

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

А. П. Врагов, Я. Е. Михайловський

ОПТИМІЗАЦІЙНЕ ПРОЕКТУВАННЯ
КЛАСИФІКУЮЧИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕОМ

Затверджено на засіданні вченої ради Сумського
державного університету як навчальний посібник

Суми
Видавництво Сумського державного університету
2004

ББК 6П7.1

В 81

УДК66.01: 66.065.52

Рецензенти:

канд. техн. наук, доц. М. П. Юхименко,

канд. техн. наук, ст. наук. співр. С. В. Вакал

Рекомендовано до друку вченою радою Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України

Врагов А.П., Михайловський Я.Е.

В 81 Оптимізаційне проектування класифікуючих кристалізаторів з використанням ПЕОМ: Навчальний посібник.- Суми: Вид-во СумДУ, 2004.- 98 с.

ISBN 966 – 657 – 030 – 0

Розглянуті фізико-хімічні основи процесу кристалізації, конструкції та особливості роботи кристалізаційних установок з класифікуючими кристалізаторами охолоджувального і випарного типів для виробництва крупнокристалічних солей і добрив однорідного гранулометричного складу. Викладена методика пофракційного розрахунку циліндричних та циліндроконічних кристаловирощувачів з використанням персонального комп'ютера. Наведені блок-схеми та алгоритми розрахунків, особлива увага приділена оптимізаційному розрахунку гідродинамічних та масообмінних параметрів процесу кристалізації та робочого об'єму кристаловирощувача.

Навчальний посібник призначено для використання при курсовому та дипломному проектуванні зі спеціальності 7.090220 “Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів”. Може бути корисним для інженерно-технічних і наукових співробітників хімічної та суміжних галузей промисловості.

Таблиць – 20, ілюстрацій – 22, бібліографічний список – 17 найменувань.

ISBN 966 – 657 – 030 – 0

ББК 6П7.1

© Врагов А.П., Михайловський Я.Е., 2004

© Вид-во СумДУ, 2004

ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	5
Основні умовні позначення.....	6
1 Фізико-хімічні основи процесу масової кристалізації солей із розчинів.....	8
1.1 Будова та основні властивості кристалічних речовин.....	8
1.2 Властивості водно-сольових розчинів та їх визначення...	11
1.3 Кінетика кристалізації.....	16
1.3.1 Пересичені розчини та їх властивості.....	16
1.3.2 Закономірності зародкотворення.....	19
1.3.3 Кінетика росту кристалів.....	22
1.4 Визначення фізико-хімічних параметрів кристалів та пересиченого розчину з використанням ЕОМ.....	27
1.4.1 Математичний опис кривої розчинності.....	27
1.4.2 Комп'ютерний розрахунок теплофізичних параметрів водно-сольових розчинів.....	28
1.4.3 Комп'ютерний розрахунок граничного пересичення та побудова діаграми стану водно-сольового розчину.....	29
2 Технологія і техніка кристалізації солей у псевдозрідженому шарі кристалів.....	32
2.1 Систематизація і вибір методу кристалізації та апаратури для її проведення.....	32
2.2 Конструктивні особливості та принцип дії класифікуючих кристалізаторів.....	34
2.3 Матеріальні та теплові баланси кристалізаційних установок.....	38
2.4 Багатокорпусні кристалізаційні установки.....	41
2.5 Розрахунок циркуляційного циклу кристалізаційних установок і вибір насосів.....	43
2.6 Вибір теплообмінного обладнання.....	45
3 Розрахунок робочого об'єму та розмірів класифікуючих кристалізаторів.....	46

3.1	Гідродинаміка псевдозрідженого шару кристалів у циліндричних і циліндроконічних кристаловирощувачах...	46
3.2	Масообмін при кристалізації у псевдозрідженому шарі, визначення робочого об'єму шару кристалів.....	52
3.3	Комп'ютерний розрахунок параметрів процесу кристалізації та визначення геометричних розмірів кристаловирощувачів класифікуючих кристалізаторів.....	55
3.4	Конструктивні розрахунки основних розмірів класифікуючих кристалізаторів.....	61
3.4.1	Розрахунок розмірів кристаловирощувача.....	62
3.4.2	Розрахунок розмірів солезбірника.....	64
3.4.3	Розрахунок розмірів вакуум-випарника.....	65
4	Приклади комп'ютерних розрахунків класифікуючих кристалізаторів.....	67
4.1	Розрахунок вакуум-випарного кристалізатора у виробництві сульфату калію.....	67
4.2	Результати комп'ютерних розрахунків класифікуючих кристалізаторів у виробництві деяких солей.....	80
	Додаток А.....	82
	Додаток Б.....	93
	Список літератури.....	97

ВСТУП

Масова кристалізація як засіб виділення твердих речовин із розчинів є одним із поширених процесів хімічної технології, що використовується в хімічній, металургійній, харчовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості. Особливу роль процес кристалізації відіграє в технології мінеральних солей і добрив, де він часто визначає якість готового продукту.

Фізична сутність процесу масової кристалізації солей полягає в тому, що при певних фізико-хімічних та термодинамічних умовах розчин переходить у пересичений стан і в ньому утворюється тверда фаза у вигляді найдрібніших зерен – зародків, які при створенні певних технологічних умов процесу виростають до кристалів заданих розмірів. Таким чином, процес масової кристалізації солей із розчинів слід розглядати як багатоступеневий, що складається з окремих контрольованих стадій, а саме: створення умов для отримання гомогенного пересиченого розчину; напрацювання певної маси (або об'єму) кристалічної суспензії, що складається із дрібних частинок (стійких зародків), які в контрольованих умовах виростають до кристалів потрібної величини.

Якість отриманого кристалічного продукту в значній мірі залежить від технологічних режимів проведення процесу кристалізації та конструктивних особливостей кристалізаційного обладнання, що використовується [1,14,17].

У промисловості використовуються кристалізатори різних конструкцій, які відрізняються як за методами створення пересиченого розчину, так і за принципом роботи [1,7,12,14,15].

Одним із перспективних і ефективних видів кристалізаційного обладнання є класифікуючі кристалізатори, що дозволяють отримувати крупнокристалічний продукт однорідного гранулометричного складу величиною 0,8 – 3,0 мм, а також інтенсифікувати тепло- і масообмін в системі рідина – тверді частинки та забезпечити високу продуктивність.

Такий продукт у порівнянні з дрібнокристалічним та полідисперсним потребує менших витрат енергії при центрифугуванні та сушінні, він не злежується при зберіганні, тривалий час зберігає сипкість, легко дозується та зручний для використання у сільському господарстві як добриво.

Проте розроблення, широке впровадження та підвищення ефективності класифікуючих кристалізаторів стримуються через недостатню вивченість процесів, що в них відбуваються, супе-

речливість даних, що оприлюднені у науковій та технічній літературі [1-3,5,7,12-15,17]. До того ж фахівці та студенти не завжди можуть скористатися тими даними через їх розпорошеність у спеціальних малодоступних літературних джерелах.

Метою видання даного навчального посібника є таке:

- подати основні відомості щодо гідродинамічних та масообмінних закономірностей процесу масової кристалізації солей із розчинів в класифікованому змуленому шарі;
- викласти розроблену авторами методику пофракційного розрахунку циліндричних та циліндроконічних кристаловирощувачів з використанням ПЕОМ;
- навести приклади оптимізаційного проектування кристалізаційних установок з класифікуючими кристалізаторами охолоджувального та випарного типів;
- здійснити методичну допомогу студентам, що виконують кваліфікаційні бакалаврські роботи, курсові та дипломні проекти зі спеціальності “Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів”.

ОСНОВНІ УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- c – питома теплоємність, Дж/(кг·К);
- d – еквівалентний діаметр кристала, м;
- D – діаметр апарата, м;
- D_x – коефіцієнт дифузії солі у розчині, м²/с;
- f – питома поверхня частинок, м²/м³;
- F – загальна площа поверхні кристалів, м²;
- g – прискорення вільного падіння, м/с²;
- G – масова продуктивність кристалізатора, кг/с;
- h – висота розміщення локального шару, м;
- H – висота монофракції, висота секції, м;
- I – швидкість зародкотворення, 1/(м³·с);
- K_m – коефіцієнт масопередачі, кг/(м²·с·о.р.с.);
- K_{mT} – коефіцієнт теплопередачі, Вт/(м²·К);
- m – масова частка приросту речовини в окремій монофракції;
- m_0 – модуль дисперсності окремої монофракції кристалів;
- M – молярна маса, кг/кмоль; маса кристалів, кг;
- ΔM – приріст маси кристалів, кг/с;
- n – число монофракцій зерен у кристаловирощувачі;
- N – число кристалів, що осідають через поперечний переріз кристаловирощувача за одиницю часу, 1/с;

- q – теплота розчинення, теплота кристалізації солі, Дж/кг;
 Q – тепловий потік – витрата теплоти, Вт;
 T – температура, К;
 Δt – різниця температур (рушійна сила теплообміну), К;
 u – швидкість розчину у вільному перерізі апарата, м/с;
 v – лінійна швидкість росту кристала, мм/год;
 V – об'єм, м³; об'ємна витрата, м³/с;
 w_v – друга критична швидкість псевдозрідження, м/с;
 W – кількість випаруваного розчинника, кг/с;
 x – масова концентрація розчину, кг солі/кг розчину;
 Δx – абсолютне пересичення розчину, кг солі/кг розчину;
 α – кут між твірними конуса (кут розкриття конуса);
 β – коефіцієнт масовіддачі, кг/(м²·с·о.р.с.), кг/(м³·с·о.р.с.);
 χ – відносне пересичення розчину;
 δ – товщина дифузійного підшару, м;
 ε – порізність (вільний об'єм) псевдозрідженого шару;
 μ – динамічна в'язкість, Па·с;
 ρ – густина, кг/м³;
 σ – поверхневий натяг (питома гіббсова енергія), Н/м;
 τ – час перебування кристалів у кристаловирощувачі, с;
 ψ – коефіцієнт форми кристалів

Безрозмірні критерії подібності

Ar – Архімеда, $Ar = d_k^3 \cdot g \cdot \rho_p \cdot (\rho_k - \rho_p) / \mu_p^2$;

Re – Рейнольдса, $Re = u \cdot d_k \cdot \rho_p / \mu_p$;

Nu_D – Нуссельта дифузійний (Шервуда), $Nu_D = \beta_f \cdot d_k / D_x$;

Pr_D – Прандтля дифузійний (Шмідта), $Pr_D = \mu_p / \rho_p \cdot D_x$.

Індекси

0 – нерухомий, рівноважний; f – поверхневий; i – номер монофракції; max – максимальний; min – мінімальний; v – об'ємний; v – верхній, винесення; vix – вихід; vx – вхід; gn – гриюча пара; gr – граничний; k – кристали, конічний; $конд$ – конденсат; m – маточний; n – нижній; o – охолоджувальний агент; $опт$ – оптимальний; n – підігрівач, початковий; $пш$ – псевдозріджений шар; p – розчин; c – суспензія; $сп$ – сокова пара; $ср$ – середній; $цн$ – циркуляційний насос; $цт$ – центральна труба.

1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ МАСОВОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОЛЕЙ ІЗ РОЗЧИНІВ

1.1 Будова та основні властивості кристалічних речовин

Значна частина твердих речовин, що поширені в природі, мають кристалічну структуру, характерною ознакою якої є упорядковане, періодично повторюване в трьох вимірах розміщення іонів, атомів або молекул, що утворюють кристалічну ґратку. Цим розміщенням визначається зовнішня форма кристалів, специфічна для кожної речовини. Реальні кристали здебільшого є багатогранниками, що мають певну симетрію (рис. 1). В умовах строго контрольованих параметрів процесу вирощування можуть бути отримані крупні монокристали ідеальної форми, яка властива даному хімічному складу речовини [12,17].

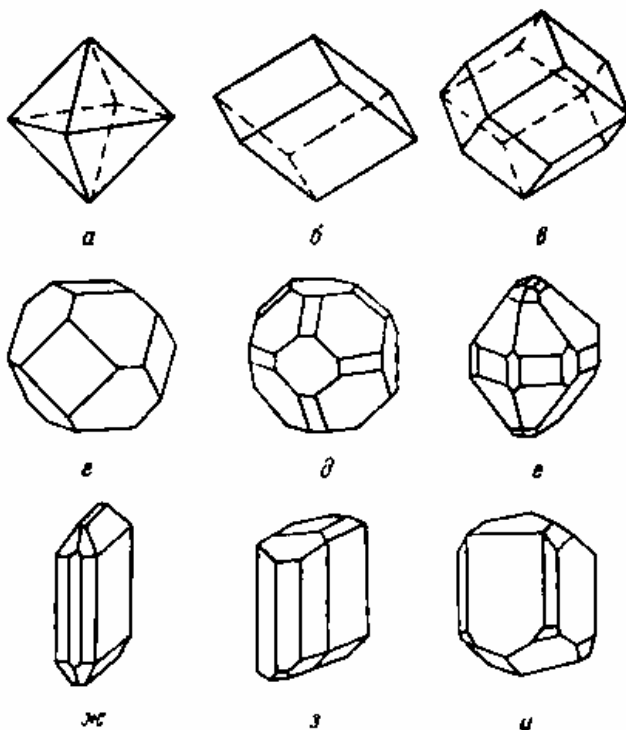


Рисунок 1 – Зовнішня форма кристалів деяких речовин:
 a – CaF_2 ; b – NaNO_3 ; $в$ – CsCl ; $г$ – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $д$ – $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
 $е$ – K_2SO_4 ; $ж$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $з$ – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $и$ – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Проте форма кристалів залежить не тільки від будови кристалічної ґратки, але і від умов їх росту (ступеня пересичення розчину, температури кристалізації, хімічного складу розчинника, впливу концентраційних потоків і перемішування розчину, наявності домішок у розчині та ін.).

У промислових апаратах при масовій кристалізації можуть утворюватися кристалічні зрощення, друзки та агрегати.

Окрім форми та зовнішнього вигляду кристалів, до їх найважливіших властивостей відносять: фізико-хімічні характеристики (густина, питома теплоємність, теплота розчинення у воді, хімічна активність), а також якісні показники (чистота продукту, вологість, гігроскопічність, схильність до злежування і спонтанного розкладання та деякі інші). У табл. А.1 наведені фізико-хімічні властивості деяких солей [3,7].

Однією з важливих характеристик кристалічного продукту є насипна густина, що виражається відношенням маси продукту до об'єму, який він займає. Справжня та насипна густина шару зернистого продукту зв'язані між собою формулою

$$\rho_n = \rho_k \cdot (1 - \varepsilon_0), \quad (1)$$

в якій порізність зернистого шару ε_0 характеризує частину вільного об'єму, що займає оточуюче середовище (розчин).

Значення ε_0 залежить від гранулометричного складу і форми кристалів та для більшості вільно засипаних шарів крупнозернистих округлих часток складає $\varepsilon_0 = 0,38 - 0,42$ [9].

Кожен кристалічний продукт є полідисперсним, тобто складається з частинок різної величини. Характеристика таких матеріалів за крупністю та однорідністю визначається гранулометричним складом, що показує відсоткову концентрацію фракцій кристалів певної величини в загальній зернистій масі.

Для визначення гранулометричного складу переважно використовуються ситовий аналіз, за результатами якого будують диференціальну або інтегральну криву розподілу [3,12].

Діапазон розмірів кристалів окремої монофракції оцінюється модулем дисперсності, що являє собою відношення

$$m_d = d_{ni} / d_{ei}, \quad (2)$$

де d_{ei} , d_{ni} – розмір комірок прохідного і непрохідного сита.

Для ситового аналізу сипких продуктів використовуються сита з модулем дисперсності $\sqrt{2} = 1,414$; $\sqrt[4]{2} = 1,189$; $\sqrt[10]{10} = 1,259$; $\sqrt[20]{10} = 1,122$ та дрібніші [1,3,5,7,8,10]. При розрахунку параметрів процесу кристалізації та розмірів кристаловирощувача за пофракційним методом з використанням ПЕОМ кожен окрему монофракцію кристалів будемо характеризувати модулем дисперсності $m_o = \sqrt[40]{10} = 1,059$ [4,6].

Середній діаметр частинок окремої монофракції кристалів визначається як середньгеометрична величина комірок прохідного і непрохідного сита

$$d_i = \sqrt{d_{ni} \cdot d_{ei}} . \quad (3)$$

Важливою величиною як в процесі самої кристалізації, так і при подальшому використанні кристалічних продуктів, є питома поверхня кристалів (площа поверхні частинок в одиниці об'єму змученого шару). При однорідному псевдозрідженні монодисперсних частинок питома об'ємна поверхня кристалів дорівнює [3,7]

$$f = 6 \cdot \psi \cdot (1 - \varepsilon) / d_k , \quad (4)$$

де ψ – коефіцієнт форми, що враховує відношення поверхонь кристала і сфери однакового об'єму.

Для визначення питомої поверхні кристалів у псевдозрідженому полідисперсному шарі використовується рівняння [14,17]

$$f = 0,447 \cdot \sqrt{\frac{(\rho_k - \rho_p) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon^3}{u \cdot \mu_p}} . \quad (5)$$

Хімічна чистота продукту пов'язана з розміром, формою і однорідністю гранулометричного складу кристалів. Полідисперсний, агрегований кристалізатор у більш значній мірі забруднений розчинними і нерозчинними домішками у порівнянні з монодисперсним крупнокристалічним продуктом.

Природа і концентрація домішок, що містяться в кристалічному продукті, є однією із важливих його характеристик. По-перше, домішки впливають на ряд фізичних властивостей продукту, а також на такі важливі характеристики, як гігроскопічність (здатність речовин поглинати вологу з повітря) та злежу-

вання (здатність речовин переходити з сипкого стану в грудко-подібний або монолітний). По-друге, наявність домішок визначає можливість подальшого використання продукту або його технологічної переробки.

1.2 Властивості водно-сольових розчинів та їх визначення

Взаємодія розчинної речовини з розчинником приводить до утворення гомогенного розчину. Особливостями водно-сольових розчинів є їх змінний склад і лімітована розчинність. Розчинність – це кількість твердої речовини, що здатна розчинитися в певній кількості розчинника при даній температурі.

Найчастіше розчинність виражають у грамах розчиненої речовини на 100 г розчинника (C) або в грамах розчиненої речовини на 100 г розчину (x), що відповідає відсотковій масовій концентрації солі в розчині. Для перерахування розчинності з однієї форми в іншу використовуються такі формули:

$$C = \frac{x}{100 - x} \cdot 100, \quad x = \frac{C}{100 + C} \cdot 100. \quad (6)$$

Розчинність твердих речовин у різноманітних рідинах – розчинниках залежить від хімічної природи і фізико-хімічних властивостей розчиненого і розчинника, а також від температури і тиску. Залежність розчинності від температури для ідеальних розчинів визначається відомим термодинамічним рівнянням Нернста [12]

$$\frac{d \ln N_T}{dT} = \frac{q_N}{R \cdot T^2}, \quad (7)$$

інтегрування якого приводить до співвідношення [7]

$$\ln \left(\frac{N_{T2}}{N_{T1}} \right) = \frac{q_N}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (8)$$

де N_{T1} , N_{T2} – мольні концентрації розчиненої речовини в насиченому розчині при температурах T_1 і T_2 відповідно; q_N – мольна теплота розчинення; R – газова стала, $R = 8,316$ Дж/(К·моль).

Розчинність в реальних розчинах істотно відрізняється від розрахованої за рівнянням (8) і визначається експериментально.

Розчинність деяких солей у воді в залежності від температури подана в табл. А.2 [3,7,17].

Розчинність солей найчастіше подають на діаграмах у прямо-

кутній системі координат у вигляді лінії, що називається кривою розчинності.

На рис. 2 наведені криві розчинності деяких солей у воді. Для безводних солей (рис. 2 а) розчинність характеризується плавною кривою, що не має різкого перегину.

Багато солей кристалізуються із водного розчину з включенням у кристалічну ґратку певної кількості молекул води, утворюючи кристалогідрати. Кожний кристалогідрат стійкий лише в певному температурному інтервалі, за межами якого кількість молекул води в ньому буде інша. Підвищення температури кристалізації після певної межі призводить до зменшення кількості молекул кристалізаційної води.

Крива розчинності кристалогідратів (рис. 2 б) специфічна і характеризується наявністю зламів. Для таких солей розчинність з підвищенням температури на одних ділянках може збільшуватися, а на інших – зменшуватися.

