нейтралей из мономолекулярных пленок монооксида углерода СО на поверхности меди Cu(111) и рутения Ru(001) [13]. Чтобы упростить сравнение, все энергии возбуждения отнесены к энергии π -резонанса (532,6 эВ), которая принята за нулевую.

Синхротронное излучение плоскополяризовано в плоскости накопительного кольца. В монослоях СО и N₂ на металлических подложках молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Поэтому, ориентируя подложку перпендикулярно электрическому вектору \vec{E} или располагая ее так, чтобы вектор \vec{E} лежал в плоскости подложки можно селективно возбуждать молекулярные связи, ориентированные вдоль оси молекулы или перпендикулярные ей. Поворачивая криостат с образцом вдоль оптической оси канала синхротрона можно было ориентировать вектор \vec{E} целиком в плоскости подложки (A_{XY} -поляризация) или нормально к плоскости подложки (A_Z -поляризация). Молекулы СО адсорбируются перпендикулярно подложке так, что

атом углерода расположен ближе к подложке. На рис. 1 представлены только спектры для A_{XY} -поляризации с вектором \vec{E} перпендикулярным к молекулярным осям, поскольку именно в этой геометрии проявляется максимальное число резонансов по сравнению с A_Z -поляризацией. CO/Ru(001) выращивался непосредственно на (001) плоскости Ru подложки, а CO/Cu(111) – на (111) ориентированном слое Cu, эпитаксиально выращенном на Ru-подложке.

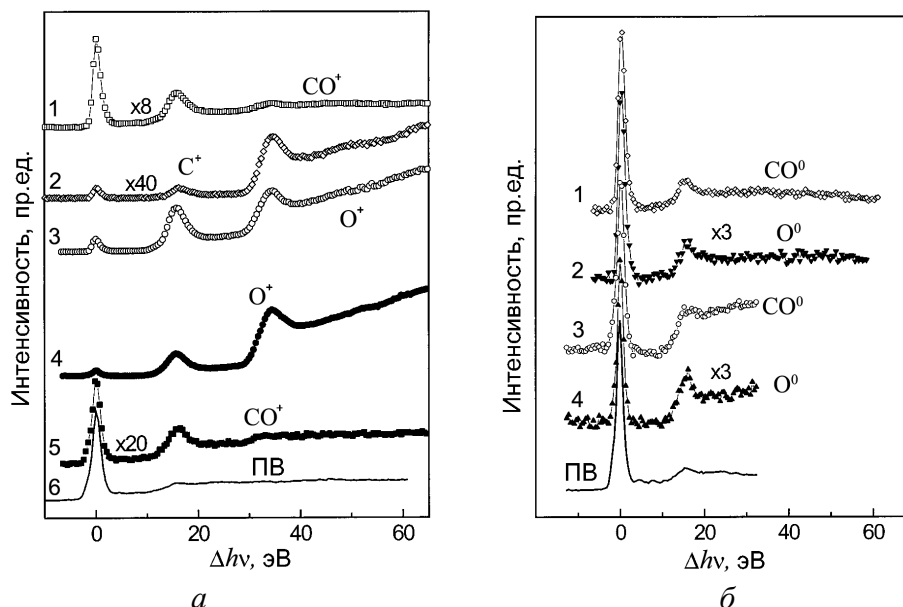


Рисунок 1 – Спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции частиц при фотовозбуждении в области O1s:
 а – десорбция ионов: 1, 2, 3 – от CO/Cu(111); 4, 5 – CO/Ru(001),
 б – десорбция нейтралей: 1, 2 – от CO/Cu(111); 3, 4 – от CO/Ru(001)

Системы CO/Ru(001) и CO/Cu(111), а также система N₂/Ru(001), которая будет рассмотрена ниже, были выбраны, поскольку они представляют в широких пределах связи различной силы между адсорбатом и подложкой и при этом имеют подобные электронные состояния. CO и N₂ – изоэлектронные молекулы, главным образом характеризующиеся их различной симметрией. Переходя от одной системы к другой, электронная природа связи адсорбата с поверхностью подложки изменяется только количественно. Связь в случае CO/Ru(001) довольно сильная и термодесорбция завершается только при 640 К, в то время, как в случае N₂/Ru(001) связь слабее (термодесорбция завершается при 120 К), что определяет требования к температуре подложки – ниже 85 К для необратимого формирования адсорбированного образца [9]. Хемисорбционная связь CO/Cu более сильная, чем для N₂/Ru, но намного более слабая, чем для CO/Ru. И для Ru и Cu подложек, фотопоглощение, индикатором которого является спектр фотоэлектронов (ПВ-спектр), происходит главным образом в [O1s]2π-резонансе. [O1s]6s-"shape"-резонанс невидим при A_{XY} -поляризации [14]. Дополнительный максимум появляется в ионных спектрах, особенно для фрагментов O⁺ и C⁺ на 36 эВ выше π-резонанса [15]. Эта особенность была отнесена к 3h3e состоянию с π-симметрией ([O1s1π2]2π³) [4]. В спектрах фотоэлектронов эта особенность отсутствует из-за её малого сечения возбуждения. Но в спектрах выхода десорбции ионов молекулярных фрагментов она достаточно интенсивна и для Ru, и для Cu подложек (рис. 1(a)).

Возбуждения $2h2e$ и $3h3e$ являются антисвязывающими как для внутримолекулярной связи, так и для связи молекула-металл, хотя диссоциация внутримолекулярной связи превалирует. Сравнивая абсолютные выходы CO^+ и O^+ можно сделать вывод, что десорбция молекулярных ионов имеет исключительно низкую интенсивность. В π -резонансе (то есть при энергии фотонов, где сечение возбуждения максимальное) оба ФСД-спектра имеют сравнимую интенсивность, в то время как O^+ имеет значительно большую интенсивность при больших энергиях, где поглощение фотонов по меньшей мере на два порядка слабее. Сравнивая формы ФСД-спектров для Ru- и Cu-подложек, мы находим, что многоэлектронные возбуждения слабее выражены для случая более слабой связи CO/Cu. Очевидно, в этом случае исходные и конечные состояния имеют меньший наклон диссоциативных термов, и, следовательно, меньшее количество избыточного положительного заряда на CO необходимо для инициации ионной десорбции от Cu. Это лучше всего проявляется в спектрах десорбции C^+ , которые для случая CO/Cu показывают, что десорбция происходит даже при π -резонансном возбуждении, в то время как для случая CO/Ru сигнал пренебрежимо мал ниже $3h3e$ состояний [4]. Меньшая степень экранирования на Cu вследствие более низкой плотности электронов на Ферми уровне допускает десорбцию C-ионных фрагментов, которые в случае Ru десорбируют только как нейтралы.

Десорбция нейтралей CO^0 , O^0 и C^0 обнаружена и от CO/Ru и от CO/Cu (рис. 1(б)). В π -резонансе интенсивность сигнала CO^0 больше чем интенсивность сигнала O^0 в 3,5 раза для Ru, и в 2,8 раза для Cu. Форма этих спектров повторяют форму спектра фотоэлектронов, при этом π -резонанс является наиболее выраженной особенностью, а $2h2e$ состояния более выражены по сравнению со ПВ-спектром [15]. Относительное усиление незначительно для CO^0 , но большее для фрагментов O^0 . Сравнивая случаи Ru и Cu подложек, мы обнаружили аналогичное поведение, как и в случае ионов (рис. 1(а)). Усиление меньше для Cu чем для Ru. Это является следствием более сильной связи и более сильного спаривания для переходного металла Ru, который более эффективно гасит разрыв связей по сравнению с Cu. Для Ru, также как для Cu, $3h3e$ состояния не проявляются в десорбции нейтралей.

Сравнение полученных результатов с результатами для пленок $N_2/Ru(001)$ позволило уточнить картину десорбции молекулярных фрагментов [13]. Спектры выхода фотодесорбции нейтралей и ионов с мономолекулярных пленок $N_2/Ru(001)$ представлены на рис. 2. За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса (необходимо добавлять 399,5 эВ, чтобы получить абсолютные значения фотонных энергий). Так же как для случая CO, было обнаружено, что ФСД-спектры нейтралей и ПВ-спектры подобны, однако не во всех деталях. π -резонанс – самая интенсивная особенность, а пики ниже 20 эВ, которые преобладают в спектрах ионов (рис. 2(а)), отсутствуют в спектрах нейтралей. Выше π -резонанса в спектре N^0 появляются два максимума при 10 и 14 эВ, которые, очевидно, могут быть отнесены к $2h2e$ -валентным возбуждениям. Вычисления Årneberg для изолированной N_2^0 молекулы предсказали ряд $2h2e$ состояний вблизи $N1s^{-1}$ порога, в области от 9,5 до 11,9 эВ, выше π -резонанса, при энергиях 14 эВ, 17 эВ и в диапазоне от 19 до 23 эВ [16].

ФСД-спектры N^+ и N^{2+} ионов от $N_2/Ru(001)$ значительно отличаются от ПВ-спектров или спектров выхода десорбции нейтралей (рис. 2(б)). Десорбция N_2^+ чрезвычайно слаба и полностью отсутствует в π -резонансе. π -Резонанс и два $2h2e$ состояния чрезвычайно слабо проявляются в спектрах в N^+ и становятся различимыми только после значительного увеличения в этой области. Десорбция N_2^+ отсутствует в этом диапазоне. Сильное увеличение десорбции N^+ и N^{2+} начинается при 20 эВ с широкими мак-

симумами вокруг 26 и 38 эВ, и ступенями на 460 и 481 эВ (в абсолютных фотонных энергиях). Эти ступени появляются вследствие возбуждения 3р уровней Ru. Сравнивая данные для N₂ и CO, сильное увеличение выхода десорбции ионов вокруг 20 эВ можно объяснить как начало формирования 3h-состояний. К сожалению, до настоящего времени соответствующие расчеты не проведены. Предложенная интерпретация ступеней в спектрах означает, что пороги образования 3h конфигурации более низкие в N₂, чем в CO. Это представляется разумным, поскольку 2h2e конфигурации также появляется при значительно более низких энергиях, чем в CO.

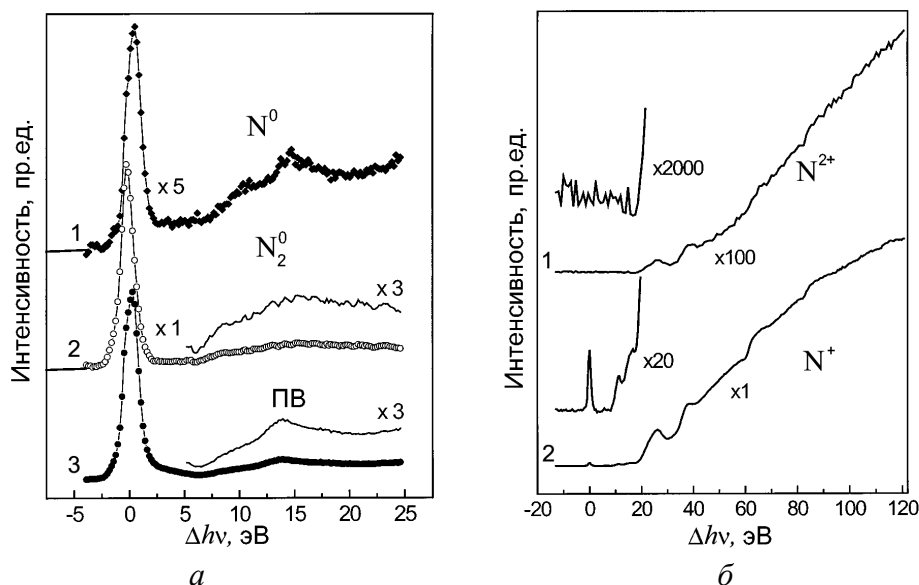


Рисунок 2 – Спектры парциального выхода электронов и десорбции фрагментов от N₂/Ru(001) при фотовозбуждении в области N 1s: *a* – десорбция нейтралей, *б* – десорбция ионов

На спектрах выхода нейтралей с N₂/Ru(001) (рис. 2(a)) видно, что форма спектров в области π-резонанса различна для различных частиц. Эти различия были изучены при более высоком спектральном разрешении. На рис. 3 представлен ПВ-спектр и спектры десорбции N⁺, N⁰ и N₂⁰, полученные от N₂/Ru(001) в области π-резонанса при возбуждении пучком фотонов с полушириной 150 мэВ [17], и схема перестройки молекулярных орбиталей при адсорбции N₂ на подложке.

Адсорбция молекулы N₂ на металлической подложке приводит к появлению дублета в поглощении 1s→2pπ* и становится возможным различить N1s-поглощение внутреннего и внешнего атома, используя линейную поляризацию синхротронного излучения и однозначную ориентацию молекулярных π-орбиталей относительно подложки. Гибридизация N2pπ и Ni3dπ орбиталей системы N-N-Ni, образующихся при адсорбции, приводит к формированию системы связывающих и антисвязывающих орбиталей (рис. 3(б)) [18], поэтому можно предположить принципиальную возможность управляемой диссоциации молекулярных связей при формировании конечного состояния с электроном в антисвязывающей орбитали или с дыркой в связывающей. Спектры на рис. 3(a) состоят из двух компонент, которые отстоят энергетически на 0,7 эВ друг от друга. Для случая N₂/Ni(100), подобные бимодальные кривые фотопоглощения были получены и объяснены различными резонансными энергиями для внешнего (ориентированного к вакууму) и внутреннего (близкого к подложке) атомов азота, то есть вырождение двух [N1s]π* состояний снимается нарушением симметрии, вызываемым хемо-

сорбцией, при этом компонента с более высокой энергией возбуждения принадлежит внутренним N-атомам [18]. ПВ-спектры подтверждают данные, полученные для $N_2/Ru(001)$ методом электронной спектроскопии как для Ru, так и для Ni [15].

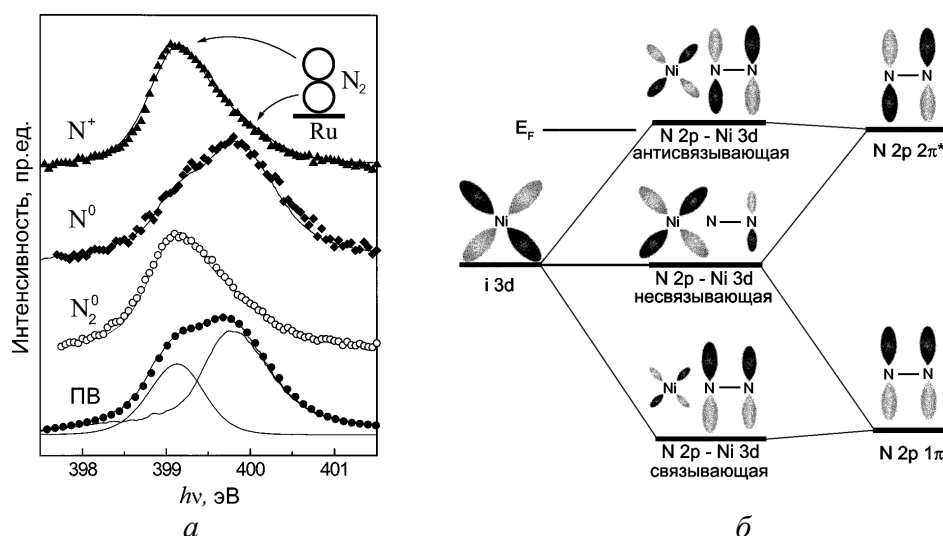


Рисунок 3 – Десорбция фрагментов от $N_2/Ru(001)$:

a – спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции N^+ , N^0 и N_2^0 при фотовозбуждении в области π -резонанса,

б – схема формирования связей в $N-N-Ni$ системе из $N2p\pi$ и $Ni3d\pi$ орбиталей

Оказалось, что бимодальное поведение демонстрирует не только фотопоглощение, но также и спектры фотостимулированной десорбции, и что соотношение спектральных компонент при возбуждении внешнего или внутреннего атомов N различно в спектрах десорбции различных продуктов реакции. Из рис. 3(а) следует, что возбуждение внешнего N-атома стимулирует главным образом десорбцию N_2^0 и N^+ , в то время как N^0 атомы десорбируют преимущественно при возбуждении внутреннего N-атома, что укладывается в модель [18], которая учитывает взаимодействие двух атомов азота и ближайшего атома металла, образующих систему трех π -орбиталей. 1π -орбиталь является связывающей молекулярной орбиталью. Двухдырочное состояние в ней эффективно диссоциирует азотную молекулу, в особенности, если рассмотреть дополнительный перенос заряда в энергетически более высокую антисвязывающую π -орбиталь. Это объясняет большой N^0 сигнал для селективного возбуждения внутреннего атома N, в то время как большинство распадающихся состояний при внешнем возбуждении оставляет внутримолекулярную связь неповрежденной.

Особым случаем модификации молекулярных криокристаллических пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек является явление сверхбыстрой десорбции. Сверхбыстрая фотодиссоциация и фотодесорбция, то есть разрыв связи, который происходит в течение времени жизни возбужденного состояния, постоянно привлекают интерес исследователей с тех пор, как это явление было экспериментально обнаружено при возбуждении $[Br3d]4p\sigma^*$ состояний HBr [19]. Хотя процесс сверхбыстрой диссоциации также был обнаружен и в не-водородосодержащих веществах, например для O_2 и N_2 , однако гидриды галогенов, аммиак и бензол являются основными объектами для исследований этого явления [15]. Для этих молекул существуют антисвязывающие орбитали $[ядро]\sigma^*$, которые эффективно стимулируют диссоциацию, разрывая связь атома H с молекулой. Такие $[ядро]\sigma^*$ -состояния проявляются в спектрах фотопо-

глошения или в спектрах потерь энергии электронов как широкие, но интенсивные максимумы без малейших следов колебательной структуры.

Для N1s/O1s возбуждений воды и аммиака ситуация менее понятна. Согласно различным теоретическим расчетам нижайшие возбужденные состояния имеют смешанный антисвязывающий σ^* и ридберговский характер. Сверхбыстрая диссоциация на H_2N^* и H; и HO^* и H возможна для [N1s]4a₁ и [O1s]4a₁ возбуждений NH₃ и H₂O, соответственно. В исследовании фотоионизации с высоким разрешением изолированных молекул воды вывод о существовании фрагментации в нейтральные H атомы при [O1s]4a₁ возбуждении был сделан на основе анализа результатов измерений методом совпадений выхода ионов различных масс [20]. При этом было показано, что количество ионов водорода, которое было обнаружено при возбуждении в [O1s]4a₁-резонанс, было слишком мало, чтобы объяснить все возможные каналы распада, и что недостающая часть должна была быть испущена в виде нейтральных атомов водорода. Прямые измерения спектров десорбции нейтралей были впервые проведены нами с использованием криогенного квадрупольного масс-спектрометрического детектора [12]. Были зарегистрированы ФСД-спектры нейтральных молекулярных фрагментов NH₃⁰, NH₂⁰, NH⁰, H₂O⁰, OH⁰, H₂⁰ и H⁰ при фотовозбуждении многослойных (10 слоев) конденсированных на монокристаллической подложке Ru(001) молекулярных пленок H₂O и NH₃ в область O1s и N1s переходов в K-оболочках кислорода и азота (рис. 4, 5).

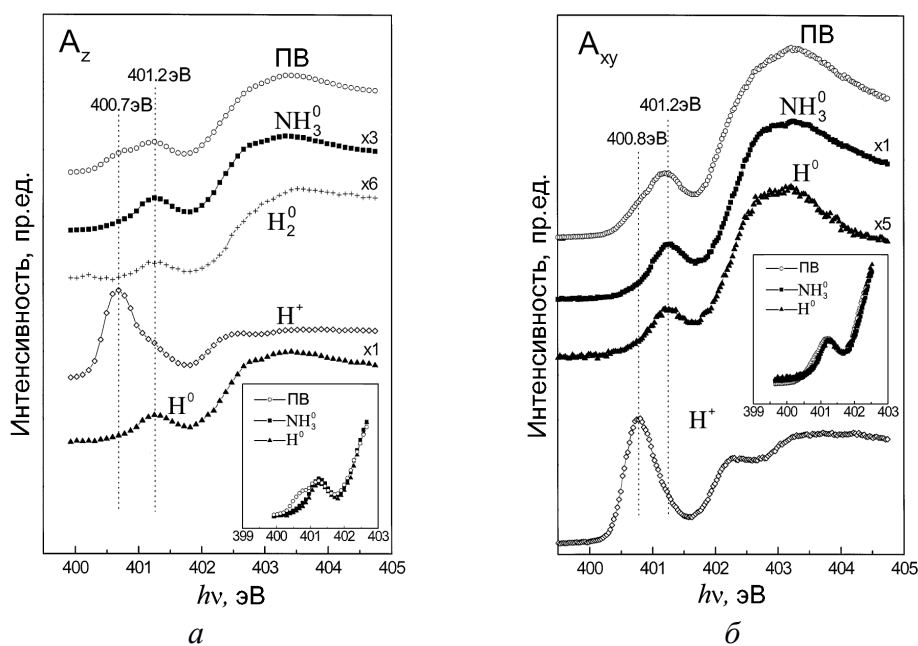


Рисунок 4 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от криокристаллической пленки NH₃/Ru(001) при N1s возбуждении:

a – для A_z поляризации, *б* – для A_{xy} поляризации

Одновременно измерялись ПВ-спектры фотоэлектронов. Форма ПВ-спектров и спектров выхода H⁺ хорошо воспроизводит аналогичные спектры, измеренные ранее, в том числе объёмно-поверхностное расщепление [N1s]4a₁-пика (400,7/400,8 эВ для поверхностной компоненты и 401,2 эВ – для объёмной). Хорошо различимо усиление выхода H⁺ при возбуждении поверхностных [N1s]4a₁ возбуждений, в отличие от, скажем, ПВ-спектров фотоэлектронов, который также проявляет дублетную (поверхность-объём) структуру (рис. 4(a)). С другой стороны, выход нейтралей H⁰, H₂⁰ и NH₃⁰ не уси-

ливається при возбужденні $[N1s]4a_1$ состояний поверхневих молекул. Спектри вихода нейтралей H^0 , H_2^0 і NH_3^0 повторюють ПВ-спектр в області об'ємних возбуждення і даже ослаблені в області поверхневих возбуждення (вставки к рис. 4). Спектри десорбції іонів і нейтралей для випадку конденсованих плінок H_2O при фотозбудженні в область $O1s$ состояний атома кисню демонструють аналогічне поведіння (рис. 5). Також як і для NH_3 , спостерігається сильне посилення вихода H^+ для тих збудженнь, які могли б ініціювати надшвидку диссоціацію, $[O1s]4a_1$ для A_Z і $[O1s]2b_2$ для A_{XY} поляризації. Але суттєвого збільшення вихода десорбції H^0 в діапазоні енергій, де відбувається значуще зростання вихода протонів, не спостерігається і в даному випадку.

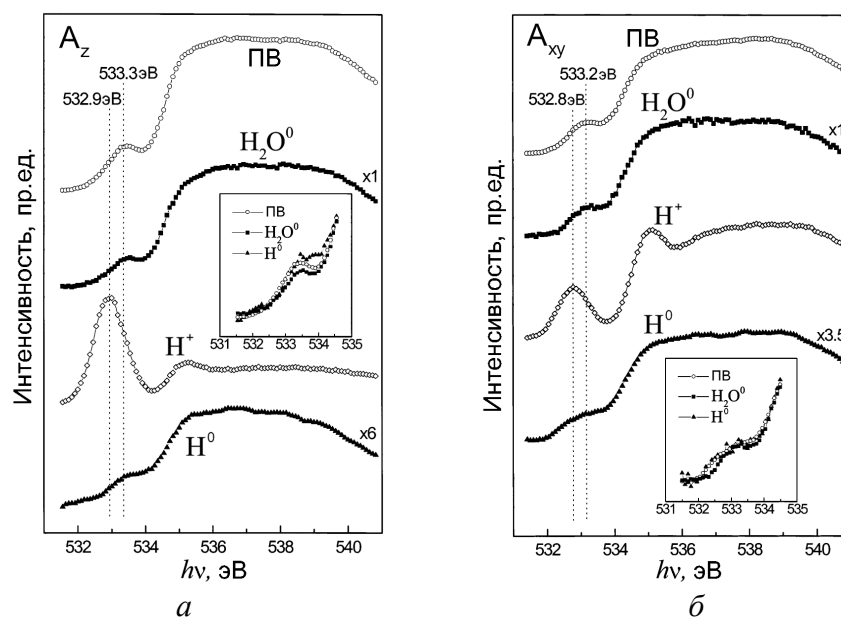


Рисунок 5 – Спектри фотодесорбції іонів і нейтралей від кристалічної плівки $H_2O/Ru(001)$ при $O1s$ збудженні: *a* – для A_Z поляризації, *б* – для A_{XY} поляризації

Отримані результати демонструють протилежну тенденцію порівняно з даними, отриманими від ізольованих молекул в газовій фазі. Для ізольованих молекул процеси надшвидкої диссоціації зменшують вихід H^+ , але збільшують вихід H^0 , в той час як для конденсованих плінок вихід H^+ посилюється, а зростає H^0 не спостерігається. Ми пояснюємо це різницю в процесах диссоціації молекул в газовій фазі і в конденсованій плівці матричним ефектом, який заключається в початковій поляризації молекулярної орбітали на поверхні плівки і зниженні бар'єра до делокалізації резонансного електрона в матрицю. Після розпаду дірки в K -оболочці атом водороду ще достатньо близький до матриці, щоб відбувся ефективний перенос заряду, і утворився іон H^+ . Така початкова поляризація атомів водороду, які потім покидають поверхню плівки, повинна навіть посилювати фотостимульовану десорбцію іонів H^+ . Головний канал молекулярної диссоціації в газовій фазі – надшвидка диссоціація і випускання нейтральних атомів водороду – пригнічений в випадку конденсованої фази.

Висновки. Таким чином, спектри десорбції нейтралей молекулярних плінок CO і N_2 повторюють спектр поглинання, в той час як інтенсивність ФСД-спектрів іонів корелює з кратністю дірочних состоянь, збуджуємих в K -оболочці. Для системи N_2/Ru експериментально виявлено селективність процесів

разрыва внутримолекулярной связи или связи металл-молекула в случае десорбции, стимулированной созданием дырки в *K*-оболочке азота (переход $N1s \rightarrow 2p\pi^*$). Возбуждение внутреннего атома стимулирует десорбцию нейтрального N^0 , а возбуждение внешнего атома стимулирует десорбцию нейтральной молекулы N_2 . Исследование выхода десорбции нейтральных фрагментов молекул H_2O и NH_3 , адсорбированных на монокристаллическом Ru показали, что в отличие от случая свободных молекул в системе металл-адсорбат не реализуется механизм сверхбыстрой диссоциации молекул.

Литература

1. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 1. Локализация электронных возбуждений и подпороговое дефектообразование // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2005. – №4. – С. 66–75.
2. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 2. Неупругие процессы, индуцированные ридберговскими состояниями // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2006. – №1. – С. 61–70.
3. Огурцов А.Н., Близнюк О.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 3. Рекомбинационные механизмы // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2006. – №3. – С. 47–56.
4. Огурцов А.Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 4. Десорбция атомарных криокристаллов // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2008. – №1. – С. 23–32.
5. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 1. Катодолюминесцентная спектроскопия / *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2005. – №52. – С. 51–64.
6. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 2. Фотолуминесцентная спектроскопия с временным разрешением / *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2006. – №11. – С. 39–48.
7. Itoh N., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
8. Ogurtsov A.N. *Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / Spectroscopy of Emerging Materials*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
9. Feulner P., Menzel D. Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers / *Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*. – London: World Scientific. – 1995. – P. 627–684.
10. Tanaka K., Sako E.O., Ikenaga E., Isari K., Sadar S.A., Wada S., Sekitani T., Mase K., Ueno N. Control of chemical reactions by core excitations // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2001. – V. 119, № 2. – P. 255–266.
11. Föhlisch A., Feulner P., Hennies F., Fink A., Menzel D., Sanchez-Portal D., Echenique P.M., Wurth W. Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain // *Nature*. – 2005. – V. 436, № 7049. – P. 373–376.
12. Romberg R., Frigo S.P., Ogurtsov A., Feulner P., Menzel D. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant $O1s$ and

N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 116–123.

13. Feulner P., Romberg R., Frigo S.P., Weimar R., Gsell M., Ogurtsov A., Menzel D. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 41–52.

14. Shigemasa E., Hayaishi T., Sasaki T., Yagishita A. Symmetry-resolved C and O k-shell photoabsorption spectra of free CO molecules // *Phys. Rev. A.* – 1993. – V. 47, № 3. – P. 1824–1829.

15. Romberg R. Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung: Dis. Dokt. Naturwissenschaften. – München: Technische Universität, 2001. – 190 p.

16. Årneberg R., Agren H., Müller J., Manne R. Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N₂ // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 91, № 5. – P. 362–366.

17. Romberg R., Heckmair N., Frigo S. P., Ogurtsov A., Menzel D., Feulner P. Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N₂/Ru(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, № 2. – P. 374–377.

18. Bennich P., Wiell T., Karis O., Weinelt M., Wassdahl N., Nilsson A., Nyberg M., Pettersson L.G.M., Stohr J, Samant M. Nature of the surface chemical bond in N₂ on Ni(100) studied by x-ray-emission spectroscopy and ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, № 15. – P. 9274–9284.

19. Morin P., Nenner I. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56, № 18. – P. 1913–1916.

20. Piancastelli M.N., Hempelmann A., Heiser F., Gessner O., Rudel A., Becker U. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy // *Phys. Rev. A.* – 1999. – V. 59, № 1. – P. 300–306.

Bibliography (transliterated)

1. Ogurcov A.N. Radiacionnye nanotehnologii modifikacii model'nyh kri-stallov jelektronnymi vobzuzhdenijami: 1. Lokalizacija jelektronnyh vobzuzhdenij i podporogovoe defektoobrazovanie Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2005. – #4. – P. 66–75.

2. Ogurcov A.N. Radiacionnye nanotehnologii modifikacii model'nyh kri-stallov jelektronnymi vobzuzhdenijami: 2. Neuprugie processy, inducirovannye rid-bergovskimi sostojanijami Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2006. – #1. – P. 61–70.

3. Ogurcov A.N., Bliznjuk O.N. Radiacionnye nanotehnologii modifikacii model'nyh kristallov jelektronnymi vobzuzhdenijami: 3. Rekombinacionnye mehaniz-my Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2006. – #3. – P. 47–56.

4. Ogurcov A.N. Radiacionnye tehnologii modifikacii model'nyh kri-stallov jelektronnymi vobzuzhdenijami: 4. Desorbciya atomarnyh kriokristallov Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2008. – #1. – P. 23–32.

5. Ogurcov A.N. Jeksperimental'nye analiticheskie metody issledovanija podporogovyh radiacionno-inducirovannyh processov v kriokristallah: 1. Katodoljumi-nescentnaja spektroskopija / Vestnik NTU "HPI". – 2005. – #52. – P. 51–64.

6. Ogurcov A.N. Jeksperimental'nye analiticheskie metody issledovanija podporogovyh radiacionno-inducirovannyh processov v kriokristallah: 2. Fotoljumi-nescentnaja spektroskopija s vremennym razresheniem / Vestnik NTU "HPI". – 2006. – #11. – P. 39–48.

7. Itoh N., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
8. Ogurtsov A.N. *Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / Spectroscopy of Emerging Materials*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
9. Feulner P., Menzel D. *Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers / Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*. – London: World Scientific. – 1995. – P. 627–684.
10. Tanaka K., Sako E.O., Ikenaga E., Isari K., Sadar S.A., Wada S., Sekitani T., Mase K., Ueno N. Control of chemical reactions by core excitations *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2001. – V. 119, # 2. – P. 255–266.
11. Föhlisch A., Feulner P., Hennies F., Fink A., Menzel D., Sanchez-Portal D., Echenique P.M., Wurth W. Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain *Nature*. – 2005. – V. 436, # 7049. – P. 373–376.
12. Romberg R., Frigo S.P., Ogurtsov A., Feulner P., Menzel D. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant O1s and N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, # 1. – P. 116–123.
13. Feulner P., Romberg R., Frigo S.P., Weimar R., Gsell M., Ogurtsov A., Menzel D. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, # 1. – P. 41–52.
14. Shigemasa E., Hayaishi T., Sasaki T., Yagishita A. Symmetry-resolved C and O k-shell photoabsorption spectra of free CO molecules *Phys. Rev. A.* – 1993. – V. 47, # 3. – P. 1824–1829.
15. Romberg R. *Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung: Dis. Dokt. Naturwissenschaften*. – München: Technische Universität, 2001. – 190 p.
16. Årneberg R., Agren H., Müller J., Manne R. Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N₂ *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 91, # 5. – P. 362–366.
17. Romberg R., Heckmair N., Frigo S. P., Ogurtsov A., Menzel D., Feulner P. Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N₂/Ru(001) *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, # 2. – P. 374–377.
18. Bennich P., Wiell T., Karis O., Weinelt M., Wassdahl N., Nilsson A., Nyberg M., Pettersson L.G.M., Stohr J, Samant M. Nature of the surface chemical bond in N₂ on Ni(100) studied by x-ray-emission spectroscopy and ab initio calculations *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, # 15. – P. 9274–9284.
19. Morin P., Nenner I. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56, # 18. – P. 1913–1916.
20. Piancastelli M.N., Hempelmann A., Heiser F., Gessner O., Rudel A., Becker U. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy *Phys. Rev. A.* – 1999. – V. 59, # 1. – P. 300–306.

УДК 538.95, 543.068.5, 544.542

Огурцов О.М.

**РАДІАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МОДЕЛЬНИХ КРИСТАЛІВ
ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ:**

**5. МОДИФІКАЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРІОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК
ЗБУДЖЕННЯМ ВНУТРІАТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК**

Фотостимульована десорбція нейтральних та заряджених молекул та молекулярних фрагментів була досліджена методами мас-спектрометрії та фотоелектронної спектроскопії. Із застосуванням оригінального детектора нейтралей були визначені електронні стани, що стимулюють десорбцію з кріоплівки CO, N₂, H₂O та NH₃, виявлена селективність десорбції при фотозбудженні різних атомів молекули N₂, показана відсутність надшвидкої десорбції у системах H₂O/Ru і NH₃/Ru, що дозволяє здійснювати керувану фотомодифікацію поверхні кристалів.

стаття надійшла до редакції 18.12.2008 р.

УДК 66.074.3

Райко В.Ф., Дассуки М.Э., Цейтлин М.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАСКАДНОГО КОНТАКТНОГО УСТРОЙСТВА

Актуальность и постановка задачи. Традиционной проблемой, возникающей при поиске вариантов утилизации низкопотенциальной теплоты, в частности, отходящих дымовых газов, является отсутствие потребителей этой теплоты и (или) высокая стоимость оборудования. Одно из направлений снижения капиталоемкости – применение скрубберов (теплообменников прямого контакта) для нагрева или концентрирования технологических жидкостей. В производстве кальцинированной соды теплоту отходящих дымовых газов, например, дымовых газов теплоисточника (ТЭЦ или котельной) можно использовать для концентрирования стока – дистиллерной суспензии. Ее жидкая часть представляет собой раствор, содержащий в сумме до 15 % хлоридов кальция и натрия, а твердая (до 40 г/л) – представлена непрореагировавшими остатками извести (гидроксид кальция, карбонат и силикаты кальция, песок). Необходимость упаривания этого стока возникает в случае переработки с получением концентрированного раствора хлорида кальция. Упаривание способствует также сокращению объема стоков. Возможность использования для этой цели дымовых газов обусловлена тем, что в настоящее время их выбрасывают в атмосферу с относительно высокой температурой (150...180 °С) и далекими от насыщения по влаге.

Следует отметить, что конструкции скрубберов, применяемых обычно (см., например [1]) для нагрева или концентрирования светлых жидкостей в прямом контакте с газами, не подходят для упаривания дистиллерной суспензии. Причина заключается в том, что растворенный в суспензии в незначительных количествах сульфат кальция при концентрировании образует на внутренних устройствах аппаратов плотные отложения гипса, которые достаточно быстро блокируют работу теплообменника.

Опыт содового производства показывает, что для работы с дистиллерной суспензией хорошо подходят провальные тарелки с крупными отверстиями [2], однако они имеют относительно высокое гидравлическое сопротивление, что может служить препятствием для применения в утилизаторе теплоты сбросных топочных газов. Перспективными представляются каскадные полочные и тарельчатые аппараты. Они имеют относительно низкое гидравлическое сопротивление и при этом обеспечивают хорошие тепло- и массообменные характеристики, как при конденсации паров [3], так и при охлаждении и концентрировании жидкостей [4], однако неустойчиво работают с суспензиями. Интерес представляет конструкция каскадного аппарата, сочетающая в себе достоинства оборудования этого типа с возможностью работать с суспензией, образующей плотные отложения. Контактным элементом в этой конструкции является система из конической воронки и расположенного над ней тела, образованного из двух конусов, соединенных основаниями [5] (далее для краткости будем называть эту деталь конусным телом). Испытанная в работе с дистиллерной суспензией и показавшая хорошие результаты эта конструкция, тем не менее, оказалась не технологичной в изготовлении и обслуживании, так как конусное тело сложно жестко установить, а полость, внутри него забивается отложениями, которые невозможно очистить.

Естественным представляется, пожертвовав обтекаемостью, упростить описанную выше конструкцию за счет удаления одного (нижнего) из двух конусов, образующих конусное тело. Далее такой упрощенный контактный элемент будем называть кон-

тактным элементом с одиночным конусом (КЭОК).

Цель. Работа, результаты которой изложены в настоящей статье, была выполнена с целью выяснить, как повлияет изменение конструкции на гидравлическое сопротивление орошаемого контактного элемента. Исследование выполнялось на установке, которая состояла из собственно экспериментального аппарата, комплекта вспомогательного оборудования, обеспечивающего его работу и приборов для измерения расходов газа и воды, а также перепадов давлений. Экспериментальный аппарат состоял из царги основания, на которую с помощью фланцев монтировались одна на другую две плексигласовые царги диаметром 0,5 и высотой 0,35 м. Поверх царг устанавливалась крышка. Во фланцевых разьемах (между царгой основанием и плексигласовой царгой, между двумя плексигласовыми царгами, между верхней царгой и крышкой) монтировались экспериментальные контактные устройства. То есть в опытах с каждым видом этих устройств их устанавливалось по 3. На рис. 1 представлены эскизы контактных элементов, подвергавшиеся исследованию. Соответственные размеры элемента с конусным телом и с одним конусом были одинаковыми, поэтому показаны только для одного из них. Далее контактный элемент с конусным телом для краткости будем называть КЭКТ, а провальную тарелку с крупной перфорацией – ПТКП.

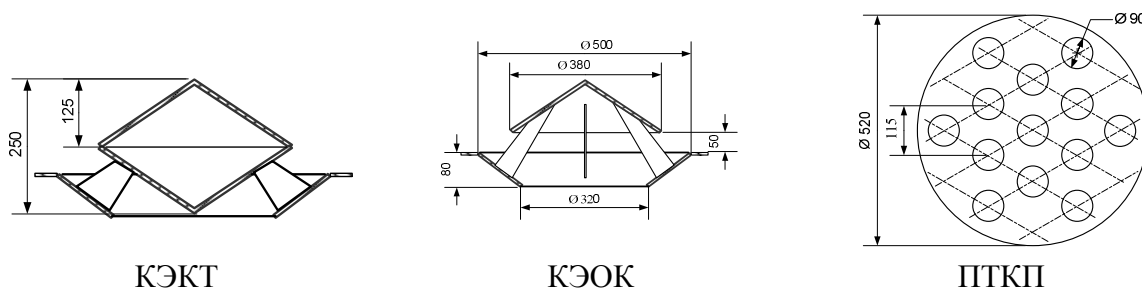


Рисунок 1 – Исследованные контактные элементы

Размеры контактных элементов выбраны таким образом, чтобы доля свободного сечения (отношение площади сечения для прохода газа к площади поперечного сечения царг) не была меньше 40 %. Такой выбор, с одной стороны, обеспечивает максимальное сечение для прохода газа (то есть минимизирует гидравлическое сопротивление), а с другой – обеспечивает перекрытие конусных элементов с воронками в КЭКТ и КЭОК с тем, чтобы исключить стекание жидкости, минуя контактные элементы, даже в отсутствии потока газа. В частности, суммарное свободное сечение отверстий ПТКП составляет 42 %, отверстие для входа газа в контактный элемент (нижнее отверстие воронки) – 41 % и кольцевой зазор между конусом и стенками царги на выходе газа из контактного элемента – 42%. Из этих же соображений (обеспечение доли свободного сечения не менее 40 %) выбраны расстояния между конусом и воронкой и между контактными элементами в аппарате (последнее определяется высотой царг).

ПТКП в этом исследовании использовалась, как эталон для сравнения. Для нее имеются обширные данные, как по гидродинамике, так и по тепло- и массопередаче, причем, как для лабораторных, так и для промышленных масштабов исполнения. Эту информацию можно использовать при переходе к проектированию аппарата промышленного масштаба с КЭОК.

Исследование проводилось в интервале скоростей газа, отнесенных к полному сечению опытного аппарата, от 0,2 до 5 м/с. Далее скорость газа в полном сечении аппарата будем обозначать буквой w . Что касается плотности орошения, то в исследова-

ниях колонной аппаратуры ее обычно измеряют в единицах расхода, отнесенных к полному сечению аппарата (эту величину далее будем обозначать l). В опытах ее изменяли в интервале от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ м³/м²·с. В то же время режимы течения жидкости по деталям контактного элемента удобно характеризовать плотностью орошения отнесенной к единице длины периметра. В нашем случае – периметра конуса или нижнего отверстия расположенной под ним воронки. Эту величину будем обозначать буквой f .

Однофазное течение жидкости. В этой части исследования рассматривались только КЭКТ и КЭОК, так как гидродинамические режимы провальных тарелок хорошо изучены (см. например, [1, 2]).

При плавном увеличении расхода жидкости она сначала (то есть при малых расходах) не полностью смачивает поверхность верхнего конуса и стекает только по отдельным частям его периметра. По мере увеличения расхода жидкости течение захватывает все большую поверхность и, наконец, вода начинает стекать достаточно равномерно (по крайней мере, по визуальной оценке) по всему периметру.

Следует отметить, что по мере стекания жидкости на нижние контактные элементы ее распределение становится более равномерным. Однако при относительно небольших скоростях газа, пока не наблюдается заметное взаимодействие газа и жидкости (ниже будет указана граница такого режима) плотность орошения, соответствующую началу полного смачивания конуса, можно считать минимально допустимой для этого типа контактных устройств. В наших опытах она составляла $(0,9 \pm 0,1) 10^{-3}$ м³/м²·с. Соответствующая величина f в случае КЭКТ и КЭОК составляла $(0,15 \pm 0,01) 10^{-3}$ м³/м·с. При этой плотности орошения вода стекает с края конуса отдельными струями, которые практически сразу дробятся на отдельные капли. Так же ведет себя поток, стекающий из отверстия воронки, расположенной под конусом.

По мере увеличения расхода воды струи, стекающие с конуса, начинают объединяться и, наконец, при $f = (0,7 \pm 0,1) 10^{-3}$ м³/м·с (что соответствует $l = 4,3 \cdot 10^{-3}$ м³/м²·с) сливаются в одну сплошную завесу, которая приобретает колоколообразную форму. Для струй, стекающих из отверстия в воронке, режим объединения в сплошную завесу наступает раньше, примерно, при $f = (0,4 \pm 0,1) 10^{-3}$ м³/м·с, что заставляет предполагать, что величина f , при которой струи объединяются в завесу, зависит от кривизны поверхности.

Отличие в течении жидкости по КЭКТ и КЭОК при подаче орошения в отсутствие расхода воздуха имеет незначительные различия. Собственно оно заключается лишь в том, что практически при любых режимах вода смачивает нижний конус КЭКТ и стекает с его вершины по оси нижней воронки. В КЭОК такая струя, естественно, отсутствует.

Однофазное течение газа. Режимы обтекания сухих (не орошаемых) контактных элементов газом не столь очевидны, как в случае течения жидкости и их изучение требует специальной техники. Некоторое представление о течении газа через насадку или контактный элемент может дать его гидравлическое сопротивление. Полученные нами экспериментальные данные по зависимости гидравлического сопротивления (Δp_c) сухих (не орошаемых) КЭКТ, КЭОК и ПТКП от скорости воздуха были обработаны в виде обычного для таких случаев уравнения:

$$\Delta p_c = aw^b. \quad (1)$$

Оказалось, что для всех исследованных контактных элементов коэффициент $b = 2$. Причем анализ графиков зависимости Δp_c от w , построенных в логарифмических координатах показал, что экспериментальные точки достаточно точно ложатся на прямую линию и сколько-нибудь заметных изломов графика или каких-либо особых точек не

наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии смен режимов течения воздуха.

Контактные элементы, как и ожидалось, различались по абсолютной величине гидравлического сопротивления при одинаковых скоростях воздуха. Наименьшее сопротивление было у ПТКП ($a = 1,6$). У КЭКТ и КЭОК эта величина была более, чем в 2 раза большей (для КЭКТ $a = 3,6$, а для КЭОК $a = 3,4$). Сам факт того, что сопротивление КЭКТ и КЭОК значительно больше, чем у ПТКП не был непредвиденным. Ведь каждый из этих элементов содержит, по крайней мере, 2 сужения воздушного потока (на входе в воронку и между краем верхнего конуса и стенкой царги), в то время как ПТКП имеет только одно сужение в отверстиях. Иными словами, КЭКТ и КЭОК соответствует как бы две ПТКП. Дополнительные потери напора в КЭКТ и КЭОК вызывает изменение направления потока воздуха, которое происходит дважды за время прохождения одного контактного элемента. Следует надеяться, что эти обстоятельства обеспечат исследуемым контактными элементами преимущества по интенсивности массопередачи в сравнении с ПТКП, однако проверка этого выходит за рамки данной статьи.

На первый взгляд показалось удивительным, что сопротивление более обтекаемого КЭКТ было, хотя и незначительно, но выше, чем КЭОК. Объяснением этому, по-видимому, является то, что потери по длине в канале образованном воронкой и нижним конусом КЭКТ, самое узкое сечение которого (между поверхностью нижнего конуса и кромкой меньшего отверстия воронки) составляет 63 % от свободного сечения аппарата, превышают потери на поддержание вихря под конусом КЭОК.

Двухфазная система. Режимы двухфазного течения исследовались при двух значениях плотности орошения: $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ (начало полного смачивания верхнего конуса КЭКТ и КЭОК) и $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ и при плавном изменении скорости газа от нуля до 5 м/с. Следует отметить, что визуально режимы течения жидкости мало менялись с изменением плотности орошения, что лишь подтверждает то, что гидродинамические режимы, наблюдаемые на орошаемых контактных элементах, определяются, главным образом, скоростью газа, так как именно газ является основным источником энергии, обеспечивающей создание и развитие межфазной поверхности. Некоторые отличия наблюдаются лишь при малых скоростях газа. Так при $l = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, то есть в условиях, когда жидкость стекает с края конуса в виде отдельных струй, при скоростях газа менее 0,1 м/с (здесь и далее скорость газа относится к полному сечению аппарата) визуально влияние газа на течение жидкости не фиксируется. По мере увеличения скорости струи начинают отклоняться в сторону движения газа, однако характер их течения не меняется вплоть до скоростей 0,8–1 м/с. В отличие от этого, при $l = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, когда в отсутствии расхода газа жидкость течет сплошной завесой, подача газа сразу же приводит к разрушению этой завесы, которая сначала (при небольших скоростях газа) начинает слегка колебаться, то разрываясь, то объединяясь, а затем, с ростом скорости газа, разрывается на отдельные струи.

При скоростях газа более 1 м/с поведение жидкости при обеих исследованных плотностях орошения становится примерно одинаковым. В интервале скоростей от 1 до 2–2,5 м/с струи дробятся на все более мелкие капли, которые начинают уноситься потоком воздуха и при скоростях газа более 2,5 м/с в пространстве между контактными элементами образуются слои из брызг жидкости, которые сепарируются в пространстве под воронкой и стекают вдоль стенки аппарата. Скорость газа, при которой наступает переполнение верхней тарелки аппарата (скорость «захлебывания») зависит от плотности орошения, снижаясь с ростом последней, и наступает при 3,9–4,1 м/с для КЭОК и при 3,7–3,9 м/с для КЭКТ. Более низкая скорость захлебывания для КЭКТ, по-видимому, объясняется отсутствием сепарации жидкости, захваченной газом с нижнего края воронки. Эта жидкость увлекается потоком газа в конический канал между кони-

ческим телом и воронкой и сток жидкости прекращается. В КЭОК брызги жидкости, сорванные с края воронки, двигаясь по инерции, попадают в пространство под конусом, где сепарируются и стекают вниз. Поэтому захлебывание наступает только тогда, когда брызги измельчаются настолько, что полностью выносятся потоком газа.

«Захлебывание» ПТКП наступало при скоростях газа 3,2–3,8 м/с, то есть даже меньших, чем у КЭКТ. Причем эта скорость в большей степени зависит от плотности орошения. Объяснение этому можно видеть в отсутствии, в отличие от КЭКТ и КЭОК, зон сепарации брызг. У КЭОК их две (под воронкой и под конусом), а у КЭКТ – одна. В этих зонах капли могут укрупняться, что препятствует их уносу. На ПТКП жидкость распыляется потоком газа на краях отверстий тарелки на мелкие капли. Пенные слои, в которых капли могли бы укрупняться, на тарелках со свободным сечением более 35 %, как известно из литературы (см., например [6]), и, как подтвердили наши опыты, не образуются. Поэтому мелко диспергированная жидкость беспрепятственно уносится на тарелку, расположенную выше. Это, в конечном счете, и приводит к захлебыванию.

Следует отметить, что также как и на ПТКП, на КЭКТ и КЭОК при всех наблюдавшихся режимах пенный слой не возникал. То есть сплошной фазой при всех скоростях газа и плотностях орошения оставался воздух, а дисперсной фазой – жидкость.

Смену гидродинамических режимов при изменении скорости газа можно наблюдать по изменению наклона графика зависимости гидравлического сопротивления орошаемой тарелки от скорости газа, вычерченного в логарифмических координатах. Такие графики для КЭКТ и КЭОК приведены на рис. 2. Для сравнения там же приведены графики сопротивления неорошаемых контактных устройств (линия 3).

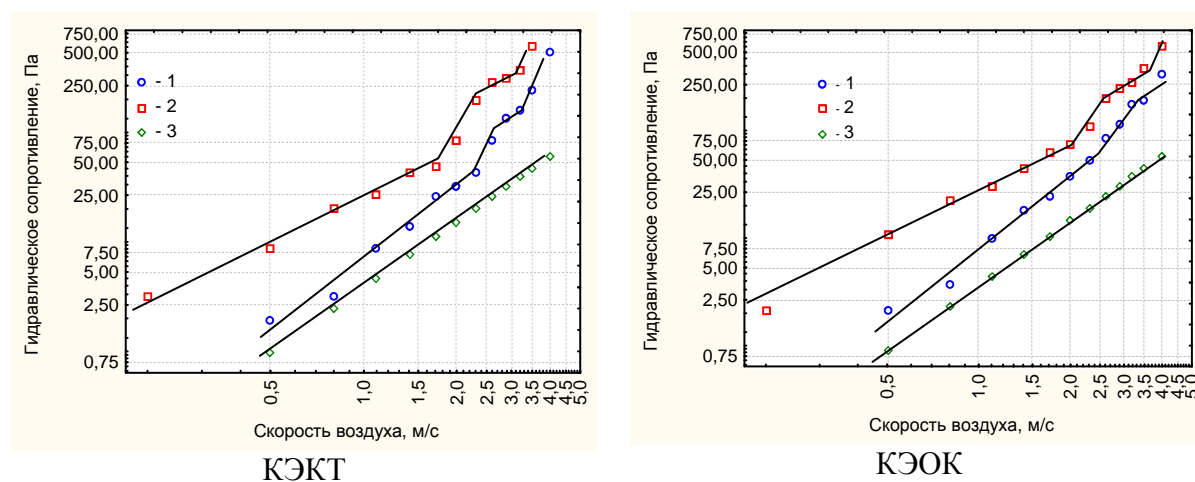


Рисунок 2– Гидравлическое сопротивление контактных элементов
Плотность орошения: 1– $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; 2 – $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; 3 – нет орошения

Из графиков видно, что для обоих контактных элементов в исследованном диапазоне плотностей орошения общий характер изменения гидравлического сопротивления с ростом скорости газа одинаков. На графиках можно выделить 4 участка. Первый, при скоростях воздуха до 2–2,5 м/с, характеризуется ростом сопротивления по закону близкому к квадратичному. Характерно, что при небольших плотностях орошения, сопротивление с увеличением скорости воздуха растет быстрее, чем у неорошаемой тарелки (наклон кривой 1 больше, чем кривой 3). При больших же плотностях орошения (кривая 2) нарастание сопротивления более медленное (наклон кривой 2 меньше, чем кривой 3). Это легко объяснить отсутствием сплошной завесы воды при

$l = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ и, следовательно, достаточным свободным сечением для прохода воздуха. При $l = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ сплошная водяная завеса, стекающая с контактного элемента, не оставляет место для прохода воздуха, газ должен ее разрушать, на что тратится дополнительная энергия. С ростом же расхода воздуха и разрывом завесы на отдельные струи ситуация для прохода воздуха улучшается и складываются условия, близкие к наблюдаемым при малых плотностях орошения.

Второй участок, в интервале скоростей газа от 2 до 3 м/с, характеризуется резким нарастанием сопротивления. Это обусловлено наблюдаемым визуальным захватом и уносом струй жидкости, стекающей по периферии конуса из отверстия воронки. В результате увеличивается количество жидкости, удерживаемой контактным элементом, и, соответственно, его сопротивление. Характерно, что этот режим на обоих исследованных контактных элементах возникает при одинаковых скоростях газа, что объясняется равенством соответствующих сечений. В то же время наклон кривых на втором участке у КЭОК несколько меньше, чем у КЭКТ. По-видимому, это является следствием наличия у КЭОК двух зон сепарации и меньшим, вследствие этого, количеством удерживаемой жидкости. В пользу такого объяснения говорит также и то, что, если на первом участке сопротивление КЭКТ несколько меньше, чем КЭОК, то на остальных участках ситуация меняется на обратную.

Третий участок, при скоростях от 2,5 до 3,5 м/с у КЭКТ и от 2,5 до 4 м/с у КЭОК характеризуется замедлением нарастания сопротивления, по-видимому, вследствие баланса количества уносимой и сепарируемой жидкости.

Наконец, четвертый участок, при котором сопротивление опять резко нарастает, обусловлен «захлебыванием» контактного элемента.

Несмотря на наличие изломов, результаты опытов по изучению зависимости гидравлического сопротивления (Δp_{op}) от скорости газа и плотности орошения удовлетворительно описываются относительно простым степенным уравнением:

$$\Delta p_{op} = a_1 w^{b_w} l^{b_l} . \quad (2)$$

Значения коэффициентов этого уравнения a_1 , b_w , и b_l , полученные обработкой экспериментальных данных с использованием методов нелинейного оценивания, а также показатели, характеризующие его точность, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты и характеристики точности уравнения (2)

Контактный элемент	a_1	b_w	b_l	Стандартная ошибка, Па	Доля объясненной вариации, %
КЭКТ	7,74	2,70	0,50	18	97
КЭОК	7,54	2,62	0,38	10	98
ПТКП	4,71	2,45	0,55	23	95

Что касается ПТКП, то из-за большого разброса экспериментальных точек нам не удалось выявить каких-либо особых участков на кривой изменения гидравлического сопротивления орошаемой тарелки с ростом скорости газа. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [7]. Сопоставляя их с результатами исследования гидравлического сопротивления орошаемых КЭКТ и КЭОК можно сказать, что эти контактные элементы обладают в 1,5–1,9 раза большим сопротивлением, чем ПТКП, причем различие между контактными элементами уменьшается с увеличе-

нием плотности орошения и с уменьшением скорости газа.

Выводы. Таким образом, сравнение гидродинамических характеристик контактных элементов, пригодных для работы с суспензиями, вызывающими образование отложений на внутренних устройствах аппарата, показало следующее. Существенных различий между контактными элементами с конусным телом (КЭОК) и одиночным конусом (КЭКТ), как по характеру возникающей на них газожидкостной системы, так и по гидравлическому сопротивлению нет. При этом первый из них имеет более простую конструкцию и меньшую металлоемкость. Обе конструкции имеют гидравлическое сопротивление в 1,6–1,9 раза большее, чем одна противоточная тарелка с перфорациями большого диаметра (ПТКП), но, поскольку и КЭОК, и КЭКТ эквивалентны двум ПТКП, можно говорить, что они оказывают меньшее сопротивление проходу газа. Кроме того, гидродинамические режимы КЭОК и КЭКТ отличаются от ПТКП большей стабильностью и воспроизводимостью.

Литература

1. Тарат Э.Я., Балабеков О.С., Балгов Н.П. и др. Интенсивные колонные аппараты для обработки газов жидкостями.– Л.: Ленинградский университет, 1976.– 240 с.
2. Фрумин В.М. Гидродинамика противоточных тарелок крупной перфорации в десорберах содового производства // Вестник Харьковского гос. политехн. ун-та.– Харьков: ХГПУ.– 2000.– Вып.83.– С. 44–45
3. Егоров Н.Н. Охлаждение газа в скрубберах.– М.: Росхимиздат, 1954.– 142 с.
4. Цейтлин М.А., Цейтлин Л.М., Гареев А.Т. Математическое моделирование процесса контактного охлаждения газа, содержащего пар охлаждающей жидкости и неконденсирующиеся компоненты // Вестник ХГПУ – Харьков: ХГПУ, 1997.– Т.2 , № 8.– С. 46–52.
5. Авт. свид. СССР № 288877 кл. В 01 d 3/26 /О.И. Прокопов «Прямоточная колонна для скоростного массообмена» заявл. 26.11.69, опубл. 08.02.71
6. Лукьянченко Т.В. Исследование процесса испарительного охлаждения воды на крупнодочечатых тарелках // Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств: Труды, т. 60 / НИОХИМ, – Харьков, 1985. – С. 9–13.
7. Эстефане П.Х. Гидродинамические характеристики провальных тарелок с крупной перфорацией и большим свободным сечением / П.Х. Эстефане, В.Ф. Райко, М.А. Цейтлин // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2007.– № 30.– С. 78–82.

Bibliography (transliterated)

1. Tarat Je.Ja., Balabekov O.S., Balgov N.P. i dr. Intensivnye kolonnye apparaty dlja obrabotki gazov zhidkostjami.– L.: Leningradskij universitet, 1976.– 240 p.
2. Frumin V.M. Gidrodinamika protivotochnyh tarelok krupnoj perforacii v desorberah sodovogo proizvodstva Vestnik Har'kovskogo gos. politehn. un-ta.– Har'kov: HGPU.– 2000.– Vyp.83.– P. 44–45
3. Egorov N.N. Ohlazhdenie gaza v skrubberah.– M.: Roshimizdat, 1954.– 142 p.
4. Cejtlin M.A., Cejtlin L.M., Gareev A.T. Matematicheskoe modelirovanie processa kontaktnogo ohlazhdenija gaza, sodержashhego par ohlazhdajushhej zhidkosti i nekondensirujushhiesja komponenty Vestnik HGPU – Har'kov: HGPU, 1997.– T.2 , # 8.– P. 46–52.
5. Avt. свид. SSSR # 288877 кл. В 01 d 3 26 О.И. Прокопов «Prjamotochnaja ko-lonna

dlja skorostnogo massoobmena» zajavl. 26.11.69, opubl. 08.02.71

6. Luk'janenko T.V. Issledovanie processa isparitel'nogo ohlazhdenija vody na krupnodarchatyh tarelkah Intensifikacija tehnologicheskikh processov i apparatov sodovogo i smezhnyh proizvodstv: Trudy, t. 60 NIOHIM, – Har'kov, 1985. – P. 9–13.

7. Jestefane P.H. Gidrodinamicheskie harakteristiki proval'nyh tarelok s krupnoj perforaciej i bol'shim svobodnym secheniem P.H. Jestefane, V.F. Rajko, M.A. Cejtlin Vestnik nacional'nogo tehničeskogo universiteta «NPI». – 2007.– # 30.– P. 78–82.

УДК 66.074.3

Дасуки М.Е., Райко В.Ф., Цейтлін М.А.,

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАСКАДНОГО КОНТАКТНОГО ПРИСТРОЮ

Досліджено залежності гідравлічного опору від швидкості газу та гідродинамічні режими течії рідини та газу по контактним елементам, що являють собою пари з конусного елемента та лійки по яких рідина стікає каскадом. Отримано рівняння для обчислення гідравлічного опору сухого та зрошуваного контактного елемента. Результати порівняно з відомими даними щодо опору провальних тарілок із крупними отворами.

стаття надійшла до редакції 26.08.2008 р.

Голуб В.Л., Тошинский В.И., Медяник А.В.

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПО НАКЛОННОЙ ГОФРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РЕЗОНАНСНОМ РЕЖИМЕ

Введение. В процессах абсорбции (десорбции) одним из главных параметров, является коэффициент массопередачи K . Он определяет скорость, с которой вещество переходит из одной фазы в другую на единице площади контакта “жидкость-газ” (или в единице объема абсорбционной колонны). Технологически выгодным является максимально высокое значение коэффициента массопередачи. Для плёночных абсорберов, широко распространённых в современных технологиях, коэффициент K рассчитывается по формуле:

$$1/K = 1/K_g + m/\beta, \quad (1)$$

где K_g и β – коэффициенты массоотдачи, соответственно, в газовой и жидкой фазах, m – константа фазового равновесия. Обычно, $m \leq 1$, и значение K определяется соотношением величин K_g и β . Из (1) видно, что могут существовать 3 качественно различных процесса абсорбции:

- a) $\beta \gg K_g$ – хорошо растворимый (в данной жидкости) газ.
- b) $\beta \approx K_g$ – средне растворимый газ;
- c) $\beta \ll K_g$ – плохо растворимый газ;

В случае b) и, особенно, c) именно значение β является определяющим для величины коэффициента массопередачи K , а именно – с возрастанием β увеличивается K .

Довольно давно предложен способ увеличения коэффициента β путём нанесения на поверхность, по которой стекает жидкость, периодически расположенных шероховатостей (гофр). В этом случае на поверхности плёнки возникает стоячая волна, при которой массообмен становится более интенсивным. Одновременно возрастает эффективная площадь контакта на границе ”жидкость-газ”. В данной работе рассчитывается период гофра на подложке, который при заданных параметрах жидкости и газа увеличивает коэффициент β максимальным образом.

Полуэмпирический расчёт коэффициента массоотдачи. Расчёт, предложенный авторами работы [1], дал следующую формулу для коэффициента β :

$$\beta = \beta_0 [1 + 0.6(k\alpha)^2] f(\alpha), \quad (3)$$

где β_0 – коэффициент массоотдачи жидкости при течении по плоской подложке; α – безразмерная амплитуда стоячей волны, на свободной поверхности жидкости, измерен-

ная в единицах толщины её плоского слоя δ ; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – безразмерное волновое число стоячей волны на свободной поверхности; λ – безразмерная длина стоячей волны в единицах δ .

Далее будет показано, что λ совпадает с длиной волны гофра на подложке.

$$f(\alpha) = \begin{cases} 1.22 - 0.12\alpha & \text{при } \alpha \leq 0.4 \\ 1.1 & \text{при } \alpha > 0.4 \end{cases}.$$

При наличии газового потока над жидкостью, и, следовательно, касательного напряжения на границе “жидкость-газ”, формула (3) приобретает вид [2]:

$$\beta = \beta_0 [1 + 0.6(k\alpha)^2] f(\tau); \quad (4)$$

$$f(\tau) = \begin{cases} 1.1 + 0.113\tau & \text{и } \tau \leq 0.4 \\ 10.04 \frac{\sqrt{\tau}}{(1 + 5.97\sqrt{\tau})} & \text{и } \tau > 0.4 \end{cases},$$

где $\tau = \frac{|T| \cdot \delta}{\mu \bar{V}}$ – абсолютное значение безразмерного касательного напряжения на границе “жидкость-газ”; T – истинное касательное напряжение на границе “жидкость-газ”; μ – коэффициент динамической вязкости жидкости; \bar{V} – средняя скорость жидкости вдоль слоя δ .

Отметим, что в работе [1] амплитуда волны α считалась заданной, т.е. фактически взятой из эксперимента.