Для характеристики властивості солі розчинюватися у роз-

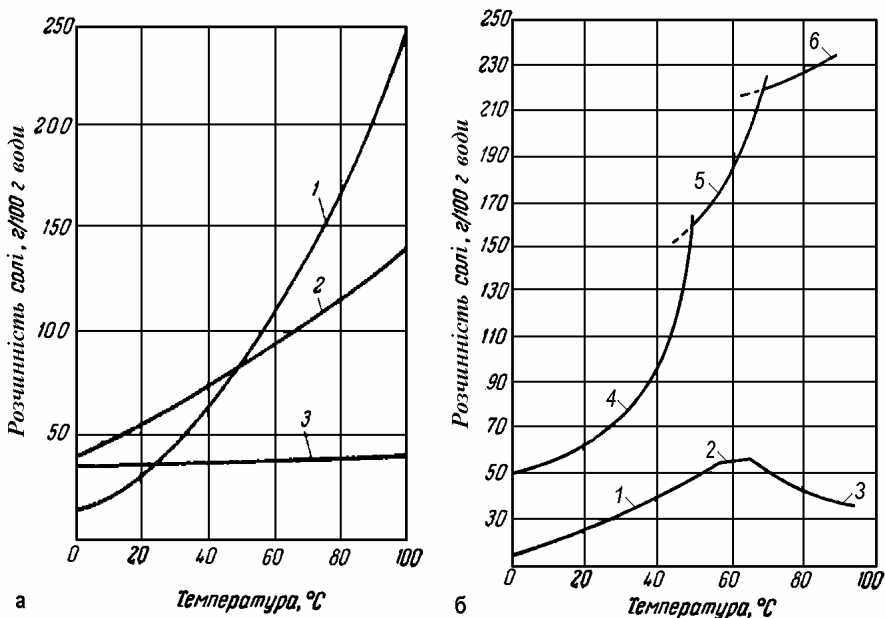


Рисунок 2 – Криві розчинності у воді: а – безводних солей: 1 – KNO₃; 2 – Ba(NO₃)₂; 3 – NaCl; б – кристалогідратів: 1 – FeSO₄·7H₂O; 2 – FeSO₄·4H₂O; 3 – FeSO₄·H₂O; 4 – Na₂S₂O₃·5H₂O; 5 – Na₂S₂O₃·2H₂O; 6 – Na₂S₂O₃

чиннику в залежності від температури використовують коефіцієнт розчинності, що визначають в залежності від температурної зони за рівнянням

$$\Delta C_t = (C_2 - C_1)/(T_2 - T_1). \quad (9)$$

Відповідно до коефіцієнта розчинності солі класифікують як високорозчинні, добре розчинні та малорозчинні.

Найважливіші характеристики розчинів – густина, динамічна в'язкість, теплоємність і коефіцієнт молекулярної дифузії.

Густина розчинів визначається експериментально і залежить від фізичних властивостей розчинника і розчиненої солі, концентрації та температури. В табл. А.3 наведені значення густини насичених розчинів деяких широко використовуваних солей [3,7].

В результаті обробки експериментальних даних [7] для насичених водних розчинів деяких солей отримана залежність

$$\rho_p = A + B \cdot x - C \cdot t, \quad (10)$$

де A , B і C – коефіцієнти, значення яких подані в табл. Б.1.

Для аналізу гідродинаміки в кристалізаційних апаратах необхідно також використовувати табличні дані для в'язкості розчинів. В табл. А.4 наведені значення динамічної в'язкості деяких водних розчинів солей при температурі 25 °С [3,7].

Для приблизних розрахунків коефіцієнтів динамічної в'язкості водних розчинів деяких електролітів при 25 °С рекомендується [15] емпірична кореляція

$$\mu_p = \mu_0 \cdot (1 + A_1 \cdot \sqrt{m} + B_1 \cdot m + C_1 \cdot m^2), \quad (11)$$

де μ_0 – динамічна в'язкість води при 25 °С; m – молярна концентрація розчину, моль/л; A_1 , B_1 , C_1 – коефіцієнти, значення яких для різних солей наведені в табл. Б.2.

Рівняння (11) не дозволяє розрахувати в'язкість розчинів солей в залежності від температури.

В результаті досліджень висококонцентрованих і насичених водно-сольових розчинів було встановлено, що в'язкість можна розрахувати в залежності від концентрації та температури за рівнянням [3,7]

$$\lg \mu_p = \lg \mu_g + A_2 + B_2/T + C_2 \cdot L, \quad (12)$$

де μ_p , μ_e – динамічна в'язкість, мПа·с, розчину і води відповідно при температурі T , К; L – молярна концентрація речовини в розчині, моль/кг H_2O ; A_2 , B_2 , C_2 – коефіцієнти, значення яких для деяких водно-сольових розчинів наведені в табл. Б.3.

Залежність динамічної в'язкості насичених розчинів деяких солей від температури подана на рис. 3 [12].

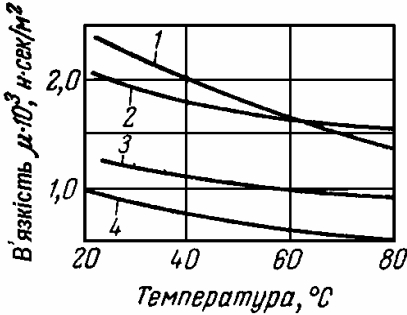


Рисунок 3 – В'язкість насичених розчинів солей в залежності від температури: 1 – $NaNO_3$; 2 – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 3 – $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; 4 – KCl

Теплоємність розчинів залежить від теплоємностей розчинника, розчиненої речовини і концентрації солі в розчині. Теплоємність водних розведених ($x < 0,2$ мас. частки) розчинів розраховується за рівнянням [3]

$$c_p = 4190 \cdot (1 - x), \quad (13)$$

а теплоємність концентрованих ($x \geq 0,2$) – за рівнянням [3,7]

$$c_p = c_k \cdot x + 4190 \cdot (1 - x). \quad (13')$$

На швидкість кристалізації вирішально впливає коефіцієнт дифузії, який характеризує здатність молекул речовини розповсюджуватися в нерухомому середовищі з області високої концентрації в область низьких концентрацій за допомогою молекулярно-кінетичного механізму. Коефіцієнт дифузії в розчинах залежить від природи і фізико-хімічних властивостей розчинника і розчинного, температури, тиску та інших факторів. Його величина обернено пропорційна в'язкості розчину.

Коефіцієнт дифузії в розведених розчинах розраховують за формулою Нернста [7,15]

$$D_x = \frac{1/z^+ + 1/z^-}{1/l^+ + 1/l^-} \cdot \frac{R \cdot T}{F^2}, \quad (14)$$

де z^+ і z^- – валентності катіона та аніона; l^+ і l^- – граничні екви-

валентні електропровідності катіона та аніона, $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{екв})$; F – стала Фарадея, $F = 96500$ Кл.

Для концентрованих розчинів достовірних розрахункових залежностей щодо визначення коефіцієнта дифузії немає. Найчастіше в розрахунках використовується рівняння Уїлка – Ченга

$$D_x = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \cdot T \cdot (\phi \cdot M_A)^{0,5}}{\mu_p \cdot V_B^{0,6}}, \quad (15)$$

яке щодо водних розчинів набуває вигляду

$$D_x = \frac{5,06 \cdot 10^{-11} \cdot T}{\mu_p \cdot V_B^{0,6}}, \quad (16)$$

де ϕ – параметр асоціації розчинника; M_A – молярна маса розчинника; μ_p – в'язкість розчинника, $\text{мПа}\cdot\text{с}$; V_B – молярний об'єм речовини, що дифундує, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Коефіцієнт дифузії у водних розчинах можна також розрахувати за рівнянням Шайбеля

$$D_x = \frac{8,2 \cdot 10^{-12} \cdot T \cdot \left(1 + \left(3 \cdot V_A/V_B\right)^{0,66}\right)}{\mu_p \cdot V_B^{0,33}}, \quad (17)$$

де V_A – молярний об'єм розчинника, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Для розрахунку коефіцієнта дифузії в концентрованих водних розчинах рекомендується кореляція Редді – Доресвеймі [14]

$$D_x = \frac{1,02 \cdot 10^{-11} \cdot T \cdot M_A^{0,5}}{\mu_p \cdot (V_A \cdot V_B)^{0,33}}. \quad (18)$$

У практичних розрахунках слід використовувати найменше значення D_x , визначене за рівняннями (15) – (18).

Розрахунки за рівняннями (14) – (18) дають значення коефіцієнта дифузії, що відхиляються від експериментальних на $\pm 20\%$. Тому в розрахунках використовуються переважно експериментальні значення коефіцієнта дифузії, які для деяких солей у водних розчинах наведені в табл. А.5 [3,7].

Залежність коефіцієнта дифузії солі у розчині від температури та в'язкості має вигляд

$$D_{x2} = D_{x1} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (19)$$

1.3 Кінетика кристалізації

Кристалізація складається з декількох етапів. До них відносять утворення пересиченого розчину, виникнення зародків, ріст кристалів і перекристалізація. Кінетика кристалізації характеризується такими основними параметрами: ступенем пересичення або переохолодження, швидкістю зародкотворення і швидкістю росту кристалів.

1.3.1 Пересичені розчини та їх властивості

Загальною умовою, необхідною для виділення кристалів із розчину, є наявність пересичення або переохолодження.

Під пересиченням розчину розуміється надлишкова (понад її розчинності при певній температурі) концентрація розчиненої речовини в розчині.

Ступінь пересичення може характеризуватися: абсолютним пересиченням $\Delta x = x - x_0$, відносним пересиченням $\chi = (x - x_0)/x_0$ або коефіцієнтом пересичення $s = x/x_0$.

Переохолодження розчину являє собою різницю між температурою насичення розчину і реальною температурою при даному пересиченні. Ступінь переохолодження оцінюється абсолютним переохолодженням $\Delta T = T_0 - T$.

Пересичення (переохолодження) є рушійною силою процесу кристалізації, тому отримання пересиченого розчину є необхідною умовою процесів зародкотворення і росту кристалів.

Пересичені розчини можна отримати декількома способами: а) переохолодженням розчину нижче температури насичення; б) вилученням частини розчинника випарюванням; в) висолюванням (додаванням до розчину речовини, що знижує розчинність солі); г) за рахунок хімічної реакції.

Пересичений розчин являє собою ультрамікрогетерогенну систему, в якій агрегати молекул розчинної речовини перебувають у стані відносно стійкої – метастабільної – рівноваги з розчином [12,16,17]. Перехід із метастабільного стану в стабільний супроводжується укрупненням блоків, їхнім ростом і виділенням твердої фази – кристалізацією.

Властивість речовин утворювати пересичені розчини харак-

теризується граничним пересиченням (переохолодженням), при досягненні якого починається спонтанна кристалізація. На величину граничного пересичення впливають властивості розчиненої речовини і розчинника, температура розчину, механічне перемішування, швидкість охолодження, наявність домішок.

На діаграмі стану реальних сольових розчинів (рис. 4), окрім кривої розчинності AA, може бути нанесена крива граничних пересичень BB – метастабільна границя, що характеризує граничну стійкість пересиченого розчину в конкретних умовах. Обидві криві ділять поле діаграми на три області: 1 – область стабільних ненасичених розчинів (кристалізація неможлива); 2 – область метастабільних (відносно стійких) пересичених розчинів (кристалізація стає можливою і відбувається за наявності готової поверхні кристалізації); 3 – область лабільних (нестійких) розчинів (кристалізація настає миттєво і мимовільно).

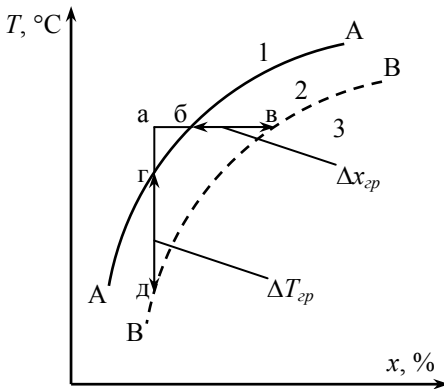


Рисунок 4 – Діаграма стану розчинів: AA – крива розчинності; BB – метастабільна границя; абв – ізотермічне випарювання; агд – ізогідричне охолодження

Встановлено [14], що граничне переохолодження, а отже, і граничне пересичення розчинів зв'язане з питомою теплою розчинення залежністю

$$\Delta T_{сп} = 62,59 \cdot q^{-0,772} \cdot \exp(-0,027 \cdot q). \quad (20)$$

Наявність мікрочастин і перемішування розчину зменшують величину граничного пересичення.

При перемішуванні розчину і відсутності в ньому твердої фази граничні пересичення рекомендується [17] знаходити за рівнянням Сіновієца

$$\Delta x_{сп} = k \cdot M_c \cdot x_0, \quad (21)$$

де M_c – молярна маса розчиненої солі; x_0 – розчинність солі при температурі t .

Значення сталої k залежить від фактору розчинності a , який враховує відносну розчинність солі в залежності від зміни температури, $a = \Delta x / (\Delta t \cdot x_0)$.

Для безводних солей:

- при $a \leq 0,008$ $k = 0,181 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,006 \cdot t)$;
- при $a > 0,008$ $k = 0,855 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,0163 \cdot t)$;
- для кристалогідратів при $a > 0,008$ $k = 1,1 \cdot 10^{-3}$.

Граничні пересичення розчину при перемішуванні та за наявності твердої фази рекомендується [3,7] знаходити за рівнянням Пономаренка та співавторів [14]:

$$\Delta x_{sp}^* = \frac{k \cdot M_c \cdot x_0}{1 + 4,5 \cdot (1 - \exp(-12,5 \cdot a_{20}))}, \quad (22)$$

де a_{20} – фактор розчинності, зведений до температури 20 °С, $a_{20} = \Delta x / (\Delta t \cdot x_{20})$; x_{20} – розчинність солі при температурі 20 °С.

За своєю здатністю утворювати пересичені розчини хімічні сполуки класифіковані на шість груп [12]: 1) одновалентні безводні солі; 2) дво- і тривалентні безводні солі; 3) одно- і дво- валентні кристалогідрати (кількість молекул води не перевищує двох); 4) дво- (і вище) валентні кристалогідрати (кількість молекул води від трьох до чотирьох); 5) дво- (і вище) валентні кристалогідрати (кількість молекул води перевищує чотири); 6) кристалогідрати, що спонтанно не кристалізуються. Стабільність пересичених розчинів зростає від 1-ї групи до 6-ї. В табл. А.2 (графа 3) для деяких солей наведені відповідні номери груп стійкості.

В основу цієї класифікації покладено правило Вант-Гоффа, згідно з яким стійкість пересичених розчинів солей зростає зі збільшенням добутку валентності іонів, що їх складають, а при однаковій валентності – зі збільшенням кількості молекул кристалогідратної води, що належать до їх складу.

Стійкість пересичених розчинів знаходиться також у деякому зв'язку з розчинністю [17]. В табл. А.6 наведені відносні гранич-

ні пересичення розчинів деяких неорганічних солей при 20 °С. У даній таблиці безводні солі та кристалогідрати розміщені в порядку зростання їх розчинності.

1.3.2 Закономірності зародкотворення

Зародком називається найдрібніша стійка частинка речовини, що перебуває в рівновазі з пересиченим розчином і спроможна до подальшого росту.

Процеси зародкотворення в пересичених розчинах надзвичайно складні та мало вивчені через експериментальні труднощі, тому що безпосереднє спостереження і підрахунок кількості зародків, які утворюються, неможливі внаслідок їх мізерних розмірів.

Існують два принципово різних механізми зародкотворення: 1) гомогенний (спонтанно при досягненні розчином граничного пересичення або в результаті локальних флуктуацій концентрації, густини і температури); 2) гетерогенний (в результаті затривачувального впливу готової кристалічної поверхні) [7,12,14,15,17].

Механізм гомогенного зародкотворення базується на термодинамічній теорії Гіббса, флуктуаційній теорії Фольмера і молекулярно-кінетичній теорії Косселя – Странського – Каїшева.

Утворення нової фази пов'язане з витратою енергії, що відповідає величині питомої гіббсової енергії σ (поверхневого натягу). Доки частинка не досягла критичного розміру, її ріст супроводжується термодинамічно не вигідним збільшенням вільної енергії Гіббса, повна зміна якої при виникненні частинки розміром r , об'ємом $\omega = 4\pi r^3/3$ та поверхнею $s = d\omega/dr = 4\pi r^2$ дорівнює

$$\Delta G = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma - \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot R \cdot T \cdot \ln(C/C_0) \cdot \rho_k}{3 \cdot M} \quad (23)$$

З підвищенням величини пересичення розчину в ньому за рахунок флуктуацій температури, густини і в результаті непружних зіткнень молекул утворюються нестійкі асоціати критичних розмірів, що володіють певною поверхневою енергією, причому певному пересиченню відповідає частинка певного критичного розміру.

Зародок критичних розмірів і є тією частинкою, яка знаходиться в рівновазі з початковою фазою. Його радіус відповідає максимальній зміні енергії Гіббса при виконанні умови

$$\left. \frac{d(\Delta\Gamma)}{dr} \right|_{r_{\text{крит}}} = 8\pi \cdot r_{\text{крит}} \cdot \sigma - \frac{4\pi \cdot r_{\text{крит}}^2 \cdot R \cdot T \cdot \ln(C/C_0) \cdot \rho_{\kappa}}{M} = 0. \quad (24)$$

З вищевикладеного отримано формулу Томсона, що встановлює зв'язок між розміром частинки (зародка) і потрібним ступенем пересичення для можливого її рівноважного існування [15]:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2 \cdot M \cdot \sigma}{R \cdot T \cdot \ln(C/C_0) \cdot \rho_{\kappa}}. \quad (25)$$

Сама ж зміна енергії Гіббса, що дорівнює роботі утворення стійкого зародка, визначається за рівнянням (23), в яке замість r підставляється значення $r_{\text{крит}}$:

$$\Delta\Gamma_{\text{max}} = \frac{16 \cdot \pi \cdot M^2 \cdot \sigma^3}{3 \cdot (R \cdot T \cdot \ln(C/C_0) \cdot \rho_{\kappa})^2}. \quad (26)$$

Подальший ріст ($r > r_{\text{крит}}$) уже пов'язаний з термодинамічно вигідним зниженням енергії Гіббса. Для виникнення критичних ядер кристалізації система повинна подолати бар'єр гіббсової енергії $\Delta\Gamma_{\text{max}}$, що визначається співвідношенням (26).

Однією з основних характеристик процесу виникнення нової фази, яка визначає число частинок, що утворюються в одиниці об'єму розчину за одиницю часу, є швидкість зародкотворення. Вона пропорційна ймовірності їх появи, яка за законами статистичної фізики експоненційно зменшується з висотою бар'єра $\Delta\Gamma_{\text{max}}$:

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Gamma_{\text{max}}}{k_B \cdot T}\right) = K \cdot \exp\left(-\frac{16 \cdot \pi \cdot M^2 \cdot \sigma^3 \cdot N_A}{3 \cdot (R \cdot T)^3 \cdot (\ln(C/C_0) \cdot \rho_{\kappa})^2}\right), \quad (27)$$

де K – константа швидкості зародкотворення; N_A – число Авогадро, $N_A = R/k_B$; k_B – стала Больцмана, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Задача теоретичного розрахунку швидкості нуклеації солей в пересичених розчинах за рівнянням (27) до теперішнього часу не повністю розв'язана, тому що відсутні чіткі вказівки з визначення величини K . За даними деяких авторів значення передекспоненційного множника K лежать у межах $10^{22} - 10^{30}$.

Оскільки рівняння (27) є складною експоненційною залежністю величини I від багатьох факторів, в практиці масової кристалізації солей із розчинів експериментальні дані за швидкістю

зародкотворення іноді задовільно узагальнюються більш простим степеневим рівнянням

$$I = k \cdot (C - C_0)^n, \quad (28)$$

де k і n – експериментальні величини, значення яких залежать від фізико-хімічних властивостей розчиненої речовини і розчинника та для деяких солей наведені в табл. Б.4 [17].

Рівняння (28) більш наочно виражає залежність швидкості утворення кристалічних зародків від основного фактору – пересичення розчину.

В основу механізму гетерогенного зародкотворення покладено ідею утворення зародків на готових поверхнях розділу фаз – на тріщинах та нерівностях стінок, на дрібних сторонніх частинках, на пилинках та на інших активних центрах твердої фази.

Наявність домішок твердої фази прискорює появу зародків тому, що робота зародкотворення на поверхні менше, ніж робота утворення зародка в об'ємі розчину. Причому ступінь впливу тим більше, чим ближче домішка за своєю природою, за складом кристалічної ґратки до речовини, що кристалізується.

Гетерогенне зародкотворення спостерігається тільки тоді, коли кристалізація починається в метастабільній області станів розчину. При більш високих пересиченнях основним механізмом залишається гомогенне зародкотворення. Наявність твердих частинок не виключає появу зародків у об'ємі.

Якщо зародкотворення цілком відбувається за гетерогенним механізмом, між швидкістю утворення частинок нової фази та пересиченням розчину немає чіткої залежності. Математичний опис гетерогенного зародкотворення розроблений дуже слабо.

Одним із видів гетерогенного зародкотворення є вторинне як результат появи значної кількості зародків внаслідок безпосереднього контакту і зіткнень кристалів між собою, з потоком розчину та зі стінками апаратури.

Вивченню вторинного зародкотворення в останній час приділяється велика увага, оскільки воно сприяє вирішенню практичних завдань, пов'язаних з отриманням кристалічних продуктів з певними фізико-хімічними характеристиками та проведенням відповідних технологічних розрахунків.

Швидкість утворення зародків залежить від багатьох факторів: пересичення, температури, розчинних та нерозчинних домішок, гідродинамічних умов кристалізації, електричних та магнітних полів, радіоактивного випромінювання та інших.

У промисловій кристалізації всі перелічені механізми зародкотворення діють одночасно і розділити їх практично неможливо, але окремі стадії процесу можна підсилити або послабити, контролюючи та керуючи температурою і пересиченням, а також підбором відповідного кристалізаційного обладнання.