Точный расчёт коэффициента массоотдачи. В принципе, значение α определяется параметрами гофра подложки, и его можно найти из уравнения движения жидкости. Для того, чтобы теоретически получить значение α , нужно, рассчитывая профиль скорости в слое жидкости, учесть наличие:

- 1) гофра на подложке;
- 2) газового потока над свободной поверхностью жидкости.

В данной работе, с учётом обстоятельств 1) и 2), производится расчёт величины α , по параметрам жидкости и гофра подложки. Из условия резонанса, которое будет дано ниже, получено оптимальное значение длины волны гофра λ , ведущее к максимальному значению β .

Амплитуда волны, α , определяется решением уравнения для течения жидкости по гофрированной подложке. Если слой жидкости формы $h(x, z)$ движется по наклонной поверхности под действием силы тяжести g и касательного напряжения τ на границе с газовым потоком, то уравнение для такого движения можно привести к виду [3]:

$$V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \int_{x_1}^h \frac{\partial V_z}{\partial z} dx = \frac{1}{Fr} \left(\sin \gamma - \frac{dh}{dz} \cos \gamma \right) + \frac{1}{We} \frac{d^3 h}{dz^3} + \frac{1}{Ra} \frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} \quad (5)$$

с граничными условиями:

а) $V_z = 0$ при $x = x_1 = \varepsilon \delta \sin(kz)$ – прилипание жидкости на гофрированной подложке x_1 ; здесь $\varepsilon < 1$, и $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – заданы; (λ – длина волны гофра на подложке);

б) $\frac{\partial V_z}{\partial x} = \tau$ при $x = h(z)$ – равенство касательных напряжений жидкости и газа на свободной поверхности; (функция $h(z)$ – пока неизвестна).

Здесь:

x – координата слоя, ортогональная направлению движения жидкости; z – координата слоя, параллельная направлению движения жидкости; $Fr = \frac{\bar{V}^2}{\delta g \sin \gamma}$ – число Фруда;

$We = \frac{\rho \bar{V}^2 \delta}{\sigma}$ – число Вебера; $Re = \frac{\bar{V} \delta}{\nu}$ – число Рейнольдса; g – ускорение силы тяжести;

γ – угол наклона плоскости течения жидкости к линии горизонта; ρ – плотность жидкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости; ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Уравнение (5) записано для потока бесконечной ширины (координата y), и считается, что $V_z(y) = const$. Реальный эксперимент проводится на полосе конечной ширины $\Delta y = 2Y$, ограниченной стенками при $y = \pm Y$, и зависимость скорости от поперечной координаты имеет вид: $V_z(y) = V_z(0)[Y^2 - y^2]$. Можно считать, что в (5), и везде ниже, $V_z = \overline{V_z}(y)$ (усреднение по координате y). Нужно учитывать и то, что уравнение (6) и граничные условия записаны в безразмерных переменных, а именно:

– компонента скорости V_z нормирована на среднюю по толщине слоя жидкости δ скорость \bar{V} ;

– координаты – x , z и $h(z)$ – на толщину невозмущённого слоя δ ;

Решение уравнения (5) для $V_z(x)$ ищется в виде квадратичной функции x , как и в случае плоской подложки, но с коэффициентами, зависящими от координаты z :

$$V_z(x, z) = a(z)x^2 + b(z)x + d(z). \quad (6)$$

Средняя скорость вдоль слоя жидкости по определению равна:

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{h - x_1} \int_{x_1}^h V_z(x, z) dx. \quad (7)$$

Подставляя (6) в граничные условия а)-б) в уравнение (5), и пользуясь определением (7), можно получить выражения для $a(z), b(z), d(z)$ и, следовательно, саму скорость $V_z(x, z)$ через \bar{V}, h, x_1 . Подставив $V_z(x, z)$ в (5), получим уравнение для

$h(z)$. Последнее уравнение решается путём разложения в ряд по малому параметру ε – безразмерной амплитуде гофра на подложке, задаваемой в единицах плоского слоя жидкости δ :

$$h(z) = 1 + \varepsilon h_1(z) + \varepsilon^2 h_2(z) + \dots; \quad (8)$$

$$\bar{V}(z) = 1 + \varepsilon V_1(z) + \varepsilon^2 V_2(z) + \dots$$

Далее, в линейном приближении по ε , ищем решение в виде:

$$h_1(z) = A \sin(kz + \chi). \quad (9)$$

Это справедливо в так называемом ламинарно-волновом режиме течения слоя жидкости по подложке. Вид решения (10) для $h_1(z)$ означает, что из всех возмущений плоской поверхности «выживает» только стоячая волна с длиной, равной длине гофра подложки $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Этот факт, обнаруженный в реальном эксперименте, даёт возможность упростить решение, и найти связь между параметрами подложки, физическими свойствами жидкости с одной стороны, и амплитудой волны на свободной поверхности жидкости с другой

После выполнения довольно громоздких преобразований можно получить уравнения в безразмерных переменных:

$$A^2 = \frac{q^2 + s^2 k^2}{q^2 + k^2 \cdot (p - k^2)}, \quad (10)$$

где

$$q = \frac{3 We \cdot (6 - \tau)}{2 Ra}; \quad s = \frac{(6 - \tau) \cdot (\tau + 8)}{40}; \quad p = We \cdot \left[\frac{(6 - \tau) \cdot (\tau + 8)}{40} - \frac{\cos \gamma}{Fr} \right]. \quad (11)$$

Из цепочки полученных соотношений (9)–(8)–(3) видно, что амплитуда стоячей волны на свободной поверхности жидкости α из (3) связана с амплитудой гофра подложки ε из (8) и величиной A из (9) соотношением $\alpha = \varepsilon A$. В уравнении (10) неизвестными параметрами являются – невозмущённая волной высота слоя жидкости δ , и безразмерное касательное напряжение на границе «жидкость-газ» τ . Эти параметры связаны друг с другом. Так, при заданном массовом расходе жидкости Q на единицу ширины подложки, значение δ определяется средней скоростью \bar{V} из соотношения $\delta = \frac{Q}{\rho \bar{V}}$. Но в профиль скорости, и, следовательно, в \bar{V} , входит параметр τ – ясно, что,

чем больше трение τ при противотоке жидкости и газа, тем меньше \bar{V} , и, при заданном расходе Q , тем больше значение δ . Поэтому, δ и τ должны определяться одновременно и самосогласованно из системы 2-х уравнений: одно из этих уравнений связано с движением слоя жидкости, второе – с газовым потоком над ней. Профиль скоро-

сти в слое жидкости, стекающей по поверхности, которая наклонена под углом γ к горизонту, при наличии касательного напряжения на границе с газовой фазой известен. Он находится аналогично профилю Пуазейля, но при граничных условиях:

$$\mu \frac{\partial V_z}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = T ; V_z(x) \Big|_{x=0} = 0 \quad (12)$$

и имеет вид:

$$V_z(x) = \frac{g}{\nu} \left(\delta \cdot x - \frac{x^2}{2} \right) \sin \gamma + \frac{T \cdot x}{\mu} . \quad (13)$$

Отсюда, для средней по толщине δ , скорости получаем:

$$\bar{V} = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} V_z(x) dx = \frac{g \delta^2}{3\nu} \sin \gamma + \frac{T \cdot \delta}{\mu} . \quad (14)$$

Число Рейнольдса определяется как: $Re \equiv \bar{V} \delta / \nu = g \delta^3 \sin \gamma / 3\nu^2 + T \delta^2 / \rho \nu^2$, откуда после приведения к безразмерным параметрам, можно получить:

$$(\delta / \delta_0) = (1 - \tau / 2)^{1/3} , \quad (15)$$

$\delta_0 = \left(\frac{3\nu^2 Ra}{g \sin \gamma} \right)^{1/3}$ – толщина слоя жидкости без газового потока; (δ / δ_0) и τ – соответственно, безразмерные толщина слоя жидкости и касательное напряжение на границе "жидкость-газ". (В случае противотока "жидкость-газ" $\tau < 0$ и $\delta > \delta_0$).

Здесь, число Рейнольдса $Re = \frac{\delta \bar{V}}{\nu}$ считается известным, т.к. в эксперименте задаётся расход жидкости на единицу ширины подложки – $Q_L = \frac{Q}{2Y} = \delta \rho \bar{V}$. Отсюда,

$$Re = \frac{Q_L}{\rho \nu} .$$

Уравнение (15) – одно из уравнений системы, связывающее δ и τ .

Второе – получается из закона движения газа. Для стационарного течения газа в ламинарном режиме при граничных условиях:

$$\frac{dV_g}{dx} \Big|_{x=\delta} = \frac{T}{\mu_g} ; V_g \Big|_{x=H} = 0 \quad (16)$$

можно получить известный параболический профиль:

$$V_g = -\frac{T}{\mu_g} (H - x) - \frac{\psi - \rho_g g \sin \gamma}{2\mu_g} \{ (H - \delta)^2 - (\delta - x)^2 \} , \quad (17)$$

где H – высота канала (боковой стенки подложки); $\psi = \frac{\Delta P}{L}$; ΔP – перепад давления газа на длине L .

Далее, используя условия равенства скоростей газа (17) и жидкости (13) при $x = \delta$, получим:

$$T = \frac{-\frac{\psi}{2} \left[\frac{(H-\delta)^2}{\mu_g} - \frac{\delta^2}{\mu} \right] + \frac{g \sin \gamma}{2} \left[\frac{(H-\delta)^2}{v_g} - \frac{\delta^2}{v} \right]}{\frac{H-\delta}{\mu_g} + \frac{\delta}{\mu}}. \quad (18)$$

Здесь v и $\mu = \rho v$ относятся к жидкости, а v_g и $\mu = \rho_g v_g$ – к газу.

Для малой толщины слоя жидкости $\delta \ll H$, (16) превращается в:

$$T = -\frac{\psi - \rho_g g \sin \gamma}{2} H. \quad (19)$$

Если же пренебречь весом газа по сравнению с перепадом давления, то (20) упрощается:

$$T = -\psi H / 2. \quad (20)$$

Уравнения (18)–(20) удобно решать для безразмерной переменной $\tau = \frac{T}{\mu \bar{V} / \delta}$, тогда из определения $\psi \equiv \frac{\Delta P}{L}$ и уравнения (20) следует, что ΔP нужно “обезразмерить, на ту же величину”, что и T , т.е. на $\frac{\mu \bar{V}}{\delta}$. Из соотношения $\bar{V} = \frac{v \text{Re}}{\delta}$, получаем, масштабный множитель для перепада давления ΔP : $\frac{\rho v^2 \text{Re}}{\delta^2}$, и уравнение (21):

$$\tau = \psi H = \left[\frac{H}{L} \frac{\Delta P \delta_0^2}{\rho v^2 \text{Re}} \right] (\delta / \delta_0)^2. \quad (21)$$

Все величины в квадратных скобках уравнения (21) имеют свою естественную размерность, а τ и (δ / δ_0) – безразмерны.

Численно решая систему – (15) + одно из равнений (18)–(21), – находим (δ / δ_0) и τ .

Полное смачивание. Существует ещё одно независимое условие для величины δ . Оно связано с явлением полного смачивания подложки жидкостью, т.е. с отсутстви-

ем сухих пятен. Такие пятна могут появляться из-за поверхностного натяжения на границе «жидкость–подложка», и уменьшать эффективную площадь абсорбции. Условием отсутствия сухого пятна является превышение гидродинамического напора жидкости над величиной касательного напряжения, вызванного поверхностным натяжением.

$$\int_0^{\delta} \frac{\rho V^2}{2} dx \geq \sigma(1 - \cos \theta), \quad (22)$$

где θ – угол смачивания на границе «жидкость–подложка»; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости на подложке.

Если здесь пренебречь малой амплитудой гофра на подложке, но учесть движение газа над свободной поверхностью, то, подставляя в (22) профиль скорости (13), получим уравнение для минимальной толщины слоя жидкости δ_{\min} , при которой отсутствуют сухие пятна:

$$\delta_{\min} = \left[\frac{2\sigma(1 - \cos \vartheta)}{\rho C} \right]^{1/5}, \quad (23)$$

где

$$C = \frac{g^2 \sin^2 \gamma}{\nu^2} \left(\frac{2}{15} + \frac{5}{36} \tau \right).$$

Резонансная длина волны гофра. Из формул (10), (4) можно найти длину волны гофра $\lambda = \frac{2\pi}{k} \delta$, при которой шероховатость подложки увеличивает величину β максимальным образом. Это значение $k > 0$ определяется из условием:

$$\frac{\partial(k^2 A^2)}{\partial k} = 0, \quad (24)$$

если $k^2 A^2$ достигает максимума внутри интервала ($0 < k < k^*$), где k^* – граничное значение k , при котором, вычисленное по формуле (10), $A^2(k) > 0$. Если же такого значения k нет, то искомый максимум находится на самой границе интервала положительной определённости $A^2(k)$, т.е. при $k = k^*$. Именно второй вариант имеет место для функции $A^2(k)$, полученной в (10). Здесь граничное значение k , определяется обращением в нуль знаменателя в формуле (10), а именно уравнением:

$$k^4 - pk^2 - q^2 = 0, \quad (25)$$

откуда

$$k^* = \left(\frac{p + \sqrt{p^2 + 4q^2}}{2} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

При условии $p^2 \gg 4q^2$ из (26) следует:

$$k^* \approx p^{1/2}. \quad (27)$$

Формально, при $k \rightarrow k^*$, функция $A(k) \rightarrow \infty$, но это – следствие линейного приближения по амплитуде гофра подложки ε . Такая картина всегда имеет место в случае резонанса – реально, волна на свободной поверхности жидкости при $k = k^*$, либо будет иметь максимально возможную, но конечную амплитуду в ламинарно-волновом режиме, либо движение перейдет в турбулентное. В обоих случаях коэффициент массоотдачи β увеличится. Из вышесказанного следует, что для достижения максимально возможного коэффициента β шаг гофра на подложке должен быть равен:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k^*} \delta. \quad (28)$$

Ниже приведены результаты численных расчётов для оптимального периода гофра подложки λ и толщины слоя жидкости δ при заданных параметрах, которые находятся "в руках экспериментатора" – угле наклона поверхности к горизонту γ , числе Рейнольдса Re . Полученные значения относятся к процессу абсорбции триоксида серы водой при перепаде давления в газе $\psi = 60$ Па/м, высоте газового потока $H = 0,31$.

Угол наклона подложки γ	$\pi/6$			$\pi/4$			$\pi/3$		
Число Рейнольдса Re	100	500	1000	100	500	1000	100	500	1000
Толщина слоя жидкости в отсутствие газа – δ_0 (мм)	0,40	0,68	0,85	0,35	0,6	0,76	0,33	0,56	7,09
Толщина слоя жидкости при наличии газа – δ (мм)	0,51	0,78	0,95	0,43	0,68	0,83	0,4	0,62	7,66
Резонансная длина волны гофра подложки – λ (мм)	5,78	2,11	1,42	4,37	1,69	1,15	3,76	1,49	1,02

Оптимальное значение высоты гофра ε не может быть теоретически найдено рассмотренным способом, необходимым условием для применимости выше приведенных формул является лишь условие: $\varepsilon < \delta$.

Выводы. Использование в процессах абсорбции/десорбции поверхности с предварительно рассчитанным шагом гофра приводит к интенсификации массоотдачи в жидкой фазе. Это связано, как с увеличением самого коэффициента массоотдачи при переходе в резонансный режим, так и с увеличением эффективной площади контакта "жидкость–газ" по сравнению с плоской подложкой.

Литература

1. Холпанов Л.П., Николаев Н.А. Расчёт коэффициента массоотдачи в плёнке жидкости, текущей по стенке с регулярной шероховатостью. // Теор.основы хим. технологии.– 1975. – т.9, №4. – с. 590–592.
2. Малюсов В.А., Малафеев Н.А. // Хим. пром.– 1951. – т. 14, №4, с. 110–114.
3. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1952г., 537 с.
4. Воронцов Е.Г. Течение жидкостных плёнок по вертикальной стенке с шероховатой поверхностью // Журн. прикл. химии. – 1969.– т.42, с. 2037–2044.

Bibliography (transliterated)

1. Holpanov L.P., Nikolaev N.A. Raschjot kojefficienta massootdachi v pljonke zhidkosti, tekushhej po stenke s reguljarnoj sherohovatost'ju. Teor.osnovy him. teh-nologii.– 1975. – t.9, #4. – p. 590–592.
2. Maljusov V.A., Malafeev N.A. Him. prom.– 1951. – t. 14, #4, p. 110–114.
3. Levich V.G. Fiziko-himicheskaja gidrodinamika. M., 1952g., 537 p.
4. Voroncov E.G. Tечenie zhidkostnyh pljonok po vertikal'noj stenke s sherohovatoj poverhnost'ju Zhurn. prikl. himii. – 1969.– t.42, p. 2037–2044.

УДК 66.021.1

Голуб В.Л., Тошинський В.І., Медяник А.В.

**ПЕРЕБІГ РІДИНИ ПО ПОХИЛІЙ ГОФРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ
У РЕЗОНАНСНОМУ РЕЖИМІ**

У роботі розглядається процес перебігу рідини по гофрованій поверхні за наявності газового противотоку. Розрахована оптимальна довжина гофра, яка забезпечує резонансний режим та максимально збільшує коефіцієнт масовіддачі фази рідини в процесі абсорбції.

стаття надійшла до редакції 16.09.2008 р.

УДК 546.46:541.127

Макки А.Ф., Шапоров В.П., Нечипоренко Д.И., Подзолков А.С.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ СУСПЕНЗИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ В АБСОРБЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ

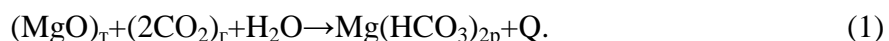
Актуальность и постановка исследования. Известно много публикаций, посвященных исследованию процесса получения растворов бикарбоната магния $Mg(HCO_3)_2$, в основу которого положен процесс карбонизации магниезиальных суспензий, приготовленных обработкой водой обожженных доломитов, магнезитов, бруситов [1–4]. Известны публикации [5–7], которые преследуют ту же цель, но используют в процессе суспензию гидроксида магния, содержащую гипс, приготовленную путем осаждения $Mg(OH)_2$ из морской рапы. Известны также публикации [8, 9], в которых при исследовании процесса получения растворов бикарбоната магния в качестве исходного сырья используется шламовая пульпа, содержащая $Mg(OH)_2$ и гамму соединений, таких как $CaCO_3$, $CaSO_4$, SiO_2 . Последняя представляет собой отход производства, например, кальцинированной соды.

Все эти исследования [1–9] преследуют основную цель: установление технологических условий получения чистых растворов $Mg(HCO_3)_2$, которые затем перерабатываются в гидрокарбонаты магния и оксид.

Практически во всех случаях магниезиальная пульпа, поступающая на процесс карбонизации, содержит от 23 до 31 г/дм³ $Mg(OH)_2$, небольшие примеси солей $CaCO_3$, $CaSO_4$ до 3 % масс от объема, плотность пульпы составляет 1,2–1,3 г/дм³.

В случае, если используется шламовая пульпа (отход содового производства со стадии рассолоочистки), содержит 218 г/дм³ $CaCO_3$, 31–32 г/дм³ $Mg(OH)_2$, дисперсионная фаза: водный раствор солей $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaOH$, причем содержание хлорида натрия достигает 295–298 г/дм³ (100 н.д.), Na_2SO_4 – 0,2222 г/дм³ (0,062 н.д.), $NaOH$ – 0,0042 г/дм³ (0,0021 н.д.). Плотность пульпы – 1,6 г/дм³.

Сущность процесса карбонизации для всех выше перечисленных магниезиальных пульп [1–9] заключается в проведении реакции:



Процесс осуществляют при температуре среды равной 293–298 К, 100 % углекислым газом или газом, содержащим не менее 60 % CO_2 под давлением 0,2–0,8 МПа. Поскольку растворимость твердых примесей, сопутствующих MgO в исходном сырье, значительно меньше растворимости MgO , получают чистый раствор $Mg(HCO_3)_2$ с содержанием $Mg(HCO_3)_2$ не менее 96–98 %. Например, растворимость $CaCO_3$ в 220 раз меньше растворимости $Mg(OH)_2$. Далее из полученного раствора осуществляют кристаллизацию гидрокарбонатных соединений магния, в основном $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (ТГКМ) или $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (ОКМ), например по реакции:



Этот процесс относится к процессам декарбонизации растворов и осуществляется путем нагревания раствора до температуры кипения 375 К. Известен также процесс

низкотемпературной декарбонизации при температуре менее 330 К [10], однако, физико-химические и технологические основы процесса практически не исследованы.

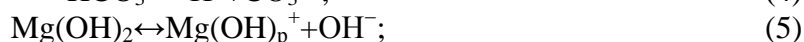
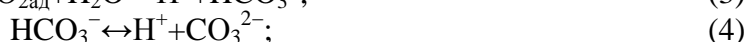
Основным недостатком известных технологических процессов [1–10] является невозможность использования в процессе карбонизации более концентрированных по $Mg(OH)_2$ пульп, что связано с образованием наряду с $Mg(HCO_3)_2$ ТГКМ и ОКМ.

Наряду с этим, технологический процесс может обеспечить степень перевода $Mg(OH)_2$ в раствор с показателем не более 83 %, с относительно низким коэффициентом использования $Mg(OH)_2$. Это приводит к тому, что, например, при переработке шламовых пульп нельзя получить в качестве продукции $CaCO_3$ и рассол $NaCl$, пригодный для производства соды. Кроме прочего процесс отличается высокой энергоемкостью: необходимость высокого давления CO_2 , большим расходом водяного пара на декарбонизацию – 9–10 т пара на 1 т MgO (острый пар).

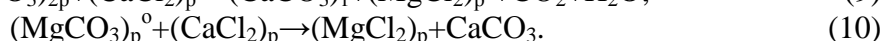
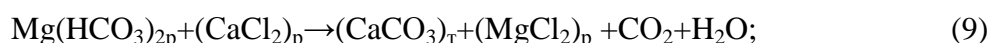
При декарбонизации происходит разбавление суспензии конденсатом, что не позволяет утилизировать раствор $NaCl$ в производстве кальцинированной соды в случае переработки шламовой пульпы. В наших работах, опубликованных ранее [11,12], показана возможность организации процесса карбонизации магниальных пульп и получения ТГКМ или ОКМ, которая позволяет избежать большинства из указанных выше недостатков.

Согласно [11,12] в основу процесса карбонизации положены следующие основные реакции по стадиям.

Первая стадия:



Вторая стадия:



Отфильтрованный раствор $MgCl_2$ идет на переработку в ТГКМ и ОКМ с использованием сырого бикарбоната натрия, осадок $CaCO_3$ после промывки идет на сушку с получением кондиционного химически осажденного мела, после осаждения ТГМ и ОКМ фильтрат представляет собой рассол (раствор $NaCl$), отвечающий требованиям производства кальцинированной соды. ТГКМ или ОКМ промываются и подвергаются термической обработке. Все промывные воды направляются на стадию приготовления известкового молока (в производстве соды) или на стадию процесса гашения доломита, если совместное производство соды и магнезии жженой. Согласно [11,12] степень перевода $Mg(OH)_2$ в раствор в этом процессе может быть достигнута до 100 %, а концентрация $Mg(OH)_2$ может быть значительно больше 32 г/дм³.

При этом давление в реакторе карбонизации не превышает 0,1 МПа, а в качестве газа может использоваться газ известковых печей с концентрацией 40–42 %. Таким об-

разом, технологический процесс [11,12] обладает рядом преимуществ перед технологическим процессом, описанным в [1–9].

Основной стадией в технологии, представленной в работах [11,12], как, впрочем и в работах [1–9], является стадия карбонизации магнезиальной пульпы CO_2 содержащим газом, т.е. основная стадия – это процесс абсорбции и хемосорбции CO_2 . Как установлено [11,12], реакция образования MgCl_2 (9, 10) протекает практически «мгновенно», как только поглощается CO_2 и образуется $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Таким образом, лимитирующей стадией являются реакции (3–8).

Цель. В связи с этим остается важным вопрос о выборе конструкции реактора-карбонизатора, который обеспечивает интенсивное протекание процесса абсорбции и хемосорбции CO_2 магнезиальной пульпой.

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований процесса карбонизации суспензии гидроксида магния в реакторах различной конструкции.

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ применялись:

1. Суспензия, состоящая из $218 \text{ г/дм}^3 \text{ CaCO}_3$, $32 \text{ г/дм}^3 \text{ Mg}(\text{OH})_2$, дисперсионная фаза водный раствор солей NaCl , Na_2SO_4 и NaOH , причем содержание хлорида натрия 295 г/дм^3 (100 н.д.), Na_2SO_4 – $0,2222 \text{ г/дм}^3$ (0,062 н.д.), NaOH – $0,042 \text{ г/дм}^3$ (0,002 н.д.). Размеры первичных кристаллов твердой фазы 300–1500 А, меньшие размеры характерны для $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

2. Раствор CaCl_2 с концентрацией по хлор иону 160 н.д. ($143,1 \text{ г/дм}^3$)

3. Газ содержащий CO_2 : CO_2 – 42 %, остальное азот N_2 .

Эксперименты проводились при постоянном давлении в реакторе 0,1 МПа.

Расход газа варьировался в пределах от 20–30 $\text{дм}^3 \text{ газа/дм}^3 \text{ пульпы} \cdot \text{мин.}$, что составило 0,13–0,2 $\text{дм}^3 \text{ CO}_2/\text{дм}^3 \text{ пульпы} \cdot \text{с.}$ Линейная скорость газа на входе в аппарат соответственно составляла 0,3–0,45 м/с. В качестве абсорберов для проведения процесса карбонизации исследуемой системы могут использоваться аппараты с контактной поверхностью, которая образуется при движении фаз, например, тарельчатые колонны и аппараты с внешним вводом энергии – аппараты с мешалками. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

- наличием в реакционном объеме твердой фазы и возможностью выделения осадка в процессе реакции;
- необходимостью создания хорошего контакта между газом и суспензией;
- проведением процесса при высоких отношениях объема жидкости к объему

газа $\left(\frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{г}}} > 0,02 \right)$.

Согласно этого для проведения процесса карбонизации было выбрано два типа аппарата: барботажный абсорбер с турбинной мешалкой, создающей радиальный поток перемешиваемой жидкости. Чтобы избежать образования воронки у стенок аппарата были расположены четыре отражательных перегородки. Число оборотов мешалки изменялись в пределах 400–1000 об/мин (6,7–16,7 об/с), что соответствовало вводимой мощности 1,3–4 кВт/м³.

Конструкция карбонизатора и экспериментальная установка представлены на рис. 1.

В качестве другого типа карбонизатора выбрана пульсационная колонна с насадкой КРИМЗ. Схема установки приведена на рис. 2, а схема элемента насадки на рис. 3.

Колонна (1) рис. 2 имела насадочную часть высотой 1,2 м, внутренний диаметр колонны 0,4 м, над насадочной частью была сепарационная зона высотой 0,5 м, а под насадочной частью – зона для установки барботера и пульсационной камеры (поз. 10, 11), высота зоны 0,6 м. Насадка КРИМЗ (рис. 3) изготовлена из нержавеющей стали, диаметр насадки 250 мм, толщина насадки 2 мм, насадка имеет отверстия размером 10×20 мм, над отверстиями установлены направляющие лопатки (поз. 3 рис. 3) под углом 30°. Лопатки установлены с разворотом по часовой и против часовой стрелки, поочередно. Проходное сечение насадки (1 элемента) – 43 %. Частота пульсаций варьировалась от 40 до 300 кол/мин (1–5 кол/с).

Перед началом процесса карбонизации к шламу рассолоочистки добавлялся раствор CaCl₂ с таким расчетом, что на каждый г-эквивалент Mg(OH)₂ приходилось 0,8–0,85 г-эквивалента CaCl₂, компоненты перемешивались и подавались в карбонизатор. Расход суспензии составлял 0,12 дм³/с. Степень заполнения карбонизатора составляла 0,8.

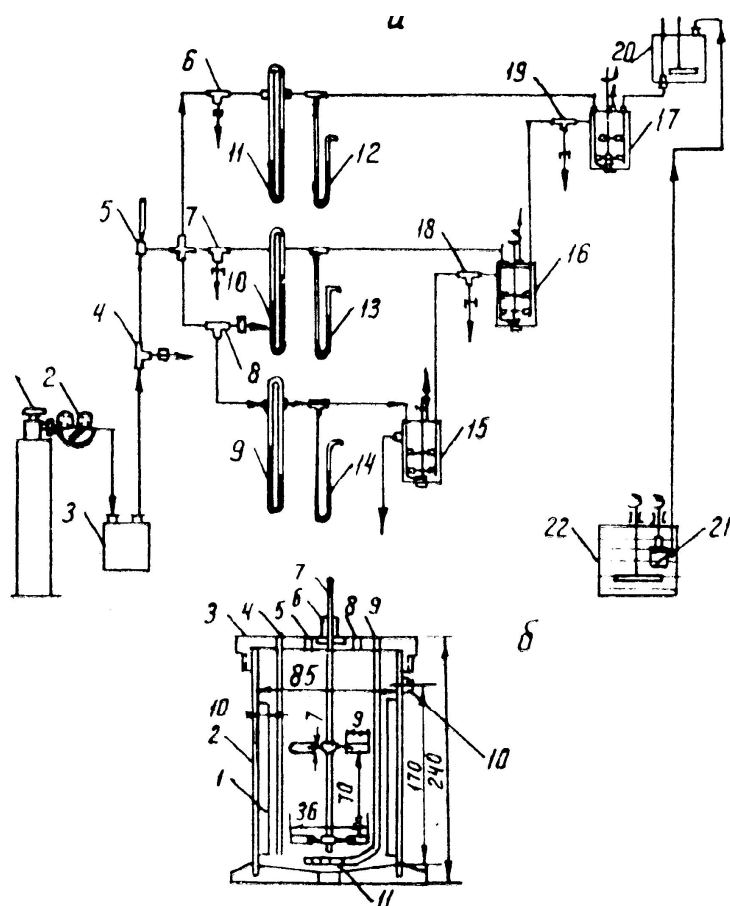


Рисунок 1 – Установка непрерывного действия для карбонизации гидроксида магния

а) Схема установки: 1 – баллон углекислого газа; 2 – редуктор; 3 – ресивер;

4, 6-8 – тройники для регулировки расхода газа; 5 – термометр; 9-11 – реометры;

12-14 – манометры; 15-17 – карбонизаторы; 18, 19 – пробоотборники; 20 – дозатор;

21 – насос; 22 – сборник пульпы.

б) Эскиз карбонизатора: 1 – ребра; 2 – корпус; 3 – крышка; 4 – ввод пульпы;

5 – вывод углекислого газа; 6 – сальник; 7 – турбинная мешалка; 8 – отверстие для термометра;

9 – ввод углекислого газа; 10 – вывод пульпы; 11 – барботер

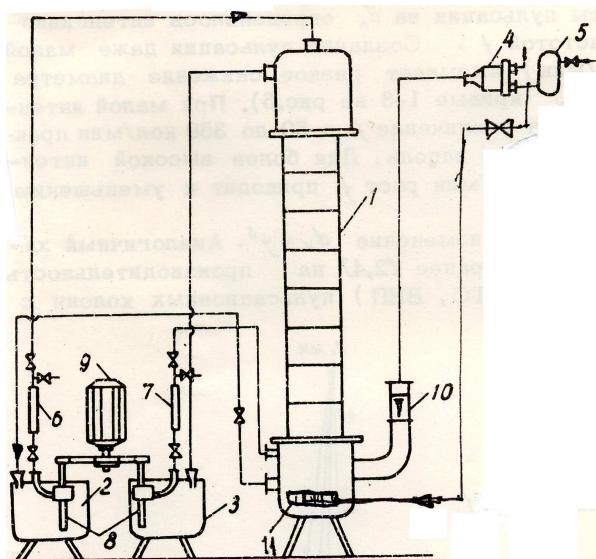


Рисунок 2 – Схема установки:

1 – колонна; 2, 3 – приемная и питающая емкости; 4 – пульсатор; 5 – ресивер; 6, 7 – регуляторы расхода; 8 – погружные насосы; 9 – мотор; 10 – пульсационная камера; 11 – барботер

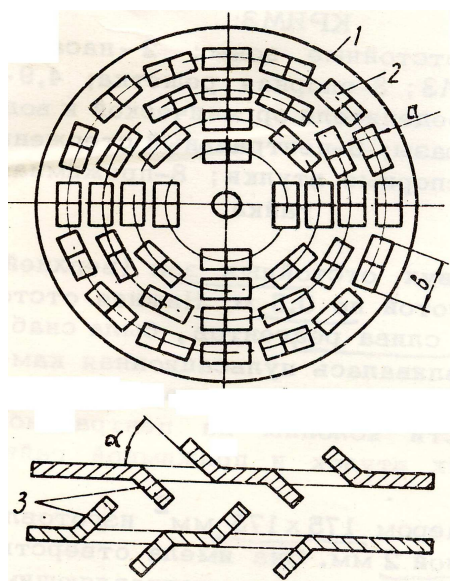


Рисунок 3 – Схема элемента насадки:

1 – диск; 2 – отверстие; 3 – направляющие лопатки

В ходе процесса карбонизации отбирали пробы суспензии, в жидкой фазе которых определялось содержание магния, CO_2 и pH. Скорость процесса в карбонизаторах определялась по уравнению:

$$r = \frac{Gc_p}{V_p}, \quad (11)$$

где G – расход суспензии, $\text{дм}^3/\text{с}$; c_p – концентрация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (CO_2) в растворе, моль/ дм^3 ; V_p – рабочий объем карбонизатора, дм^3 .

Кроме того, проводили измерения размера газовых пузырей фотосъемкой, для чего использовалась фотокамера с насадочными кольцами. На определенной площади снимка измеряли размер d_r и число пузырей n_r . Затем рассчитывали средний поверхностно-объемный диаметр газового пузыря:

$$d_r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} d_r^2 n_r}{\sum_{i=1}^{i=n} d_r^3 n_r}. \quad (12)$$

Для описания процесса поглощения CO_2 использовалось обобщенное уравнение [13] вида:

$$\text{Nu} = B \text{Re}^a \text{Pr}^n, \quad (13)$$

где $\text{Nu} = \frac{k_{La} D}{D_{ж}}$; $\text{Pr} = \frac{\mu}{\rho D_r}$; $\text{Re}_I = \frac{W D \rho}{\mu_r}$; $\text{Re}_{II} = \frac{\omega A D \rho}{\mu_r}$,

где I – карбонизатор с мешалкой; II – карбонизатор с насадкой КРИМЗ; ω – круговая частота 1/с, $\omega = 2\pi f$; n – коэффициент, равный $\approx 0,33$ [14]; $\text{Pr} \approx 1500$ [15].

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. На рис. 4 представлены экспериментальные данные по влиянию интенсивности перемешивания и частоты пульсаций столба жидкой фазы на переход в раствор гидроксида магния.

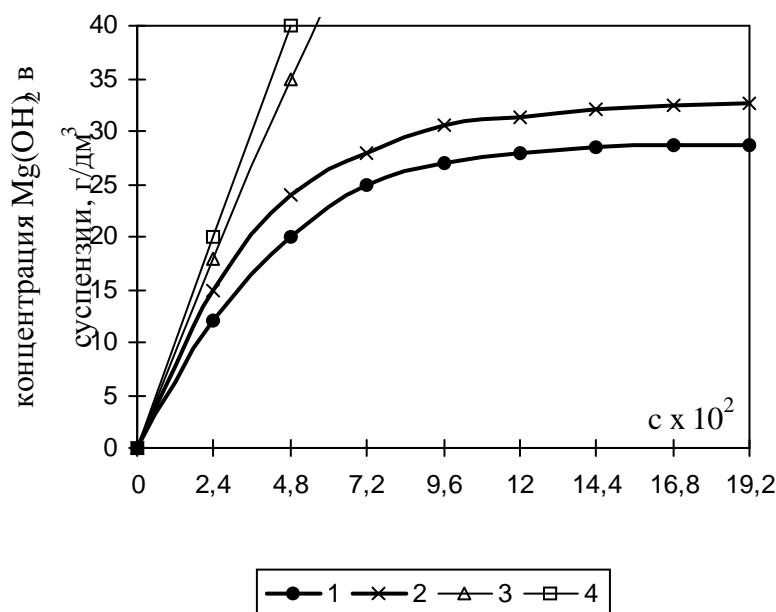


Рисунок 4 – Влияние интенсивности перемешивания на переход в раствор ионов магния
 1, 2 – реактор с мешалкой, соответственно $n=400$ об/мин и $n=800$ об/мин;
 3, 4 – карбонизатор с насадкой КРИМЗ, соответственно 2 и 5 колебания в секунду, $w = 0,3$ м/с

На рис. 5 представлена залежність поверхності контакту фаз від інтенсивності перемішування.

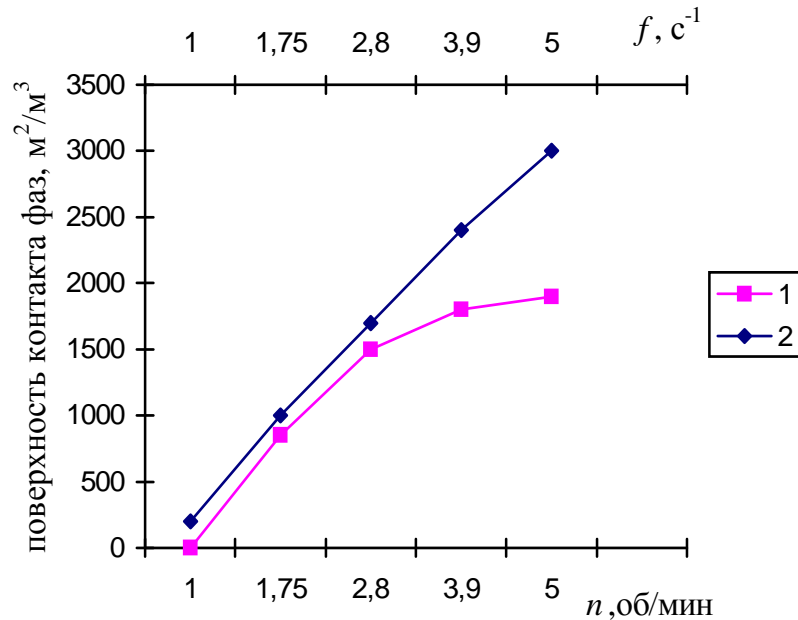


Рисунок 5 – Залежність величини поверхності контакту фаз від інтенсивності перемішування
1 – реактор з мешалкою; 2 – реактор з насадкою КРИМЗ, $w = 0,3$ м/с

Як випливає з даних, наведених на рис. 4 і 5, на швидкість процесу при інших рівних умовах визначальною впливає інтенсивність перемішування та диспергації газу в суспензії. З графіка (рис. 5) очевидно, що інтенсивна диспергація газу в дисперсійній середі дозволяє значно інтенсифікувати процес. Так у карбонізаторі з мешалкою зафіксований розмір газових бульбашок d_r знаходився в межах 2–4 мм, який практично не залежить від інтенсивності перемішування в інтервалі 600–800 об/мин. При підвищенні швидкості вище 800 об/мин спостерігалося часткове укрупнення d_r , т.е. коалісценція. Відповідно поверхню контакту фаз при раціональному режимі 600–800 об/мин не перевищує 1500 м²/м³, що відповідає середньому розміру $d_r \approx 2,5$ мм.

У карбонізаторі з насадкою КРИМЗ при пульсаціях стовпа рідини в колоні 2–5 с⁻¹ розмір газових бульбашок значно менше 0,5–0,8 мм. Це пов'язано з особливістю конструкції насадки (рис. 3). Направляючі лопатки над отворами насадки різко змінюють напрямок потоку газу при одночасній пульсації стовпа рідини, забезпечуючи перерозподіл введеної механічної енергії в просторі та часі, доставляючи її в околиці, де створюється міжфазна поверхня. Чередування насадок з різним напрямком лопаток (по годинній та проти годинної стрілки) забезпечує інтенсивну диспергацію газу в дисперсійній середі та нестационарне рух середовища в реакторі з проявленню інерційності. Оскільки основне опір масопереносу зосереджено поблизу міжфазної поверхні, то таким методом подачі енергії є більш ефективним, ніж у карбонізаторі з мешалкою, що випливає з експерименту (рис. 4,5). Так при частоті пульсацій $f=3-5$ 1/с величина меж-

фазной поверхности достигает значений более $2500 \text{ м}^2/\text{м}^3$, что является одной из причин интенсификации процесса массопереноса. Тем не менее, следует отметить, что основными факторами, которые влияют на интенсивность процесса, являются энергетические показатели вводимой энергии, то есть скорость вводимого газового потока w и частота перемешивания или пульсации столба жидкости (n, f) .

Это наглядно видно из экспериментальных данных, приведенных на рис. 6 из анализа которых следует, что при увеличении скорости подачи газа на входе в карбонизатор в 2 раза, время достижения полного превращения сокращается в 2–2,5 раза в колонне карбонизатора и в 1,5 раза в карбонизаторе с мешалкой.

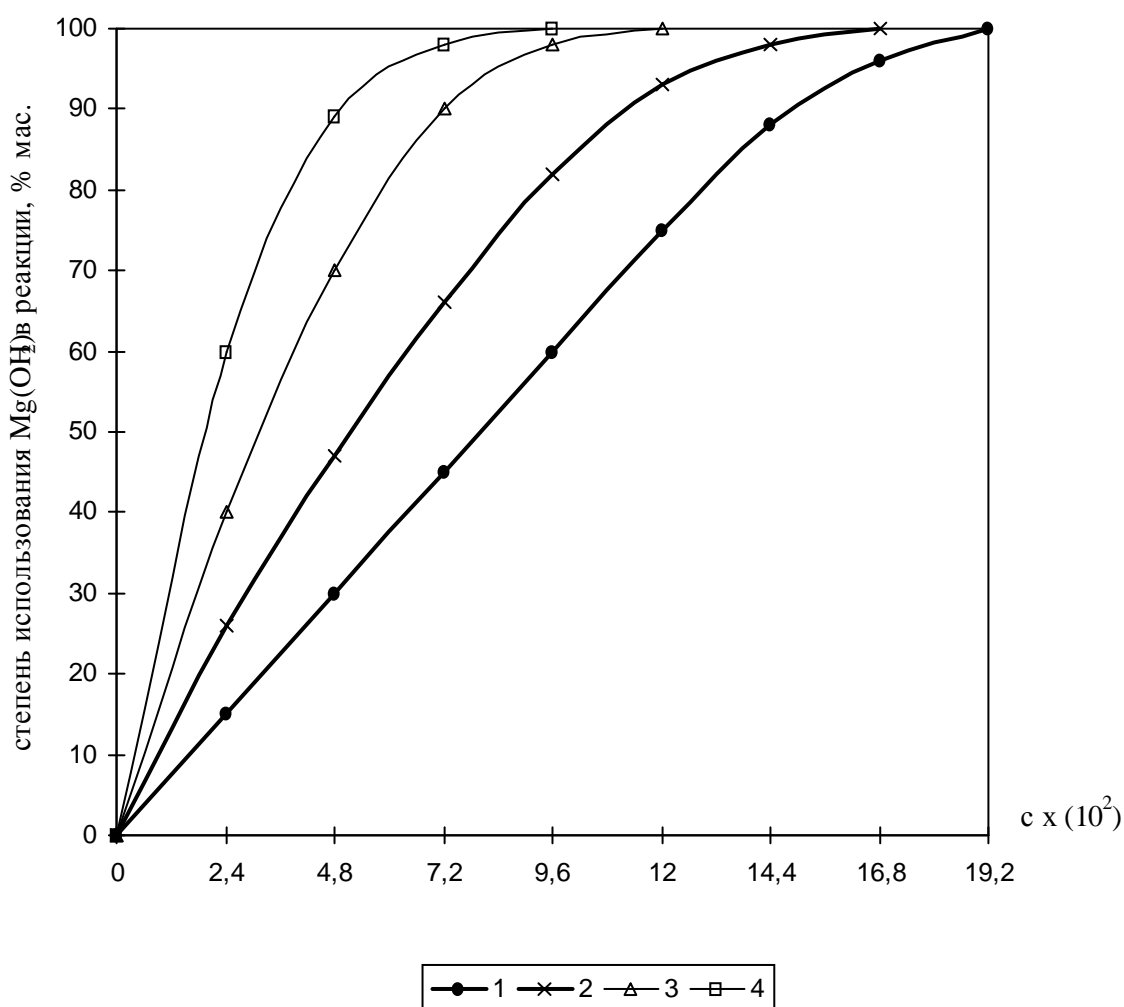


Рисунок 6 – Влияние скорости газового потока на процесс карбонизации гидроксида магния в карбонизаторах

1, 2 – колонна с насадкой КРИМЗ; $f = 3 \text{ 1/с}$; 1–0,4 м/с; 2–0,22 м/с
 3, 4 – карбонизатор с мешалкой; $n = 800 \text{ об/мин}$; 3–0,4 м/с; 4–0,22 м/с

Наблюдаемое явление закономерно, поскольку известно, что при контактировании потоков вещества различных фаз увеличение относительной скорости потоков приводит к интенсификации процессов теплообмена [16]. Большая эффективность от этого в колонном карбонизаторе с насадкой КРИМЗ является следствием того, что ин-

тенсивная диспергация газа в дисперсионной фазе за счет эффектов инерционности и нестационарности потоков проявляется в момент образования и развития межфазной поверхности, в то время как в карбонизаторе с мешалкой введенная энергия равномерно распределяется по объему аппарата.

На рис. 7 приведены результаты экспериментов, показывающие влияние добавок поверхностно-активных веществ на интенсивность процесса карбонизации магниезальных суспензий. Проведение этих экспериментов обусловлено тем, что для интенсификации осветления суспензии после реактора рассолоочистки в производстве кальцинированной соды вводится полиакриламид.

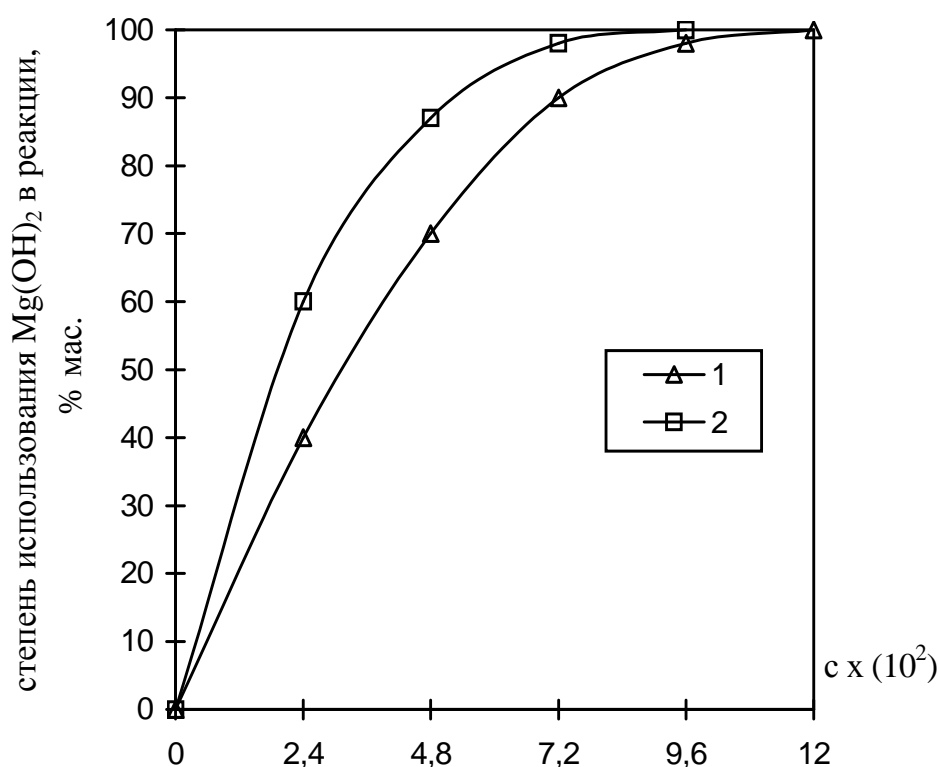


Рисунок 7 – Влияние присутствия поверхностно-активных веществ на процесс карбонизации гидроксида магния

- 1 – колонна с насадкой КРИМЗ, $f = 3$ 1/с, $w = 0,22$ м/с;
 2 – карбонизатор с мешалкой, $n = 800$ об/мин; $w = 0,22$ м/с

Концентрация полиакриламида в магниезальной пульпе может достигать 0,002 % масс.

Из сопоставления экспериментальных данных приведенных на рис. 5–7 следует, что присутствие добавки полиакриламида в магниезальной пульпе несколько интенсифицирует процесс поглощения CO₂ при прочих равных условиях. Это явление согласуется с опубликованными данными о влиянии поверхностно-активных веществ на абсорбцию углекислоты растворами аммиака [17]. Тем не менее следует отметить, что в работах [1–4] при исследовании влияния целой гаммы поверхностно-активных веществ на процесс карбонизации магниезальных суспензий (процесс ограничен только протеканием реакций 1–7) было установлено, что поверхностно-активные вещества (триполифосфат натрия, полиакриламид, гипан, гексаметафосфат и др.) существенно снижают

интенсивность процесса хемосорбции CO_2 . Авторы работ [1–4] считают, что замедление процесса хемосорбции CO_2 обусловлено уменьшением скорости растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (реакции 5, 6) вследствие блокировки поверхности частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ этими веществами. Концентрации поверхностно-активных веществ при проведении исследований [1–4] составляли 0,05–0,1 % масс. Положительное влияние добавки полиакриламида, наблюдаемое в наших экспериментах (рис. 7), по-видимому, связано с ускорением реакций (3, 4), что как уже отмечалось [17] не противоречит известным данным. Блокировка поверхности частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в нашем случае отсутствует из-за разбавления пульпы концентрированным раствором CaCl_2 и протекания реакций (9, 10)

Выводы. Таким образом, результаты представленных исследований свидетельствуют, что при одинаковых условиях проведения процесса карбонизации интенсивность процесса в колонном аппарате с насадкой КРИМЗ в несколько раз выше, чем в аппаратах с мешалкой. Это связано главным образом с тем, что в колонном аппарате посредством насадки КРИМЗ наблюдается нестационарное движение потока контактирующих фаз с проявлением инерционности. Интерпретация такого способа перераспределения вводимой в колонну энергии во времени и пространстве обсуждается в работах [18, 19] и считается целесообразной. Следовательно, для организации процесса карбонизации магниезальных суспензий по технологии [11, 12] необходимо использовать реакторы, в которых движение потоков контактирующих фаз нестационарное с проявлением инерционности. В конкретном случае это колонный аппарат с насадкой КРИМЗ и пульсацией столба жидкости в колонне.

Литература

1. Разработка технологии получения металлургической окиси магния в сочетании с производством соды на базе доломитов Неграмского месторождения. Изучение процесса карбонизации окиси магния под давлением и декарбонизации растворов бикарбоната магния/ Отчет о НИР по теме №368-69 фонд НИОХИМ. Руков. Э.К. Беляев № госрегистрации 69022510 Харьков – 1971 – 109 с.
2. Шойхет Б.А., Сологубенко Л.Е., Ляхов В.Д., Колесова А.Н. Некоторые закономерности получения растворов бикарбоната магния карбонизацией гидроокиси магния / Сб. Вопросы технологии получения магниезальных продуктов под ред С.С. Маркова, Б.А. Шойхета, ГИПХ Ленинград 1973, с. 64–75.
3. Сологубенко Л.Е., Шойхет Б.А., Ляхов В.Д. О кинетике образования бикарбоната магния при карбонизации суспензий тригидрокарбоната и гидроксида магния./ Сб. Технология производства магниезальных продуктов. Под ред. Б.А. Шойхета, В.И. Кузнецова, ГИПХ Ленинград, 1974, с. 26–41.
4. Тихомиров Е.Ф., Андрущенко И.В., Якименко Т.Н. и др. Предполагаемые пути развития сырьевой базы для производства оксида магния/ Огнеупоры, 1991, №10, с. 22–25.
5. Шойхет Б.А., Ланге Б.Ю., Сологубенко Л.Е. Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер. Киев, изд. АН УССР, 80, 1958.
6. Шойхет Б.А., Сологубенко Л.Е., Колесова А.Н. Магниезальные продукты из природных рассолов и минералов. –М. изд. Химия, 1966, с. 87.
7. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). 4.1. Изд. 4-е, испр.: Химия, 1974.
8. Беляев Э.К., Томенко В.М., Самойленко В.И., Мельникова В.Ю. Исследование процесса карбонизации гидроксида магния шлама рассолоочистки

содового производства / Вопросы химии и химической технологии. Харьков, т. 64, 1981, с. 29–33.

9. Беляев Э.К., Самойленко В.И., Томенко В.М. Опытная проверка технологии получения MgO из шлама рассолоочистки содового предприятия на полузаводской установке/ Харьков, 1981. Рук. деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 26.03.81г. №233ХП-Д81.

10. Телитченко В.А. Исследование процесса низкотемпературной декарбонизации растворов бикарбоната магния/ Автореф. на соиск. уч. степени к.т.н. по спец. 05.17.01. М. МХТИ, 1977, 10 с.

11. Шапорев В.П., Сердюков О.Э., Макки А.Ф., Нечипоренко Д.И. Один из возможных способов извлечения и производства оксида магния из шлама рассолоочистки содового производства/ Вестник НТУ «ХПИ». Сб. химия, химическая технология и экология. Харьков, 2008, №.41, с.102–111.

12. Макки А.Ф., Васильев М.И., Нечипоренко Д.И., Шапорев В.П. Гидродинамические и массообменные исследования модели карбонатора для обработки суспензии шлама рассолоочистки в производстве соды./ Интегрированные технологии и энергосбережение. Харьков, НТУ «ХПИ», 2008, №. 4, с. 3–10.

13. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. –М. Химия, 1971, 784 с.

14. Рамм В.М. Абсорбция газов. –М. Химия. 1976, 656 с.

15. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. –М. Физматгиз. 1959, 700 с.

16. Астарита Д.Ж. Массопередача с химической реакцией –Л. Химия, 1971, 224 с.

17. Иванов Ю.А., Титов В.М., Шапорев В.П. К вопросу о влиянии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на абсорбцию углекислоты и процесс кристаллизации NaHCO_3 в карбонизационной колонне содового производства./ Вестник ХГПУ, 1999, в. 6, с. 11–17.

18. Накорчевский А.И. Влияние нестационарности на межфазную массопередачу/ Теор. основы хим. технологии. 1997 – 3, №5, с. 552–555.

19. Накорчевский А.И., Басок В.И. Гидродинамика и тепломассоперенос в гетерогенных системах и пульсирующих потоках. Под ред. А.А. Долинского Киев. Наукова думка. 2001, 349 с.

Bibliography (transliterated)

1. Razrobotka tehnologii poluchenija metallurgicheskoy okisi magnija v socheta-nii s proizvodstvom sody na baze dolomitov Negramskogo mestorozhdenija. Izuchenie processa karbonizacii okisi magnija pod davleniem i dekarbonizacii rastvorov bi-karbonata magnija Otchet o NIR po teme #368-69 fond NIOHIM. Rukov. Je.K. Beljaev # gosregistracii 69022510 Har'kov – 1971 – 109 p.

2. Shojhet B.A., Sologubenko L.E., Ljahov V.D., Kolesova A.N. Nekotorye zakonomernosti poluchenija rastvorov bikarbonata magnija karbonizaciej gidrookisi magnija Sb. Voprosy tehnologii poluchenija magnezial'nyh produktov pod red S.S. Markova, B.A. Shojheta, GIPH Leningrad 1973, p. 64–75.

3. Sologubenko L.E., Shojhet B.A., Ljahov V.D. O kinetike obrazovanija bikarbonata magnija pri karbonizacii suspenzij trigidrokarbonata i gidroksida magnija. Sb. Tehnologija proizvodstva magnezial'nyh produktov. Pod red. B.A. Shojheta, V.I. Kuznecova, GIPH Leningrad, 1974, p. 26–41.

4. Tihomirov E.F., Andrijshhenko I.V., Jakimenko T.N. i dr. Predpolagaemye puti razvitija syr'evoj bazy dlja proizvodstva oksida magnija Ogneupory, 1991, #10, p. 22–25.

5. Shojhet B.A., Lange B.Ju., Sologubenko L.E. Kompleksnoe ispol'zovanie soljanyh resursov Sivasha i Perekopskih ozer. Kiev, izd. AN USSR, 80, 1958.
6. Shojhet B.A., Sologubenko L.E., Kolesova A.N. Magnezial'nye produkty iz prirodnyh rassolov i mineralov. –M. izd. Himija, 1966, p. 87.
7. Pozin M.E. Tehnologija mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, okislov i kislot). 4.1. Izd. 4-e, ispr.: Himija, 1974.
8. Beljaev Je.K., Tomenko V.M., Samojlenko V.I., Mel'nikova V.Ju. Issledovanie processa karbonizacii gidroksida magnija shlama rassoloochistki sodovogo proizvodstva Voprosy himii i himicheskoi tehnologii. Har'kov, t. 64, 1981, p. 29–33.
9. Beljaev Je.K., Samojlenko V.I., Tomenko V.M. Opytnaja proverka tehnologii poluchenija MgO iz shlama rassoloochistki sodovogo predprijatija na poluzavodskoj ustanovke/ Har'kov, 1981. Ruk.dep. v ONIITJeHIM g. Cherkassy, 26.03.81g. #233HP-D81.
10. Telitchenko V.A. Issledovanie processa nizkotemperaturnoj dekarbonizacii rastvorov bikarbonata magnija Avtoref. na soisk. uch. stepeni k.t.n. po spec. 05.17.01. M. MHTI, 1977, 10 p.
11. Shaporev V.P., Serdjukov O.Je., Makki A.F., Nechiporenko D.I. Odin iz vozmozhnyh sposobov izvlechenija i proizvodstva oksida magnija iz shlama rassoloochistki sodovogo proizvodstva Vestnik NTU «HPI». Sb. himija, himicheskaja tehnologija i jekologija. Har'kov, 2008, #41, p.102–111.
12. Makki A.F., Vasil'ev M.I., Nechiporenko D.I., Shaporev V.P. Gidrodinamicheskie i massobmennye issledovanija modeli karbonatora dlja ob-rabotki suspenzii shlama rassoloochistki v proizvodstve sody. Integrirovannye tehnologii i jenergosberezhenie. Har'kov, NTU «HPI», 2008, #. 4, p. 3–10.
13. Kasatkin A.G. Osnovnye processy i apparaty himicheskoi tehnologii. –M. Himija, 1971, 784 p.
14. Ramm V.M. Absorbicija gazov. –M. Himija. 1976, 656 p.
15. Levich V.G. Fizikohimicheskaja gidrodinamika. –M. Fizmatgiz. 1959, 700 p.
16. Astarita D.Zh. Massoperedacha s himicheskoi reakciej –L. Himija, 1971, 224 p.
17. Ivanov Ju.A., Titov V.M., Shaporev V.P. K voprosu o vlijanii poverhnost-no-aktivnyh veshhestv (PAV) na absorbciju uglekisloty i process kristallizacii NaHCO₃ v karbonizacionnoj kolonne sodovogo proizvodstva. Vestnik HGPU, 1999, v. 6, p. 11–17.
18. Nakorchevskij A.I. Vlijanie nestacionarnosti na mezhfaznuju massoperedachu Teor. osnovy him. tehnologii. 1997 – 3, #5, p. 552–555.
19. Nakorchevskij A.I., Basok V.I. Gidrodinamika i teplomassoperenos v geterogennyh sistemah i pul'sirujushhiih potokah. Pod red. A.A. Dolinskogo Kiev. Naukova dumka. 2001, 349 p.

УДК 546.46:541.127

Маккі А.Ф., Шаповрев В.П., Нечипоренко Д.І., Подзолков А.С.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ КАРБОНІЗАЦІЇ СУСПЕНЗІЇ ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ В АБСОРБЕРАХ РІЗНОЇ КОНСТРУКЦІЇ

Досліджувалася кінетика утворення розчинів бікарбонату магнію при карбонізації суспензії гідроокису магнію в барботажному механічному абсорбері з турбінною мішалкою й колонним апаратом з насадкою КРИМЗ із одночасною пульсацією стовпа рідкої фази в колоні. Установлено істотну відмінність у характері зміни швидкостей

карбонізації гідроксиду, а також у складі бікарбонатних розчинів магнію, що утворюються. Установлена висока ефективність процесу в колонному апараті з насадкою КРИМЗ.

стаття надійшла до редакції 10.11.2008 р.

УДК 621:664(076)

Ульєв Л.М., Мельниковська Л.О., Терещенко В.М.

МІНІМІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ТЕПЛООБМІНУ У ПРОЦЕСІ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

НТУ “ХПІ”, Харків

Актуальність та постановка задачі. Потенціал цивілізації постійно розвивається, завдяки чому чисельність населення людства росте. Основним ресурсом, що забезпечує умови існування та розвитку сучасної цивілізації, стала енергія, за допомогою якої забезпечується не тільки виробництво продуктів харчування, але й задовольняються інші потреби людини.

На початок 20 сторіччя екстенсивне використання сільськогосподарських земель дозволяло забезпечувати продуктами харчування приблизно 1 мільярд. жителів планети. Сьогодні чисельність населення Землі зросла більш, ніж у 6 разів, і забезпечення людей харчуванням зараз і в майбутньому неможливе без інтенсивної обробки сільськогосподарських земель. Це потребує використання мінеральних добрив, що забезпечують високі та стійкі врожаї. До основних елементів, які необхідні для забезпечення життєдіяльності рослин, відносять фосфор [1].

Для виробництва простих і складних фосфоровміщуючих добрив використовується фосфорна кислота. В наш час економічно найбільш вигідним є екстракційний спосіб отримання фосфорної кислоти. Це зв'язано з меншим його питомим енерговикористанням, порівняно з термічним способом, і простою можливістю екстракційної очистки кінцевого продукту.

Зменшення питомих енерговитрат при виробництві фосфорної кислоти позитивно діє не тільки на конкурентоздатність виробника, але й на зовнішнє середовище внаслідок зменшення викидів шкідливих речовин та емісії парникових газів [2].

Найбільш ефективними методами енергозбереження у процесах, що використовують хіміко-технологічні методи переробки та виробництва продуктів, є методи інтеграції процесів, а насамперед – метод пінч-аналізу.

Автори в роботі [3] виконали пінч-систему процесу концентрування фосфорної кислоти в екстракційному процесі її виробництва. При інтеграції використовувався метод з максимальною рекуперацією енергії.

Мета. У даній роботі розглядається можливість інтеграції с мінімізацією площі поверхні теплообміну.

Опис технологічного процесу. Для концентрування екстракційної фосфорної кислоти використовується однокорпусна випарна установка, що працює під вакуумом. Принципова технологічна схема процесу наведена на рисунку 1, за допомогою якого маємо короткий опис процесу концентрування фосфорної кислоти. Фосфорна кислота концентрацією 30 % подається до випарного апарату АВ, як показано на рисунку 1. З нижньої частини випарного апарату відводиться циркуляційний потік концентрованої кислоти та подається на фільтрацію (Ф). Відфільтрована кислота прокачується насосом НЗ через теплообмінник (ТА1), де підігрівається парою, а потім повертається назад до випарного апарату. З нижньої частини випарного апарату відводиться також фосфорна кислота концентрацією 45–52 %, яка поступає до ємності готової кислоти. В теплообміннику ТА1 пара, що підігріває кислоту, конденсується та відводиться двома лініями.

Перший потік спрямовується до збірника конденсату E1 і потім відводиться з установки. Другий потік конденсату охолоджується у водяному холодильнику С і спрямовується до теплообміннику ТА2 для охолодження сірчаної кислоти. Конденсат у теплообміннику ТА2 підігривається потоком гарячої сірчаної кислоти та насосом Н2 подається в ежектор Е. В ежекторі конденсат змішується з гострою парою, випарюється та надходить до теплообміннику ТА1.