1.3.3 Кінетика росту кристалів

Після виникнення в умовах пересиченого розчину стійких зародків на їх поверхні починає відкладатися розчинена речовина. Величина лінійної швидкості росту кристала, мм/год, (швидкість переміщення грані кристала за нормаллю до її поверхні) є основною характеристикою цієї стадії процесу кристалізації [3]

$$v = \frac{3,6 \cdot 10^6 \cdot \Delta M}{F_k \cdot \rho_k} \quad (29)$$

Ріст кристалів містить етапи, що проходять одночасно, а саме: 1) перенесення речовини з оточуючого розчину до граней кристала за допомогою конвективної дифузії; 2) різноманітність поверхневих явищ на гранях кристала (адсорбція, міграція, десольватація, вбудовування молекул у кристалічну ґратку і т.п.), яке отримало назву “поверхнева реакція” [3,7,12].

Однією з перших теорій, яка пояснює лише рівноважну форму кристалів, є термодинамічна теорія Гіббса – Кюрі – Вульфа. Згідно з цією теорією грані кристала ростуть зі швидкостями, пропорційними їх поверхневим енергіям, і кристал повинен набувати тільки одну сумісну з його симетрією форму, при якій його вільна поверхнева енергія є мінімальною [12,14]. Але це суперечить добре відомим фактам про істотну зміну форми кристала (див. рис. 5) в залежності від умов його росту.

Взаємодія кристала, що росте, з навколишнім середовищем розглядається дифузійною теорією росту. Згідно з цією теорією поверхня кристала покрита тонким шаром малорухомого розчину, в якому концентрація знижується від середньої величини у

розчині C до концентрації насичення C_0 на самій поверхні кристала. Цей підшар товщиною δ і створює основний опір для перенесення речовини з пересиченого розчину на поверхню кристала, що здійснюється за дифузійно-конвективним механізмом на основі законів Фіка, Щукарева і Нернста [7,12]. При цьому

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{D_x}{\delta} \cdot (C - C_0) \cdot F = K_m \cdot (C - C_0) \cdot F. \quad (30)$$

Коефіцієнт масопередачі K_m характеризує швидкість росту кристалів у процесах масової кристалізації (приріст маси солі на одиницю площини поверхні кристалів за одиницю часу в розрахунку на одиницю рушійної сили) та пов'язаний з частковими коефіцієнтами масовіддачі залежністю

$$K_m = \frac{1}{(1/\beta_k) + (1/\beta_{кр})}. \quad (31)$$

Рівняння (31) дозволяє визначити стадію процесу, що в цілому лімітує ріст кристалів, при цьому розрізняють: а) дифузійну область, коли швидкість “поверхневої реакції” значно перевищує швидкість дифузії ($\beta_{кр} \gg \beta_k$), і стадію, що лімітує, являється швид-

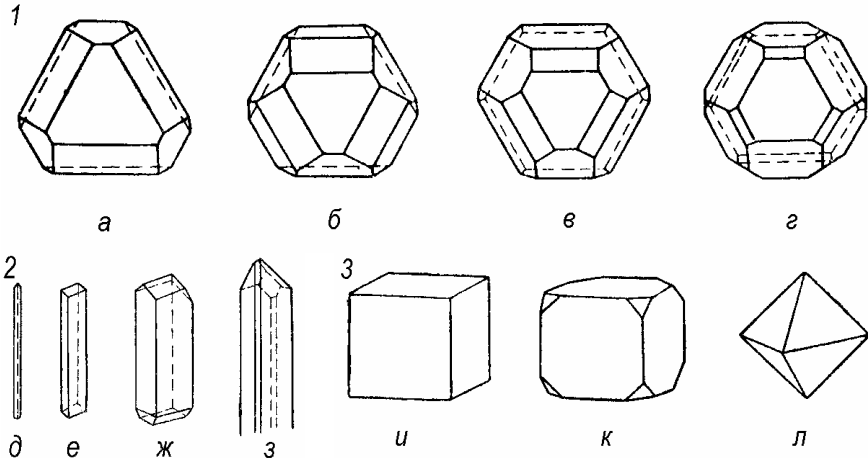


Рисунок 5 – Залежність форми кристалів від умов їх росту: 1 – вплив пересичення Δx (в г/100 см³ розчину) на форму кристалів $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (а – $\Delta x = 5,1$; б – $\Delta x = 4,1$; в – $\Delta x = 2,7$; з – $\Delta x = 1,2$); 2 – вплив температури розчину на форму кристалів $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (д – при 75 °С; е – при 60 °С; ж – при 45 °С; з – при 20 °С); 3 – форма кристалів $NaCl$, отриманих з чистого розчину (и) та за наявності сечовини (к, л)

кість перенесення речовини з ядра потоку до границі розділу фаз за допомогою конвективної дифузії ($K_m \cong \beta_k$), при цьому товщина дифузійного підшару розчину на поверхні грані кристала залежить від гідродинамічної обстановки біля частинки; б) кінетичну область, коли $\beta_k \gg \beta_{кр}$ і швидкість процесу кристалізації визначається швидкістю “поверхневої реакції” ($K_m \cong \beta_{кр}$), при цьому коефіцієнт масопередачі практично не залежить від гідродинамічної обстановки в зернистому шарі; в) дифузійно-кінетичну область, коли коефіцієнти масовіддачі за величиною одного порядку і швидкість масопередачі залежать одночасно від швидкості конвективного і кінетичного процесів на міжфазній границі.

Однак за допомогою дифузійної теорії не можна пояснити всіх особливостей росту кристалів, наприклад їх огранування площинами та різницю в швидкостях росту різних граней.

Однією із сучасних є молекулярно-кінетична теорія пошарового росту кристалів, запропонована Фольмером і Брандесом та розвинена в подальшому Косселем, Странським і Каїшевим, яка заснована також на термодинамічних поглядах Гіббса [12,14,15]. Згідно з цією теорією частинки речовини, що кристалізується, спочатку розміщуються на поверхні кристалів, що ростуть, у вигляді адсорбційного шару та зберігають чималу свободу пересування по поверхні кристала. Між окремими частинками в адсорбційному шарі можливі непружні зіткнення, в результаті яких утворюються двовимірні кристали, що приєднуються до кристалічної ґратки у вигляді нового шару. Процес нашарування має періодичний хвилеподібний характер та нагадує процес виникнення нової фази: для утворення шару потрібне певне пересичення розчину, при якому виникає стійкий двовимірний зародок (рис. 6), що розростається в подальшому вже по всій грані.

Молекулярно-кінетична теорія, названа також теорією ідеального росту кристала, містить ряд припущень: не враховується вплив середовища, передбачається, що ріст кристала відбувається при дуже невеликому пересиченні, кристал має ідеальну структуру і т.п.

Пізніше була розроблена теорія недосконалого росту кристалів (теорія дислокацій). Згідно з цією теорією при рості реального

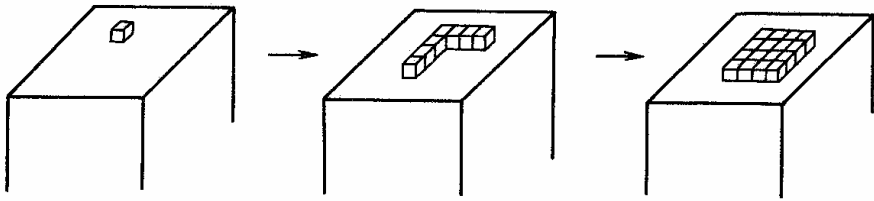


Рисунок 6 – Послідовність утворення двовимірного зародка

кристала утворюються дислокації (викривлення кристалічної ґратки) і на поверхні граней з'являються дефекти та сходинки розмірами від молекулярних до мікроскопічних. Такі дефекти можуть виникати через коливання температури, наявності домішок, одночасного розростання по одній грані кількох зародків.

Найчастіше утворюються гвинтові дислокації (рис. 7), які забезпечують безупинне зростання грані по спіралі при дуже невеликому пересиченні розчину. Існують також і лінійні дислокації з переміщенням фронту росту підшарку по грані паралельно самій дислокації.

Ріст кристалів в умовах масової кристалізації в псевдозрідженому шарі відбувається в широкому діапазоні пересичень при інтенсивному перемішуванні розчину і має деякі особливості [14,17]. Він визначається не тільки пересиченням та гідродинамікою процесу, але і залежить від складу рідкої фази. Крім того, неможливо створити однакові умови в усьому об'ємі кристалізатора. Кристали, що розташовуються на різних рівнях у псевдозрідженому шарі, будуть знаходитися при неоднакових ступенях пересичення та швидкостях розчину, їхні поверхневі характери-

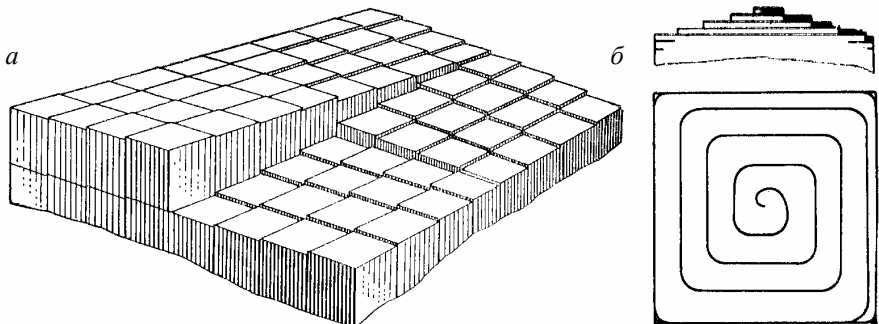


Рисунок 7 – Гвинтові зміщення на грані (а) та схема спірального росту (б)

стики також не будуть ідентичними. При великих швидкостях перемішування та високих густинах кристалічного шару, особливо у випадку тендітних кристалів, стирання може бути однією з причин появи дрібнокристалічного продукту. При слабкому перемішуванні або високих ступенях пересичення окремі кристали можуть зростатися в агломерати (рис. 8) [12].

Тісний зв'язок між утворенням зародків та їх ростом, неможливість чіткого розмежування цих етапів перешкоджають вивченню масової кристалізації. Тому жодна з існуючих теорій росту кристалів не може вважатися вичерпною для пояснення всіх

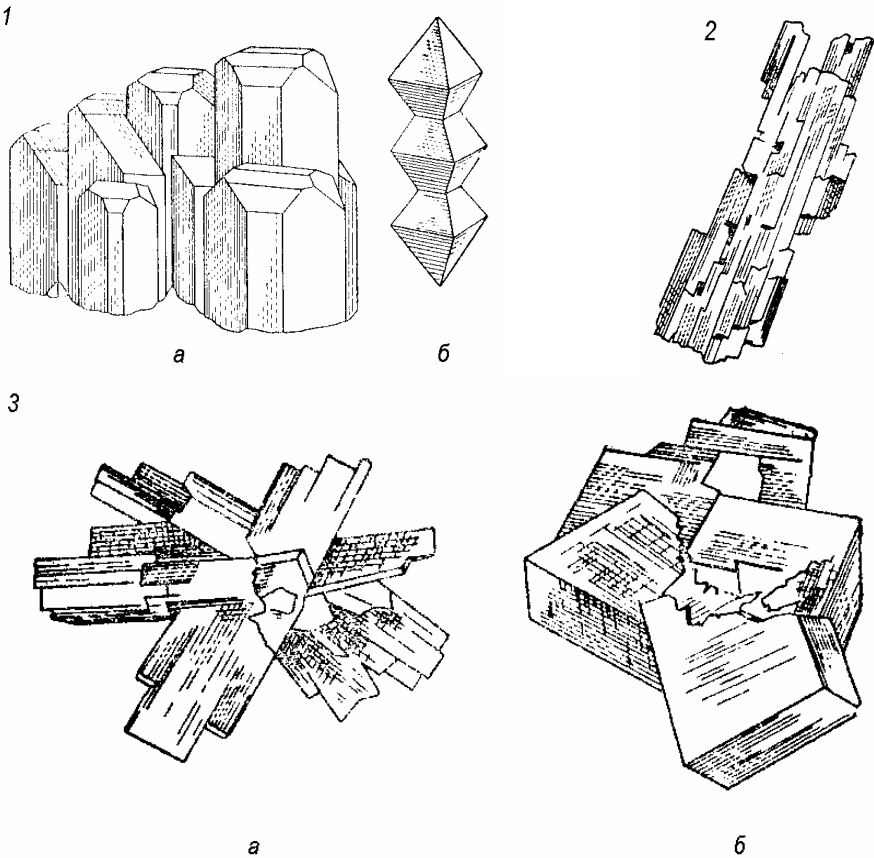


Рисунок 8 – Кристалічні агломерати: 1 – паралельні (закономірні) зрощення кристалів (а – BaSO_4 ; б – $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); 2 – приблизно закономірні зрощення кристалів KNO_3 ; 3 – незакономірні зрощення кристалів (а – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б – NaNO_3)

особливостей такого складного гетерогенного процесу. Звичайно прийнято, що перенесення речовини з розчину до поверхні кристалів підпорядковується дифузійним законам, а сам ріст кристалів відбувається за молекулярно-кінетичним механізмом із урахуванням наявності дефектів кристалічної ґратки.

Співвідношення між швидкістю зародкотворення і швидкістю росту визначає умови формування гранулометричного складу та якість отриманого продукту. При переважаючій швидкості зародкотворення та високих пересиченнях розчину одержують дрібнокристалічний продукт, що містить агрегати і зрощення кристалів. При переважаючій швидкості росту в умовах невисокого та контрольованого пересичення одержують крупнокристалічний продукт однорідного гранулометричного складу з чітко вираженою кристалічною структурою зерен [7,12,14,15].

1.4 Визначення фізико-хімічних параметрів кристалів та пересиченого розчину з використанням ЕОМ

1.4.1 Математичний опис кривої розчинності

Для використання комп'ютерного методу розрахунку процесу кристалізації експериментальні дані щодо розчинності солі у певному розчиннику необхідно подати у вигляді рівняння, що описує з достатньою точністю криву розчинності у всьому діапазоні робочих температур і концентрацій.

У даній роботі з цією метою використовувалася параболічна інтерполяція за чотирма вузловими точками. При цьому рівноважна лінія описується у вигляді рівняння

$$x(u) = -\frac{u \cdot v \cdot (1+v) \cdot x_{-2}}{3!} + \frac{(1+u) \cdot v \cdot (1+v) \cdot x_{-1}}{2!} + \frac{(1+u) \cdot u \cdot (1+v) \cdot x_{+1}}{2!} - \frac{u \cdot v \cdot (1+u) \cdot x_{+2}}{3!}, \quad (32)$$

де u та v – параметри, що визначаються за формулами:

$$u = \frac{t - t_{-1}}{t_{+1} - t_{-1}}, \quad v = 1 - u,$$

x_{-2} , x_{-1} , x_{+1} , x_{+2} – ординати вузлових точок, які відповідають абсцисам t_{-2} , t_{-1} , t_{+1} , t_{+2} , причому значення шуканої точки t лежить у

межах $t_{-1} - t_{+1}$.

Інтерполяційна формула (32) може застосовуватися і поза основним інтервалом $t_{-1} < t < t_{+1}$ з деякою втратою точності. Тому такий випадок використовується тільки на початку і в кінці таблиці координат експериментальних точок кривої розчинності.

На рис. 9 подана блок-схема алгоритму параболічної інтерполяції для опису кривої розчинності та метастабільної границі водно-сольових розчинів.

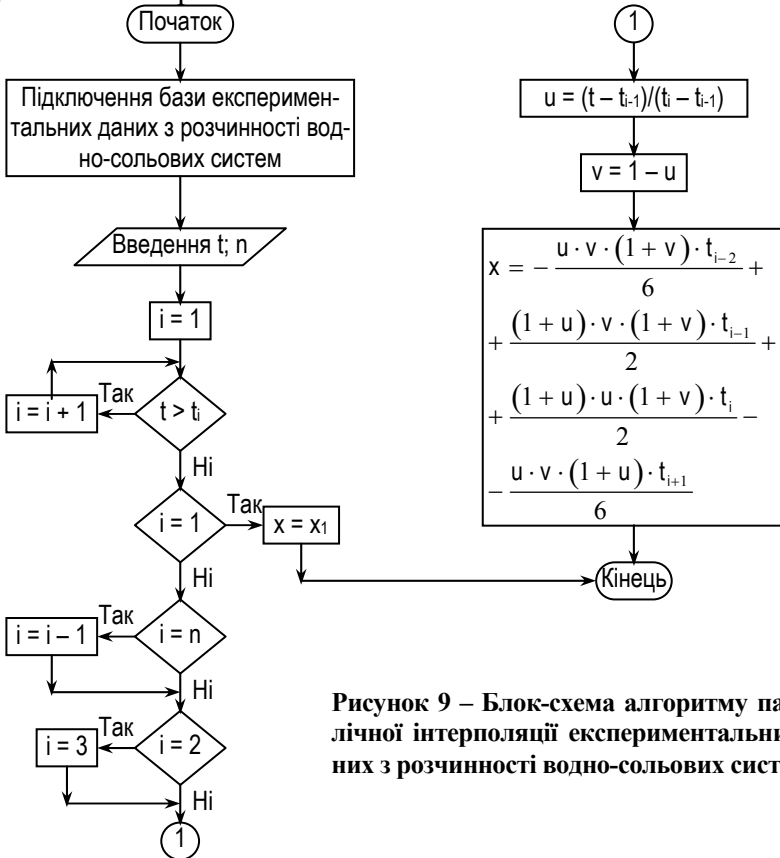


Рисунок 9 – Блок-схема алгоритму параболічної інтерполяції експериментальних даних з розчинності водно-сольових систем

1.4.2 Комп'ютерний розрахунок теплофізичних параметрів водно-сольових розчинів

У розрахунках потрібно визначати теплофізичні характеристики кристалів та їх водних розчинів (густина, динамічну в'язкість, теплоємність, теплоту кристалізації, коефіцієнт моле-

кулярної дифузії). Ці дані також можуть бути узагальнені та подані графічно. Для цього використовувалася лінійна інтерполяція за формулою

$$y(u) = y_{+1} \cdot u + y_{-1} \cdot v, \quad (33)$$

блок-схему алгоритму розрахунку якої подано на рис. 10.

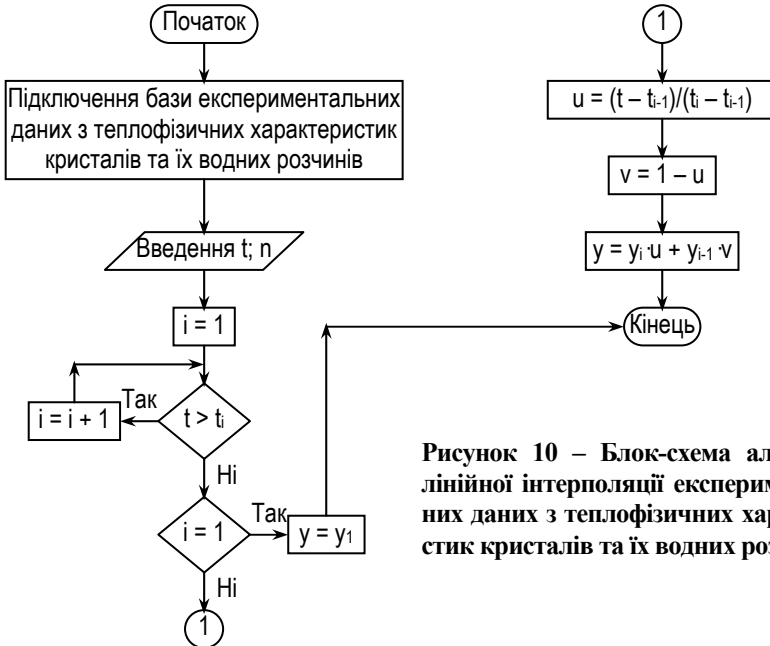


Рисунок 10 – Блок-схема алгоритму лінійної інтерполяції експериментальних даних з теплофізичних характеристик кристалів та їх водних розчинів

Теплофізичні характеристики деяких водно-сольових розчинів можна також розрахувати, використовуючи рівняння (10), (12), (13), (16). При цьому константи, що входять у рівняння (10) і (12) і додаткові дані з фізико-хімічних властивостей розчинника і розчинного (молярна маса та об'єм, густина та питома теплоємність солі та інші) також автоматично вибираються з бази експериментальних даних для конкретної системи.

Визначення характеристик водно-сольових систем, а також побудову їх графічних залежностей від температури дуже зручно проводити в середовищі Microsoft Excel.

1.4.3 Комп'ютерний розрахунок граничного пересичення та побудова діаграми стану водно-сольового розчину

Комп'ютерний розрахунок граничних пересичень та побудова

діаграми стану водно-сольових розчинів здійснюються за рівнянням (22) згідно з алгоритмом, блок-схема якого наведена на рис. 11. При цьому ординати кривої розчинності визначаються за допомогою параболічної інтерполяції, а ординати метастабільної границі розраховуються за формулою

$$x_{epi} = x_{0i} + \Delta x_{epi} \quad (34)$$

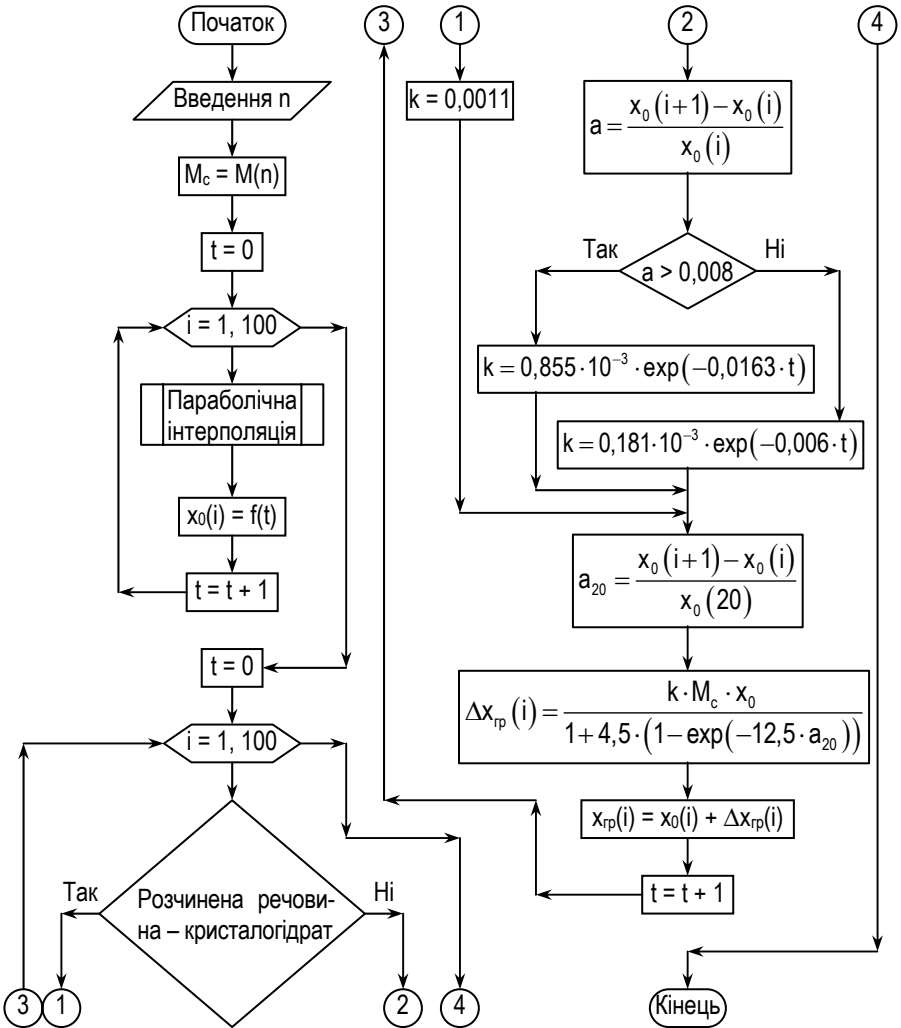


Рисунок 11 – Блок-схема алгоритму розрахунку граничних пересичень і ординат кривої розчинності та метастабільної границі водно-сольових розчинів

На рис. 12 і 13 наведені побудовані в середовищі Microsoft Excel діаграма стану і температурні залежності густини та динамічної в'язкості водно-сольових розчинів сульфату калію.

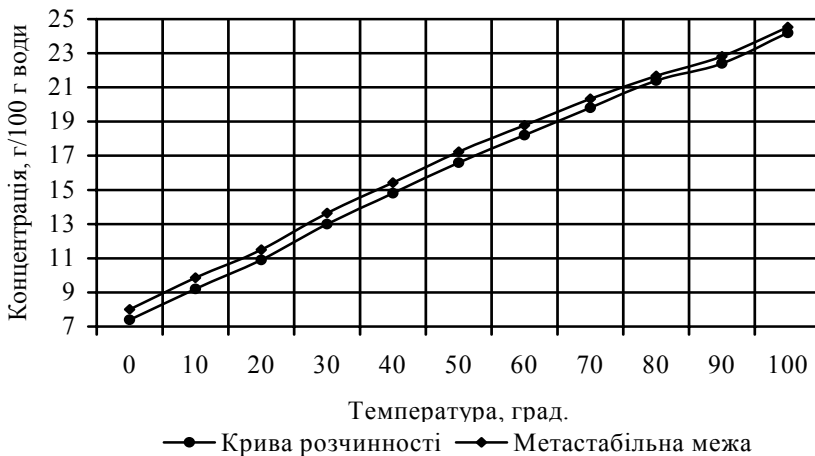


Рисунок 12 – Діаграма розчинності сульфату калію у воді

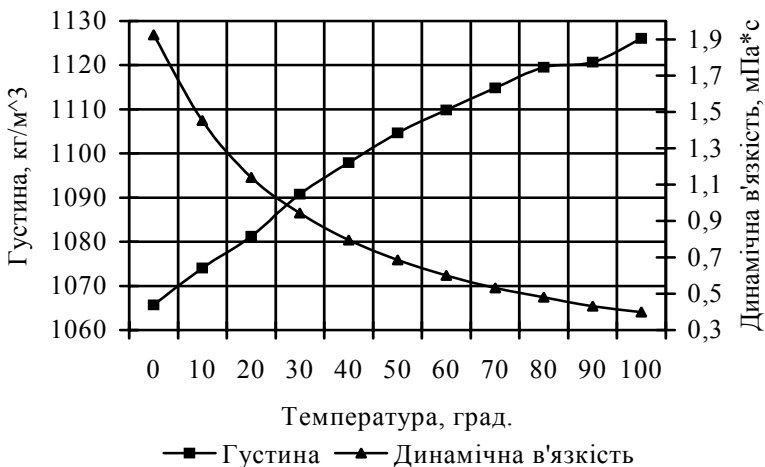


Рисунок 13 – Залежність густини та динамічної в'язкості насичених розчинів сульфату калію від температури

Розрахунок фізико-хімічних властивостей водного розчину сульфату калію, за якими будувалися рис. 12 та 13, наведено в додатку Б.5 у вигляді електронної таблиці Microsoft Excel. Щоб отримати аналогічну таблицю для водного розчину будь-якої іншої солі, необхідно в комірки B2, B5 – B15, D2 – F2, H2 – J2 ввести відповідні довідникові дані.

2 ТЕХНОЛОГІЯ І ТЕХНІКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОЛЕЙ У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ КРИСТАЛІВ

2.1 Систематизація і вибір методу кристалізації та апаратури для її проведення

Згідно з сучасним світоглядом [7,15] процеси кристалізації та кристалізаційні установки систематизують за такими ознаками:

1 За методом одержання пересиченого розчину – охолоджувальні (ізогідричні), випарні (ізотермічні), комбіновані (при одночасному вакуумному випарюванні та охолодженні), реакційні та висолюючі установки. Серед перелічених методів найбільшого розповсюдження здобули ізогідрична, ізотермічна, комбінована та реакційна кристалізація.

Якщо розчинність солі, що кристалізується, значно збільшується з підвищенням температури, то при отриманні безводних солей доцільно застосовувати охолоджувальну кристалізацію при температурах навколишнього середовища або з використанням охолодженого розсолу, що дозволяє підвищити ступінь добування солі з розчину. Якщо сіль кристалізується в кристалогідратній формі, то температурний режим процесу визначається діапазоном температур утворення та існування кристалогідрату.

Якщо розчинність солі мало змінюється в залежності від температури, то застосовуються випарні кристалізаційні установки при кристалізації в температурному діапазоні 30 – 60 °С.

2 За способом організації процесу кристалізатори поділяють на апарати періодичної та безперервної дії. Найбільш істотно обидва процеси відрізняються якістю готового продукту і вартістю технологічних операцій, що відбуваються за кристалізацією.

Періодичний процес, якщо не застосовувати ретельного технологічного та аналітичного контролю, фактично не можна відтворити точно у кожному окремому циклі. Чистота і величина

кристалів, отриманих в одному з них, можуть бути цілком різними, ніж в інших циклах; подальша обробка продукту буде пов'язана з додатковими труднощами при відокремленні кристалів від маточного розчину та їх сушінні. Можливе одержання нестандартного продукту, який потім необхідно переробляти.

При безперервній кристалізації встановлюється рівновага між надходженням і витратою енергії та речовини. Якщо умови процесу на вході в апарат і на виході з нього підтримуються незмінними, то протягом усього робочого циклу постійними залишаються і умови усередині апарата, а також якість отриманого продукту.

3 За характером взаємодії кристалів з розчином виділяють такі основні типи кристалізаторів: з пристроєм, що перемішує (Swenson DTB); з примусовою циркуляцією (FC); з примусовою циркуляцією та накопиченням твердої фази (FCSC); з псевдозрідженим шаром кристалів (Oslo та Crystall); з циркулюючою суспензією та відбором змішаного продукту (MSMPR).

4 За дисперсним складом кристалічної суспензії, що відбирається з апарата, – з некласифікованим, частково класифікованим та класифікованим відведенням кристалів.

Прагнення інтенсифікувати процес кристалізації з розчинів та зробити його керованим привело до створення різноманітних конструкцій кристалізаційних апаратів, що характеризуються безперервністю процесу та високою питомою продуктивністю. Тому сучасні кристалізатори запропоновано [14,15] розділити на два класи: апарати з циркулюючим розчином та циркулюючою суспензією. Кожен з цих класів може бути розподілений на три підкласи: охолоджувальні, вакуумні та випарні.

Кристалізатори з циркулюючим розчином відносять до групи апаратів з накопиченням твердої фази. Кристалізатори з циркулюючою суспензією можуть працювати як з накопиченням твердої фази, так і без неї. За гідродинамічними умовами кристалізатори з циркулюючим розчином та суспензією можна віднести до однієї множини циркуляційних кристалізаторів, що містять дев'ять основних видів апаратів [15].

Серед циркуляційних кристалізаторів особливе місце займають класифікуючі кристалізатори, які призначені для отримання

крупнокристалічного та однорідного за розміром зерен продукту. Вони відрізняються від інших кристалізаторів тим, що пересичення створюється в одній частині апарата, а знімається в іншій його частині, що містить шар кристалів, який підтримується в псевдозрідженому стані висхідним потоком розчину. При цьому відбувається безперервне відновлення поверхні взаємодії фаз, що забезпечує інтенсивний масообмін між кристалами, що ростуть, і пересиченим розчином, а також гідравлічна класифікація кристалів за розмірами, в результаті якої частинки малих розмірів залишаються в псевдозрідженому стані у верхніх зонах шару та зростають, осаджуючись з малою швидкістю; кристали заданих розмірів, долаючи сили інерції потоку, осаджуються в нижню секцію кристаловиросувавача, звідки відводяться як продукційні [1,7,14].

2.2 Конструктивні особливості та принцип дії класифікуючих кристалізаторів

Однією з перших установок, в якій був реалізований принцип кристалізації в псевдозрідженому шарі з частковою класифікацією кристалів, є установка “Осло”, пізніше названа “Кристал”. Її особливістю є можливість регулювання розміру одержуваних кристалів за рахунок зміни технологічних параметрів процесу.

Охолоджувальний кристалізатор з псевдозрідженим шаром, зображений на рис. 14 *a*, складається з корпусу 1, циркуляційного насоса 15 і теплообмінника 10, з'єднаних у замкнутий контур циркуляційними трубами 2, 4. Для покращання умов кристалізації та регулювання розміру кристалів до апарата часто прилаштовують допоміжний насос 12 (для циркуляції охолоджувальної води) та відстійником дрібної солі 5.

Гарячий концентрований розчин безперервно надходить через штуцер 16 у всмоктувальну циркуляційну трубу 2 і змішується там з циркулюючим маточним розчином, об'ємна витрата якого в багато разів перевищує витрату розчину, що переробляється. У результаті температура і концентрація розчину після змішування підвищуються незначно, та розчин практично залишається насиченим. Протікаючи потім через трубки теплообмінника 10, розчин охолоджується, набуваючи невеликого пересичення ($3 - 5 \text{ кг/м}^3$).

Пересичений розчин по трубі 4 надходить у нижню частину

корпуса кристалізатора та рухається вісхідним потоком, підтримуючи кристали, що ростуть, у псевдозрідженому стані. Лінійна швидкість розчину в апараті складає 1 – 5 см/с і регулюється вентилем 14 так, щоб кристали не осідали на дно і не виносилися в циркуляційний контур.

Готовий кристалічний продукт безперервно або періодично відводиться з нижньої частини корпусу через кран 17 або будь-який інший розвантажувальний пристрій (сифон, ерліфт, насос, солезбірник і т. п.). Надлишок маточного розчину відводиться через переливний штуцер 3 у збірник та на подальше перероблення.

Вакуум-кристалізатор з псевдозрідженим шаром за принципом дії схожий на охолоджувальний кристалізатор типу “Крис-

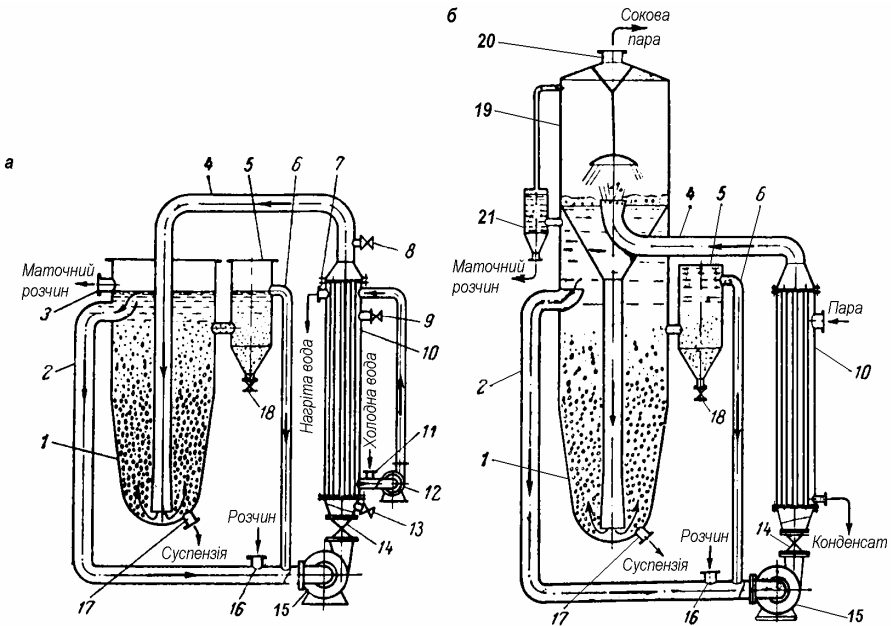


Рисунок 14 – Класифікуючі кристалізатори: а – охолоджувальний; б – випарний: 1 – корпус апарата; 2, 4 – циркуляційні труби; 3 – штуцер для зливу маточного розчину; 5 – відстійник дрібної солі; 6 – зливна труба з відстійника; 7, 11 – штуцери для введення та виведення охолоджувальної води; 8, 9, 13 – крани; 10 – трубчастий теплообмінник; 12 – насос для циркуляції охолоджувальної води; 14 – вентиль; 15 – циркуляційний насос; 16 – штуцер для введення розчину; 17 – патрубок для розвантаження суспензії; 18 – штуцер для відведення дрібної солі; 19 – сепаратор; 20 – штуцер сокової пари; 21 – посудина для відведення маточного розчину

тал” з тією лише різницею, що пересичення в ньому створюється в результаті самовипаровування частини розчинника під певним тиском або під вакуумом. Конструктивно вакуум-кристалізатори з псевдозрідженим шаром можна розділити на відкриті та герметичні.

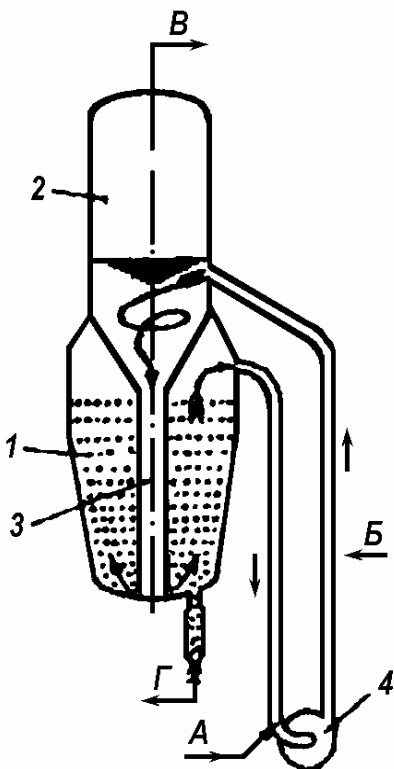
Випарний кристалізатор з псевдозрідженим шаром (рис. 14 б) схожий на вакуум-кристалізатор типу “Кристал” з герметичним корпусом та широко використовується в багатокорпусних випарних установках з примусовою циркуляцією розчину.

Гарячий концентрований розчин надходить в апарат через штуцер 16 та змішується з циркулюючим маточним розчином. Суміш надходить в теплообмінник 10, де нагрівається за рахунок тепла гріючої пари на 1 – 5 °С вище температури кипіння розчину. Потім у сепараторі 19 розчин випаровується під вакуумом і при цьому охолоджується. Сокова пара з сепаратора відводиться через штуцер 20. Пересичення розчину, що виникає при частковому випарюванні розчинника, не виходить за межі, допустимі для одержання крупних кристалів. Пересичений розчин по центральній трубі надходить в корпус 1, і далі процес відбувається так само, як в охолоджувальному кристалізаторі. Рівень розчину в апараті підтримується шляхом відведення маточного розчину через посудину 21, з'єднану з корпусом і сепаратором.

Класифікуючі кристалізатори також використовуються в процесах отримання солей із розчинів, які утворюються в результаті реакційної кристалізації в циркуляційному контурі – безпосереднього змішування початкових компонентів, що належать до складу цільового продукту, або в результаті висолюючої кристалізації – реакції обмінного заміщення компонентів або введення в розчин додаткового компонента, що знижує розчинність цільового продукту, який виділяється у формі кристалічного осаду.

На рис. 15 подано реакційний кристалізатор з псевдозрідженим шаром [1,7] для отримання сульфату амонію.

Водний розчин сірчаної кислоти безперервно подається у всмоктувальну лінію перед циркуляційним насосом і рівномірно розподіляється у розчині. В напірну лінію за кільцевим розподільником вводиться газоподібний аміак. За рахунок тепла реакції



розчин підігрівається на кілька градусів та, надійшовши у випарник, скипає під відповідним тиском, що визначає температуру процесу кристалізації. Далі процес проходить аналогічно до раніше розглянутого для випарних кристалізаторів.

Рисунок 15 – Класифікуючий реакційний кристалізатор типу “Кристал”: А – введення розчину кислоти; Б – введення газу; В – відведення пари; Г – відбір кристалів; 1 – кристаловирощувач; 2 – випарник; 3 – опускна труба; 4 – циркуляційний насос

Такі кристалізатори використовуються також для отримання фосфатів амонію при реакції між газоподібним аміаком і екстракційною фосфорною кислотою, у виробництві полуторного гідрату карбонату калію при реакції між газоподібним двоокисом вуглецю і розчином каустичної соди.

Проектування кристалізаційних установок з класифікуючими кристалізаторами містить в собі послідовне вирішення таких завдань: 1) на основі вивчення фізико-хімічних і кристалізаційних властивостей системи сіль – розчин вибирають спосіб кристалізації та визначають параметри розчину при робочих умовах процесу; 2) використовуючи рівняння матеріального балансу, розраховують циркуляційний цикл установки, продуктивність апарата, витрату початкового і циркулюючого розчину; 3) використовуючи рівняння теплового балансу, визначають тепловий потік, кількість теплоносія, вибирають теплообмінне обладнання; 4) на основі розрахунку гідродинамічних параметрів процесу з урахуванням розміру продукційних кристалів та кристалів, що виносяться в циркуляційний контур, знаходять робочу швид-

кість розчину у відповідному поперечному перетині та розраховують діаметр апарата; 5) використовуючи рівняння масопередачі, з урахуванням кінетичних параметрів процесу обчислюють об'єм кристалічної суспензії, висоту псевдозрідженого шару кристалів, висоту апарата; 6) розраховують і вибирають допоміжне обладнання для нормального функціонування класифікуючого кристалізатора та кристалізаційної установки.

2.3 Матеріальні та теплові баланси кристалізаційних установок

Основою для визначення розмірів кристалізатора та оцінки кристалізації як частини виробничого процесу є матеріальні та теплові баланси [13]. Тому обґрунтованому складанню матеріальних та теплових балансів необхідно приділяти належну увагу.

Для розрахунку матеріальних потоків, які беруть участь в процесі кристалізації, складають матеріальний баланс за сукупною масою речовин

$$G_{np} = G_{\kappa} + G_{mp} + W, \quad (34)$$

та баланс за розчиненою масою безводного продукту

$$G_{np} \cdot x_{np} = G_{\kappa} \cdot k_m + G_{mp} \cdot x_{mp}, \quad (35)$$

де k_m – співвідношення молекулярних мас безводної солі та кристалогідрату в продукті.