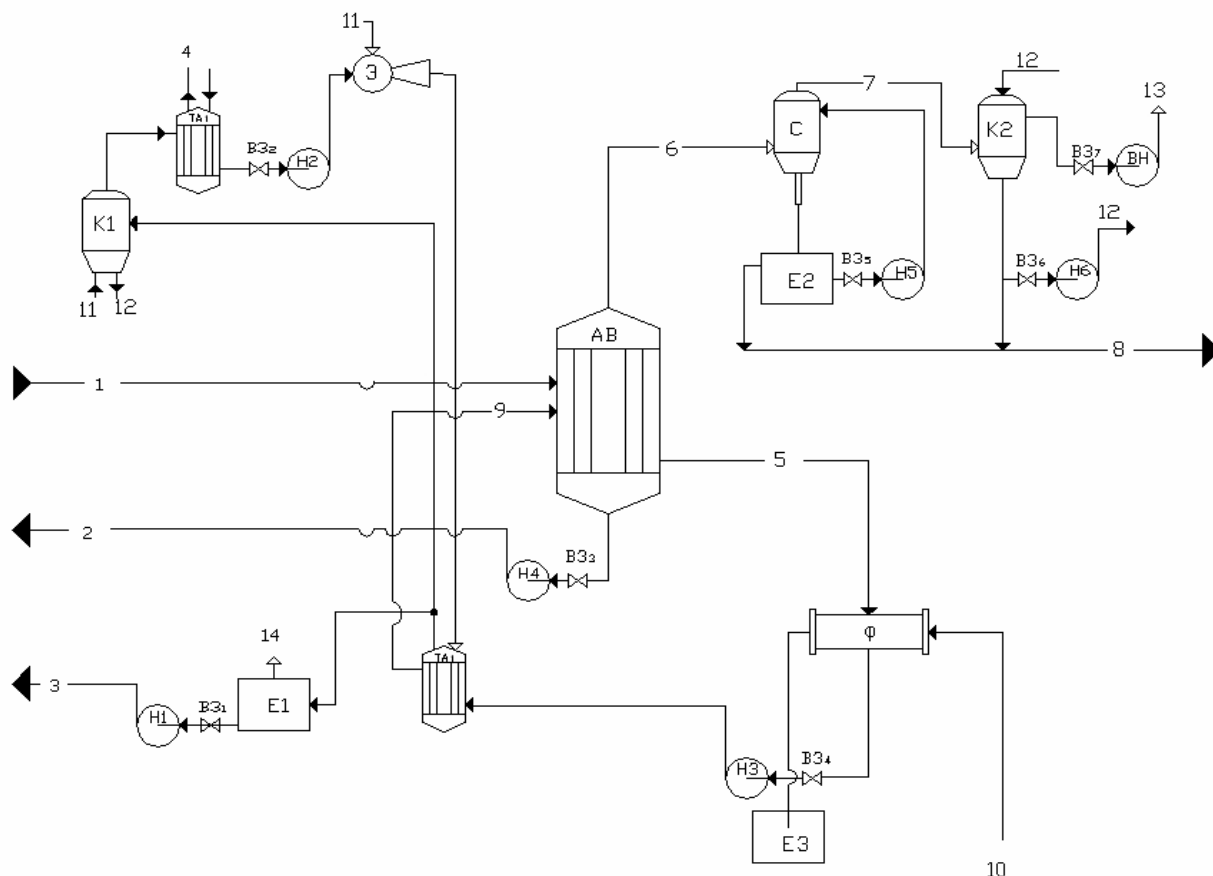


Рисунок 1 – Установа концентрування фосфорної кислоти

Пара з випарника АВ надходить до скрубера С, де відбувається конденсація фторвміщуючих поєднань, для цього в скрубер подають промивну воду. Пара, що сконденсувалася, і вода збираються у барометричній ємності, звідки вода повертається насосом Н5 до скрубера, а балансова кількість відводиться на очисні споруди. Пара та газів зі скрубера надходять до конденсатора, де конденсуються водою, що охолоджує. Конденсат відводиться до каналізації. Пара і газів, що не конденсуються, відводяться вакуум насосом і викидаються до атмосфери [4].

За допомогою вивчення технологічного регламенту процесу отримання екстракційної фосфорної кислоти та технологічних схем, що додаються до регламенту, визначені основні технологічні потоки даного процесу та їх характеристики.

Для даного процесу був проведений пінч-аналіз, збудовані гаряча і холодна складові криві, що показані на рисунку 2, також був розроблений проект реконструкції установки концентрування фосфорної кислоти, згідно отриманим даним.

У проекті реконструкції, який забезпечує мінімальне споживання енергії, необхідно використати коло 6 рекуперативних теплообмінних апаратів із загальною площею поверхні $\sim 1847 \text{ м}^2$, 2 теплообмінних апарата на гарячих утилітах із загальною площею поверхні теплообміну $\sim 19 \text{ м}^2$, і 5 теплообмінних апаратів на холодних утилітах із загальною площею поверхні теплообміну, що дорівнює $\sim 900 \text{ м}^2$.

Таким чином, для технологічної схеми проекту реконструкції може знадобитися 13 теплообмінних апаратів із загальною площею поверхні теплообміну, що дорівнює $\sim 2765 \text{ м}^2$.

Таблиця 1 – Характеристики технологічних потоків процесу концентрування фосфорної кислоти

№	Потік	Тип	TS, °C	TT, °C	G, т/год	C, кДж/(кг·°C)	г, кДж/г	CP, кВт/°C	H, кВт	α Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{°C}$)
1	H ₂ SO ₄	гар	94	45	44,00	1,49		18,21	892,34	1000
2	Конденсат 1	гар	150	35	15,95	4,19		18,56	2134,6	1500
3	H ₃ PO ₄ (45/52%)	гар	73	25	14,45	2,30		9,23	443,13	800
4	Пара 1	гар	72	45	11,15	1,96		6,07	163,91	100
	Конденсат пари	гар	45	45	2,35		2394		1562,	2000
5	Пара 2	гар	45	38	8,80	1,94		4,73	33,11	100
	Конденсат пари 2	гар	38	38	8,00		2411		5357,8	2000
6	Відходи	гар	40	25	10,35	4,19		12,02	180,69	800
7	Конденсат 3	гар	150	35	932	4,19		10,85	1248	1500
8	Конденсат 2	хол	35	150	15,95	4,19		18,56	2134,6	1500
9	H ₃ PO ₄ (циркуляційна)	хол	72	78	2040,00	2,30		1303,33	7820	1000

Для того, щоб вичислити цільові значення поверхні теплообміну за допомогою складових кривих, утилітні потоки повинні бути включені до технологічних потоків ХТС, що містяться у складових кривих для формування балансних складових кривих [5]. Для того, щоб їх збудувати, використовуються ті ж самі процедури, що й для складових кривих, що були розглянуті раніше, але з додаванням утилітних потоків.

Балансні складові криві не мають вимог до зовнішніх додаткових енергоджерел, тому що всі потоки знаходяться у повному ентальпійному балансі один з одним. Далі балансні складові криві поділяються на ентальпійні інтервали таким чином, щоб межамі ентальпійних інтервалів були точки на ентальпійній вісі, де складові криві змінюють свій нахил.

Маються на увазі всі точки зміни нахилу або розриву, як на гарячій балансній складовій кривій, так і на холодній. Для визначення цільової площі мережевої теплообмінної поверхні спочатку припустимо, що коефіцієнт теплопередачі між теплоносіями є

постійною величиною і є однаковим для всіх теплообмінних апаратів, що знаходяться у теплообмінній мережі. Площа поверхні теплообміну для такого теплообмінника визначається формулою:

$$A = \frac{Q}{K \Delta T_{\ln}},$$

де A – площа поверхні теплообміну протиточного теплообмінника; Q – теплове навантаження теплообмінника; K – коефіцієнт теплопередачі; ΔT_{\ln} – середньологарифмічна різниця температур або середньологарифмічний температурний натиск, який для протиточного теплообмінника визначається як:

$$\Delta T_{\ln} = \frac{(T_{H_2} - T_{C_1}) - (T_{H_1} - T_{C_2})}{\ln \frac{T_{H_2} - T_{C_2}}{T_{H_1} - T_{C_1}}}.$$

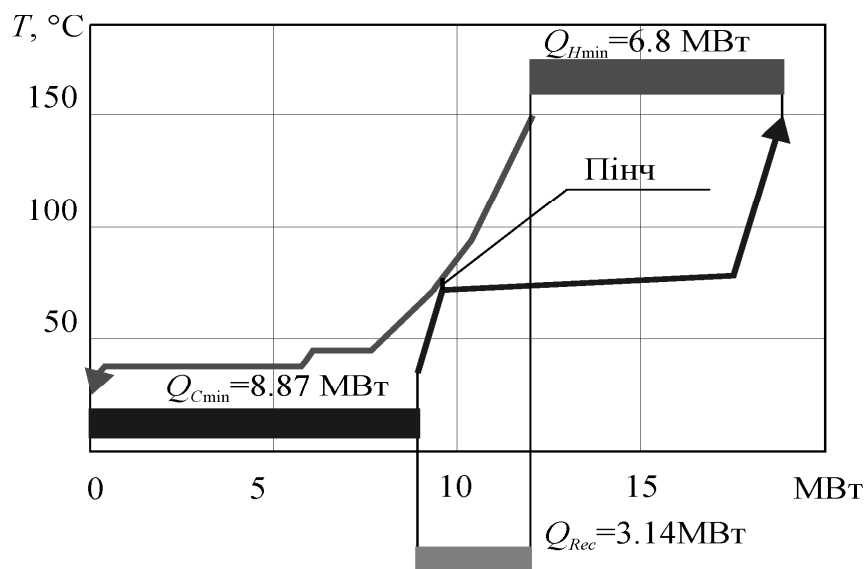


Рисунок 2 – Складові криві для інтегрованого процесу концентрування екстракційної фосфорної кислоти

Загальна цільова площа поверхні теплообміну для усієї теплообмінної системи визначається за формулою:

$$A_{\zeta\grave{a}\grave{a}} = \sum_{k=1}^M \frac{1}{\Delta T_{\ln}} \sum_{i=1}^{I_k} \sum_{j=1}^{J_k} \frac{Q_{ij}^k}{K_{ij}},$$

де Q – тепловий натиск між i -м гарячим і j -м холодним потоками; K_{ij} – коефіцієнт теплопередачі між ними; I – кількість гарячих потоків в k -му інтервалі; J – кількість холодних потоків в k -му інтервалі, M – число всіх інтервалів.

Введемо індивідуальні коефіцієнти тепловіддачі для кожного потоку h , тоді коефіцієнти теплопередачі визначаються як:

$$\frac{1}{K_{ij}} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_j},$$

де $i = 1, 2, \dots, I$; $j = 1, 2, \dots, J$.

Тоді значення площі поверхні теплообміну в кожному ентальпійному інтервалі:

$$A_k = \frac{1}{\Delta T_{\ln k}} \left[\sum_{i=1}^{I_k} \left(\frac{1}{h_j} \sum_{j=1}^{J_k} Q_{ij}^k \right) + \sum_{j=1}^{J_k} \left(\frac{1}{h_j} \sum_{i=1}^{I_k} Q_{ij}^k \right) \right].$$

Далі припускаємо, що у всіх ентальпійних інтервалах здійснюється протиточний теплообмін між теплоносіями, який, у випадку складових кривих, називається вертикальним теплообміном. При визначенні цільового значення площі загальної поверхні теплообміну в мережі ми будемо припускати, що в ентальпійних інтервалах здійснюється вертикальний теплообмін між гарячими потоками, що містяться у гарячій баланській складовій кривій, і холодними потоками з холодної балансної складової кривій.

Спочатку ми повинні збудувати балансні складові криві, як показано на рис. 3, використовуючи повний набір даних з потокової таблиці.

Підкреслимо, що пар, при збудуванні гарячої балансної кривої, розглядався як гарячий потік спільно з технологічними потоками, тому гаряча балансна складова крива зображує непереривну, монотонну функцію від ентальпії. Це також справедливо і для потоку охолоджуючої води у баланській складовій кривій.

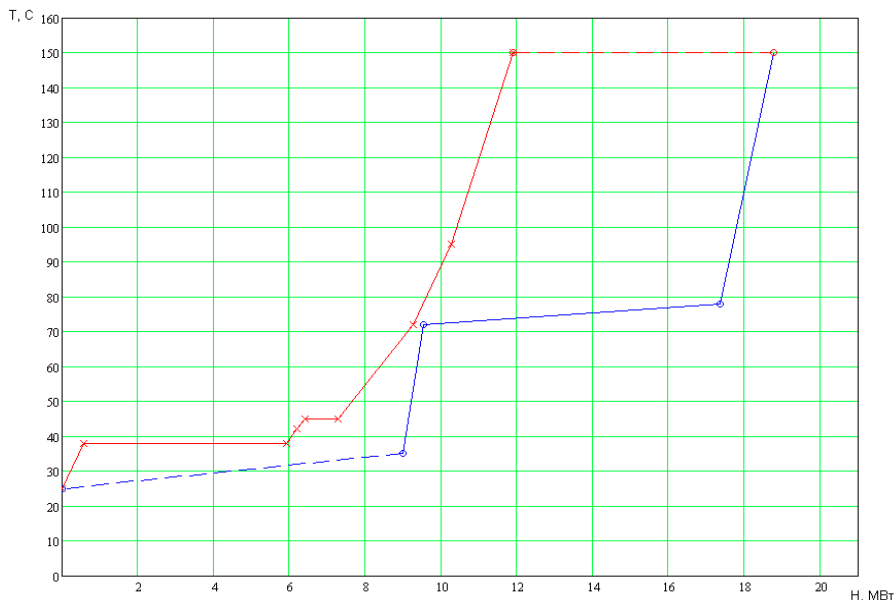


Рисунок 3 – Балансні складові криві для процесу концентрування фосфорної кислоти

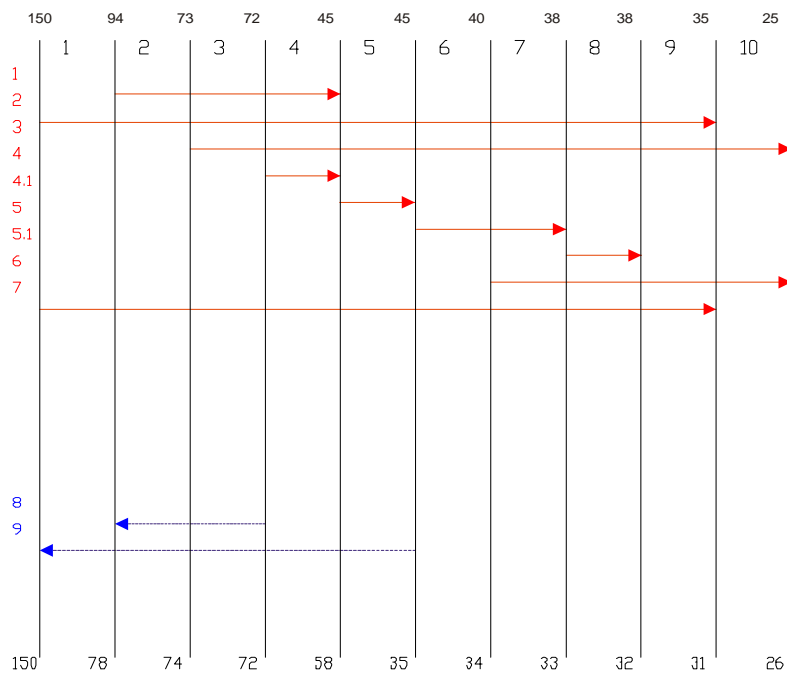


Рисунок 4 – Ентальпійні інтервали популяції технологічних потоків

На рисунку також показані ентальпійні інтервали, на які поділяються балансні складові криві. Межі ентальпійних інтервалів є координатами точок, у яких будь-яка з балансних складових кривих змінює свій нахил [6].

Для того, щоб було простіше визначати площі теплообмінної поверхні, зобразимо популяцію технологічних потоків у ентальпійних інтервалах, як показано на рис. 4.

На рисунку показано безліч потоків для кожного ентальпійного інтервалу разом з гарячими та холодними поточковими температурами.

Необхідно відзначити, що в кожному ентальпійному інтервалі температури холодних і гарячих потоків на межах інтервалу різні.

Знайдемо цільові значення площ поверхні теплообміну в ентальпійних інтервалах.

Для цього побудуємо таблицю, в яку будемо записувати величину членів сумми в кожному інтервалі.

Таблиця 2 – Значення площ для кожного ентальпійного інтервалу

Ентальпійний інтервал	$\Delta \dot{Q}_{lnk}$	Гарячі потоки $\sum (\frac{Q_i}{h_{i k}}$	Холодні потоки $\sum (\frac{Q_i}{h_{i k}}$	A_k, m^2
1	73,49	0	3947	53,708
2	42,421	1345	881,26	52,481
3	11,974	837,64	2632	289,776
4	9,442	525,097	18250	1989
5	19,794	1646	0	83,158
6	17,819	2157	0	121,054
7	11,493	0	0	0
8	10,97	251,892	0	22,963
9	8,411	0	0	0
10	9,276	0	0	0
Всього				2612,14

Таким чином, отримана площа теплообміну на 5,5 % менша, ніж площа теплообміну, що була вчислена за допомогою складових кривих, тому це дозволить зекономити 412722 грн за рахунок зменшення площі теплообміну.

Висновки. В даній роботі за допомогою апарата складових кривих аналізується процес концентрування фосфорної кислоти. Показано, що інтеграція процесу за допомогою методу мінімізації площі поверхні теплообміну дозволяє отримати систему теплообміну з площею поверхні на 5,5 % меншою, ніж при інтеграції за допомогою методу максимізації потужності рекуперації теплової енергії.

Література

1. Беглов Б.М., Жекеев М.К. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе экстракционной фосфорной кислоты Химическая промышленность.– 2002.– № 4.– С. 1–3.
2. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЛЕВЧЕНКО Б.О. Энергетика на межі 21 століття.– Харків: Навч. посібник.– НТУ «ХПІ».– 2006.
3. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., КАПУСТЕНКО П.А., УЛЬЕВ Л.М., БОЛДЫРЕВ С.А., ТЕРЕЩЕНКО В.Н., МЕЛЬНИКОВСКАЯ Л.А. Пинч-интеграция процесса концентрирования ортофосфорной кислоты Интегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 2. – С. 9–17.
4. Копылев В.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты.– Л., 1972.
5. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., АНИПКО О.Б., МАЛЯРЕНКО В.А. Основы энерготехнологий промышленности.– Харьков.: Учебник для студентов не теплоэнергетических специальностей НТУ «ХПИ».– 2002.
6. Смит Р., Клемеш Й., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., КАПУСТЕНКО П.А., УЛЬЕВ Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. – Харьков: Библиотека журнала Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2000. – С. 457.

Bibliography (transliterated)

1. Beglov B.M., Zhekeev M.K. Perspektivy proizvodstva fosfora, udobrenij i solej razlichnogo naznachenija na osnove jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty Himi-cheskaja promyshlennost'.– 2002.– # 4.– P. 1–3.
2. Tovazhnjans'kij L.L., Levchenko B.O. Energetika na mezhi 21 stolittja.– Harkiv: Navch. posibnik.– NTU «HPI».– 2006.
3. Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M., Boldyrev S.A., Tereshhenko V.N., Mel'nikovskaja L.A. Pinch-integracija processa koncentrirovanija ortofosfor-noj kisloty Integrovani tehnologii ta energozberezhenja. – 2008. – # 2. – P. 9–17.
4. Kopylev V.A. Tehnologija jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty.– L., 1972.
5. Tovazhnjanskij L.L., Anipko O.B., Maljarenko V.A. Osnovy jenergotehnologij promyshlennosti.– Har'kov.: Uchebnik dlja studentov ne teploenergeticheskikh speci-al'nostej NTU «HPI».– 2002.
6. Smit R., Klemesh J., Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M. Osnovy integracii teplovyh processov. – Har'kov: Biblioteka zhurnala Integrirovannye tehnologii i jenergosberezhenie. – 2000. – P. 457.

УДК 621:664(076)

Ульев Л.М., Мельниковская Л.А., Терещенко В.Н.

**МИНИМИЗАЦИЯ ПЛОЩАДИ ТЕПЛООБМЕНА
В ПРОЦЕССЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

В данной работе с помощью аппарата составных кривых анализируется процесс концентрирования фосфорной кислоты. Показано, что интеграция процесса с помощью метода минимизации площади поверхности теплообмена позволяет получить систему теплообмена с площадью поверхности на 5,5 % меньше, чем при интеграции с помощью метода максимизации мощности рекуперации тепловой энергии.

стаття надійшла до редакції 06.09.2008 р.

УДК 661.846

Сердюков О.Э., Питак И.В., Шапоров В.П.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Актуальность и постановка задачи. Высокодисперсные вязкие магнезиальные суспензии широко применяются в металлургической промышленности, индустрии строительных материалов и других отраслях [1–3]. Суспензии готовят в результате процесса гидратации оксида магния водой. К получаемому продукту предъявляют высокие требования как по чистоте, так и по ряду физико-химических свойств. К последним относятся высокая дисперсность частиц в суспензии, высокая агрегативная устойчивость и низкая предрасположенность к старению, высокая адгезионная способность к металлу при нанесении суспензии на обезжиренный слой металла в виде пленки или шликерного слоя, слабая связь воды и частиц оксида магния в суспензии, что должно обеспечивать низкие температуры (<250 °С) полного обезвоживания покрытий и др. [4–6].

В литературе сведения об условиях приготовления магнезиальных суспензий с такими свойствами весьма ограничены [7,8] и практически отсутствуют научные исследования процесса получения магнезиальных суспензий с различными свойствами [8].

Цель. Поэтому в данной работе представлен теоретический анализ процесса взаимодействия оксида магния с водой и результаты экспериментальных исследований процесса с определением физико-химических свойств получаемых суспензий, выполненных авторами настоящего сообщения.

1. Теоретические расчеты и анализ процессов, проходящих на поверхности раздела MgO–вода, при проведении процесса гидратации MgO.

Представленные ниже расчеты и анализ выполнены, базируясь на работах [8–11].

Гидратацию MgO водой будем рассматривать как совокупность последовательных стадий, включающих процессы:

- физической адсорбции воды частицами оксида, которые обладают пористой структурой с тупиковыми порами;
- хемосорбция воды на поверхности кристаллов (зерен) MgO (взаимодействие ионов жидкости с зерном MgO с образованием поверхности раздела MgO/Mg(OH)₂/H₂O);
- образование новых фаз на поверхности раздела и их отрыв (переход) в жидкую фазу;
- структурная перестройка частиц и их коагуляция с образованием стабильных частиц Mg(OH)₂.

Учитывая высокую дисперсность оксида магния и достаточно большой избыток воды первую и вторую стадию можно рассматривать как единый процесс. Учитывая также, что растворимость MgO в воде оценивается величиной 0,006 г/дм³, а растворимость Mg(OH)₂ – 0,009 г/дм³ [12], считают, что при проведении процесса взаимодействия между MgO и воду необходимо рассматривать оксид и воду как равноправные партнеры и природа явлений на молекулярном и атомном уровнях будет предопреде-

лять основные свойства продуктов гидратации и сам механизм гидратации. С этой точки зрения в работах [8–11] была проведена оценка энергии связи ионных пар и ионов при учете взаимодействия с решеткой MgO при хемосорбции H₂O по известной формуле Борна-Гейзенберга:

$$\dot{A} = -4 \cdot 10^{23} \cdot \frac{\dot{a}^2}{R_o} \cdot \left(N_1 + \frac{N_2}{1.73} - \frac{N_3}{1.41} \right), \quad (1)$$

где \dot{a} – заряд электрона, R_o – равновесие расстояния между ближайшими ионами (параметр решетки), N_1 , N_2 , N_3 – количество ионов, расположенных на расстоянии R_o , $1,73 R_o$ и $1,41 R_o$.

Анализ результатов расчетов выполненных в [8–11] показал, что несколько упрощенно можно выделить следующие основные моменты:

- если энергия адсорбции достаточна для разрыва связи ионов и или ионной пары кристалла, то происходит отрыв этих ионов от поверхности и перевод в объем жидкой фазы (по сути дела реализуется растворный механизм). При недостаточной энергии может возбуждаться электронный переход между отрицательно и положительно заряженными ионами поверхностного слоя или диссоциация H₂O, вызванная растяжением связи O–H до разрыва притяжением разноименных ионов.

- Химическое взаимодействие происходит с выделением энергии. Причем в первом варианте взаимодействие протекает в объеме жидкой фазы (в растворе), а во втором продукты реакции образуются на поверхности раздела MgO/H₂O.

- Выделение энергии в процессе гидратации является результатом первых двух стадий (адсорбции, хемосорбции) и должно происходить в начальной стадии контактирования MgO и H₂O, а не после разрушения кристаллической решетки MgO и завершения образования Mg(OH)₂.

- Перевод продукта в объем жидкой фазы или кристаллизация из раствора требует затрат энергии.

- Если оценить влияние среды растворения на количество выделенного тепла и температуру, развивающуюся в процессе гидратации, то относительно механизма образования Mg(OH)₂ можно дать более точные оценки.

При pH < 7 повышено содержание ионов H⁺ в жидкости, следовательно, энергетически более выгоден переход ионов Mg²⁺ в жидкую фазу. При этом на первых двух стадиях должно выделяться наибольшее количество энергии.

При pH >> 7 механизм взаимодействия на поверхности преимущественно следующий: адсорбция ионов OH⁻ на ионах Mg²⁺ и молекул H₂O на ионах O²⁻, электронные переходы от OH⁻ к Mg²⁺ с образованием Mg(OH)⁺ и от O²⁻ к H₂O при одновременном разрыве связей OH–H и образованием OH⁻ в растворе. Энергии выделяемой при этом процессе достаточно только для разрыва связей ионной пары Mg⁺ и O²⁻ и с учетом электронных переходов образование комплекса Mg(OH)₂. для диссоциации Mg(OH)₂ на поверхности кристалла энергии недостаточно, эта молекула отрывается и переходит целой в жидкую фазу. Жидкая фаза насыщается преимущественно ионами OH⁻ и кристаллами Mg(OH)₂.

При pH ≈ 7 взаимодействие происходит при адсорбции молекул воды, их диссоциации до ионов H⁺ и OH⁻, электронных переходов между OH⁻ и Mg²⁺; O²⁻ и H⁺, образование на поверхности ионов Mg(OH)⁺ и OH⁻ и их отрывы в объем жидкой фазы.

Фактически при $pH < 7$ и при $pH = 7$ могут реализовываться варианты сквозь растворного механизма. При $pH \gg 7$ должен реализовываться вариант близкий к топомхимическому. Последний вариант представляет для практики наибольший интерес, так как при реализации непрерывного процесса гидратации MgO в промышленности свежие порции MgO постоянно входят в контакт с суспензией MgO, уровень которой поддерживается в аппарате, и, соответственно, pH среды больше 7. Это позволяет утверждать, что при промышленном получении магниальных суспензий в воде реализуется топомхимический механизм.

- Методы управления процессами адсорбции, хемосорбции на микроуровне ограничиваются возможностью изменения химического состава компонентов и значений их диэлектрических проницаемостей. Остановимся сначала на твердом компоненте – оксиде Mg. Известно [13], что MgO является диэлектриком и единственной формой поляризации, которая наблюдается у всех диэлектриках, является процесс электронной поляризации. Он состоит в смещении электронов в атоме относительно ядер под влиянием электронного поля. При этом, согласно [13], диэлектрическая проницаемость пропорциональна величине электронной поляризуемости вещества и плотности.

Истинная плотность MgO при изменении температуры синтеза от 500 до 1400 °C изменяется незначительно от 3,31 до 3,44 г/дм³ [14] и не может оказать существенного влияния на ϵ_2 таким образом, единственным существенным фактором повышения ϵ_2 является увеличение величины электронной поляризуемости – α . Известно [15], что различные дефекты кристалла вносят существенный вклад в эту величину. Например, дефекты упаковки и дислокации по оси C могут удлинять решетку MgO на 1 % и одновременно сужать вдоль других осей на 0,5 %. Точечные дефекты приводят не только к смещению подрешеток на 0,1 Å, но и к изменению электронного строения поверхности кристалла. Указанные явления достаточны [16] для возникновения больших значений объемной поляризации. Другой возможностью изменения электронного состояния поверхности кристалла являются введение добавок в структуру MgO, однако эти добавки должны уменьшать работу выхода электрона, т.е. повысить уровень Ферми. Известно, что ионы тяжелых металлов Mn, Fe, Al, Si и т.д. наоборот понижают уровень Ферми. Отрицательное влияние [17] при синтезе MgO на величину кристаллов MgO оказывают хлориды, сульфаты, силикаты, положительное влияние оксиды бора, хрома. Таким образом, с нашей точки зрения наиболее доступный и эффективный способ регулирования свойств MgO – это регулирование концентрации дефектов в структуре оксида меняя режимы обжига исходного сырья и введение добавок оксидов бора и хрома.

Что же касается жидкой фазы (воды), то введение различных ионов в структуру воды может изменять как диэлектрическую постоянную вблизи иона, так и приводить к разрушению структуры и диссоциации воды на ионы. Деструктурирующее действие электролитов возрастает с радиусом иона и может быть оценено по величине числа первичной гидратации [18]: катионы водорода ~ 3, лития ~ 4, натрия ~ 4, калия ~ 5, рубидия ~ 3, магния ~ 13, кальция ~ 8, бария ~ 10, железа (II) ~ 11, меди ~ 12, алюминия 21 ~ 31, анионы фтора ~ 3, хлора ~ 4, брома ~ 1, серы ~ 8. Согласно [18], чем выше число гидратации, тем более деструктурирована вода. Однако в силу технологических нужд в процессе гидратации MgO используется обессоленная вода.

Таким образом, вышеприведенный анализ показывает, что при проведении процесса гидратации оксида магния основными параметрами, влияющими на химический состав, структуру и величину частиц продуктов гидратации, являются активность оксида магния (дефективность структуры) и наличие в исходной структуре MgO добавок повышающих уровень Ферми. Изменение диэлектрической проницаемости воды за

счет ввода в нее электролитов может оказывать существенное влияние, в том числе и на величину рН, однако в силу технологических причин в процессе используется обессоленная вода, поэтому в данной статье этот вопрос подробно не рассматривается.

2. Феноменологический характер описания процессов коагуляции и структурирования частиц $Mg(OH)_2$.

В результате реализации того или иного механизма гидратации MgO , получаемый продукт представляет собой систему состоящую из мельчайших частиц $Mg(OH)_2$, диспергированных в водной среде (с большим $\epsilon_1=80$). После коагуляции и структурирования частиц осветление таких суспензий в начале подчиняется закону Стокса, а затем происходит уплотнение твердой фазы (осадка), что несколько замедляет скорость осветления или ее замедляет до малозаметной величины.

Таким образом устойчивость получаемой суспензии очевидно будет определяться структурой и величиной частиц $Mg(OH)_2$. Рассмотрим особенности механизма коагуляции твердых частиц в исследуемой системе. В основу анализа положим принцип размерной зависимости энергии Ферми (E_F). Это означает, что специфика свойств малых частиц $Mg(OH)_2$ обусловлена прежде всего тем, что их энергия E_F зависит от размеров частиц [19]. Однако из самых видимых проявлений размерной зависимости E_F для рассматриваемого случая является существование специфических сил взаимодействия между малыми частицами – сил взаимного заряжения [20].