Сумісне розв'язання рівнянь (34) і (35) дозволяє визначити теоретичний вихід солі при кристалізації та кількість вилученого розчинника:

$$G_{\kappa} = \frac{G_{np} \cdot (x_{np} - x_{mp}) + W \cdot x_{mp}}{k_m - x_{mp}}, \quad (36)$$

$$W = \frac{G_{np} \cdot (k_m - x_{np}) - G_{mp} \cdot (k_m - x_{mp})}{k_m}. \quad (37)$$

У кристалізаційній установці охолоджувального – ізогідричного типу (рис. 16а) $W = 0$, і рівняння (36) набуває вигляду

$$G_{\kappa} = \frac{G_{np} \cdot (x_{np} - x_{mp})}{k_m - x_{mp}}. \quad (38)$$

У кристалізаційній установці випарного – ізотермічного типу

(рис. 16б) $x_{np} = x_{mp}$, і рівняння (36) набуває вигляду

$$G_k = \frac{W \cdot x_{mp}}{k_m - x_{mp}} \quad (39)$$

При адиабатичному випарюванні рівняння (36) необхідно розв'язувати разом з рівнянням теплового балансу.

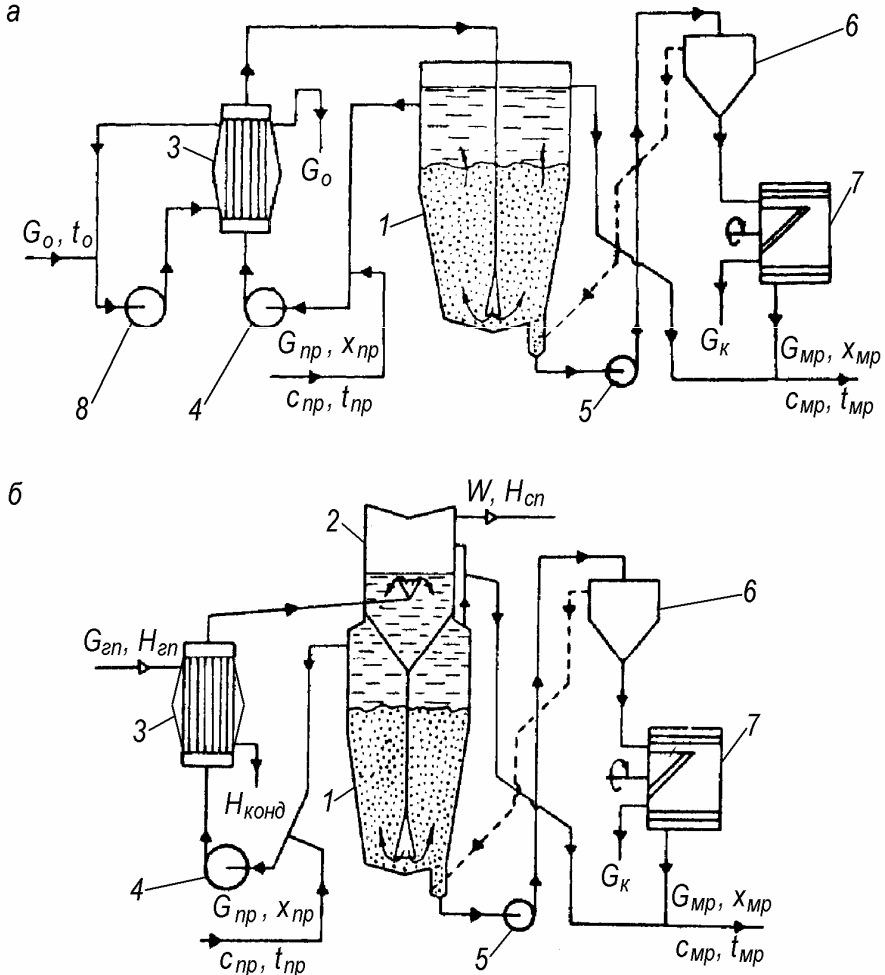


Рисунок 16 – Схема матеріальних і теплових потоків кристалізаційної установки охолоджувального (а) та випарного (б) типу: 1 – кристаловирощувач; 2 – випарник; 3 – трубчастий теплообмінник; 4 – насос для циркуляції маточного розчину; 5 – насос для відведення суспензії; 6 – кристалозгущувач; 7 – центрифуга; 8 – насос для циркуляції охолоджувального агента

Тепловий баланс кристалізатора в загальному вигляді запи-
сують таким чином:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8. \quad (40)$$

Прихід теплоти складається з фізичної теплоти розчину, що
надходить $Q_1 = G_{np} \cdot c_{np} \cdot t_{np}$, теплоти кристалізації $Q_2 = G_{\kappa} \cdot q$
і теплоти, що надходить від зовнішніх джерел $Q_3 = G_{zn} \cdot H_{zn}$ або
 $Q_3 = G_o \cdot c_o \cdot t_{on}$.

Витрата теплоти визначається як сума теплот, що відводиться
відповідно з маточним розчином $Q_4 = G_{mp} \cdot c_{mp} \cdot t_{mp}$, з кристала-
ми $Q_5 = G_{\kappa} \cdot c_{\kappa} \cdot t_{mp}$, з соковою парою $Q_6 = W \cdot H_{cn}$, з конденса-
том гріючої пари $Q_7 = G_{zn} \cdot H_{конд}$ або з охолоджувальним аген-
том $Q_7 = G_o \cdot c_o \cdot t_{ок}$, а також теплових втрат Q_8 .

В окремих випадках кристалізації деякі доданки рівняння (40)
відсутні.

Для ізогідричної кристалізації $Q_6 = 0$, тоді рівняння теплового
балансу набуває вигляду

$$\begin{aligned} G_{np} \cdot c_{np} \cdot t_{np} + G_{\kappa} \cdot q + G_o \cdot c_o \cdot t_{on} = \\ = G_{mp} \cdot c_{mp} \cdot t_{mp} + G_{\kappa} \cdot c_{\kappa} \cdot t_{mp} + G_o \cdot c_o \cdot t_{ок} + Q_8. \end{aligned} \quad (41)$$

Теплота, що забирається охолоджувальним агентом, дорівнює

$$Q_o = Q_7 - Q_3 = G_o \cdot c_o \cdot (t_{ок} - t_{on}). \quad (42)$$

Сумісне розв'язання рівнянь (41) і (42) дозволяє визначити
витрату охолоджувального агента G_o :

$$G_o = \frac{G_{\kappa} \cdot (c_{np} \cdot t_{np} + q - c_{\kappa} \cdot t_{mp}) + G_{mp} \cdot (c_{np} \cdot t_{np} - c_{mp} \cdot t_{mp}) - Q_8}{c_o \cdot (t_{ок} - t_{on})}.$$

Для ізотермічної кристалізації при випарюванні частини роз-
чинника рівняння теплового балансу є таким:

$$\begin{aligned} G_{np} \cdot c_{np} \cdot t_{np} + G_{\kappa} \cdot q + G_{zn} \cdot H_{zn} = \\ = G_{mp} \cdot c_{mp} \cdot t_{mp} + G_{\kappa} \cdot c_{\kappa} \cdot t_{mp} + W \cdot H_{cn} + G_{zn} \cdot H_{конд} + Q_8. \end{aligned} \quad (43)$$

Теплота гріючої пари, що витрачається на підігрівання роз-
чину до температури кіпіння та випаровування частини розчин-
ника, дорівнює

$$Q_n = Q_3 - Q_7 = G_{en} \cdot (H_{en} - H_{конд}). \quad (44)$$

Сумісне розв'язання рівнянь (43) і (44) дозволяє визначити витрату гріючої пари на здійснення процесу кристалізації

$$G_{en} = \frac{G_k \cdot (c_k \cdot t_{mp} - c_{np} \cdot t_{np} - q) + G_{mp} \cdot (c_{mp} \cdot t_{mp} - c_{np} \cdot t_{np})}{H_{en} - H_{конд}} + \frac{W \cdot (H_{cn} - c_{np} \cdot t_{np}) + Q_8}{H_{en} - H_{конд}}.$$

Для вакуум-кристалізації $Q_3 = 0$, $Q_7 = 0$, тоді рівняння (40) записується у вигляді

$$\begin{aligned} G_{np} \cdot c_{np} \cdot t_{np} + G_k \cdot q = \\ = G_{mp} \cdot c_{mp} \cdot t_{mp} + G_k \cdot c_k \cdot t_{mp} + W \cdot H_{cn} + Q_8. \end{aligned} \quad (45)$$

Якщо не враховувати втрати тепла Q_8 і підставити в рівняння (45) значення G_k та W відповідно з формул (35) і (37), то одержимо витрату маточного розчину

$$G_{mp} = G_{np} \cdot \frac{[c_{np} \cdot t_{np} \cdot k_m + x_{np} \cdot (q - c_k \cdot t_{mp}) - H_{cn} \cdot (k_m - x_{np})]}{[c_{mp} \cdot t_{mp} \cdot k_m + x_{mp} \cdot (q - c_k \cdot t_{mp}) - H_{cn} \cdot (k_m - x_{mp})]}. \quad (46)$$

Шляхом сумісного розв'язання рівнянь (45) і (46) визначають кількість розчинника W , вилученого при вакуум-кристалізації, а потім за формулою (36) – вихід викристалізованої солі.

2.4 Багатокорпусні кристалізаційні установки

Сучасні багатотоннажні виробництва мають продуктивність за початковим розчином до $500 \text{ м}^3/\text{год}$, тоді як гранична продуктивність однокорпусних кристалізаційних установок становить $25 - 50 \text{ м}^3/\text{год}$. Крім того, енергоємність процесу кристалізації потребує рекуперації тепла, що в одноступінчатій установці практично неможливо через низькі параметри сокової пари. У зв'язку з цим для багатотоннажних виробництв застосовуються більш економічні багатоступінчасті кристалізаційні установки.

На рис. 17 подана технологічна схема триступінчастої кристалізаційної установки з класифікуючими вакуум-кристалізаторами, в яких суспензія вивантажується з кожного корпусу, а маточний розчин надходить у наступний апарат як початковий.

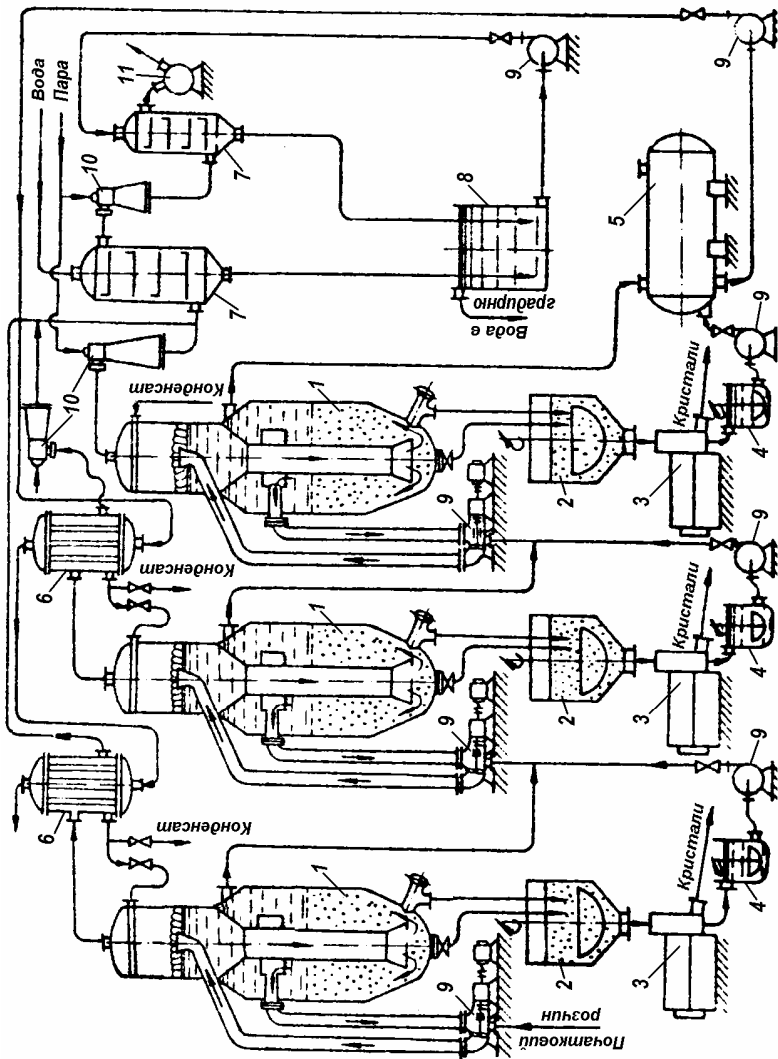


Рисунок 17 – Схема триступінчастої вакуум-кристалізаційної установки. 1 – вакуум-кристалізатори; 2 – кристалозушувачі; 3 – центрифуги; 4 – збірники фугату; 5 – збірник маточного розчину; 6 – кожухотрубчасті конденсатори; 7 – барометричні конденсатори; 8 – збірник води; 9 – циркуляційні насоси; 10 – ежектори; 11 – вакуум-насос

Багатоступінчасті вакуум-кристалізаційні установки дозволяють рекуперувати частину тепла сокової пари перших за ходом розчину апаратів. Це тепло витрачається на підігрівання розчинів та інші технологічні потреби.

Застосування багатокорпусних випарних кристалізаційних установок дозволяє більш економно використовувати теплоту за рахунок багаторазового вживання пари, для чого з'єднують декілька апаратів, тиск в яких підтримують таким чином, щоб вторинну пару з попереднього корпусу можна було вживати як гріючу в наступному корпусі. Тиск вторинної пари в першому корпусі випарної кристалізаційної установки обирають виходячи з фізико-хімічних властивостей розчину, що кристалізується, розподілу температур кристалізації в корпусах, особливостей виробництва і тиску гріючої пари.

При роботі багатокорпусних випарних кристалізаційних установок частину вторинної пари (екстрапари) використовують для обігрівання інших апаратів (підігрівачів, опалювальної системи та ін.). У промисловості використовують також випарні кристалізаційні установки, окремі корпуси яких додатково обігрівають парою з інших установок.

2.5 Розрахунок циркуляційного циклу кристалізаційних установок і вибір насосів

Стабільну та тривалу роботу кристалізаційної установки з класифікуючим кристалізатором можна забезпечити при правильному виборі циркуляційного насоса. З досвіду роботи промислових кристалізаційних установок відомо, що середнє пересичення розчину в апараті складає 2 – 5 кг солі/м³ розчину [1,12,13] та не повинне перевищувати граничного значення, що визначається за формулою (22).

Для забезпечення заданої продуктивності установки за кристалами мінімальну об'ємну витрату циркулюючого розчину рекомендовано [12,13] визначати за формулою

$$V_{ци} = G_k / \Delta x_{zp} . \quad (47)$$

За знайденою об'ємною витратою вибирають циркуляційний насос. В табл. А.7 наведені характеристики відцентрових хімічних насосів, що використовують як циркуляційні.

При використанні заглибних і консольних хімічних насосів не потрібний високий напір, створюваний цими насосами, тому доцільно замінювати привод на електродвигун з меншою частотою обертання, тим самим поліпшуючи роботу сальникового ущільнення та зменшуючи подрібнення кристалів у робочому колесі насоса. При заміні двугуна слід перелічити витратні та енергетичні характеристики насоса за формулами:

$$V_1 = V_0 \cdot \left(\frac{n_1}{n_0} \right), \quad H_1 = H_0 \cdot \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^2, \quad N_1 = N_0 \cdot \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^3, \quad (48)$$

де n_0, n_1 – частоти обертання двигуна відповідно в стандартних умовах та в умовах, що змінилися; V_0, V_1 – продуктивності; H_0, H_1 – напори; N_0, N_1 – споживані потужності.

Відбір кристалічної суспензії з кристалізатора найчастіше здійснюється за допомогою насоса, що відкачує суспензію із солезбірника у кристалозгущувач. Після попереднього згущування суспензії у кристалозгущувачі частина маточного розчину по переливній лінії повертається у кристалізатор.

Насос для відбирання суспензії із кристалізатора вибирають за об'ємною витратою суспензії за такою формулою

$$V_{вс} = \frac{G_k}{\rho_k \cdot (1 - \varepsilon_{вс})}, \quad (49)$$

де $\varepsilon_{вс}$ – порізність кристалічної суспензії, що відбирається із солезбірника, $\varepsilon_{вс} = 0,65 - 0,75$ (для збереження її текучості) [1].

У зв'язку з тим, що малопродуктивні насоси для перекачування суспензій промисловістю не випускаються, виникає необхідність шукати інші рішення. Таким рішенням є використання ежекторних насосів, у яких робочим середовищем є маточний розчин [7]. Використання ежекторного насоса дозволяє регулювати швидкість відбирання кристалічної суспензії та виключає можливість подрібнення кристалів.

Об'ємна витрата маточного розчину, що повертається у кристалізатор із кристалозгущувача

$$V_{вр} = V_{вс} - V_{yc} = \frac{G_k}{\rho_k} \cdot \frac{\varepsilon_{вс} - \varepsilon_{yc}}{(1 - \varepsilon_{вс}) \cdot (1 - \varepsilon_{yc})}, \quad (50)$$

де V_{yc} , ε_{yc} – об'ємна витрата і порізність ущільненої суспензії, що надходить на центрифугування, $\varepsilon_{yc} = 0,5 - 0,55$.

Продуктивність циркуляційного насоса за охолоджувальним агентом розраховується за умовою $V_{цно} \geq (8 - 10)V_o$ [7]. При цьому створюється турбулентний режим течії охолоджувального агента в міжтрубному просторі теплообмінника для отримання більш високих значень коефіцієнта тепловіддачі, а також забезпечується сталість температури суміші, що надходить у теплообмінник, з відхиленням не більше ніж $0,5$ °С при зміні температури свіжого охолоджувального агента в межах ± 5 °С.

2.6 Вибір теплообмінного обладнання

Стабільна робота кристалізаційної установки залежить від правильного вибору теплообмінного обладнання.

В установках охолоджувального типу переважно використовують вертикальні одноходові кожухотрубні теплообмінники з подачею розчину в труби діаметрами $32 \times 2,5$, 38×3 , 57×3 мм, довжиною $2 - 4$ м. Щоб уникнути зайвого вторинного зародкотворення в циркуляційному циклі, швидкість руху розчину в трубах береться у межах $0,5 - 0,8$ м/с.

Розрахункова площа поверхні теплопередачі теплообмінника-охолоджувача знаходиться за рівнянням

$$F_o = \frac{Q_o}{K_m \cdot \Delta t_o}, \quad (51)$$

де K_m – коефіцієнт теплопередачі в охолоджувачі, $K_m = 250 - 400$ Вт/(м²·К); Δt_o – середня різниця температур між циркулюючим маточним розчином і охолоджувальним агентом, $\Delta t_o = 3 - 4$ °С.

У кристалізаційних установках випарного типу вимоги до вибору підігрівача не такі жорсткі. В підігрівачах швидкість руху розчину в трубах береться у межах $1,2 - 1,5$ м/с, тут трубчатка менше схильна до інкрустацій солей.

Розрахункова площа поверхні теплопередачі теплообмінника-підігрівача знаходиться за формулою

$$F_n = \frac{Q_n}{K_m \cdot \Delta t_n}, \quad (52)$$

де K_m – коефіцієнт теплопередачі у підігрівачі, $K_m = 500 -$

800 Вт/(м²·К); Δt_n – середня різниця температур між парою, що конденсується, і циркулюючим маточним розчином, $\Delta t_n = t_{\text{коно}} - t_{\text{мр}}$.

Після вибору теплообмінника виконуються гідродинамічні та теплові розрахунки для визначення коефіцієнтів тепловіддачі та уточнення величини прийнятого коефіцієнта теплопередачі.

3 РОЗРАХУНОК РОБОЧОГО ОБ'ЄМУ ТА РОЗМІРІВ КЛАСИФІКУЮЧИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ

3.1 Гідродинаміка псевдозріженого шару кристалів у циліндричному і циліндроконічному кристаловирощувачі

Основною структурною складовою класифікуючого кристалізатора є циліндричний або циліндроконічний кристаловирощувач. Циліндричні апарати більш стабільно працюють у режимі гідрокласифікації з відношенням діаметрів частинок ($d_{\text{max}}/d_{\text{min}} \leq 3$), при цьому отримують більш однорідний продукт.

Особливістю циліндроконічних апаратів є робота з дисперсними частинками більш широкого гранулометричного складу при співвідношеннях ($d_{\text{max}}/d_{\text{min}} \leq 6$) [7]. Але при кутах розкриття конуса $\alpha > 22^\circ$ внаслідок утворення центрального ядра потоку та циркуляції частинок у шарі значно знижується чіткість їх класифікації за розмірами [9].

Розглянемо сталий процес гідрокласифікації та росту кристалів у апараті з циліндричним (рис. 18 а) і циліндроконічним (рис. 18 б) корпусом, припускаючи, що процес проходить в ізотермічних умовах при незмінних властивостях взаємодіючих фаз; форма кристалів у процесі росту не змінюється і не залежить від їх розміру; рух фаз відбувається в режимі ідеального витиснення; існує баланс числа частинок, що перетікають за одиницю часу у міру росту з вищерозміщених зон псевдозріженого шару в нижчі; кристали в будь-якому перерізі шару однаково доступні та ростуть зі швидкістю, пропорційною середньому пересиченню розчину.

Увесь об'єм псевдозріженого класифікованого шару кристалів будемо розглядати зверху до низу як складений з окремих, вузьких монофракцій зерен, що розміщуються одна над одною з поступово зростаючим розміром кристалів. На верхній межі псев-

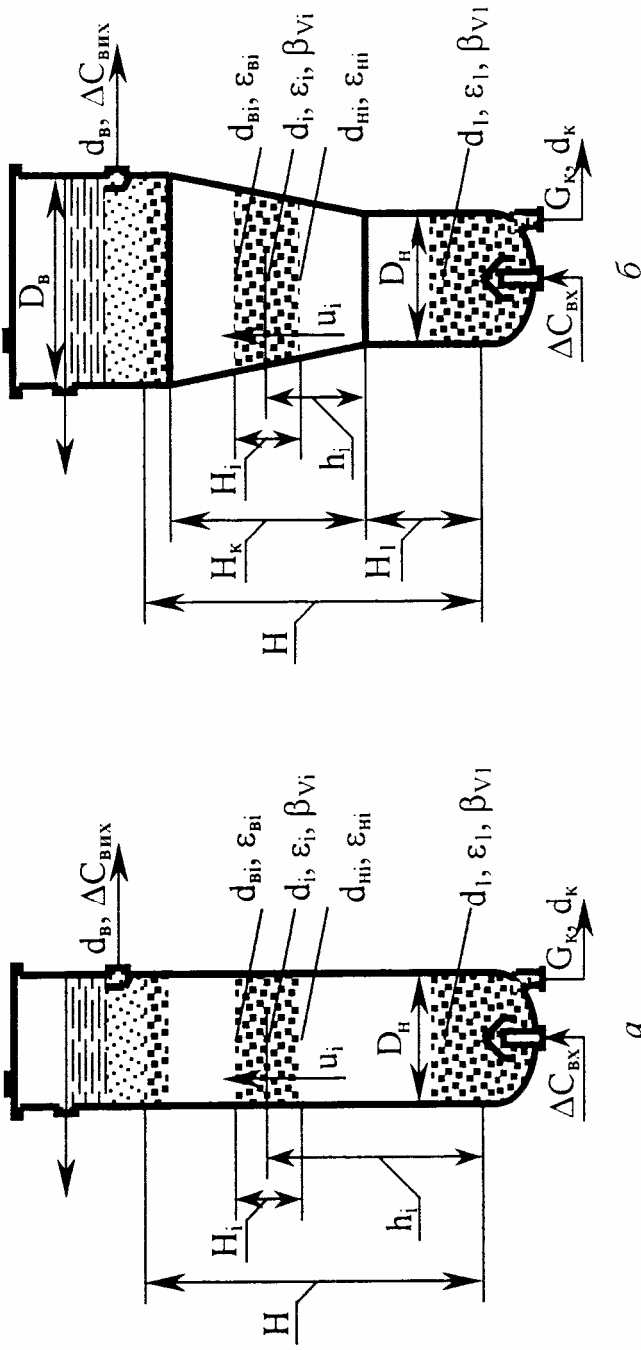


Рисунок 18 – Розрахункова схема циліндричного (а) і циліндричного з конічним дном (б) класифікаційного кристалізатора

дозрілого шару знаходяться кристали мінімального діаметра d_e та порівнюються з діаметром зерен, що виносяться в циркуляційний цикл, з нижньої циліндричної секції відводяться продукційні кристали з розміром частинок d_k [7].

Кожна з окремих монофракцій характеризується максимальним d_{ni} , середнім d_i та мінімальним d_{ei} розміром кристалів, а також модулем дисперсності m_d , при цьому взято до уваги те, що $d_{ei} = d_{ni+1}$; $m_d = d_{ni}/d_{ei}$.

Виразивши d_{ni} , d_{ei} та d_i через розмір продукційних кристалів і номер монофракції з урахуванням прийнятого модуля дисперсності, одержимо

$$d_{ni} = d_k / m_d^{i-1}, \quad d_{ei} = d_k / m_d^i, \quad d_i = d_k / m_d^{i-0.5}. \quad (53)$$

Одним з найважливіших факторів, що визначають умови процесу кристалізації як у локальному об'ємі окремої монофракції, так і у всьому об'ємі псевдозрілого шару кристалів, є гідродинамічна обстановка в кристаловирощувачі.

Аналіз великої кількості робіт [9,14] дозволив зробити висновок про те, що в умовах тісної взаємодії монодисперсних частинок одна з одною та з висхідним потоком рідини у циліндричному апараті розширення псевдозрілого шару в перехідному режимі обтікання зерен найбільш вдало описується емпіричним рівнянням Річардсона – Закі

$$u = w_e \cdot \varepsilon^z \quad (54)$$

або в критеріальному вигляді

$$Re = Re_e \cdot \varepsilon^z, \quad (54')$$

де z – показник, що враховує тісні умови взаємодії та режим обтікання частинок.

Для перехідного режиму обтікання частинок в інтервалі чисел Рейнольдса $2 < Re_e < 500$ та Архімеда $36 < Ar < 10^5$ показник z можна знайти за формулою [3,7]

$$z = 5,2 / Ar^{0.06}. \quad (55)$$

Для використання рівняння (54) треба попередньо визначити швидкість руху та режим обтікання зерен.

Вільне обтікання окремих зерен потоком розчину на початковій ділянці перехідної області при $36 < Ar < 2500$ має безвідрив-

ний характер, властивий ламінарному режиму. В той же час в області, що належить до турбулентного режиму в інтервалі чисел $2500 < Ar < 10^5$ вільне обтікання частинок характеризується наявністю зворотно-вихрових течій.

Для визначення швидкості вільного витання частинок було запропоновано [3,7] критеріальне рівняння

$$Re_g = A \cdot Ar^a,$$

де $A = 0,105$, $a = 0,78$ для діапазону чисел $36 < Ar < 2500$; $A = 0,335$, $a = 0,63$ для діапазону чисел $2500 < Ar < 10^5$.

З урахуванням відзначеного та формули (54) стислі умови обтікання частинок у висхідному потоці розчину характеризуються порізністю псевдозрідженого шару та враховуються таким критеріальним рівнянням

$$Re = A \cdot Ar^a \cdot \varepsilon^z. \quad (56)$$

Рівняння (54) – (56) використовуються для розрахунку локальної порозності псевдозрідженого шару моно- і полідисперсних частинок в залежності від швидкості висхідного потоку розчину як у циліндричних, так і у циліндроконічних апаратах з урахуванням зміни діаметра кристалів у процесі їх росту.

Враховуючи, що модуль дисперсності зерен у фракціях близький до одиниці, при розрахунках параметрів змуленого шару окремої монофракції частинок, що взаємодіють з потоком у конічній секції, реально допустимо ділянку конічної секції замінити на рівновеликий за об'ємом циліндр. Взаємодію частинок монофракції з потоком можна розглядати як взаємодію монодисперсного псевдозрідженого шару кристалів з висхідним потоком розчину у циліндричному апараті. У результаті таких припущень та експериментальних перевірок були отримані [3,7] розрахункові рівняння, що подані в таблиці 1.

При кристалізації солей із розчинів у класифікуючому кристалізаторі одночасно з процесами зародкотворення і росту кристалів відбувається їх гідравлічна класифікація за розмірами частинок та сепарація дрібних зерен.

Гідрокласифікація кристалів за розмірами здійснюється в результаті сумісної дії сил тяжіння, сил опору та інерційних сил потоку. Для кристалів різних розмірів співвідношення між

поверхнею та об'ємом різне, змінюються також режими їхнього обтікання, і тому при заданій швидкості висхідного потоку дрібні частинки зазнають здебільшого впливу сил в'язкісного опору та виносяться потоком у верхні зони псевдозрідженого шару з більшою локальною порізністю. Одночасно крупні частинки у більшій мірі знаходяться під дією інерційних і гравітаційних сил, що змушує частинки переміщуватися у нижні зони псевдозрідженого шару.

Таблиця 1 – Локальна порізність псевдозрідженого шару

Корпус	Геометрія шару	Розрахункове рівняння
циліндричний	монодисперсний	$\varepsilon = \left(B \cdot Re^{0,1923} / Ar^b \right)^{Ar^{0,06}}, \quad (57)$
	полідисперсний	$\varepsilon_i = \left[\varepsilon_1 \left(d_1 / d_i \right)^{e \cdot Ar_1^{0,06}} \right]^{(d_i / d_1)^{0,18}}, \quad (58)$
циліндроконічний	монодисперсний	$\varepsilon_i = \varepsilon_1 / \left(1 + 2 \frac{h_i}{D_n} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right)^{0,3846 \cdot Ar_1^{0,06}}, \quad (59)$
	полідисперсний	$\varepsilon_i = \left\{ \varepsilon_1 \left[\left(\frac{d_1}{d_i} \right)^e / \left(1 + 2 \frac{h_i}{D_n} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right)^{0,3846} \right]^{Ar_1^{0,06}} \right\}^{(d_i / d_1)^{0,18}}. \quad (60)$
Примітка. $B = 1,542, b = 0,15, e = 0,258$ для діапазону чисел $36 < Ar_i \dots Ar_1 < 2500$; $B = 1,234, b = 0,12, e = 0,171$ для діапазону чисел $2500 < Ar_i \dots Ar_1 < 10^5$		

Рівняння (58) і (60) дозволяють розраховувати діаметр частинок, що виносяться з шару при даній швидкості висхідного потоку розчину. Допускаючи для умов винесення зерен $\varepsilon_i = 1$ та

розв'язуючи рівняння (58) і (60) відносно діаметра частинок, що виносяться, отримані [3,7] залежності, подані в таблиці 2.

Таблиця 2 – Діаметр частинок, що виносяться з шару

Діапазон чисел Архімеда	Форма секції кристаловирощувача	
	циліндрична	конічна
$36 < Ar_e - Ar_1 < 2500$	$d_e = d_1 \varepsilon_1^{3,88/Ar_1^{0,06}}$,	$d_e = d_1 \varepsilon_1^{3,88/Ar_1^{0,06}} / K^{1,49}$,
$2500 < Ar_e - Ar_1 < 10^5$	$d_e = d_1 \varepsilon_1^{5,85/Ar_1^{0,06}}$,	$d_e = d_1 \varepsilon_1^{5,85/Ar_1^{0,06}} / K^{2,25}$,
$36 < Ar_e < 2500$ та $2500 < Ar_1 < 10^5$	$d_e = \frac{2,38d_1}{Ar_1^{0,112}} \varepsilon_1^{3,88/Ar_1^{0,06}}$,	$d_e = \frac{2,38d_1 \varepsilon_1^{3,88/Ar_1^{0,06}}}{Ar_1^{0,112} K^{1,49}}$.
Примітка. $K = 1 + 2 \frac{H_{\kappa}}{D_{\mu}} \cdot tg \frac{\alpha}{2}$		

В умовах стислого руху розчину через псевдозріджений зернистий шар з відомою порізнстю справжня швидкість розчину в міжзернових каналах дорівнює

$$u_{cnp1} = u_1 / \varepsilon_1. \quad (61)$$

Підставляючи в цю залежність значення u_1 з рівняння (54), отримано

$$u_{cnp1} = w_{e1} \cdot \varepsilon_1^{z_1} / \varepsilon_1 = w_{e1} \cdot \varepsilon_1^{(z_1-1)}. \quad (62)$$

Відносну швидкість руху розчину в зернистому шарі в тісних умовах подамо у вигляді співвідношення до швидкості вільного осідання зерен продукційної монофракції, отримуючи

$$u_{eio1} = u_{cnp1} - u_1 = w_{e1} \cdot \varepsilon_1^{(z_1-1)} - w_{e1} \cdot \varepsilon_1^{z_1} = w_{e1} \cdot (1 - \varepsilon_1) \cdot \varepsilon_1^{(z_1-1)}. \quad (63)$$

Рівняння (63) подамо через співвідношення швидкостей

$$u_{eio1} / w_{e1} = (1 - \varepsilon_1) \cdot \varepsilon_1^{(z_1-1)} \quad (64)$$

та знайдемо екстремум отриманої функції.

Узявши першу похідну функції (64) відносно ε_1 та прирівнявши її до нуля, знайдено оптимальну порізність псевдозрідженого шару, при якій швидкість відносного руху фаз у тісних умовах досягає максимуму, при цьому з урахуванням (55) отримано [7]

$$\varepsilon_{onm1} = (z_1 - 1) / z_1 = 1 - 0,1923 \cdot Ar_1^{0,06}. \quad (65)$$

Рівняння (64) являє собою зміну відносної швидкості руху

продукційних кристалів в залежності від порізності псевдозрідженого шару та числа Архімеда, при цьому за допомогою рівняння (65) спостерігаємо, що зі збільшенням числа Архімеда оптимальна порізність зміщується у бік менших значень.

3.2 Масообмін при кристалізації в псевдозрідженому шарі, визначення робочого об'єму шару кристалів

У процесах кристалізації в псевдозрідженому шарі відбувається спрямоване зовнішнє перенесення речовини з розчину до поверхні кристалів, при цьому інтенсивність міжфазного масо-перенесення зрештою визначає швидкість росту та якість одержуваного кристалічного продукту.

В умовах дифузійно-контрольованого росту кристалів швидкість масо-перенесення лімітується коефіцієнтом масовіддачі

$$\beta_f = \Delta M / (\Delta x_{cp} \cdot F). \quad (66)$$

При експлуатації класифікуючих кристалізаторів встановлено [1,14], що пересичення розчину на виході з псевдозрідженого шару кристалів складає 5 – 10 % від початкового пересичення розчину на вході у шар. Припустивши, що $\Delta x_{вих} = 0,05\Delta x_{ex}$, середнє розрахункове пересичення розчину в псевдозрідженому шарі кристалів можна знайти за формулою

$$\Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_{ex} - \Delta x_{вих}}{\ln(\Delta x_{ex} / \Delta x_{вих})} = 0,317\Delta x_{ex}. \quad (67)$$

Масообмін між висхідним потоком псевдозріджуючого середовища і шаром твердих частинок є предметом вивчення багатьох дослідників. Через обмежену кількість експериментальних даних описати одним критеріальним рівнянням процес масообміну в системі кристали – розчин для різних речовин нині неможливо.

Для визначення кінетичних характеристик при масообміні в дисперсних системах часто використовується рівняння Аксельруда, отримане для ізольованої сферичної частинки, яка обтікається рівномірним потоком рідини,

$$Nu_D = 0,8 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr_D^{0,33}, \quad (68)$$

справедливе в інтервалі чисел $1 < Re < 3000$.

Якщо в рівняння (68) підставити залежність (54) з урахуван-

ням формул (55) і (56), отримуємо критеріальне рівняння, що враховує режим обтікання і порізність псевдозрідженого шару

$$Nu_D = C \cdot Ar^c \cdot \varepsilon^{2,6/Ar^{0,06}} \cdot Pr_D^{0,33}, \quad (69)$$

де $C = 0,259$, $c = 0,39$ для діапазону чисел $36 < Ar < 2500$; $C = 0,463$, $c = 0,315$ для діапазону чисел $2500 < Ar < 10^5$.

Рівняння (69) дозволяє знайти значення поверхневого коефіцієнта масовіддачі

$$\beta_f = Nu_D \cdot D_x / d, \quad (70)$$

який є мірою інтенсивності взаємодії кристала з розчином, але не визначає оптимальні параметри процесу взаємодії фаз.

Параметром, що характеризує інтенсивність масоперенесення в одиниці об'єму псевдозрідженого шару, є об'ємний коефіцієнт масовіддачі

$$\beta_v = \Delta M / (\Delta x_{cp} \cdot V). \quad (71)$$

Зіставляючи рівняння (66) і (71) з урахуванням формули (4), установлений взаємозв'язок між об'ємним і поверхневим коефіцієнтами масовіддачі

$$\beta_v = \beta_f \cdot F / V = \beta_f \cdot f = 6 \cdot \psi \cdot \beta_f \cdot (1 - \varepsilon) / d. \quad (72)$$

Після підстановки рівняння (69) у формули (70) і (72), виразивши діаметр кристалів через число Архімеда за допомогою залежності $d = \left[Ar \cdot \mu_p^2 / g \cdot \rho_p \cdot (\rho_k - \rho_p) \right]^{0,33}$, та після відповідних перетворень отримано залежність об'ємного коефіцієнта масовіддачі для окремих монофракцій кристалів від режиму обтікання частинок, локальної порізності псевдозрідженого шару та фізико-хімічних властивостей взаємодіючих фаз:

$$\beta_{vi} = R \cdot E \cdot \varepsilon_i^{2,6/Ar_i^{0,06}} \cdot (1 - \varepsilon_i) / Ar_i^r, \quad (73)$$

де $R = 7,12$, $r = 0,28$ для діапазону чисел $36 < Ar_i < 2500$; $R = 12,73$, $r = 0,35$ для діапазону чисел $2500 < Ar_i < 10^5$; E – комплекс постійних для даної системи параметрів фізико-хімічних властивостей, $E = \psi \cdot \left[D_x^2 \cdot (\rho_k - \rho_p)^2 \cdot \rho_p \right]^{0,33} / \mu_p$.

Основними бажаними технологічними показниками роботи кристалізаторів є висока інтенсивність, що забезпечує максима-

льну продуктивність одиниці об'єму апарата, порівняно невелика витрата енергії на одиницю маси готової продукції, стабільні параметри якості одержуваного кристалічного продукту.

Критерієм оптимальності в даному процесі є максимальна інтенсивність масоперенесення – максимальна питома продуктивність одиниці об'єму апарата, яка в даному випадку ідентична максимальному об'ємному коефіцієнту масовіддачі.

Узявши першу похідну функції (73) відносно ε_i та прирівнявши її до нуля, знайдено оптимальну порізність псевдозрідженого шару, при якій об'ємний коефіцієнт масовіддачі досягає максимальної величини, при цьому отримано [3]

$$\varepsilon_{onmi} = 2,6 / (2,6 + Ar_i^{0,06}). \quad (74)$$

Враховуючи, що у класифікуючих кристалізаторах кристали ростуть в умовах, наближених до ідеальних, складено балансове рівняння за числом кристалів, що в міру росту осаджуються з верхніх у нижні зони псевдозрідженого шару,

$$N = \frac{6 \cdot G_\kappa}{\pi \cdot d_\kappa^3 \cdot \rho_\kappa} = \frac{6 \cdot M_i}{\pi \cdot d_i^3 \cdot \rho_\kappa}, \quad (75)$$

на основі якого визначені масові частки приросту речовини в окремих монофракціях псевдозрідженого шару кристалів

$$m_i = (d_{ni}^3 - d_{ei}^3) / d_\kappa^3. \quad (76)$$

Маса речовини, що відкладається на кристалах певної монофракції, пропорційна продуктивності апарата і масовій частці приросту кристалів даної монофракції

$$\Delta M_i = G_\kappa \cdot m_i. \quad (77)$$

Об'єм та маса окремих монофракцій псевдозрідженого шару зв'язані з масою речовини, що відкладається на поверхні кристалів, залежністю

$$\Delta M_i = \beta_{vi} \cdot \Delta x_{cp} \cdot V_i = \frac{\beta_{vi} \cdot \Delta x_{cp} \cdot M_i}{\rho_\kappa \cdot (1 - \varepsilon_i)}. \quad (78)$$

Розв'язуючи рівняння (78) відносно M_i , з урахуванням формули (77) отримано

$$M_i = \frac{\Delta M_i \cdot (1 - \varepsilon_i) \cdot \rho_\kappa}{\beta_{vi} \cdot \Delta x_{cp}} = \frac{G_\kappa \cdot m_i \cdot (1 - \varepsilon_i) \cdot \rho_\kappa}{\beta_{vi} \cdot \Delta x_{cp}}. \quad (79)$$

Повна розрахункова маса кристалів у псевдозрідженому шарі

$$M_{nu} = \sum_1^n M_i = \frac{G_\kappa \cdot \rho_\kappa}{\Delta x_{cp}} \cdot \sum_1^n \frac{m_i \cdot (1 - \varepsilon_i)}{\beta_{vi}}. \quad (80)$$

Розв'язуючи рівняння (78) відносно V_i , з урахуванням формули (77) отримано

$$V_i = \frac{M_i}{\rho_\kappa \cdot (1 - \varepsilon_i)} = \frac{G_\kappa \cdot m_i}{\beta_{vi} \cdot \Delta x_{cp}}. \quad (81)$$

Повний розрахунковий об'єм псевдозрідженого шару кристалів у кристаловирощувачі

$$V_{nu} = \sum_1^n V_i = \frac{G_\kappa}{\Delta x_{cp}} \cdot \sum_1^n \frac{m_i}{\beta_{vi}}. \quad (82)$$

Середній час виростання кристалів (час перебування) у кристаловирощувачі та середня лінійна швидкість росту кристалів визначаються за рівняннями:

$$\tau = \frac{M_{nu}}{G_\kappa} = \frac{\rho_\kappa}{\Delta x_{cp}} \cdot \sum_1^n \frac{m_i \cdot (1 - \varepsilon_i)}{\beta_{vi}}, \quad v = \frac{0,5 \cdot (d_\kappa - d_\varepsilon)}{\tau}. \quad (83)$$

У деяких літературних джерелах [12,14] робочий об'єм псевдозрідженого шару кристалів рекомендовано брати із розрахунку $V_p = 2V_{nu}$, що недостатньо обґрунтовано призводить до завищеного об'єму кристаловирощувача і знижує питому продуктивність апарата. Згідно з розробленим пофракційним методом розрахунку робочий об'єм шару можна брати на 25 % більше розрахункового, $V_p = 1,25V_{nu}$, і тільки тоді, коли відсутні експериментальні дані щодо дифузії солі та в'язкості розчину при робочих умовах процесу.