В исследуемом ансамбле частиц $Mg(OH)_2$ (имеется в виду до коагуляции) неизбежно существует разброс по размерам, так что фермиевские энергии частиц, в принципе идентичных по химсоставу, отличны друг от друга. Чтобы энергия системы была минимальной электроны из частиц с большим значением E_F должны перейти в частицы с меньшими значениями E_F . При этом обе частицы заряжаются – частица с меньшим E_F – отрицательно, частица с большим E_F – положительно. Но коль скоро эти частицы получили разноименные заряды, ясно, что они должны начать притягиваться друг к другу. Несмотря на то, что силы, действующие между частицами, несомненно, электростатического происхождения, они существенно отличаются от обычных кулоновских сил [20]. Отметим несколько отличительных особенностей. Во-первых, если рассмотреть только две частицы, то заряд q каждой из них растет с уменьшением расстояния между ними r_{12} , т.е. сила взаимодействия между частицами зависит от расстояния между ними иначе, чем кулоновская. Во-вторых, если частиц не две, а много, то силы взаимного заряжения не аддитивны – они носят кооперативный характер. Это надо понимать так, что в ансамбле, состоящем из многих частиц, заряд каждой из них зависит от радиусов и положений всех остальных частиц, поскольку каждая из частиц обменивается электронами со всеми остальными. Наконец, поскольку разность потенциалов между частицами E_{12} не зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ_1 , а при больших r_{12}

потенциал каждой частицы равен $\frac{q}{\epsilon R}$, заряд на частице пропорционален ϵ_1 и, следовательно, сила взаимодействия между частицами тоже пропорциональна ϵ_1 . Это тоже отличает силы взаимного заряжения от обычных кулоновских сил, которые обратно пропорциональны величине ϵ_1 . в начальный момент радиусы частиц в исследуемой системе имеют размеры близкие к $600 \div 800 \text{ \AA}$ ($\sim 0,5$ мкм) [21]. Радиусы частиц отличаются друг от друга на несколько десятков процентов, так что разность $E_{F1} - E_{F2}$ порядка $0,1$ эв (~ 10 кДж/моль). Тогда при $r_{12} \rightarrow \infty$ в вакууме ($\epsilon = 1$) число перемещенных электронов составляет около 2, а в воде ($\epsilon_1 = 80$) уже 160, т.е. заряд частиц весьма значите-

лен. Естественно, взаимное заряджение частиц способствует их тенденции к коагуляции, когда они взвешены в жидкости. Обычно это явление рассматривается как результат броуновского движения частиц в среде, внутри которой они находятся: частицы сталкиваются друг с другом и слипаются из-за сил взаимного заряджения этот процесс может быть ускорен на порядок и более. Поэтому в нашем случае нужно подавить действие сил взаимного заряджения. С одной стороны, этого можно достичь, уменьшив разброс в размерах первичных частиц создавая определенные размеры перемешивания на стадии затворения, с другой можно сделать жидкость высокопроводящей, т.е. ввести добавку чтобы ее катионы и анионы экранировали поля заряженных частиц и ослабили электростатическое взаимодействие между ними. Обратим внимание еще на одну особенность влияния сил заряджения частиц. На основе этого рассмотрим еще одну возможность замедления процесса коагуляции частиц.

Проанализируем влияние заряда частиц на ее деформацию. На первый взгляд, заряженная частица обязательно должна растягиваться, так как одноименные заряды стремятся оттолкнуться друг от друга. Однако возможны случаи, когда заряженные частицы, как это ни парадоксально, сжимаются. Уже отмечали, что количество заряда, перешедшее с частицы на частицу пропорционально разности $\Delta E_F = E_{F1} - E_{F2}$. До сих пор игнорировался тот факт, что при деформации частиц кинетическая энергия электронов в ней, определяемая E_{F1} , изменяется. Следовательно и изменяется величина ΔE_F . Допустима ситуация когда ΔE_F увеличивается при сжатии по крайней мере одной частицы. При этом возрастает электростатическая энергия системы, поскольку при перемещении частиц заряды сближаются. Но вызванный этим проигрыш в энергии компенсируется выигрышем, который система получает из-за понижения кинетической энергии электронов. Деформация частицы (ее сжатие) тем больше, чем меньше ее размер с одной стороны, с другой – перемещенный заряд пропорционален диэлектрической проницаемости среды ϵ_1 . Поэтому в среде с большим ϵ_1 деформация частиц может быть гораздо больше. Например, в воде (при ненарушенной структуре и выше приведенных условиях) отрицательное давление (давление сжатия) достигает сотен тысяч атмосфер [22]. Ясно, что такие гигантские давления разорвут частицу, в результате разрыва образуются частицы еще меньшего радиуса. Процесс будет идти до тех пор, пока частицы станут нейтральными. С этой точки зрения процесс гидратации чистой водой (без электролитов) более выгоден для получения стабильной суспензии частиц $Mg(OH)_2$, что наблюдается на практике.

По-видимому, реализация топохимического механизма гидратации MgO с использованием обессоленной воды более целесообразна с точки зрения замедления процессов коагуляции и структурирование продуктов гидратации, что позволит получить дефектную структуру продуктов гидратации и повысить устойчивость магниальной суспензии.

Далее приведем результаты экспериментальных исследований, которые с нашей точки зрения подтверждают вышеизложенные теоретические предпосылки.

3. Исследование процесса гидратации оксида магния водой и структуры магниальной суспензии.

В качестве исходных образцов оксида магния исследовались образцы, полученные прокалкой пасты тригидрокарбоната магния ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) с физической влажностью 25 % масс. при различных условиях:

- образец 1 – обжиг при температуре 1200 °С в течение 14400 с (4 часа);

- образец 2 – обжиг гранул размером 0,01 м с добавкой 1 % масс. геля $Mg(OH)_2$ при температуре 500 °С в течение 2400 с (0,66 часа);
- образец 3 – условия образца 2, добавка в исходное сырье 0,5 % масс. B_2O_3 ;
- образец 4 – условия образца 2, добавка в исходное сырье 0,5 % масс. Cr_2O_3 ;
- образец 5 – эталон, прокалка при температуре 1600 °С в течение 14400 с (4 часа).

Исходные образцы анализировались на содержание MgO , CO_2 , Cl^- по общепринятым методикам [23], удельная поверхность образцов определялась методом адсорбции йода из раствора четыреххлорного углерода [24]. Также исходные образцы и продукты гидратации подвергались рентгенофазовому и рентгеноструктурному анализу на высокотемпературной приставке к дефрактометру УРС–50 ИМ. Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом, работающим при напряжении 18 кВ и силе тока 8 мА. Для монохроматизации излучения применялся никелевый фильтр толщиной 40 мкм. Предварительно выполнялась юстировка образца по плоскости луча, затем проводилась проверка по эталону из SiO_2 на точность измерения углов при записи на ЭПП–09. Запись дифрактограмм проводилась со скоростью 0,5 мм/мин, в качестве эталона использовался образец 5.

Гидратация образцов осуществлялась в теплоизолированном герметичном реакторе (высота реакционного объема 200 мм (0,2 м) и диаметром 180 мм (0,18 м)) путем контактирования 40 г MgO и 500 мл воды с последующей выдержкой в течение заданного времени при перемешивании. Скорость перемешивания варьировалась от 700 до 4000 об/мин. В процессе гидратации отбирались пробы суспензии продуктов гидратации, которые сразу же фильтровались и промывались абсолютным спиртом. Последнее позволило с определенной точностью в любой момент времени судить о степени гидратации и структуре твердой фазы.

В процессе исследований применялся также электронный микроскоп УЭМВ–100К.

Термографический анализ проводился на дериватографе типа ОД–102 системы «Paulik, Paulik, Eldey». Образцы в количестве от 100 до 500 мг помещались в тигель дериватографа; при этом использовались платиновые тигли типа плоской тарелки, при применении которых достигается максимальный теплообмен и имеет место быстрая диффузия газов из зоны реакции. В качестве эталона служил оксид магния, обожженный при температуре 1600 °С в течение 4 часов и гидроксид магния реактивной квалификации марки ЧДА. Скорость нагрева образцов составляла 10 °С/мин. ИК-спектры продуктов гидратации записывались на инфракрасном спектрометре ИР–10 фирмы «Карл Цейс». Образцы для съемки изготавливались методом таблетирования в KBr . В качестве образца сравнения использовалась таблетка из чистого (перекристаллизованного) KBr . Запись спектра производилась при IV щелевой программе с соблюдением следующих условий записи: скорость регистрации спектра – 32 cm^{-1} /мин, масштаб регистрации – 32 мм/мин; точность измерения волновых чисел составляла в среднем $\pm 2 cm^{-1}$; калибровка осуществлялась по полистиролу.

ЯМР – спектры записывались на радиоспектрометре РС–60 при фиксированной частоте 60 МГц. Частота модуляции – 41 Гц. Последняя подбиралась оптимальной с точки зрения регистрации «узкой» компоненты линии ПМР от протонов, адсорбированных на поверхности. Для этого образцы растирались в ступке, если это было необходимо, пропускались через сито 140 мкм и помещались в тонкостенные капилляры диаметром 5 мм и длиной 100 мм; капилляры помещались в прибор. При этом снимались первые производные линий поглощения протонного резонанса.

Электрокинетический потенциал продуктов гидратации MgO определялся методом электрофореза на лабораторной установке. Установка представляет собой усовершенствованный прибор Вена [25].

В полученной суспензии Mg(OH)₂ определялась степень гидратации [26], диаметр агломератов Mg(OH)₂ – по светорассеянию оптической плотности [27], влажность суспензии определялась методом сушки. Пригодность водной суспензии Mg(OH)₂ в качестве покрытия определялась по следующей методике. Для этого обезжиренные спиртом стальные пластины погружались методом окунания в суспензию Mg(OH)₂ встряхивались для удаления избытка суспензии и высушивались в сушильном вакуумном шкафу при заданной температуре. По сформированному покрытию проводили в противоположных направлениях адгезиометром: чернильной резинкой (размер 20×30 мм) под нагрузкой 5 кг. Покрытие обладает высокой адгезионной способностью, если после двухкратного движения резинки с грузом не наступает оголение металла. Адгезионная способность к трансформаторной стали определялась отношением количества снятого адгезиометром покрытия к его начальной массе.

Все исходные образцы MgO имели содержание основного вещества MgO ≥98 %, CO₂<1, примеси ионов Cl⁻ < 0,04 %, примеси ионов Fe < 0,08 %; иодное число: образец 1 – 25, образец 2 – 150, образец 3 – 140, образец 4 – 120, образец 5 – 5, что соответствует удельной поверхности по БЭТ: 1–24; 2–135; 3–130; 4–115; 5–4 м²/г соответственно.

Проведенные рентгенографические исследования образцов MgO позволяли определить количественные характеристики микроструктуры полученных образцов. Так, анализ дифрактограмм таблица 1 показал, что в плоскостях HKL 200 и 220 для образцов 2–4 наблюдается снижение интенсивности и увеличение полуширины линий по сравнению с эталоном MgO. Наблюдаемое явление можно объяснить влиянием двух факторов: искажением кристаллической решетки, обусловленной возникновением неоднородных упругих деформаций, и субмикронеоднородности структуры. Под последней понимается существование областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (блоков рассеяния), которые могут рассматриваться как весьма малые области, размером порядка 10⁻⁸ м. Наличие субмикронеоднородности, а также существование искажений (дефектов) кристаллической решетки определяют дефектность структуры. Поэтому для идентификации влияния каждого из указанных факторов в отдельности были проведены расчеты дифрактограмм.

После проведения количественной оценки доли влияния факторов блочности и микронапряжений по истинным физическим уширениям 2-х линий одного и того же вещества [28] было установлено, что уширения образцов 2–4 обусловлены только дисперсностью блоков мозаики. Расчетные экспериментальные данные (табл. 1) показывают, что введение добавок более чем на порядок уменьшает дисперсность блоков. Причем, размеры блоков мозаики, определенные по разным линиям рентгенограмм, различны, что очевидно, связано с неравномерностью блоков. Необходимо также отметить, что при анализе рентгенограмм образцов дополнительных линий, характеризующих образование новых химических соединений между добавками и MgO в процессе обжига не обнаружено, т.е. вводимые в карбонатное сырье добавки не приводят к образованию каких-либо новых химических веществ, которые могли бы повлиять на размеры блоков мозаики и другие свойства материала.

Таким образом, значительное уменьшение размеров блоков мозаики при введении добавок в карбонатное сырье, по нашему мнению, может быть связано только с увеличением дефектности структуры кристаллической решетки MgO и изменения уровня Ферми.

Таблиця 1 – Характеристика дифрактограмм образцов MgO

№	Характеристика образцов	Условия съемки					
		HKL	25 °C				
			I, мм	β , ред	h, мм	2 ϕ	D, Å
1	MgO (без добавок, 1200 °C)	200	209	–	6,5	43	–
		220	117	–	7,2	62,3	–
2	MgO	200	167	$259 \cdot 10^{-5}$	7,5	43	406
		220	93	$197 \cdot 10^{-5}$	8,6	62,3	584
3	MgO+Cr ₂ O ₃	200	104	$97 \cdot 10^{-3}$	10,5	43	10,8
		220	64	$60 \cdot 10^{-3}$	11,5	62,3	19,1
4	MgO+B ₂ O ₃	200	97	$92 \cdot 10^{-3}$	9,0	43	11,4
		220	57,5	$52 \cdot 10^{-3}$	10,0	62,4	22
5	MgO (эталон)	200	134	$121 \cdot 10^{-3}$	7,5	43	8,7
		220	77	$62 \cdot 10^{-3}$	9,0	62,4	18,5

Примечание: I и h – интенсивность и полуширина линий в соответствующих плоскостях; β – истинное физическое уширение линии образца; D – диаметр блоков мозаики.

Следовательно, введенные в состав карбоната магния добавки, не образуют химических соединений, а за счет внедрения в решетку MgO увеличивают уровень Ферми, что приведет к частичной диспергации кристаллов MgO. Последнее должно привести к увеличению ζ – потенциала суспензии, а значит и к повышению ее устойчивости, а также к закономерной интенсификации процесса гидратации,

Отмеченная выше дефектность структуры образцов MgO (2–4) влияет на поверхностный заряд продуктов гидратации (частиц Mg(OH)₂) в исследуемой суспензии, что следует из значений электрокинетического потенциала ζ (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние типа образца MgO на ζ – потенциал суспензии Mg(OH)₂ (концентрация твердой фазы – 40 г MgO и 1 л H₂O)

	Без добавок (эталон)	Добавки, вносимые в MgCO ₃ , перед его обжигом (1 % от массы MgO)			
		B ₂ O ₃ , обр. №4	Cr ₂ O ₃ , обр. №3	Обр. № 2	Обр. № 1
Среднее значение ζ – потенциала, мВ	11,2	18,6	20,1	19,3	10,2

Анализ полученных экспериментальных данных таблица 2 показывает, что у суспензий Mg(OH)₂, полученных гидратацией MgO с дефектной структурой – потенциал выше, чем у суспензий Mg(OH)₂ приготовленных из MgO со стабильной структурой. Повышение ζ – потенциала суспензии, в свою очередь, должно привести и к повышению устойчивости суспензий.

Исследуя измененные микроструктуры продуктов гидратации MgO во времени при интенсивном перемешивании можно прийти к заключению, что при гидратации образцов 2–4 MgO, вначале происходит хемосорбция, затем диспергация частиц, после чего следует их укрупнение и формирование в стабильную структуру (рис. 1). Это видно из электронограмм (рис. 2), где твердая фаза суспензии после 25 минут перемешивания имеет рыхлую рентгеноаморфную структуру (электронограмма размыта), а после 40 минут перемешивания частицы твердой фазы становятся более крупными. При этом, в период, когда наблюдается максимальная диспергация частиц 20–25 минут перемешивания, четко наблюдается и максимальная адгезия водной суспензии MgO к поверхности электротехнической стали. Так полученная суспензия при гидратации образцов 2–4 имеет средний размер агломератов 1,3–1,4 мкм, в то время как у образца 1–3,8 мкм, а у образца 5–6,2 мкм. При этом адгезия полученных суспензий к образцам стали после сушки покрытия при 260 °С для образца (1) составляла – 1, образцов (2–4) – 60, образца (5) – 0 (цифры соответствуют количеству циклов истирания по методике описанной выше). Адгезия покрытия после высокотемпературного обжига образцов стали в атмосфере водорода соответственно была для образца (1) – $7,845 \cdot 10^4$ Па, образца (5) – $0,98 \cdot 10^4$ Па, образцов (2–4) – $7453 \cdot 10^4$ Па (определение осуществлялось по усилию отрыва покрытия от стали меткой, прикрепленной на эпоксидной смоле.)

Полученные данные позволяют предположить, что в процессе гидратации MgO (образец 2–4) образуется Mg(OH)₂ в мелкокристаллическом или аморфном виде с последующей тенденцией превращения в кристаллический гидроксид магния со стабильной структурой.

Анализ термоэффектов на кривых ДТА показывает, что термограммы синтезированного Mg(OH)₂ характеризуются двумя эндотермическими эффектами, величина которых определяется временем старения Mg(OH)₂. в аморфных образцах гидроксида магния дегидратация протекает преимущественно при 100÷500 °С. Кривые нагревания других образцов отражают, очевидно, совместное присутствие аморфного и кристаллического Mg(OH)₂. кроме того, термоэффекты позволяют установить, что в начальный момент гидратации (15 мин.) вода имеет слабую связь с MgO, о чем свидетельствует интервал температур ее выделения (180 °С). при более длительной гидратации (30 мин.) вода связывается с MgO более прочно, образуя при этом Mg(OH)₂ в аморфном виде, температура дагидратации которого составляет 180 и 260 °С. и, наконец, обезвоживание гидроксида магния со стабильной кристаллической решеткой происходит при 460 °С.

Полученные данные о связи воды в процессе гидратации MgO подтверждается анализом спектров ИК и ЯМР. В ИК – спектрах поглощения аморфного Mg(OH)₂ присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3400 и 1645 см⁻¹ относящиеся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Характерно, что в области 3600–3800 см⁻¹ отсутствуют селективные полосы поглощения. Аналогичный характер ИК-спектров наблюдается для аморфных гидрооксидов алюминия, циркония, ниобия и др. [29].

Постепенное упорядочение структуры Mg(OH)₂ выражается в появлении узкой и сильной полосы поглощения при 3700 см⁻¹, характерной для валентных колебаний ОН-групп, интенсивность которой заметно возрастает по мере увеличения продолжительности гидратации. При этом в ИК-спектрах сохраняется широкая полоса 3200–3600 см⁻¹. Присутствие во всех спектра широкой полосы при 1060 см⁻¹ можно, вероятно, приписать деформационным колебаниям ОН – групп, связанных водородными связями.

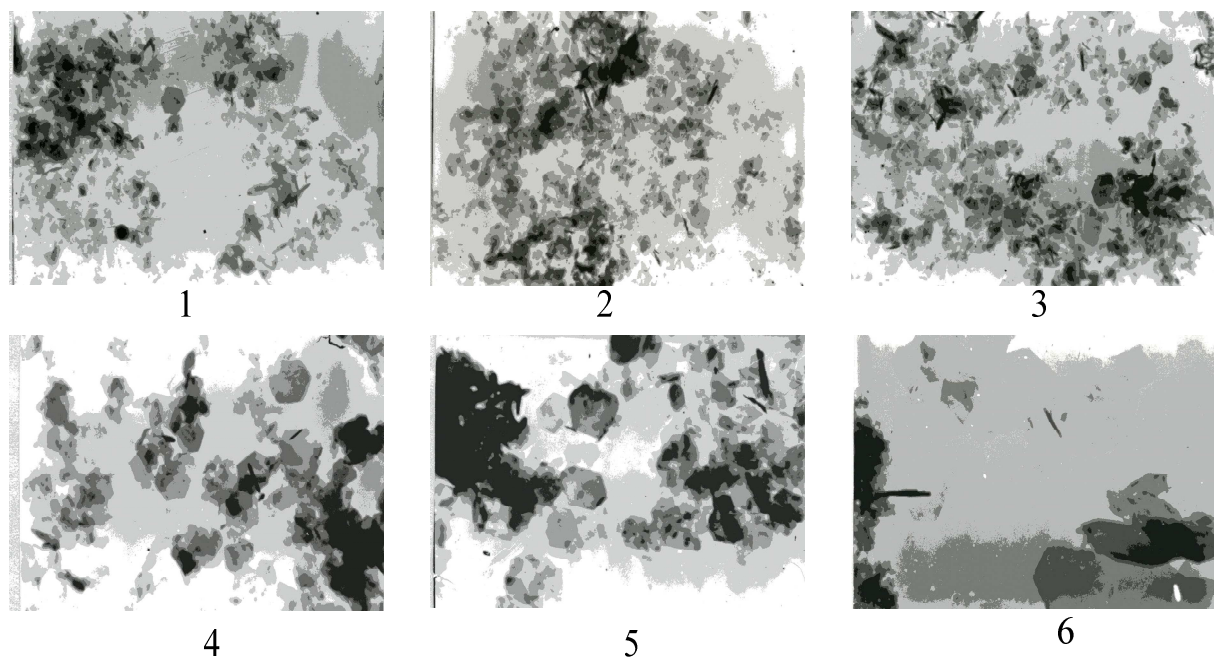


Рисунок 1 – Микрофотографии продуктов гидратации MgO (образец 2) во времени.
 1 – 5 минут; 2 – 15 минут; 3 – 40 минут; 4 – 5 минут; 5 – 40 минут; 6 – 40 минут.
 Увеличение: 1, 2, 3 – $\times 10000$; 4, 5 – $\times 22000$; 6 – $\times 50000$

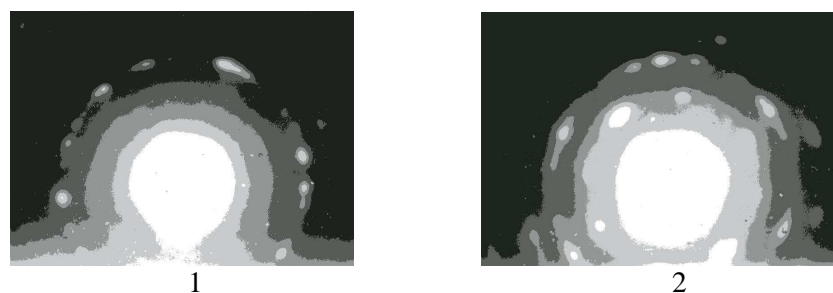


Рисунок 2 – Электронограммы продуктов гидратации MgO (образец 2).
 1 – 25 минут; 2 – 40 минут

Характер изменений интенсивности сигналов в спектрах ЯМР также свидетельствует об образовании $Mg(OH)_2$ в мелкокристаллическом или аморфном виде, который по мере дальнейшей гидратации приближается к $Mg(OH)_2$ со стабильной структурой, а следовательно, и к минимальной удельной поверхности (рис. 3). Это утверждение согласуется с известным выводом о том, что по величине интенсивности сигнала можно качественно описать изменение удельной поверхности твердого тела [30].

Очевидно, что кристаллы $Mg(OH)_2$ полученные из образцов (2–4) весьма малы (100–1000 Å). Поэтому гидроксид магния, состоящий из мелких кристаллов, характеризуется относительно высоким влагосодержанием – 78–80 %. Для суспензии $Mg(OH)_2$, состоящей из более крупных кристаллов (образец 1–5), характерно уменьшение влагосодержания осадка до 45–50 %, что хорошо согласуется с известными литературными данными [31, 32] и еще раз подтверждает то, что в процессе гидратации MgO в начале происходит диспергация

частиц, а затем намечается склонность к агрегации кристаллов, т.е. влагосодержание осадка $Mg(OH)_2$ определяется поверхностью кристаллитов.

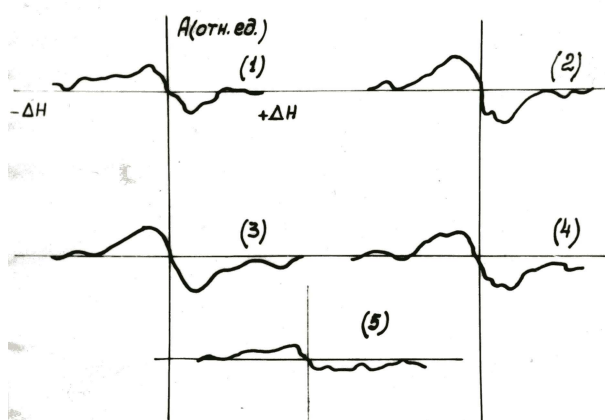


Рисунок 3 – Спектры ЯМР продуктов гидратации MgO (образец 2).

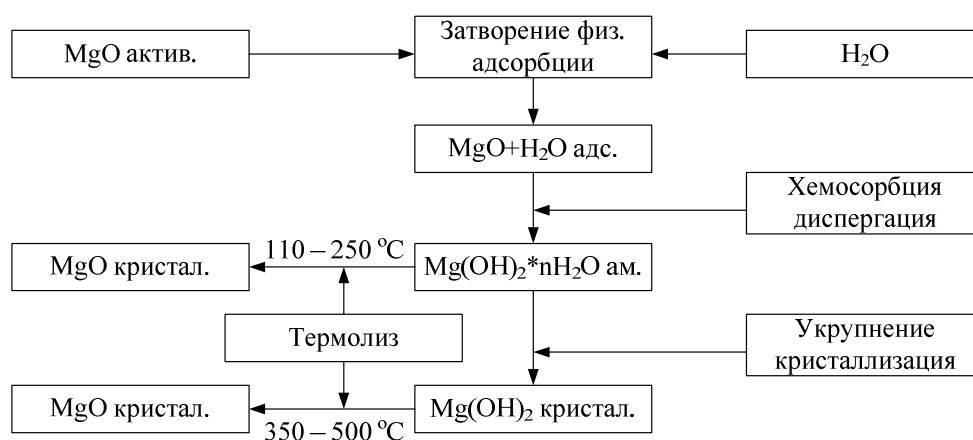
1. τ гидратации = 15 мин.; 2. τ гидратации = 25 мин.; 3. τ гидратации = 30 мин.;
4. τ гидратации = 40 мин.; 5. эталон

Кроме влагосодержания, величины адгезии и диаметра агломератов суспензии характеризовались: равновесным объемом суспензии, значением pH воды над осадком, концентрацией ионов магния в водах над осадками и соответственным содержанием сухого вещества при сушке суспензии в интервале температур 130–145 °С. для определения изменения величины равновесного объема 30 мл суспензии помещали в цилиндр на 250 мл, доводили дистиллированной водой с температурой 8 и 21 °С до метки, перемешивали и оставляли стоять одни сутки, трое и шесть суток, наблюдая при этом за изменением объема.

Как показали наблюдения, в процессе гидратации происходит изменение pH раствора, концентрации ионов магния и изменение содержания сухого вещества. Что же касается изменения равновесного объема, то последний достигает своего максимального значения в период 20–25 минут гидратации, т.е. в период максимальной диспергации частиц, когда наблюдается и повышенная адгезия покрытия к стали для образцов 2–4.

Характерно, что объем, занимаемый гидроксидом магния, при выдержке в течение 3 и 6 суток сильно уменьшается, т.е. $Mg(OH)_2$ претерпевает кристаллизационное старение, связанное с постепенным увеличением размеров кристаллов. Об этом свидетельствует также полуширина линий интерференции дифрактограмм продуктов гидратации MgO , снятых через 1 сутки после получения. То есть при увеличении длительности взаимодействия наблюдается закономерное увеличение высоты максимумов рефлексов и уменьшение их полуширины. Полуширина дифракционных максимумов, близкая к бруситу и характеризующая высокую степень упорядоченности достигается при продолжительности гидратации 40–50 мин. Таким образом, на основании вышеизложенного и учитывая то, что MgO имеет растворимость (0,006 г/дм³) меньшую, чем растворимость $Mg(OH)_2$ (0,009 г/дм³), можно считать, что механизм гидратации через стадию растворения с последующей кристаллизацией $Mg(OH)_2$ из раствора практически исключен. С известной степенью достоверности можно предположить, что процесс образования $Mg(OH)_2$ проходит через стадию образования аморфного гидроксида магния.

Механизм образования аморфного гидроксида магния, его старения и термолитиза реализуется по схеме:



То есть в начале процесс гидратации идет через стадию адсорбции. Длительность этой стадии определяется активностью MgO, т.е. величиной удельной поверхности и дефектности кристаллической решетки MgO. Затем идет интенсивное выделение тепла с образованием промежуточных структур в мелкокристаллическом или аморфном виде. И, наконец, наступает перенасыщение раствора частицами аморфного гидроксида магния с последующей их перекристаллизацией в стабильную структуру Mg(OH)₂ кристалл. При этом каждой стадии процесса соответствует определенная длительность во времени и физико-химические свойства продуктов гидратации.

Известно, что снижение температуры сушки и дегидратации суспензии для полного удаления свободной и выделения связанной воды, является одним из основных условий получения высококачественного покрытия. Поэтому, применение активированного оксида магния открывает возможности значительного повышения качества покрытия за счет снижения температуры его сушки перед высокотемпературным отжигом до 260 °C.

Выводы. Таким образом, наряду с оптимальными условиями процесса гидратации при получении термостойкого покрытия установлена возможность снижения температуры его сушки перед отжигом. Проведенные исследования позволяют рекомендовать оптимальные режимы гидратации модифицированного MgO, а также сушки и дегидратации полученной суспензии Mg(OH)₂ нанесенной в виде покрытия при температуре до 250 °C с последующим отжигом, как способ получения термостойкого покрытия.

Литература

1. Бенда Л.Л. Лицензионное описание процесса получения термостойкого и электроизоляционного покрытия на электротехнических сталях.– УССР 1967. – 30 с.
2. П. Чжао. Шликерное литье и гидратация оксида магния // Майкоси гидзюцунюсу, 1987, № 423.3.

3. Розенталь О.М., Соколовский М.Я., Вологжанина С.П., Коробов А.Г., Цырлин М.Б. Коллоидно-химические основы применения магниезальных гидродисперсий для термостойких покрытий стали. // Коллоидный журнал, 1988, 50 № 2, с. 375–378.
4. Воробьева Р.Д. Разработка технологии композиций на основе модифицированного оксида магния // Диссерт. на соиск. уч. степени к.т.н.: М–1984, 172 с.
5. Шапоров В.П., Булат А.Е., Аннапольский В.Ф., Тихонова Л.А. Критерии оценки активности оксида магния//Неорганические материалы 1977, т. 13 №19, с. 1630–1632.
6. Хаяси Такэи. Новейшие тенденции в области технологии огнеупоров в Японии // Тайкабуцу – 1984 – т. 36 – 1–30, т. С. 2–16.
7. Шойхет Б.А., Чертмушкин Е.П., Гончарова Л.К. О корреляции некоторых свойств оксидов гидроокиси магния с размером блока когерентного расстояния //Вопросы технологии получения магниезальных продуктов. Сб. стат. под ред. С.С. Маркова и др., ГИПХ Л.– 1973 с. 84–88.
8. Шапоров В.П. Разработка получения активной окиси магния // Диссерт. на соиск. уч. степ. к.т.н по спец. 05. 340. Пермь – 1975, 155 с.
9. Шапоров В.П. Технология армирующих наполнителей // Диссерт. на соиск. уч. степ. д.т.н по спец. 05.17.01.– Харьков.– 1995, 320 с.
10. Ткач Г.А., Шапоров В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. Харьков, ХГПИ-1988, 430 с.
11. Шапоров В.П., Когут М.Д. Приближенное решение уравнения коагуляции с некоторыми модельными ядрами // Экология химич. техники и биотехнологии. Сб. науч. труд. каф. ХТПЭ, ХГПУ, т 2. Экология и ресурсосбережение – Харьков, 1997 с. 73–77.
12. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества, Рига «ЗИНАТНЕ».– 1971, 356 с.
13. Дж. Блейкмор. Физика твердого состояния. М. Металлургия, 1972, 487 с.
14. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: изд. литер. по строительству 1971, 485 с.
15. Фрелих Г. Теория Диэлектриков (Диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери). М.: ИЛ. 1960, 400 с.
16. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960, 300 с.
17. Шойхет Б.А. Сопоставление гидратационной способности и адгезионных свойств различных сортов оксида магния // Журн. прикл. Химии, 1980, № 8, с. 1859.
18. Николаев Л.А. Теоретическая химия. М.: ВШ, 1984, 400 с.
19. Слинько М.Г. Некоторые тенденции развития теории химической технологии //Химическая промышленность 200. № 2 (69) – с. 3–8.
20. Когут М.Д. Розробка промислового процесу виробництва вапняної суспензії методом гасіння вапна розчином електролітів //Дисерт. на здобут наук. ступеня к.т.н. Харків, ХДПУ, 1997, 110 с.
21. Сокол В.А., Ярошенко А.М., Бромберг А.В. Получение Mg(OH)₂ для защитного покрытия трансформаторной стали // Химическая промышленность 1982, № 2, с. 99.
22. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия – 1990, 231 с.

23. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. Изд. Мир.: М. 1965, 641 с.
24. Аннапольский В.Ф., Олейник Т.М., Кингавко И.П., Шапоров В.П. Методы определения реакционной способности оксида магния // Сб. Методы анализа и контроля в химической промышленности, НИИТЕХИМ, М.:, 1972, № 6, с. 25.
25. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982, с. 216–225.
26. Технические условия на окись магния для металлургической промышленности ТУ № 6-14-283-68.
27. Бутт Ю.М., Тиметев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: ВШ, 1973, 498 с.
28. Горелик С.С и др. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970, 366 с.
29. Чалый В.П., Зоря В.Т. Влияние условий осаждения на дисперсность осадков гидроокисей металлов //Журн. неорг. Химии, 1964, т 9, в 11, с. 2536–2539.
30. Р. Драго. Физические методы в химии. Изд. Мир, М.: 1981, т.1, 422 с.
31. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Изд-во литер. по строит., 1971, 225 с.
32. Сахаров В.В. Синтез и старение гидроокиси магния // Журн. неорг. Химии, 1979, т XXIV в. 1, с. 30–35.