3.3 Комп'ютерний розрахунок параметрів процесу кристалізації та визначення геометричних розмірів кристаловирощувачів класифікуючих кристалізаторів

Викладена фізична та математична модель процесу кристалізації солей у псевдозрідженому шарі кристалів стала основою для комп'ютерних розрахунків кристалізаторів.

Початковими величинами для розрахунку кристаловирощувача є продуктивність апарата за кристалами G_k , середній розмір продукційних кристалів d_k , фізико-хімічні властивості взаємодіючих фаз при температурі кристалізації.

Метою розрахунків є обґрунтоване визначення технологічних та кінетичних параметрів процесу кристалізації, робочого об'єму та маси псевдозрідженого шару кристалів, а також визначення та вибір основних конструктивних розмірів кристаловирощувача – його діаметра і висоти робочої зони.

В основу розрахунку класифікуючого кристалізатора покладено пофракційний метод з використанням модуля дисперсності.

Розрахунок робочого об'єму псевдозрідженого шару кристалів і геометричних розмірів циліндричного кристаловирощувача запропоновано [3,7] виконувати у такій послідовності.

1 Вибір способу кристалізації (див. підрозділ 2.1) та визначення параметрів фізико-хімічних властивостей системи кристали – розчин при температурі кристалізації (див. розділ 1).

2 Визначення об'ємної витрати розчину $V_{ци}$ та вибір циркуляційного насоса (див. підрозділ 2.5); розрахунок пересичення розчину на вході у шар Δx_{ex} і середнього Δx_{cp} за формулою (67).

3 Визначення максимального d_{n1} , мінімального d_{e1} і середнього d_1 розмірів частинок продукційної монофракції кристалів за рівнянням (53); визначення числа Архімеда Ar_1 для середнього діаметра продукційних кристалів; розрахунок оптимальної порізності ε_{opt} та відповідної швидкості розчину в кристаловирощувачі u_{opt} за формулами (54) – (56).

4 Діаметр кристаловирощувача з нижнім введенням розчину та з урахуванням оптимальної швидкості висхідного потоку визначається за рівнянням

$$D_n = \sqrt{V_{ци} / (0,785 \cdot u_{opt})}. \quad (84)$$

При введенні розчину через центральну трубу враховується її діаметр $d_{цт}$, при цьому отримано

$$D_n = \sqrt{V_{ци} / (0,785 \cdot u_{opt}) + d_{цт}^2}. \quad (85)$$

З ряду стандартних циліндричних обичайок вибирається найближча меншого діаметра.

5 Визначення гідродинамічних параметрів псевдозрідженого шару продукційної монофракції кристалів: фактичної швидкості висхідного потоку розчину u у вільному перетині апарата, числа Рейнольдса Re_1 та фактичної порізності ε_1 за рівнянням (57).

6 Розрахунок попереднього діаметра частинок, що виносяться з шару d_s , за допомогою рівнянь, наведених у таблиці 2; визначення числа монофракцій зерен у кристаловирошувачі за формулою

$$n = \frac{\ln(d_k/d_s)}{\ln m_o}. \quad (86)$$

7 Розрахунок гідродинамічних і масообмінних параметрів для кожної окремої монофракції псевдозрідженого шару кристалів, починаючи з продукційної: локальної порізності ε_i за рівнянням (58), локальних об'ємних коефіцієнтів масовіддачі β_{vi} за рівнянням (73), масової частки приросту речовини m_i за рівнянням (76), маси кристалів M_i за рівнянням (79), об'єму V_i за формулою (81) та висоти H_i псевдозрідженого шару за формулою

$$H_i = V_i / \left[0,785 \cdot (D_n^2 - d_{um}^2) \right]. \quad (87)$$

8 Розрахунок загальної маси кристалів M_{nu} , що знаходяться в апараті, за рівнянням (80), повної висоти H_{nu} та об'єму V_{nu} псевдозрідженого шару в кристаловирошувачі за рівнянням (82).

9 Уточнення розрахунків та визначення геометричних розмірів кристаловирошувача.

Особливістю розрахунків циліндроконічного кристаловирошувача є те, що в нижній циліндричній секції може знаходитися близько половини маси псевдозрідженого шару продукційної монофракції кристалів, тут може викристалізуватися близько 40 % загальної маси солі, але в той самий час тут повинні бути створені умови для підсилення гідравлічної класифікації та відмивання дрібних частинок у верхні зони псевдозрідженого шару.

У конічній секції відбувається кристалізація основної маси солі (близько 60 % загальної маси). Зниження робочої швидкості розчину по висоті конічної секції сприяє досягненню близьких до оптимальних локальних параметрів псевдозрідженого шару та зменшенню робочого об'єму кристаловирошувача.

Верхня циліндрична секція виконує роль сепараційної каме-

ри, в ній витають частинки дрібнокристалічних фракцій.

Методика розрахунку циліндроконічного кристаловирощувача ідентична розрахунку циліндричного кристаловирощувача, але існують і відмінності, обумовлені наявністю конічної секції.

Об'єм усіченого конуса зв'язаний з його геометричними розмірами залежністю

$$V_i = 0,262 \cdot H_i \cdot (D_{ni}^2 + D_{ni} \cdot D_{ei} + D_{ei}^2), \quad (88)$$

де D_{ni} , D_{ei} – відповідно діаметри нижньої та верхньої границь окремої монофракції,

$$D_{ei} = D_{ni} + 2 \cdot H_i \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2). \quad (89)$$

Підставляючи формулу (89) в залежність (88), не враховуючи комплекс $4 \cdot H_i^2 \cdot \operatorname{tg}^2(\alpha/2)$ унаслідок його малості, після перетворень одержане квадратне рівняння, розв'язавши яке відносно висоти окремої монофракції H_i , отримано [4]

$$H_i = \frac{\sqrt{D_{ni}^2 + 10,2 \cdot V_i \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)/D_{ni}} - D_{ni}}{4 \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)}. \quad (90)$$

Розрахунок робочих параметрів окремих монофракцій зерен, псевдозріджених у конічній секції, виконується також на базі пофракційного методу в такій послідовності.

1 У першому наближенні локальна порізність окремої монофракції у середньому перерізі береться такою, що дорівнює її значенню на нижній границі $\varepsilon_i = \varepsilon_{ni}$.

2 Розрахунок об'ємного локального коефіцієнта масовіддачі β_{vi} за рівнянням (73), масової частки приросту речовини m_i за рівнянням (76) та об'єму псевдозрідженого шару V_i за формулою (82).

3 Розрахунок висоти розміщення середнього перерізу псевдозрідженого шару окремої монофракції відносно її нижньої границі (висоти, відповідній $0,5 \cdot V_i$) за рівнянням

$$h_i = \frac{\sqrt{D_{ni}^2 + 5,1 \cdot V_i \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)/D_{ni}} - D_{ni}}{4 \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2)}. \quad (91)$$

4 У другому наближенні локальна порізність окремої монофракції у середньому перерізі визначається за рівнянням (60) з підстановкою замість d_1 , Ar_1 , ε_1 , D_n відповідно d_{ni} , Ar_{ni} , ε_{ni} , D_{ni} .

$$\varepsilon_i'' = \left\{ \varepsilon_{ni} \left[\left(\frac{d_{ni}}{d_i} \right)^e / \left(1 + 2 \frac{h_i}{D_{ni}} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right)^{0,3846} \right]^{Ar_{ni}^{0,06}} \right\} (d_i/d_{ni})^{0,18} \quad (92)$$

5 Перевірка умови

$$|\varepsilon_i' - \varepsilon_i''| \leq T, \quad (93)$$

де T – потрібна точність розрахунку (візьмемо $T = 0,01$).

Якщо умова (93) не виконується, то береться $\varepsilon_{ni} = \varepsilon_i''$ та розрахунок повторюється, починаючи з пункту 1.

6 Після виконання умови (93) розраховуються інші параметри монофракції: висота H_i за рівнянням (90), діаметр верхньої границі D_{ei} за рівнянням (89), маса кристалів M_i за рівнянням (79) та локальна порізність на верхній границі за рівнянням

$$\varepsilon_{ei} = \left\{ \varepsilon_{ni} \left[\left(\frac{d_{ni}}{d_{ei}} \right)^e / \left(1 + 2 \frac{H_i}{D_{ni}} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \right)^{0,3846} \right]^{Ar_{ni}^{0,06}} \right\} (d_{ei}/d_{ni})^{0,18} \quad (94)$$

7 Розрахунок верхньої монофракції виконується за таким самим алгоритмом, при цьому $d_{ni+1} = d_{ei}$, $\varepsilon_{ni+1} = \varepsilon_{ei}$, $D_{ni+1} = D_{ei}$.

8 Розрахунок загальної маси кристалів M_{nu} за рівнянням (80), повної висоти H_{nu} та об'єму V_{nu} псевдозрідженого шару в конічній секції кристаловирощувача за рівнянням (82).

9 Діаметр верхньої циліндричної секції попередньо розраховується за формулою

$$D_e = D_n + 2 \cdot H_{nu} \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2), \quad (95)$$

після чого округляється до найближчого стандартного.

Висоту і об'єм конічної секції знаходимо за формулами:

$$H_{kc} = (D_e - D_n) / 2 \operatorname{tg}(\alpha/2), \quad (96)$$

$$V_{kc} = 0,262 \cdot H_{kc} \cdot (D_n^2 + D_n \cdot D_e + D_e^2) - 0,785 \cdot H_{kc} \cdot d_{um}^2. \quad (97)$$

10 З урахуванням взятих D_e і H_{kc} виконується розрахунок, що уточнює сумарні параметри псевдозрідженого шару в конічній та верхній циліндричній секціях кристаловирощувача.

На рис. 19 подана блок-схема алгоритму розрахунку технологічних параметрів процесу кристалізації та основних геометрич-

них розмірів циліндроконічного класифікуючого кристалізатора. На основі розробленого алгоритму створений програмний пакет CRYSTALL, що дозволяє прорахувати на однакові початкові дані 12 типів кристаловирощувачів, що відрізняються діаметром нижньої циліндричної секції та кутом розкриття конуса.

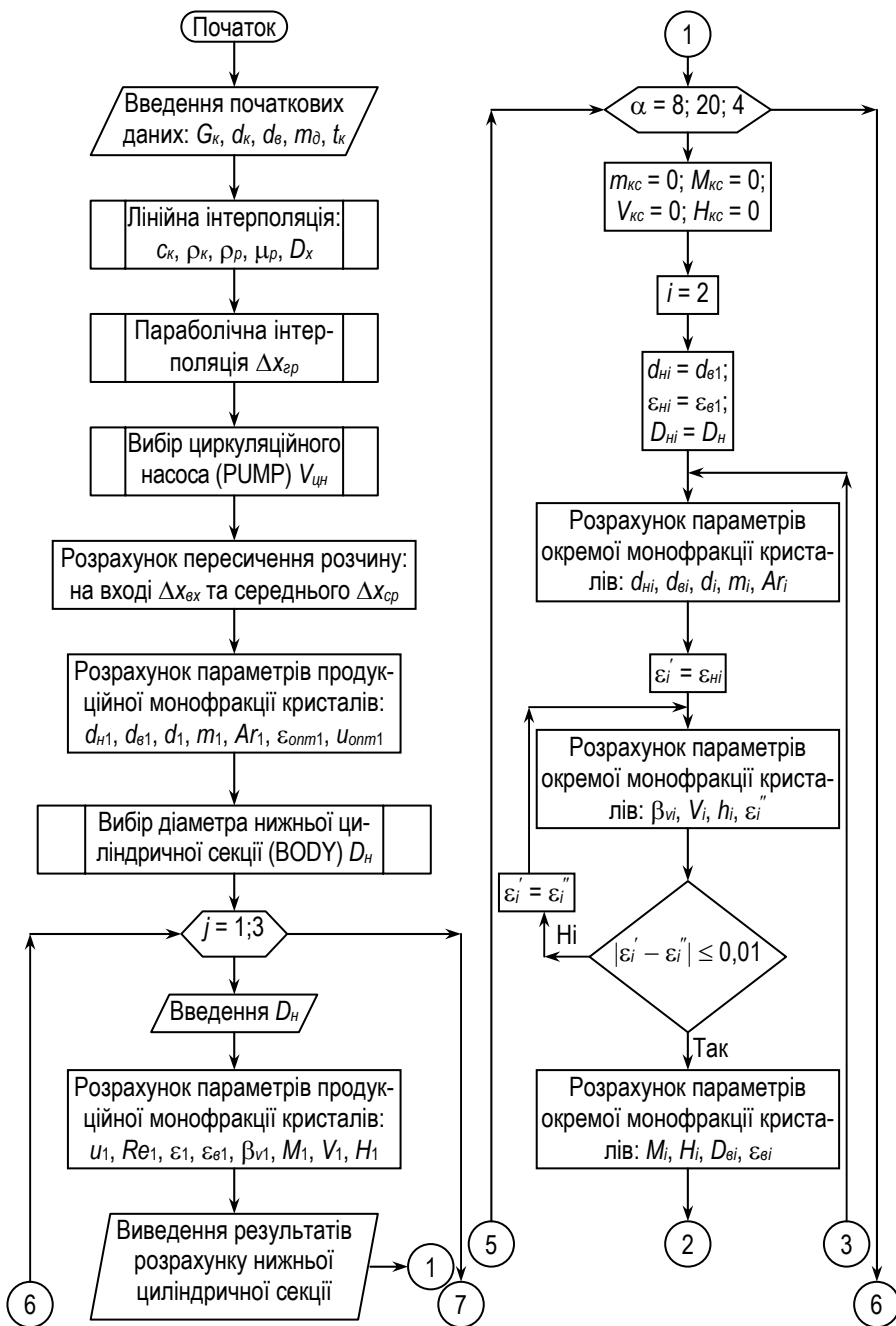


Рисунок 19 – Блок-схема розрахунку циліндроконічного кристаловирощувача

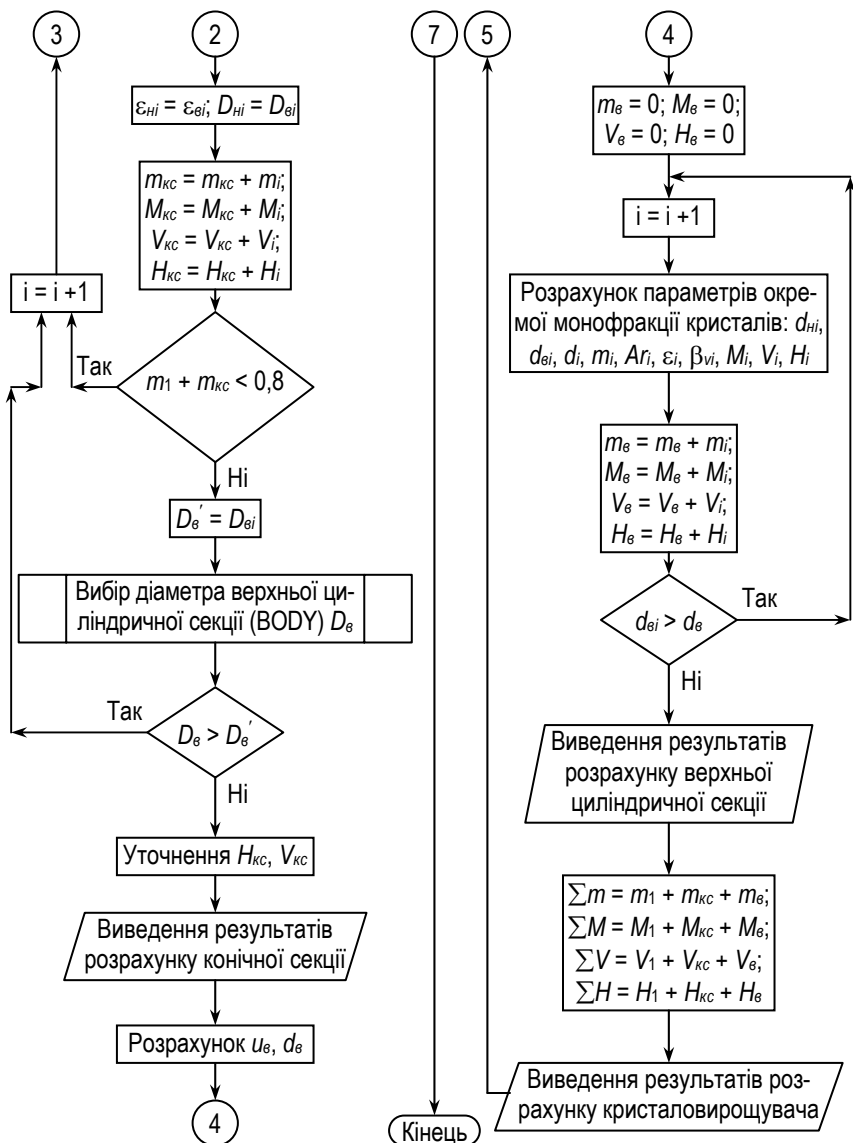


Рисунок 19, аркуш 2

3.4 Конструктивні розрахунки основних розмірів класифікуючих кристалізаторів

Кристаловирощувачі класифікуючих кристалізаторів улаштовані принципово однаково як для охолоджувальних, так і для випарних апаратів.

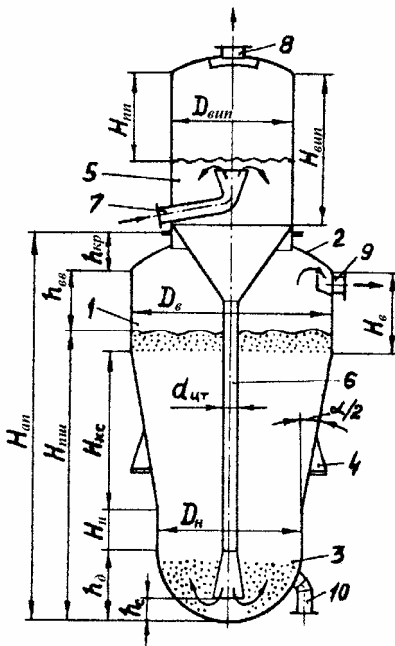


Рисунок 20 – Розрахункові та конструктивні розміри вакуум-випарного класифікуючого кристалізатора:

1 – циліндроконічний корпус; 2 – кришка; 3 – днище; 4 – кільцева опора; 5 – випарник-сепаратор; 6 – центральна труба; 7 – патрубок для введення розчину; 8 – патрубок для відведення сокової пари; 9 – патрубок для відведення маточного розчину; 10 – патрубок для відведення кристалічної суспензії

розчину на циркуляцію; патрубок 10 – для відведення кристалічної суспензії у солезбірник.

3.4.1 Розрахунок розмірів кристаловирощувача

Формули для визначення діаметрів нижньої та верхньої циліндричних секцій, висоти і об'єму конічної секції були наведені у попередніх підрозділах.

Для розрахунку діаметра циліндричних секцій апарата, а також діаметрів трубопроводів і патрубків використовується рів-

Блочний герметичний кристалізатор у сполученні з сепаратором для випарної кристалізаційної установки показаний на рис. 20.

Апарат складається з циліндроконічного корпусу 1, закритого зверху кришкою 2 та знизу днищем 3 еліптичної або сферичної форми в залежності від діаметра. На корпусі закріплена кільцева опора 4.

Кут розкриття конуса при вершині конічної секції кристаловирощувача береться таким, що дорівнює $12^\circ \leq \alpha \leq 20^\circ$.

На кришці кристаловирощувача встановлений випарник-сепаратор 5, нижнє конічне днище сепаратора з'єднане за допомогою центральної труби 6 з нижньою секцією кристаловирощувача. Технологічні патрубки призначені: патрубок 7 – для введення розчину у випарник-сепаратор; патрубок 8 – для відведення сокової пари; патрубок 9 – для відведення маточного

няння об'ємної витрати середовища, з якого можна знайти

$$d_{mp} = \sqrt{V_p / (0,785 \cdot u_p)}, \quad (98)$$

де V_p – об'ємна витрата середовища через поперечний переріз, $\text{м}^3/\text{с}$; u_p – робоча швидкість середовища в трубопроводі, яка береться для рідин в інтервалі 0,5 – 1,2 м/с (більші значення для магістральних і циркуляційних трубопроводів, менші значення для нижньої конічної частини центральної труби).

Швидкість розчину на виході з центральної труби знижується приблизно в 2 рази, у зв'язку з чим центральна труба закінчується конічним розтрубом з кутом розкриття конуса $\alpha_{км} = 16 - 20^\circ$.

Діаметр нижньої частини конічного розтруба дорівнює

$$d_{км} = \sqrt{2 \cdot d_{ум}^2} \quad (99)$$

та округляється до найближчого з ряду стандартних.

Висота конічного розтруба дорівнює

$$h_{км} = (d_{км} - d_{ум}) / 2 \operatorname{tg}(\alpha_{км} / 2). \quad (100)$$

Відстань між низом труби і днищем апарата визначається з урахуванням зниження швидкості розчину в 1,2 – 1,5 разу в порівнянні зі швидкістю на виході з труби, тоді $h_c = (0,3 - 0,35)d_{км}$.