Bibliography (transliterated)

1. Benda L.L. Licenzionnoe opisanie processa poluchenija termostojkogo i jelektroizoljacionnogo pokrytija na jelektrotehnicheskikh staljah.– USSR 1967. – 30 p.
2. P. Chzhao. Shlikernoe lit'e i gidratacija oksida magnija Majkosi gidzjucu njusu, 1987, # 423.3.
3. Rozental' O.M., Sokolovskij M.Ja., Vologzhanina S.P., Korobov A.G., Cyr-lin M.B. Kolloidno-himicheskie osnovy primeneniya magnezial'nyh gidrodispersij dlja termostojkih pokrytij stali. Kolloidnyj zhurnal, 1988, 50 # 2, p. 375–378.
4. Vorob'eva R.D. Razrabotka tehnologii kompozicij na osnove modifirovannogo oksida magnija Dissert. na soisk. uch. stepeni k.t.n.: M–1984, 172 p.
5. Shaporev V.P., Bulat A.E., Annapol'skij V.F., Tihonova L.A.. Kriterii ocenki aktivnosti oksida magnija Neorganicheskie materialy 1977, t. 13 #19, p. 1630–1632.
6. Hajasi Takjei. Novejšie tendencii v oblasti tehnologii ogneuporov v Japo-nii Taj-kabucu – 1984 – t. 36 – 1–30, t. P. 2–16.
7. Shojhet B.A., Chertmushkin E.P., Goncharova L.K. O korreljácii nekotoryh svojstv oksidov gidrookisi magnija s razmerom bloka kogerentnogo rasstojanija Voprosy tehnologii poluchenija magnezial'nyh produktov. Sb. stat. pod red. S.S. Markova i dr., GIPH L.– 1973 p. 84–88.
8. Shaporev V.P. Razrabotka poluchenija aktivnoj okisi magnija Dissert. na so-isk. uch. step. k.t.n po spec. 05. 340. Perm' – 1975, 155 p.
9. Shaporev V.P. Tehnologija armirujushhijh napolnitelej Dissert. na soisk. uch. step. d.t.n po spec. 05.17.01.– Har'kov.– 1995, 320 p.
10. Tkach G.A., Shaporev V.P., Titov V.M. Proizvodstvo sody po maloethodnoj tehnologii. Har'kov, HGPI-1988, 430 p.

11. Shaporev V.P., Kogut M.D. Priblizhennoe reshenie uravnenija koaguljacii s nekotorymi model'nymi jadrami Jekologija himich. tehniki i biotehnologii. Sb. na-uch. trud. kaf. HTPJe, HGPU, t 2. Jekologija i resursosberezenie – Har'kov, 1997 p. 73–77.
12. Vajvad A.Ja. Magnezial'nye vjazhushhie veshhestva, Riga «ZINATNE».– 1971, 356 p.
13. Dzh. Blejkmor. Fizika tverdogo sostojanija. M. Metallurgija, 1972, 487 p.
14. Budnikov P.P., Ginstling A.M. Reakcii v smesjah tverdih veshhestv. M.: izd. liter. po stroitel'stvu 1971, 485 p.
15. Frel'ih G. Teorija Dijelektrikov (Dijelektricheseskaja pronicaemost', dijelektricheskie poteri). M.: IL. 1960, 400 p.
16. Hippel' A.R. Dijelektriki i volny. M.: IL, 1960, 300 p.
17. Shojhet B.A. Sopotavlenie gidracionnoj sposobnosti i adgezionnyh svojstv razlichnyh sortov oksida magnija Zhurn. prikl. Himii, 1980, # 8, p. 1859.
18. Nikolaev L.A. Teoreticheskaja himija. M.: VSh, 1984, 400 p.
19. Slin'ko M.G. Nekotorye tendencii razvitija teorii himicheskoj tehnologii Himicheskaja promyshlennost' 200. # 2 (69) – p. 3–8.
20. Kogut M.D. Rozrobka promislavogo procesu virobництва vapnjanoi suspenzii metodom gasinnja vapna rozchinom elektrolitiv Disert. na zdobut nauk. stupenja k.t.n. Harkiv, HDPU, 1997, 110 p.
21. Sokol V.A., Jaroshenko A.M., Bromberg A.V. Poluchenie Mg(ON)₂ dlja zashhitnogo pokrytija transformatornoj stali Himicheskaja promyshlennost' 1982, # 2, p. 99.
22. Fialkov Ju.Ja. Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim proces-som. L.: Himija – 1990, 231 p.
23. Luks G. Jeksperimental'nye metody v neorganicheskoj himii. Izd. Mir.: M. 1965, 641 p.
24. Annapol'skij V.F., Olejnik T.M., Kingavko I.P., Shaporev V.P. Metody opredele-nija reakcionnoj sposobnosti oksida magnija Sb. Metody analiza i kontro-lja v himicheskoj promyshlennosti, NIITEHIM, M.: 1972, # 6, p. 25.
25. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii. M.: Himija, 1982, p. 216–225.
26. Tehnicheskie uslovija na okis' magnija dlja metallurgicheskoj promyshlennosti TU # 6-14-283-68.
27. Butt Ju.M., Timetev V.V. Praktikum po himicheskoj tehnologii vjazhushhih materialov. M.: VSh, 1973, 498 p.
28. Gorelik S.S i dr. Rentgenograficheskij i jelektronnoopticheskij analiz. M.: Metallurgija, 1970, 366 p.
29. Chalyj V.P., Zorja V.T. Vlijanie uslovij osazhdenija na dispersnost' osadkov gidrookisej metallov Zhurn. neorg. Himii, 1964, t 9, v 11, p. 2536–2539.
30. R. Drago. Fizicheskie metody v himii. Izd. Mir, M.: 1981, t.1, 422 p.
31. Mchedlov-Petrosjan O.P. Himija neorganicheskih stroitel'nyh materialov. M.: Izd-vo liter. po stroit., 1971, 225 p.
32. Saharov V.V. Sintez i starenie gidrookisi magnija Zhurn. neorg. Himii, 1979, t XXIV v. 1, p. 30–35.

УДК 661.846

Сердюков О.Е., Пітак І.В., Шаповров В.П.

**ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МАГНЕЗІАЛЬНИХ ГІДРОСУСПЕНЗІЙ
ДЛЯ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

В статі розглянуто теоретичні й експериментальні основи отримання магнезіальних дисперсій на основі процесу гідратації оксиду магнію водою. Високодисперсні в'язкі магнезіальні суспензії широко застосовуються в металургійній промисловості, індустрії будівельних матеріалів. Суспензії готують у результаті процесу гідратації оксиду магнію водою. До одержуваного продукту висувають високі вимоги як по чистоті, так і по ряду фізико-хімічних властивостей. До останнього ставляться висока дисперсність часток у суспензії, висока агрегативна стійкість і низька схильність до старіння, висока адгезійна здатність до металу при нанесенні суспензії на знежирений шар металу у вигляді плівки або шлікерного шаруючи, слабкий зв'язок води й часток оксиду магнію в суспензії.

стаття надійшла до редакції 02.10.2008 р.

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Постановка задачи. При формировании рациональной структуры фурано-эпоксидных композитов, обладающих комплексом высоких прочностных, технологических и эксплуатационных свойств, в значительной мере необходимо учитывать структурно-реологические, механические свойства дисперсных наполнителей, а также энергетические параметры поверхности этих систем.

Цель. Представляло интерес исследовать структурно-реологические, поверхностные и другие свойства дисперсных наполнителей, используемых для получения фурано-эпоксидных композитов различного функционального назначения.

Определение свойств дисперсных наполнителей. В качестве дисперсных наполнителей использованы промышленные марки кварцевого песка (КП), каолина (КН), периклаза – оксида магния (ПК), карбоната кальция (КК), графита (ГР).

Определение структурно-реологических свойств дисперсных наполнителей – истинной ρ и насыпной $\rho_{нас}$ плотности, коэффициента заполнения объема φ_m , пористости ε , плотности после уплотнения ρ_y , уплотняемости V , индекса трения I , угла естественного откоса α осуществлялась по известным методикам [1]. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку: 15–20.

Поверхностную энергию исследованных наполнителей (КП, КН, ПК, КК, ГР) определяли с использованием краевых углов смачивания тестовой жидкостью – дистиллированной водой, характеристика которой приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические параметры дистиллированной воды

Жидкость	M , кг/кмоль	ρ , кг/м ³	V , м ³ /кмоль	σ_l , мДж/м ²	σ_l^d , мДж/м ²	σ_l^d , мДж/м ²
Вода	18	1000	0,018	72,8	21,8	51

Краевые углы смачивания дистиллированной водой поверхности исследованных дисперсных систем определяли по известной лабораторной методике [2].

Оценка максимального размера частиц R_{max} (мкм), соответствующего связным дисперсным системам, для группы исследованных наполнителей проводилась по известной методике в рамках модели Ребиндера-Щукина-Марголяна с учетом истинной плотности ρ (кг/м³), дальности действия молекулярных сил h_c (примерно 0,3 нм), константы Гаммакера A (для частиц с гладкой поверхностью $A = 10^{-20}$ Дж) [3]:

$$R_{max} = \sqrt{\frac{A}{12 \cdot \rho \cdot g \cdot h_c^2}}$$

Значение R_{max} для исследованных дисперсных наполнителей находится в пределах 450–540 мкм, т.е. анализируемые системы относятся к группе высокодисперсных связных порошков, обладающих способностью к агрегируемости [4].

Сила молекулярного притяження между частицами наполнителя F_c (Н) в первом приближении определяется степенью дисперсности и для интервала диаметров частиц 0,1–500 мкм находится в пределах: $(0,463 \cdot 10^{-9} - 2,314 \cdot 10^{-6})$ Н.

Прочность дисперсной системы, связанная с силами притяжения частиц друг к другу σ_o - аутогезией- (отождествляемой с прочностью порошка при растяжении, т.е. на разрыв) для исследованных материалов варьируется в диапазоне 185,5–0,037 кПа.

Величина σ_n , характеризующая нормальное напряжение, при отсутствии дополнительной нагрузки определяется только весом исследованных наполнителей, и находится в пределах: 0,001325–6,625 Па.

В соответствии с критерием связности дисперсных систем [3], видно, что $\sigma_o \gg \sigma_n$, т.е. в анализируемых дисперсных материалах преобладает сцепление частиц за счет поверхностных сил.

Экспериментальные данные о структурно-реологических свойствах анализируемых дисперсных систем приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Структурно-реологические свойства исследованных наполнителей

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m	ε , %	ρ_y , кг/м ³	U	I	α , град
КП	2650	1410	0,53	47	1530	0,071	1,077	23
КН	2580	880	0,34	66	985	0,107	1,119	42
ПК	3800	1970	0,52	48	2110	0,066	1,071	21
КК	2710	960	0,35	64	1182	0,188	1,231	49
ГР	2650	760	0,29	71	950	0,201	1,252	39

Увеличение сил аутогезии, обусловленных различной природой (молекулярной, электрической, магнитной, капиллярной, силами механического зацепления) и трения в дисперсной системе вызывает рост величины индекса трения.

Для материалов, сцепление которых незначительно (например, КП, ПК), угол внутреннего трения γ в первом приближении равен углу естественного откоса α , для наполнителей с более высоким уровнем сцепления (КН, КК, ГР), образующих нелинейную поверхность откоса, средний угол откоса α , как правило, больше угла внутреннего трения γ . Величина α в определенной мере определяется дисперсностью системы. Например, для КП со средним диаметром частиц 515 мкм α составляет 22 град, 325 мкм – 23 град, 200 мкм – 25 град, менее 125 мкм – 34 град. При этом увеличивается угол внутреннего трения γ .

В табл. 3 представлены данные, характеризующие поверхностную энергию исследованных дисперсных наполнителей .

Таблица 3 – Краевые углы смачивания и поверхностная энергия наполнителей

Наполнитель	Φ	$\cos \theta$	θ , град	σ_s , мДж/м ²	w , %
КП	0,998	0,871	29	450	7,95
КН	0,943	0,556	56	480	5,75
ПК	0,992	0,758	41	1200	7,05
КК	0,986	0,936	21	320	7,59
ГР	0,952	0,643	50	127	6,75

Примечание: w – коэффициент вариации.

Зная результаты измерения контактных углов с помощью уравнения θ , параметра Джирификалко-Гуда Φ (табл. 3) и учитывая соотношение $\sigma_s = 2\pi$ (где π – поверхностное давление адсорбированной пленки, мДж/м²) [5], можно с достаточной степенью точности оценить поверхностное натяжение твердого тела σ_s [6]:

$$\cos \theta = 2\Phi \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 - \frac{\pi}{\sigma_l}.$$

Оценка энергетических параметров смачивания проводили в соответствии с методикой [6]. Поверхностную энтальпию смачивания ΔH определяли из соотношения [5]: $\Delta G = f \cdot \Delta H$, где $f = 0,67$ (для смачивания водой гидрофильных и гидрофобных поверхностей).

Энергетические параметры смачивания тестовой жидкостью поверхности наполнителей приведены в табл. 4. Следует отметить, что вода является основным ингредиентом (часто единственным) эксплуатационных сред, в которых функционируют изделия из фурано-эпоксидных композитов.

Таблица 4 – Энергетические параметры смачивания поверхности, мДж/м²

Наполнитель	Жидкость	W_a	ΔZ	W_e	π	W_p	$-\Delta G$	$-\Delta H$
КП	Вода	136,2	0,93	63,4	225	- 9,4	136,2	203,3
КН	Вода	113,3	0,78	40,5	240	-32,3	113,3	169,1
ПК	Вода	128,0	0,88	55,2	600	-17,6	128,0	191,1
КК	Вода	140,9	0,97	68,1	160	- 4,7	140,9	210,3
ГР	Вода	119,6	0,82	46,8	64	- 26	119,6	178,5

Примечание: ΔZ – относительная работа адгезии (безразмерная величина).

Проводилась также оценка влияния степени дисперсности D (величина, обратная диаметру частиц d) исследованных наполнителей на термодинамические параметры поверхностного слоя (табл. 5): поверхностной энергии Гиббса G_s , характеризующей изменение свойств и структуры поверхности; химического потенциала $\Delta \mu$, обуславливающего реакционную способность поверхностного слоя [7,8].

Изменения, произошедшие с исследованными наполнителями в процессе диспергирования (приложения механических сил), сопровождаются переходом дисперсной системы в состояние с более высокой поверхностной энергией G_s и химическим потенциалом $\Delta \mu$.

Анализ данных табл. 5 свидетельствует о том, что термодинамические параметры поверхности исследованных наполнителей (G_s , $\Delta \mu$) зависят от химической природы дисперсной системы и степени диспергирования. По увеличению степени энергонасыщенности и потенциальной реакционной способности наполнители расположены в ряду: ГР – КК – КП – КН – ПК. При уменьшении размера частиц с 1000 мкм до 0,01 мкм энергонасыщенность дисперсной системы возрастает в 10⁵ раз.

Энергия, аккумулированная в активированном поверхностном деформационном объеме, при определенных условиях «разряжается» в химических реакциях и физико-химических процессах: в изменении кинетического фактора реакций структурирования фурано-эпоксидных олигомеров вследствие снижения энергетического барьера, повышение каталитической активности в результате увеличения площади свободной по-

верхности и повышения сорбционной способности, увеличения способности передачи структурной информации эстафетным методом при формировании межфазного слоя в фурано-эпоксидных композитах.

Таблица 5 – Термодинамические параметры поверхности наполнителей

Параметр	Значение параметра							
	1000	100	10	1	0,5	0,1	0,05	0,01
d , мкм	1000	100	10	1	0,5	0,1	0,05	0,01
D , мкм ⁻¹	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	2 10 ⁶	10 ⁷	2 10 ⁷	10 ⁸
G_s , Дж/кг								
- КП	1,02	10,19	101,89	1018,9	2037,7	10189	20377	101890
- КН	1,12	11,16	111,63	1116,3	2232,6	11163	22326	111630
- ПК	1,89	18,95	189,47	1894,7	3789,4	18947	37894	189470
- КК	0,71	7,08	70,85	708,5	1417,0	7085	14168	70849
- ГР	0,30	2,98	29,76	296,7	595,2	2976	5952	29760
$\Delta\mu$, Дж/кг								
- КП	0,68	6,79	67,92	679,2	1358,5	6792	13585	67920
- КН	0,74	7,44	74,42	744,2	1488,4	7442	14884	74420
- ПК	1,26	12,63	126,32	1263,2	2526,3	12632	25663	126320
- КК	0,47	4,72	47,23	472,3	944,6	4723	9446	47230
- ГР	0,20	1,98	19,84	198,4	396,9	1984	3969	19840

В ряде случаев для регулирования структуры межфазного слоя в фурано-эпоксидных композитах возникает необходимость модифицировать поверхность дисперсного наполнителя низко – и высокомолекулярными веществами. Поэтому целесообразно оценить геометрические параметры поверхности модифицированных наполнителей.

Расстояние L (мкм) между поверхностью частиц модификатора с учетом среднего диаметра d_m (мкм) и объемного содержания V_m (об. доли) модифицирующего агента в продукте совместного помола КП и модификатора при условии простой кубической упаковки можно оценить по соотношению [9]:

$$L = d_m (0,806 \cdot \sqrt[3]{1/V_m} - 1)$$

Анализ полученных данных (рис. 1, табл. б) показывает, что степень покрытия (СП) модификатором частиц наполнителя (кварцевого песка), например, при среднем диаметре 10 мкм в исследованном диапазоне концентраций модификатора 0,005–0,05 об. доли в системе не превышает 50 %. Поэтому для формирования равномерного дискретно-мозаичного слоя модифицирующего агента на поверхности частиц наполнителя (особенно при концентрациях 0,01–0,03 об. доли) необходимы частицы модификатора с наноразмерным уровнем (порядка 10–50 нм).

Выводы. Таким образом, проведенные исследования позволили с достаточной степенью точности и достоверности определить структурно-реологические, физико-механические и поверхностные свойства дисперсных наполнителей фурано-эпоксидных композитов, что позволяет целенаправленно регулировать структуру и свойства полимерных композиционных материалов.

Таблица 6 – Степень покрытия модификатором частиц наполнителя

V_m об. доли	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03	0,05
СП, %	21	27	31	34	38	46

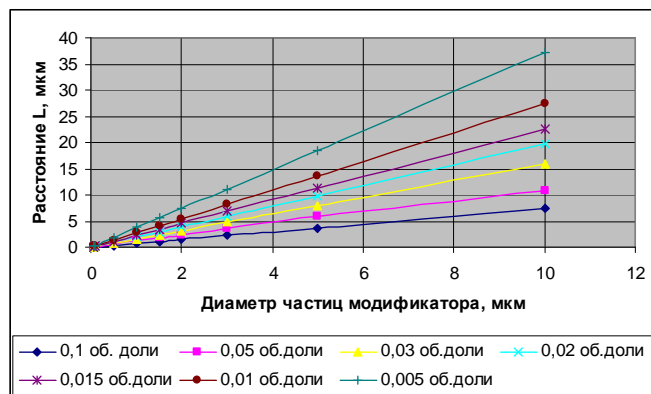


Рисунок 1 – Зависимость расстояния L от диаметра частиц модификатора при различных его концентрациях

Литература

1. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
2. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского.- М.: Химия, 1980.– 256 с
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков.– М:Химия, 1992. – 256 с.
4. Урьев Н.Б. Высококцентрированные дисперсные системы.– М:Химия, 1980.– 320 с.
5. Тарасевич Ю.И. Энергетика взаимодействия воды и других жидкостей с поверхностью гидрофильных и гидрофобных сорбентов по данным теплот смачивания // Теор. и эксперим. химия.– Т.44, 2008.– № 1 с. 1–23.
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина.– М.: Химия, 1976.– 415 с.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.– М.: Мир, 1979.– 568 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.– 2-е изд.– М.: Химия, 1988.– 464 с.
9. Калашников В.И., Мороз М.Н., Худяков В.А. Нанотехнологии гидрофобизации минеральных порошков стеаратами металлов // Строительные материалы.– 2008.– №8.– С. 45–47.

Bibliography (transliterated)

1. Andrianov E.I. Metody opredelenija strukturno-mehanicheskikh harakteristik poroshkoobraznykh materialov. – M.: Himija, 1982. – 256 p.
2. Praktikum po polimernomu materialovedeniju Pod red. P.G. Babaevskogo.- M.: Himija, 1980.– 256 p.
3. Ur'ev N.B., Potanin A.A. Tekuchest' suspenzij i poroshkov.– M:Himija, 1992. – 256 p.
4. Ur'ev N.B. Vysokokcentrirovannye dispersnye sistemy.– M:Himija, 1980.– 320 p.
5. Tarasevich Ju.I. Jenergetika vzaimodejstvija vody i drugih zhidkостей s po-verhnost'ju gidrofil'nyh i gidrofobnyh sorbentov po dannym teplot smachivanija Teor. i jeks-perim. himija.– Т.44, 2008.– # 1 p. 1–23.

6. Van Krevelen D.V. Svojstva i himicheskoe stroenie polimerov Per. s angl. Pod red. A.Ja. Malkina.– М.: Хімія, 1976.– 415 р.
7. Adamson A. Fizicheskaja himija poverhnostej.– М.: Mir, 1979.– 568 р.
8. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii.– 2-e izd.– М.: Хімія, 1988.– 464 р.
9. Kalashnikov V.I., Moroz M.N., Hudjakov V.A. Nanotehnologii gidrofobiza-cii mineral'nyh poroshkov stearatami metallov Stroitel'nye materialy.– 2008.– #8.– Р. 45–47.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

**ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ
ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

В статті наведені експериментальні данні про структурно-реологічні, механічні властивості дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, каолін, периклаз, карбонат кальцію, графіт) фурано-епоксидних композитів. Визначені поверхневі властивості дисперсних систем: поверхнева енергія, залежність термодинамічних параметрів поверхневого шару від ступеню дисперсності.

стаття надійшла до редакції 01.10.2008 р.

Жуган О.А.

**ПРО МЕХАНІЗМ ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ
АМІДУВАННЯМ ОЛІЙ**

Актуальність та мета дослідження. В даний час в Україні відсутнє виробництво як моноацилгліцеринів, так і азотовмісних похідних олій. Моноацилгліцерини жирних кислот соняшникової олії використовуються в олійно-жировій, парфюмерно-косметичній, фармацевтичній як емульгатори зворотних жирових емульсій (маргарини, пасти, креми, майонез та ін.), піногасники в бродильних виробництвах, пластифікатори та регулятори в'язкості у харчових виробництвах (хлібопекарному, кисломолочному та у виробництві морозива), медичних препаратах і т.п. Азотовмісні поверхнево-активні речовини використовують як емульгатори, піногасники, бактерициди інгібітори корозії в нафтогазовій та інших галузях. Відомо сумісне одержання моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів та азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії моноетаноламіном і ріпакової олії етилендіаміном. Проте за цими технологіями амідування вихід моноацилгліцеринів (МАГ) та діацилгліцеринів (ДАГ) не високий. Тому спрощення екологічно чистої технології та підвищення виходу моноацилгліцеринів і діацилгліцеринів при амідуванні вітчизняної, відновлювальної, біорозкладної олійно-жирової сировини є актуальною задачею.

Основний матеріал. Вплив технологічних умов на реакцію амідування соняшникової олії етилендіаміном на вміст б-моноацилгліцерином (б-МАГ) при мольному відношенні 1:0,25–0,75 в присутності 20 % (мас.) гліцерину представлено на (рис. 1–3).

З рис. 1 видно, що підвищення температури вище 433 К не дає змоги підвищити вміст б-МАГ в реакційних масах. Також не доречно вести реакцію амідування триваліше 9900 с. Найбільший вміст б-МАГ складає 23,4 % (мас.) в реакції амідування соняшникової олії етилендіаміном при мольному відношенні 1:0,5 при 433 К протягом 9900 с з додаванням 20 % (мас.) гліцерину. З рис. 2 видно, що при зменшенні концентрації аміну зменшується вміст б-МАГ в реакційних масах. Найбільший вміст б-МАГ складає 9,5 % (мас.) в реакції амідування соняшникової олії етилендіаміном при мольному відношенні 1:0,25 при 433 К протягом 9900 с з додаванням 20 % (мас.) гліцерину. З рис. 3 видно, що недоречно збільшення аміну тому, що вміст б-МАГ 17,8 % (мас.) є максимальним для даної серії експериментів і знаходяться в точці 2400 с. А з іншого боку недоречно підвищення температури і наприклад при температурі 413 К максимум вмісту б-МАГ знаходиться в точці 9900 с і складає 16,8 % (мас.) [1,2].

При використанні домішок гліцерину в процесі амідування різко підвищується вихід б-МАГ та в-МАГ і при додаванні 5 % (мас.) гліцерину, та вони доходять до 15,4 % (мас.) та 9,5 % (мас.) відповідно, вихід ДАГ дорівнює 9,1 % (мас.), який майже не змінюється. МАГ та ДАГ дуже швидко утворюються і вже на 150 с реакції доходять до 11,5 % (мас.) та 4,1 % (мас.) відповідно з подальшим накопиченням. Також встановлено, що додавання гліцерину вище 20 % (мас.) недоцільно тому, що вихід ді-, моноацилгліцеринів доходить до максимуму 45,1 % (мас.), а потім зменшуються і наприклад при додаванні 25 % (мас.) гліцерину становить 44,5 % (мас.).

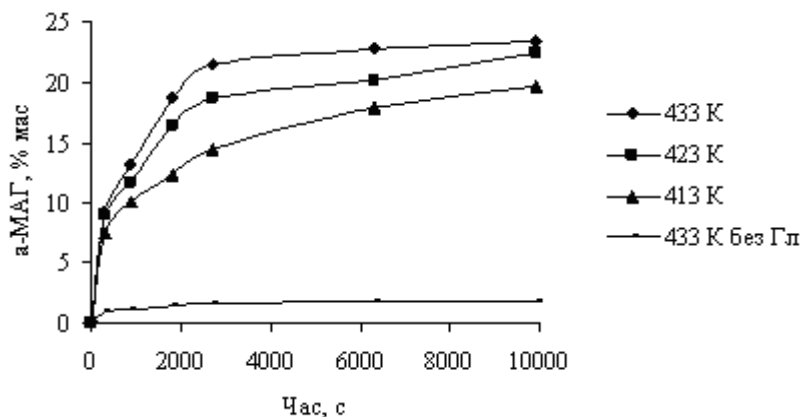


Рисунок 1 – Залежність вмісту б-МАГ від температури в присутності 20 % мас. Гліцерину (1:0,5)

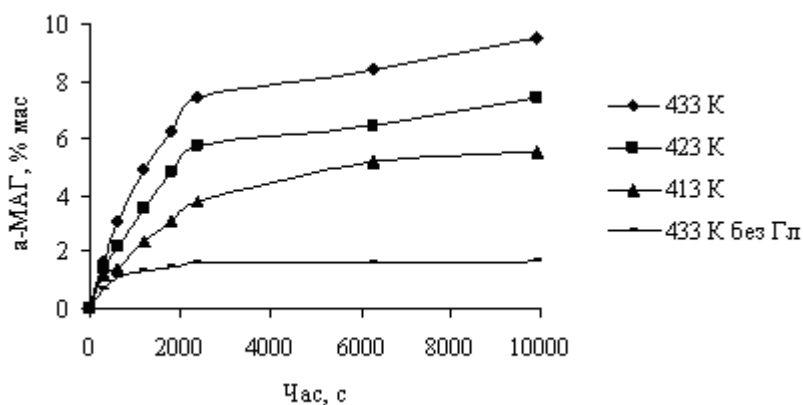


Рисунок 2 – Залежність вмісту б-МАГ від температури в присутності 20 % мас. Гліцерину (1:0,25)

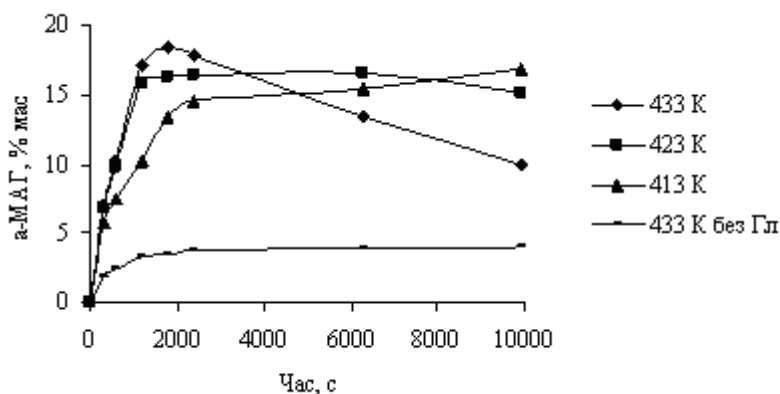


Рисунок 3 – Залежність вмісту б-МАГ від температури в присутності 20 % мас. Гліцерину (1:0,75)

З рис. 4 видно, що суміш ді-, моноацилгліцеринів соняшникової олії (які отримано взаємодією ТАГ з 30 % (мас.) гліцерину при 508 К протягом двох годин) амідую-

ється етилендіаміном дуже швидко і вже на 150 с синтезу ступень перетворення загального аміну доходить до 80 % (мас.). Триацилгліцерини з гліцерином також амідуються швидше і на 150 с синтезу ступень перетворення загального аміну доходить до 54 % (мас.). Триацилгліцерини амідуються повільно і на 150 с синтезу ступень перетворення загального аміну доходить до 24 % (мас.). А найшвидше амідуються дистильовані МАГ і на 150 с синтезу ступень перетворення загального аміну доходить до 88 % (мас.).

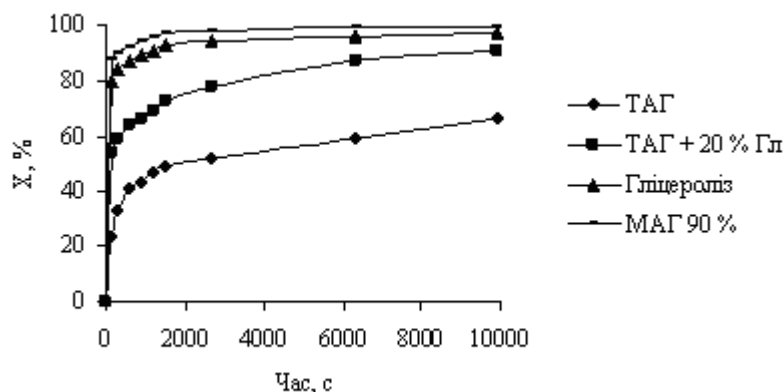


Рисунок 4 – Залежність ступеня перетворення загального аміну (X, %) від часу в реакції амідуювання етилендіаміном 1:0,5 при 373 К

Амідуювання ТАГ етилендіаміном залежить від швидкості обертання мішалки. Ступень перетворення загального аміну в реакції ТАГ з ЕДА при МВ = 1:0,5, температурі 343 К в точці 2400 с не залежить від обертів мішалки починаючи з 1200 об/хв (див рис.5). Для ТАГ з додаванням 20 % (мас.) гліцерину ступень перетворення не залежить від обертів починаючи з 900 об/хв. (див рис.5). А для МАГ це значення знаходиться на рівні 300 об/хв. (див рис. 5). Тобто МАГ в реакції з ЕДА гомогенізуються швидше і виходять на кінетичну залежність при 300 об/хв. Іншими словами МАГ розчиняється в ЕДА краще ніж ТАГ, чим можна пояснити і кращу реакційну здатність МАГ по відношенню к ТАГ.

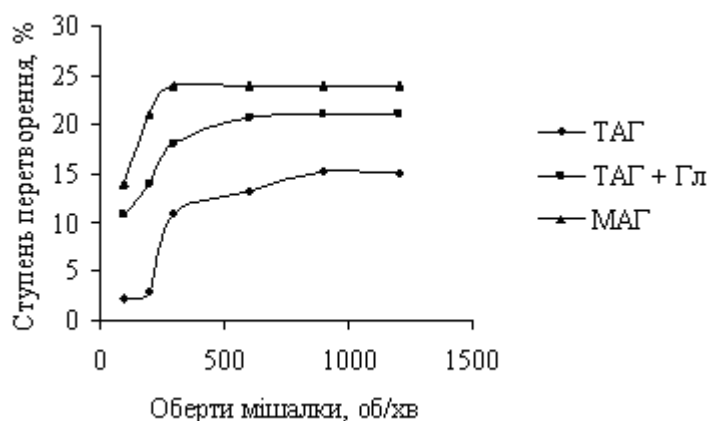


Рисунок 5 – Залежність ступеня перетворення від обертів мішалки для реакції з ЕДА

Висновки

1. Здешевлення реакції амідування досягається при зменшенні температури та часу синтезу та з додатковим отриманням моноацилгліцеринів при додаванні гліцерину. При амідуванні соняшникової олії етилендіаміном з гліцеином підвищується ступень перетворення загального аміну в середньому на 20 %.

2. Найбільший вміст моноацилгліцеринів знаходиться в продукті синтезу соняшникової олії з етилендіаміном при мольному відношенні 1:0,5, температурі 433 К, впродовж 105 хв. та дорівнює 34,1 %.

Література

1. Жуган О.А. Кінетична модель процесу отримання поліфункціонального реагенту для бурових розчинів // Науковий вісник Національного Технічного Університету Нафти і Газу. – Івано-Франківськ: – 2005. № 3(12). – С. 94–96.

2. Жуган О.А. Розробка, дослідження властивостей, промислове виробництво нових поліфункціональних реагентів для бурових розчинів і їх впровадження під час буріння // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ: – 2005. № 1(14). – С. 12–15.

Bibliography (transliterated)

1. Zhugan O.A. Kinetichna model' procesu otrimannja polifunkcional'nogo rea-gentu dlja burovih rozchiniv Naukovij visnik Nacional'nogo Tehnichnogo Universitetu Nafti i Gazu. – Ivano-Frankivs'k: – 2005. # 3(12). – p. 94–96.

2. Zhugan O.A. Rozrobka, doslidzhennja vlastivostej, promislove virobnictvo novih polifunkcional'nih reagentiv dlja burovih rozchiniv i ih vprovadzhennja pid chas burinnja Rozvidka ta rozrobka naftovih i gazovih rodovishh. – Ivano-Frankivs'k: – 2005. # 1(14). – p. 12–15.

УДК 664.3:547

Жуган О.А.

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ АМИДИРОВАНИЕМ МАСЕЛ

Исследованы закономерности хода реакции при температурах 393–433 К. Установлено, что реакция амидирования ТАГ подсолнечного масла подчиняется закономерностям реакций II порядка. Найдены константы скорости реакции взаимодействия ТАГ, ДАГ, МАГ с этилендиамином, при разных температурах, мольных отношениях с добавлением глицерина. Выяснено, что реакция амидирования ТАГ есть лимитирующей реакцией с наименьшей скоростью реакции. В ряду ТАГ–ДАГ–МАГ константа скорости амидирования возрастает на порядок. На основе кинетической модели выяснено, что ТАГ в большинстве своём идёт на глицеролиз, а ДАГ на амидирование.

стаття надійшла до редакції 09.12.2008 р.

АНАЛІЗ ТЕРМІЧНОГО МЕТОДУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВІД ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Постановка проблеми та актуальність. В Україні в період 1990-х років обсяг викидів забруднюючих речовин в атмосферу значно зменшився внаслідок спаду промислового виробництва. Але, починаючи з 2001 р., спостерігається тенденція до збільшення викидів [1]. Так, за даними Держкомстату України, загальний обсяг викидів в атмосферне повітря склав у 1990 р. 15549,4 тис. т, у 2000 р. – 5908,6 тис. т; 2005 – 6615,6 тис. т [2]. Сумарні викиди у повітря в 2006 р. становили 7027,6 тис. т, з яких зі стаціонарних джерел, – 11000 промислових підприємств, – надійшло 4822,2 тис. т шкідливих речовин (на 7,3 % більше ніж у 2005 р.). Це становить понад 130 кг у розрахунку на одну особу та у кілька разів більше, ніж у розвинених країнах світу [1]. Викиди вуглеводнів та летучих органічних сполук разом складають понад 1000 тис. т у рік. Серед них виділяють стійкі органічні забруднювачі (СОЗ). Це сполуки класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів, дибензофурані, діоксини та ряд інших. Необхідність очистки атмосферного повітря є завжди актуальною темою, що постає при вирішенні проблем охорони навколишнього середовища.

Ціль. За мету поставлено проаналізувати основний метод знешкодження газових викидів, що забруднені органічними речовинами.

Основний матеріал. Для очистки газових викидів від парів органічних речовин, речовин, що мають запах та піддаються згорянню, використовують термічний метод знезараження. Цей метод реалізується в апаратах термічного розкладу, – допалювачах або пічках (топках, реакторах), – та широко використовується завдяки простоті конструкцій апаратів та їх обслуговування. Але він відноситься до енергоємних методів, бо для підтримування необхідної для знезараження температури (від 650 до 1200 °С) використовується висококалорійне паливо. Частіше за все метод використовується для знешкодження промислових викидів зі складним вмістом органічних речовин.

Пічна система є відкритою системою, бо відбувається постійне введення вихідних матеріалів і енергії та виведення отриманих продуктів і енергії [3].

Метод спалювання шкідливих сумішей, що здатні окислюватись, відрізняється від інших більш високим ступенем очистки, відсутністю в більшості випадків корозійних середовищ й виключенням стічних вод [4]. При цьому процес горіння повинен бути повним; в іншому випадку утворюються проміжні продукти горіння, які можуть бути ще небезпечніше ніж вихідний потік.

Для того, щоб провести повне згорання, необхідно: надлишок кисню, достатньо висока температура, достатньо довгий час перебування при цій температурі та високий ступінь турбулентності, щоб досягти глибокого перемішування забруднювачів та кисню. Відповідний ступінь турбулентності зазвичай протікає, якщо швидкість газу знаходиться у діапазоні 4,5–7,5 м/с. Для високої температури у допалювачі повинно надходити достатньо палива, добре змішаного з киснем. Само паливо також повинно згоряти повністю, без утворення забруднювачів [5]. Розрахунок показника токсичності при спалюванні вугілля, мазуту, газу й бензину показав, що найменший рівень фону внаслідок виділення шкідливих речовин у процесі горіння спостерігається при використанні природного газу [6].

Концентрація кисню впливає на повноту та швидкість вигорання забруднювачів. У вентиляційних викидах концентрація кисню складає 20,9 %, що являє собою повітря, забруднене шкідливими речовинами. При цьому його вміст достатній для підтримування процесу згорання, але при концентрації кисню у суміші повітря й газів, що знешкоджуються, менше 17–16 % цей процес уповільнюється внаслідок дії інертних газів (нітроген, двоокис вуглецю) та водяної пари. При концентрації 14–14,6 % полум'я згасає. В цьому випадку до зони згорання необхідно подавати атмосферне повітря. Процес у топці характеризується коефіцієнтом надлишку повітря, який встановлює ефективність вигорання (від надлишку кисню залежить температура), ефективність використання палива (при підвищеній подачі окислювача у складі забруднених газів підвищується їх питома кількість, що може бути незаражена при спалюванні 1 м³ палива) і стійкість згорання (наявність баластних домішок зменшує інтенсивність переносу молекул окислювача та його взаємодія з молекулами горючих речовин, що веде до зменшення швидкості розповсюдження полум'я і сталості) [7].

З підвищенням концентрації забруднюючих речовин й кисню та з підвищенням температури час, що необхідний для повного незараження, зменшується. Забезпечується достатній час перебування завдяки збільшенню довжини топки, зміні швидкості потоку забруднених газів, організації закрученого руху потоку газів у циклонних або вихрових пічках.

Для високомолекулярних органічних сполук температура складає зазвичай 900–1000 °С та час – не більше 1 с [7]. Температура повинна бути підвищена при наявності водяної пари у вихідних газах. Усі забруднювачі класу вуглеводнів окислюються до двоокису вуглецю і води. Останньою з продуктів неповного згорання вуглеводнів виграє окис вуглецю, бо вона утворюється в процесі згорання вуглеводнів.

Засобом досягнення високого ступеню очищення від органічних речовин є окрім підвищення температури додавання хімічних окислювачів, таких як O₃ та H₂O₂. Крім того, важливо ураховувати конструктивні особливості пальника.

Таким чином, для проведення процесу термічного незараження необхідно ураховувати особливості впливу всіх основних факторів.

Узагальнено, серед конструктивних особливостей реакторів основними відмінними їхніми характеристиками є: спосіб подачі потоків, що реагують, у топку; спосіб утилізації тепла продуктів згорання.

В залежності від вмісту кисню у забрудненому потоці відрізняється й спосіб подачі потоків, що реагують, у топку. Якщо вміст кисню в газовому потоці понад 17 %, забруднені гази надходять безпосередньо через горілку, приклад – рис. 1, де показана піч для спалювання вентиляційних викидів. Гази, що йдуть на очистку, подаються безпосередньо до горілки й після змішування з природним газом згоряють у топочному об'ємі, що турбулізований за допомогою допалювальної решітки. Температура процесу складає 900–1000 °С [7].

Якщо вміст кисню від 5 до 17 %, забруднені гази одночасно вводяться крізь горілку й до топочного приладу. Незараження повинне відбуватися в обладнанні, що забезпечує гарне перемішування й достатній час контакту гарячих продуктів згорання та викидних газів. Це досягається завдяки тангенційному введенню викидних газів до топки й утворенням у ній вихрового руху за рахунок збільшення довжини камери згорання.

Як приклад – піч для спалювання токсичних домішок газоподібних відходів виробництва жирних кислот, – рис. 2 [4].

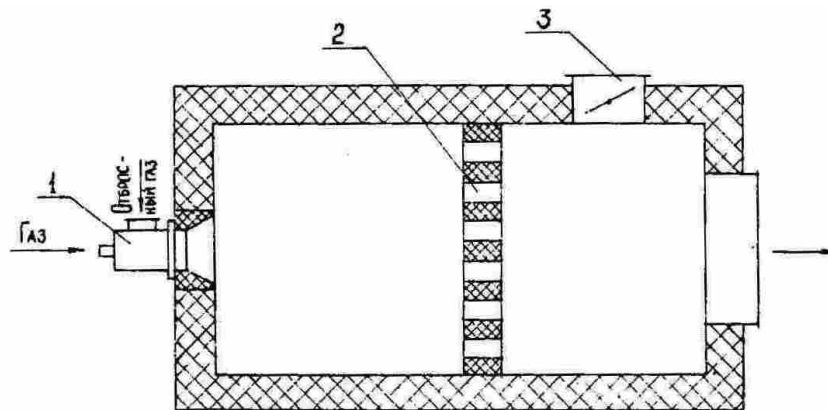


Рисунок 1 – Прилад для спалювання вентиляційних викидів з концентрацією кисню понад 17 %
1 – пальник; 2 – допалювальна решітка; 3 – регулятор розрідження

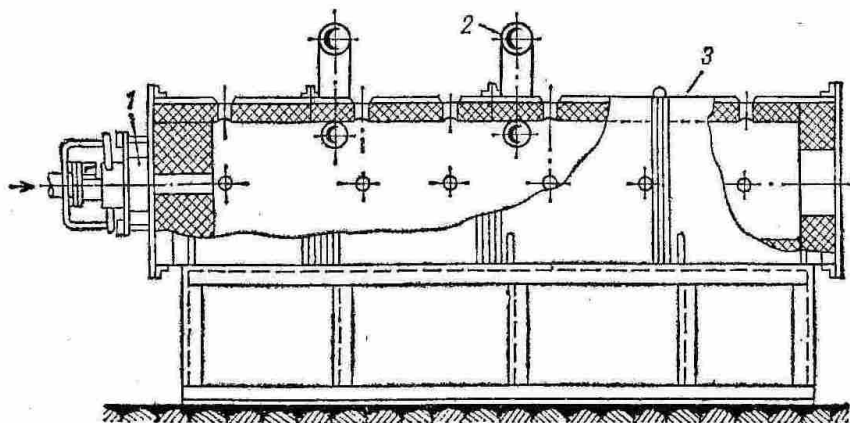


Рисунок 2 – Розріз печі для спалювання газоподібних кислот виробництва жирних кислот
1 – пальник; 2 – патрубки для викидного газу; 3 – циліндрична камера

Піч являє собою циліндричну футеровану камеру 3 з патрубками для тангенційного підводу викидних газів. В передньому торці камери по осі встановлений пальник 1 з осевим підводом частини викидних газів, тангенційним підводом чистого повітря й кільцевим підводом паливного газу. За такою конструкцією печі більша частина газів спрямовується до топки, а біля 25 % від загальної кількості – прямим незакрученим струменем по осьовому підводу пальника.

Викидні гази з вмістом кисню 5–17 % можуть бути знезаражені у топках котельних агрегатів. Метод знезараження газів у котлах ефективний при великих значеннях теплоти згоряння викидних газів, бо дозволяє при цьому підвищити виробництво пару.

Забруднені гази подаються до топки, коли вміст кисню менш ніж 5 %, у якості окислювача – атмосферне повітря. Приклад – рис. 3.

В печі, що надана на рис. 3, є відбиваюча перегородка 2 на лінії подачі викидних газів, що призводить до більш рівномірного розподілу швидкостей потоку по перетину камери згоряння й забезпечує однакову якість змішування їх з гарячими продуктами згоряння природного газу. Ефективність очистки – 95–98 % при температурі 850–800 °C [7].

В установках, що спалюють забруднені гази з низьким вмістом кисню, повинна бути забезпечена добра якість змішування і швидкий нагрів викидних газів продуктами згоряння палива, інакше утворюються зони з локальною нестачею кисню, де відбувається утворення продуктів неповного згоряння. Це може відбуватися навіть й при загальному надлишку окислювача. Для збільшення часу перебування газів в реакційній зоні в топках створюють вихровий рух газів. Але обладнання подібного типу характеризується меншою ефективністю очистки, збільшеною витратою палива й наявністю продуктів неповного згоряння.

Приклади таких установок неекономічно використовують паливо, бо сам викидний газ не може бути використаний в якості окислювача. Тому для запобігання теплового забруднення актуальною є утилізація тепла газів, що відходять. Подібні установки можуть бути використані як топки сушок, котлів-утилізаторів [7].

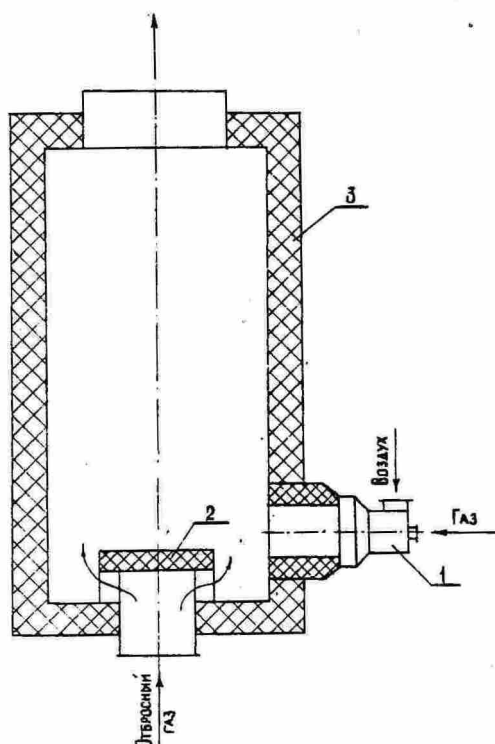


Рисунок 3 – Піч для спалювання викидних газів з вмістом кисню менш 5 %
1 – пальник; 2 – відбиваюча перегородка; 3 – корпус

В якості апаратів для утилізації тепла вихідних газів використовуються економайзери, економайзери-конденсатори, парогенератори на утилізованому теплі (випарувачі) й перегрівачі пару. Необхідно враховувати як конструктивні особливості кожного теплообмінного апарату, так і склад вихідного газу для правильного вибору конструкційних матеріалів. Підвищення ефективності утилізації тепла вихідних газів й зменшення габаритів теплообмінних апаратів досягаються шляхом розвинутих теплообмінних поверхонь (труби зі спіральними, паралельними ребрами) [8, 9].

В залежності від засобу утилізації тепла продуктів згоряння серед термічних реакторів виділяють:

- 1) установки без утилізації тепла
- 2) установки з утилізацією тепла для нагріву забруднених газів або атмосферного повітря, що надходять на згоряння (рис. 4, 5).

Прилад для спалювання газів з компактним рекуперативним теплообмінником для попереднього нагріву забруднених газів наданий на рис. 4. Гарячі продукти згоряння надходять до міжтрубного простору теплообмінника й віддають тепло забрудненому газу, що подається по трубах 5. Нагріті газу попадають до камери 7 і крізь отвори конічного насадка 2 надходять до топки. Повне окиснення відбувається при 800 °С [7].

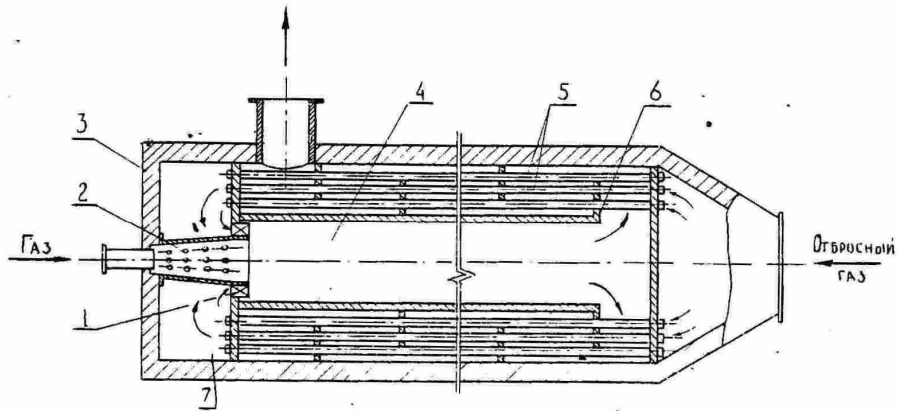


Рисунок 4 – Прилад для спалювання забруднених газів з вмістом кисню понад 17 % та з утилізацією тепла
 1 – завихрювальні лопатки; 2 – горілочний корпус; 3 – корпус; 4 – камера згоряння; 5 – теплообмінник; 6 – перегородки; 7 – камера статичного тиску

В установці, що наведена на рис. 5, утилізація тепла гарячих продуктів згоряння відбувається шляхом тепловіддачі до потоку викидних газів, що рухається в кільцевому зазорі між корпусом печі 2 й металевим кожухом 3. Викидні газу до топки надходять тангенційно крізь два отвори 4. Біля 50 % кількості викидних газів використовується в якості окислювача й подається крізь пальник 1, що дозволяє заощаджувати природний газ. Ступінь очистки при температурі 750–900 °С становить 94–99 %.

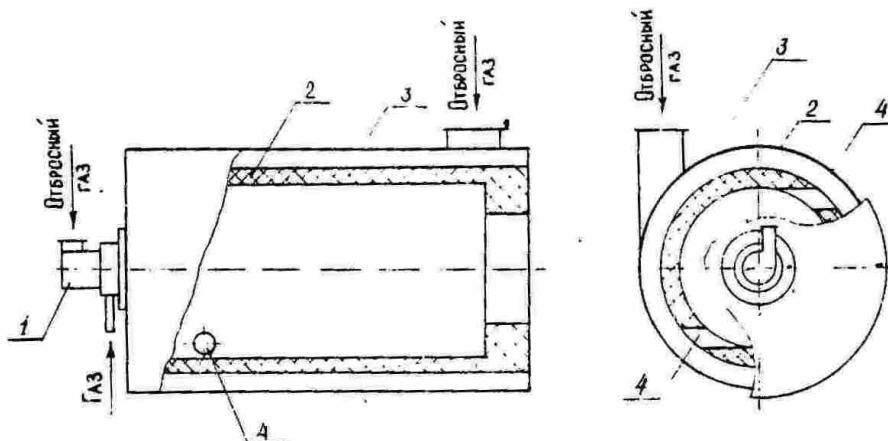


Рисунок 5 – Піч для спалювання викидних газів лакофарбувального виробництва з концентрацією кисню 5–17 %
 1 – пальник; 2 – корпус печі; 3 – металевий кожух печі; 4 – отвори підводу викидних газів

3) установки з утилізацією тепла в інших технологічних процесах, що не впливають на процеси згоряння (вироблення пару у котлах-утилізаторах, сушка, підогрів води й повітря для опалення та інше) [5].

В такому випадку суміш забруднених газів нагрівається в теплообмінному апараті і далі йде в допалювач, де її температура сприяє протіканню процесу згоряння й знезараженню забруднюючих речовин. Гази на виході потім проходять через теплообмінник та викидаються з температурою близько такій, яку мають забруднені газы на вході. Якщо ця температура набагато вище допустимого рівня, то можна застосовувати другий теплообмінний апарат, який буде слугувати для інших цілей.

Окрім установок, що використовують для спалювання шкідливих органічних речовин у газових викидах паливо, був розроблений метод допалювання викидного газу з допомогою електричного обігріву, під дією електромагнітних хвиль. При цьому кисень й пари розчинників нагріваються більше ніж баластний азот, тому середня температура спалювання нижча за звичайну та виключається утворення окислів азоту.

До нетрадиційних реакторів відносять хімічний реактор на базі рідинного ракетного двигуна, який характеризується невеликою масою та габаритами та придатний для створення мобільних модулів в практиці вирішення екологічних задач, таких як, наприклад, знешкодження токсичних органічних відходів. Розглянуто й застосування поршневих приладів у якості хімічних реакторів, де відбувається об'ємний розігрів газу, а стінки реактору залишаються холодними. В реакторах подібного типу також був зроблений ряд експериментів по знешкодженню токсичних речовин [10].

Якщо газові викиди являють собою низькоконцентровану суміш органічних речовин, то відомі процеси й установки не забезпечують належну їх очистку від шкідливих речовин. Обладнання, яке здатне вирішити цю проблему являє собою низькотемпературний реактор, що працює при безпосередньому контакті хладагенту з забрудненим газовим потоком [11].

Галогенвміщуючі хімічні сполуки розкладають з використанням плазми і мікрохвильового випромінювання, детоксикація хімічних речовин відбувається в апаратах з пульсуючою плазмою. Температура у плазмовому реакторі – у діапазоні 2000-6000°C [12]. Як, наприклад, очисний плазмотермічний реактор для знезараження небезпечних органічних відходів вентиляційних викидів [13].

Висновки. Для знезараження газових викидів від органічних речовин прийнятним для застосування є термічний метод знешкодження, в результаті якого сполуки окислюються до двоокису вуглецю та води; достатня температура становить 650–1200 °C (при часі перебування не більш 1 с); за умовою вмісту кисню у викидних газів розрізняються засоби подачі їх до реактору; існує велика кількість реакторів, що відрізняються за конструктивними та технологічними особливостями. Термічне знезараження доцільно поєднувати з регенеративною або рекуперативною утилізацією тепла.

Література

1. Дотримання екологічних прав в Україні – 2006 / під ред. О. Степаненка. – Х.: «Права людини», 2007. – С. 51–53.
2. Довкілля України. Статистичний збірник / Держкомстат України. – Київ, 2007. – 244.
3. Исламов, М.Ш. Проектирование и эксплуатация промышленных печей / М. Ш. Исламов. – Л.: Химия, 1986. – 280 с.

4. Термические методы обезвреживания отходов / под ред. К.К. Богушевской, Г.П. Беспамятного. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1975. – 176 с.
5. Crawford, M. Air pollution control theory / M. Crawford. – New York: Mc Graw-Hill, 1996. – 624 p.
6. Сигал, И.Я. Оценка влияния различных источников газовых выбросов на загрязнение атмосферного воздуха / И.Я. Сигал, Н.А. Гуревич. – Укр.хим.ж-л. – Киев: изд. АН УССР, 1971. – №2, С. 140–145.
7. Колиенко, А.Г. Применение природного газа для термического обезвреживания парогазовых выбросов / А.Г. Колиенко, А.Л. Шкаровский – М.: ВНИИЭгазпром, 1978. – 54 с.
8. А.с. 1643882 СССР МКИ F 24 F 3/147. Устройство для утилизации тепловой энергии / Динцин В.А., Бялый В.И., Розенштейн И.Л., Кузнецов Н.А., Владимиров В.И., Лядухин В.И. Всес. н.-и. и проект.-конструкт. ин-т по оборуд. для кондиционир. воздуха и вентиляции (СССР). – 4463584/29; заявл. 19.07.88; опубл. 23.04.91, Бюл. № 15.
9. Зайцев, О.Н. Исследования процессов локализации тепловых выбросов закрученными потоками / О.Н. Зайцев Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 6. – С. 70–72.
10. Буравцев, Н.Н. Нетрадиционные химические реакторы на базе энергетических установок / Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, А.А. Овсянников, Н.А. Платэ Химическая промышленность. – 1995. – № 1. – С. 4–7.
11. Егоров, А.А. Реактор низкотемпературной очистки малоконцентрированных газовых потоков от паров веществ / А.А. Егоров, В.Н. Подвезенный Химическая промышленность. – 1995. – № 1. – С. 70–72.
12. Система декомпозиции органических галогеносодержащих химических соединений / Organic halogen compound decomposing device: Заявка 193848 ЕПВ, МПК В 01 J 19/08, В 01 D 53/70 Mitsubishi Heavy Ind. Ltd, Bessho Masahiro, Hattori Toshio, Tsubaki Yasuhiro. – № 00917283.4; заявл. 12.04.00; опубл. 25.04.01. Англ.
13. Плазмотермическая технология очистки вентиляционного воздуха от органических загрязнителей : тез. докл. науч. / Монсуров Р.М., Басин А.С. (НГАСУ, Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия) / Нетрадиционные технологии в строительстве: Материалы Международного научно-технического семинара, Томск, 1999. – С. 147–148.

Bibliography (transliterated)

1. Dotrimannja ekologichnih prav v Ukraïni – 2006 pid red. O. Stepanenka. – Н.: «Prava ljudini», 2007. – P. 51–53.
2. Dovkillja Ukraïni. Statistichnij zbirnik Derzhkomstat Ukraïni. – Kiïv, 2007. – 244.
3. Islamov, M.Sh. Proektirovanie i jekspluatacija promyshlennyh pechej M. Sh. Islamov. – L.: Himija, 1986. – 280 p.
4. Termicheskie metody obezvrezhivaniya othodov pod red. K.K. Bogushevskoj, G.P. Bespamjatnogo. – 2-e izd., pererab. – L.: Himija, 1975. – 176 p.
5. Crawford, M. Air pollution control theory M. Crawford. – New York: Mc Graw-Hill, 1996. – 624 p.
6. Sigal, I.Ja. Ocenka vlijaniya razlichnyh istochnikov gazovih vybrosov na zagrnaznenie atmosfernogo vozduha I.Ja. Sigal, N.A. Gurevich. – Ukr.him.zh-l. – Kiev: izd. AN USSR, 1971. – #2, P. 140–145.

7. Kolienco, A.G. Primenenie prirodnoho gaza dlja termicheskogo obezvrezhivaniya parogazovyh vybrosov A.G. Kolienco, A.L. Shkarovskij – M.: VNIJegazprom, 1978. – 54 p.
8. A.s. 1643882 SSSR MKI F 24 F 3/147. Ustrojstvo dlja utilizacii teplovoj jenerгии Dincin V.A., Bjalyj V.I., Rozenshtejn I.L., Kuznecov N.A., Vladimirov V.I., Ljaduhin V.I. Vses. n.-i. i proekt.-konstrukt. in-t po oborud. dlja kondicionir. vozduha i ventiljacii (SSSR). – 4463584 29; zajavl. 19.07.88; opubl. 23.04.91, Bjul. # 15.
9. Zajcev, O.N. Issledovanija processov lokalizacii teplovyh vybrosov zakruchennymi potokami O.N. Zajcev Jekotehnologii i resursosberezenie. – 2002. – # 6. – P. 70–72.
10. Buravcev, N.N. Netradicionnye himicheskie reaktory na baze jenergeticheskikh ustanovok N.N. Buravcev, Ju.A. Kolbanovskij, A.A. Ovsjannikov, N.A. Platje Himicheskaja promyshlennost'. – 1995. – # 1. – P. 4–7.
11. Egorov, A.A. Reaktor nizkotemperaturnoj ochistki malokoncentrirovannyh gazovyh potokov ot parov veshhestv A.A. Egorov, V.N. Podvezennyj Himicheskaja promyshlennost'. – 1995. – # 1. – P. 70–72.
12. Sistema dekompozicii organicheskikh galogenosoderzhashhih himicheskikh soedinenij Organic halogen compound decomposing device: Zjavka 193848 EPV, MPK V 01 J 19/08, V 01 D 53/70 Mitsubishi Heavy Ind. Ltd, Bessho Masahiro, Hattori Toshio, Tsubaki Yasuhiro. – # 00917283.4; zajavl. 12.04.00; opubl. 25.04.01. Angl.
13. Plazmotermicheskaja tehnologija ochistki ventiljacionnogo vozduha ot organicheskikh zagrjaznitelej : tez. dokl. nauch. Monsurov R.M., Basin A.S. (NGASU, Insti-tut teplofiziki SO RAN, g. Novosibirsk, Rossija) Netradicionnye tehnologii v stroitel'stve: Materialy Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo seminaru, Tomsk, 1999. – P. 147–148.

УДК 621.21

Боглаенко Д.В.

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье рассмотрен термический метод обезвреживания газовых выбросов от органических соединений. Приведены примеры некоторых типов термических реакторов для реализации процесса. Статья имеет обзорный характер, тематика связана с подходами решения одной из основных экологических проблем – загрязнения атмосферного воздуха.

статья надійшла до редакції 22.09.2008 р.

АНОТАЦІЙНИЙ ЗМІСТ

Gorin V.V, Buz V.N., Smirnov H.F.

PROCESSES OF HEAT EXCHANGE AND HYDRODYNAMICS DURING CONDENSATION ON RIBS OF THREE-CORNERED TRANSVERSAL CROSSING

The task of steam condensation on the microribs surfaces of heat-exchange vehicles is considered in the article. Authors have worked out the system of differential equalizations for the mathematical model of this process. The mathematical model of condensation process and algorithm of it realization for given conditions are described.

Yefimov O., Garkusha T.

THE DEPENDENCE OF EFFICIENCY AND RELIABILITY OF NUCLEAR TURBOSETS WITH CAPACITY OF 1000 Mw FROM CHANGING'S OF SCHEMES OF REGENERATION

Thesis is devoted to analysis of efficiency and reliability of electric energy production by nuclear power station turbosets with capacity 1000 Mw from dependence of changing's of schemes of regeneration.

Zhugan O.A.

ABOUT MECHANISM OF RECEIPT OF MONOACYLGLYCERINES BY AMIDATION OF OILS

It is investigated laws of a course of reaction at temperatures 393–433 K that reaction of amidation TAG sunflower oil submits to laws of reactions II of the order. Constants of speed of reaction of interaction TAG, DAG, MAG with etylendiamine, at the different temperatures, the molecular relations with glycerine. It is found out, that reaction of amidation TAG is limiting reaction with the least speed of reaction. In number TAG - DAG -MAG the constant of speed of amidation grows by the order. On the basis of kinetic model it is found out, that TAG goes on glycerises, and DAG on amidation.

Ulyev L.M., Melnikovska L.A., Tereschenko V.V.

MINIMIZATION SURFACE OF NETWORK FOR PHOSPHORIC ACID CONCENTRATION PROCESS

It is shown in the paper that process integration with the help of method area surface heat transfer minimizing we can receive the heat exchange network on 5,5 % less then with the help of energy recuperation method.

Ogurtsov A.N.

RADIATION TECHNOLOGIES OF MODEL CRYSTAL MODIFICATION BY ELECTRONIC EXCITATIONS: 5. CRYOCRYSTAL FILMS MODIFICATION BY CORE-EXCITATIONS

Photostimulated desorption of neutral and charged molecules and molecular fragments was studied by mass-spectrometry and photoelectron spectroscopy. Using original detector for neutral particles the dissociation-induced electronic states for cryofilms of CO, N₂, H₂O and NH₃ were defined, the desorption selectivity under photoexcitation of different atoms in N₂ was found, and no desorption enhancement due to ultrafast dissociation in H₂O/Ru and NH₃/Ru was detected, which may be used for controlled modification of crystal surface.