Фактична швидкість розчину в перерізі між низом центральної труби і днищем кристаловирощувача дорівнює

$$u_{рн} = V_{ум} / (\pi \cdot d_{км} \cdot h_c). \quad (101)$$

Висота днища h_δ залежить від його діаметра та конструкції, при цьому переважно вибирають напівкульове днище для апаратів великої продуктивності (8 – 25 т/год), еліптичне або сферичне днище – для апаратів меншої продуктивності.

Гідродинамічні потоки поблизу днища не стаціонарні, їх стабілізація досягається на висоті приблизно $(0,5 - 0,6)h_\delta$ для напівкульових днищ та на висоті $(0,8 - 1,0)h_\delta$ для еліптичних днищ, тому нижня частина об'єму днищ у розрахунковому об'ємі псевдозрідженого шару кристалів не враховується.

Висота зони світлого розчину над псевдозрідженим шаром кристалів до патрубків відведення розчину на циркуляційний насос береться рівною $h_p = (0,3 - 0,5)D_\delta$.

Загальна висота герметичного кристаловирощувача дорівнює

$$H_{an} = H_{ни} + h_p + h_d + h_{кр}, \quad (102)$$

де $h_{кр}$ – висота кришки, м.

Загальна висота кристаловирощувача для негерметичного апарата (без урахування висоти кришки) дорівнює

$$H_{an} = H_{ни} + h_p + h_d + h_{ев}, \quad (103)$$

де $h_{ев}$ – вільна висота над рівнем розчину, $h_{ев} = 0,6 - 0,8$ м.

3.4.2 Розрахунок розмірів солезбірника

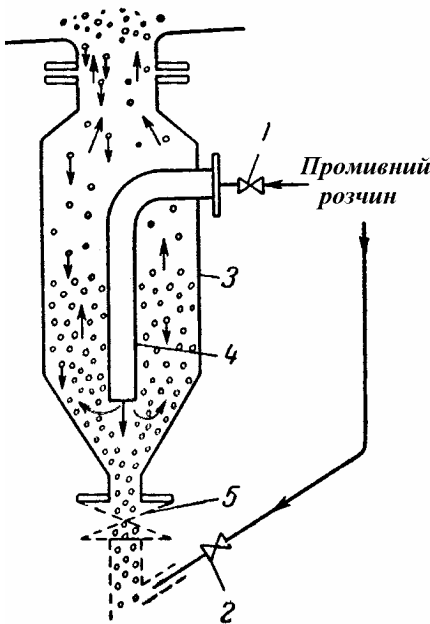


Рисунок 21 – Слезбірник:

- 1, 2 – регулюючі вентиля;
- 3 – корпус; 4 – центральна труба;
- 5 – запірний вентиль

Кристалічна суспензія продукційних кристалів з кристаловирощувача відводиться через солезбірник, принципова конструкція якого подана на рис. 21.

Діаметр корпусу солезбірника звичайно більше діаметра випускного штуцера, що приєднаний безпосередньо до днища кристалізатора. Слезбірник має центральну трубу 4 з конічним розтрубом, через яку подається розчин, бажано вільний від кристалів; об'ємну витрату розчину можна регулювати у визначених межах. Якщо подавати занадто велику кількість розчину, то він не може весь вийти через нижній штуцер солезбірника з суспензією, що відбирається, тому частина розчину перетікає нагору в кристалізатор.

Вихідний потік розчину можна регулювати для отримання такої швидкості, при якій більш крупні та важкі кристали опускаються вниз, а дрібні та легкі кристали виносяться назад у кристалізатор. Інша частина розчину подається до розвантажувального патрубку солезбірника та використовується для розрідження суспензії, що далі за допомогою насоса відводиться у кристалозгущувач на розділення.

Об'ємну витрату суспензії, що відбирається, розраховують за рівнянням (49). Одночасно в солезбірник повертається частина маточного розчину, об'ємна витрата якого визначається за формулою (50). У зв'язку з цим швидкість відносного руху продукційних кристалів у солезбірнику дорівнює

$$u_{\text{відн}} = u_{\text{вс}} - u_{\text{в}} = u_{\text{вс}} \cdot (1 - V_{\text{сп}} / V_{\text{вс}}) = u_{\text{вс}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{вс}}) / (1 - \varepsilon_{\text{yc}}), \quad (104)$$

де $u_{\text{вс}}$ – швидкість стиснутого осадження кристалів, яка визначається за допомогою рівнянь (54) – (56) при порізності шару $\varepsilon_{\text{вс}}$.

Тоді діаметр солезбірника розраховується за рівнянням

$$D_{\text{сб}} = \sqrt{\frac{V_{\text{вс}}}{0,785 \cdot u_{\text{відн}}}} = \sqrt{\frac{V_{\text{вс}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{yc}})}{0,785 \cdot u_{\text{вс}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{вс}})}}. \quad (105)$$

Висота циліндричного корпусу солезбірника береться $H_{\text{сб}} = (3 - 4)D_{\text{сб}}$.

3.4.3 Розрахунок розмірів вакуум-випарника

У паровому просторі вакуум-випарного кристалізатора відбувається сепарація вторинної пари від маточного розчину. При недостатній сепарації спостерігається винесення в паропровід частинок рідини (у вигляді туману, окремих крапель або піни) разом із вторинною парою. Винесення призводить до втрати продукту та забруднення конденсату.

При використанні вторинної пари в інших корпусах або нагрівальних апаратах розчинена речовина, що міститься в краплях розчину, осаджується на поверхні теплообміну та забруднює її; конденсат пари також забруднюється розчиненою речовиною і стає непридатним для живлення парових котлів.

Розрахунок вакуум-випарника зводиться до визначення його діаметра, висоти парового простору та геометричного об'єму.

Об'ємна витрата сокової пари, що відводиться з випарника,

$$V_{\text{cn}} = W / \rho_{\text{cn}} = W \cdot v_{\text{cn}}, \quad (106)$$

де ρ_{cn} , v_{cn} – густина і питомий об'єм сокової пари при робочому тиску у випарнику.

Граничну швидкість пари в поперечному перерізі вакуум-випарника рекомендовано [14] знаходити за формулою

$$u_{\text{зп}} = \sqrt[3]{4,26 / \rho_{\text{cn}}}. \quad (107)$$

Робоча швидкість пари в сепараторі береться $u_{cn} = (0,8 - 0,85)u_{зр}$.
Діаметр вакуум-випарника розраховується за рівнянням

$$D_{вин} = \sqrt{V_{cn} / (0,785 \cdot u_{cn})} \quad (108)$$

та округляється до найближчого з ряду стандартних.

Об'єм парового простору визначається за формулою

$$V_{nn} = 3600 \cdot W / A_m = 3600 \cdot W / (A_v \cdot \rho_{cn}), \quad (109)$$

де A_m, A_v – допустиме масове, кг/(м³·год), та об'ємне, м³/(м³·год),
напруження парового простору.

Допустиме напруження парового простору залежить від тиску та способу введення парорідинної суміші. Значення A_m приблизно можна визначити за формулою [7]

$$A_m = A_{атм} \cdot f_1 \cdot f_2, \quad (110)$$

де $A_{атм}$ – значення A_m при атмосферному тиску, для сольових розчинів $A_{атм} = 1000$ кг/(м³·год); f_1 – коефіцієнт, що враховує вплив тиску; f_2 – коефіцієнт, що враховує вплив рівня розчину над точкою його введення у паровий простір випарника.

Значення коефіцієнтів f_1 і f_2 наведені в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3 – Значення коефіцієнта f_1 в залежності від тиску

Абсолютний тиск, атм.	≤ 0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Коефіцієнт f_1	0,85	0,87	0,92	1,0	1,35	1,7	2,05	2,4	3,1

Таблиця 4 – Значення коефіцієнта f_2 в залежності від рівня $H_{зр}$ над точкою введення парорідинної суміші в паровий простір

Рівень $H_{зр}$, м	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Коефіцієнт f_2	1,0	0,83	0,69	0,59	0,51	0,4	0,32	0,27

Висота парового простору дорівнює

$$H_{nn} = V_{nn} / (0,785 \cdot D_{вин}^2). \quad (111)$$

Висота парового простору повинна бути не менше 1,5 м для розчинів, що не піняться. Одночасно необхідно враховувати, що висота парового простору повинна відповідати вимогам $H_{nn} \leq 3D_{вин}$. Якщо ця умова не виконується, необхідно збільшити діаметр вакуум-випарника.

Для поліпшення сепарації пари випарники постачаються бри-

зкоуловлювачами, в яких відокремлення крапель рідини від пари відбувається в результаті різкої зміни швидкості та напрямку руху пари або під дією відцентрової сили.

4 ПРИКЛАДИ КОМП'ЮТЕРНИХ РОЗРАХУНКІВ КЛАСИФІКУЮЧИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ

4.1 Розрахунок вакуум-випарного кристалізатора у виробництві сульфату калію

Початкові дані. Продуктивність установки за кристалічним продуктом $G_k = 3500$ кг/год; середній розмір продукційних кристалів $d_k = 1,6$ мм; в циркуляційний цикл припустимо винесення зерен розміром $d_b = 0,3$ мм; температура кристалізації $t_k = 50$ °С; початковий розчин концентрацією $x_{np} = 20,0$ % мас. подається в установку з температурою $t_n = 90$ °С.

Обґрунтування вибору конструкції кристалізатора. Сульфат калію K_2SO_4 – безколірна кристалічна речовина, що використовується як калійне добриво, а також для отримання галуни та ін. Сульфат калію належить до неорганічних сполук з низьким температурним коефіцієнтом розчинності, тому доцільно застосувати вакуум-випарний класифікуючий кристалізатор.

Фізико-хімічні властивості солі, що кристалізується. За даними табл. А.1 маємо: молярна маса $M_c = 174,3$ кг/кмоль; густина $\rho_k = 2660$ кг/м³; питома теплоємність $c_k = 784$ Дж/(кг·К); питома теплота кристалізації $q = 51,5$ кДж/кг; коефіцієнт форми $\psi = 1$.

Фізико-хімічні властивості системи

За даними табл. А.2 розчинність сульфату калію дорівнює при 20 °С $x_{20} = 10,9$ г/100 г $H_2O = 9,8$ % мас. = 0,62 моль/кг H_2O ; при 50 °С $x_{50} = 16,6$ г/100 г $H_2O = 14,2$ % мас. = 0,95 моль/кг H_2O ; при 60 °С $x_{60} = 18,2$ г/100 г $H_2O = 15,4$ % мас. = 1,04 моль/кг H_2O .

Густина маточного розчину K_2SO_4 , насиченого при 50 °С, та початкового розчину при 90 °С визначаємо за рівнянням (10)

$$\rho_{mp} = 1008 + 8,37 \cdot 14,2 - 0,45 \cdot 50 = 1104 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{np} = 1008 + 8,37 \cdot 20 - 0,45 \cdot 90 = 1135 \text{ кг/м}^3.$$

В'язкість насиченого розчину сульфату калію при 50 °С розраховуємо за формулою (12)

$$\mu_p = 10^{\lg 0,549 + 0,07878 - 24,045 / (50 + 273) + 0,0962 \cdot 0,95} = 0,685 \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

Питома теплоємність маточного розчину сульфату калію, насиченого при 50 °С, та початкового розчину при 90 °С визначаємо за рівнянням (13)

$$c_{mp} = 4190 \cdot (1 - 0,142) = 3595 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К});$$

$$c_{np} = 4190 \cdot (1 - 0,2) = 3352 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}).$$

Коефіцієнт молекулярної дифузії сульфату калію у воді беремо за даними табл. А.5 $D_x = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Параметри властивостей пересиченого розчину

Розраховуємо фактор розчинності сульфату калію:

$$\text{при } 20 \text{ }^\circ\text{C } a_{20} = (18,2 - 16,6) / (10 \cdot 10,9) = 0,0147;$$

$$\text{при } 50 \text{ }^\circ\text{C } a_{50} = (18,2 - 16,6) / (10 \cdot 16,6) = 0,0096.$$

При $a_{50} > 0,008$ стала k дорівнює

$$k = 0,855 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,0163 \cdot 50) = 0,38 \cdot 10^{-3}.$$

Граничне пересичення розчину сульфату калію при 50 °С визначаємо за формулою (22)

$$\Delta x_{cp}^* = \frac{0,00038 \cdot 174,3 \cdot 16,6}{1 + 4,5 \cdot (1 - \exp(-12,5 \cdot 0,0147))} = 0,62 \frac{\text{г}}{100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}} = 6,8 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Вибір циркуляційного насоса і визначення матеріальних потоків. За практичними даними роботи кристалізаційних установок для отримання сульфату калію пересичення розчину на вході в псевдозріджений шар кристалів беремо $\Delta x_{ex} = 3,2 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Розрахункову об'ємну подачу циркуляційного насоса визначаємо за рівнянням (47)

$$V_{ци} = 3500 / 3,2 = 1093,75 \text{ м}^3/\text{год}.$$

За даними табл. А.7 вибираємо вертикальний осьовий насос типу ОХ 2-34 з такими параметрами: подача $V_0 = 1000 \text{ м}^3/\text{год} = 0,278 \text{ м}^3/\text{с}$, напір $H_0 = 4,5 \text{ м}$, частота обертання $n_0 = 985 \text{ об}/\text{хв}$, потужність двигуна $N_0 = 36 \text{ кВт}$.

Тоді фактичне пересичення розчину на вході в псевдозріджений шар кристалів становить

$$\Delta x_{ex} = G_k / V_{ци} = 3500 / 1000 = 3,5 \text{ кг}/\text{м}^3.$$

Масова витрата циркулюючого розчину дорівнює

$$G_{cp} = V_{ци} \cdot \rho_{mp} = 1000 \cdot 1104 = 1,104 \cdot 10^6 \text{ кг/год.}$$

Об'ємна витрата суспензії, що відбирається (див. рівняння (49))

$$V_{ec} = \frac{3500}{2660 \cdot (1 - 0,7)} = 4,38 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Для відбору кристалічної суспензії із солезбірника вибираємо насос ежекторного типу з подачею $V_{ec} = 4,5 \text{ м}^3/\text{год}$, що працює за рахунок подачі маточного розчину.

Розрахуємо фактичну порізність кристалічної суспензії, що відводиться з кристалізатора та об'ємну витрату маточного розчину, що відбирається з кристалічною суспензією

$$\varepsilon_{ec} = 1 - \frac{3500}{2660 \cdot 4,5} = 0,708, \quad V_{вмп} = V_{ec} \cdot \varepsilon_{ec} = 4,5 \cdot 0,708 = 3,19 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Об'ємну витрату маточного розчину, що повертається із кристалозгущувача в солезбірник, визначимо за рівнянням (50)

$$V_{вр} = \frac{3500}{2660} \cdot \frac{0,708 - 0,5}{(1 - 0,708) \cdot (1 - 0,5)} = 1,87 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Об'ємна та масова витрата маточного розчину, що відводиться на центрифугу разом з кристалами

$$V_{мрц} = V_{вмп} - V_{вр} = 3,19 - 1,87 = 1,32 \text{ м}^3/\text{год};$$

$$G_{мрц} = V_{мрц} \cdot \rho_{mp} = 1,32 \cdot 1104 = 1457 \text{ кг/год.}$$

Якщо в залежність (35) підставити значення масової витрати маточного розчину, що відводиться з ущільненою суспензією

$$G_{mp} = \frac{G_k \cdot \rho_p \cdot \varepsilon_{yc}}{\rho_k \cdot (1 - \varepsilon_{yc})},$$

то одержимо рівняння для визначення масової витрати початкового розчину

$$G_{np} = \frac{G_k}{x_{np}} \cdot \left[k_m + \frac{x_{mp} \cdot \rho_p \cdot \varepsilon_{yc}}{\rho_k \cdot (1 - \varepsilon_{yc})} \right]. \quad (112)$$

У зв'язку з тим, що для відведення суспензії потрібен маточний розчин, візьмемо коефіцієнт надлишку розчину 1,25 і тоді на установку потрібно подавати початкового розчину

$$G_{np} = \frac{1,25 \cdot 3500}{0,2} \cdot \left[1 + \frac{0,142 \cdot 1104 \cdot 0,5}{2660 \cdot (1 - 0,5)} \right] = 23164 \text{ кг/год.}$$

Тоді об'ємна витрата початкового розчину дорівнює

$$V_{np} = G_{np} / \rho_{np} = 23164 / 1135 = 20,4 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Визначимо масову витрату випарюваної води для забезпечення заданої продуктивності установки щодо кристалічного продукту, використовуючи рівняння (36):

$$W = \frac{G_{\kappa} \cdot (k_{\kappa} - x_{\kappa}) - G_{np} \cdot (x_{np} - x_{\kappa})}{x_{\kappa}} =$$

$$= \frac{3500 \cdot (1 - 0,142) - 23164 \cdot (0,2 - 0,142)}{0,142} = 11686 \text{ кг/год.}$$

Фактичну масову витрату маточного розчину, що відводиться, розрахуємо за допомогою рівняння (34)

$$G_{mp} = G_{np} - G_{\kappa} - W = 23164 - 3500 - 11686 = 7978 \text{ кг/год.}$$

Тоді об'ємна витрата маточного розчину дорівнює

$$V_{mp} = 7978 / 1104 = 7,2 \text{ м}^3/\text{год.}$$

У кристалізаторі буде підтримуватися постійний рівень розчину тому, що фактична витрата маточного розчину, яка відводиться, V_{mp} більша, ніж витрата маточного розчину, що відводиться разом з кристалами V_{mrc} . Разом з маточним розчином повинна відводитися не тільки кристалічна суспензія, але ж і домішки, що містяться в початковому розчині. Маточний розчин, що відводиться, повертається в ємкість початкового розчину.

Теплові розрахунки

Візьмемо тиск у вакуум-випарнику $0,12 \text{ кгс/см}^2$, якому відповідають такі параметри сокової пари: температура $t_{cn} = 49 \text{ }^\circ\text{C}$; густина $\rho_{cn} = 0,0794 \text{ кг/м}^3$; питома ентальпія $H_{cn} = 2588 \text{ кДж/кг}$.

Теплове навантаження трубчастого підігрівача розрахуємо за рівнянням (43), прийнявши теплові втрати у розмірі 5 %,

$$Q_n = 1,05 \cdot \left[G_{mp} \cdot c_{mp} \cdot t_{mp} + G_{\kappa} \cdot (c_{\kappa} \cdot t_{mp} - q) + W \cdot H_{cn} - G_{np} \cdot c_{np} \cdot t_{np} \right] =$$

$$= 1,05 \cdot [7978 \cdot 3,595 \cdot 50 + 3500 \cdot (0,784 \cdot 50 - 51,5) +$$

$$+ 11686 \cdot 2588 - 23164 \cdot 3,352 \cdot 90] / 3600 = 7188 \text{ кВт.}$$

Як гарячий теплоносії в підігрівачі використовуємо насичену водяну пару під тиском $1,033 \text{ кг/см}^2$, температуру конденсату, що відводиться, беремо $t_{\text{конд}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Тоді масову витрату гріючої пари знаходимо за допомогою рівняння (44)

$$G_{\text{гн}} = \frac{Q_n}{(H_{\text{гн}} - c_{\text{конд}} \cdot t_{\text{конд}})} = \frac{7188 \cdot 3600}{(2679 - 4,19 \cdot 100)} = 11450 \text{ кг/год.}$$

Співвідношення масових витрат гріючої та сокової пари

$$g_{\text{гн}} = G_{\text{гн}}/W = 11450/11686 = 0,98.$$

Різниця температур між теплоносіями в підігрівачі дорівнює

$$\Delta t_n = t_{\text{конд}} - t_{\text{мп}} = 100 - 50 = 50 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Взявши коефіцієнт теплопередачі $K_m = 700 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$, необхідну площину поверхні трубчастого підігрівача розрахуємо за рівнянням (52)

$$F_n = 7188000/(700 \cdot 50) = 205 \text{ м}^2.$$

Взявши швидкість руху розчину в трубках теплообмінника $u_p = 1,2 \text{ м/с}$, знайдемо площину перетину трубного простору

$$S_{\text{мп}} = V_{\text{цн}}/u_p = 0,278/1,2 = 0,232 \text{ м}^2.$$

Прийнявши трубки діаметром $\varnothing 38 \times 3 \text{ мм}$, знайдемо їх число

$$n_{\text{мп}} = S_{\text{мп}} / (0,785 \cdot d_{\text{вн}}^2) = 0,232 / (0,785 \cdot 0,032^2) = 288 \text{ труб.}$$

Для одноходових теплообмінників найближче стандартне число труб $n_{\text{мп}} = 361$ при розміщенні їх по вершинах правильних шестикутників у корпусі діаметром 1000 мм .

Довжина трубчатки теплообмінника дорівнює

$$L_{\text{мп}} = F_n / (\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot n_{\text{мп}}) = 205 / (3,14 \cdot 0,032 \cdot 361) = 5,6 \text{ м.}$$

Прийнявши довжину труб $L_{\text{мп}} = 6 \text{ м}$, розрахуємо фактичну поверхню теплопередачі підігрівача

$$F_n = \pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot L_{\text{мп}} \cdot n_{\text{мп}} = 3,14 \cdot 0,032 \cdot 6 \cdot 361 = 218 \text{ м}^2.$$

Параметри продукційної монофракції кристалів та діаметр нижньої циліндричної секції кристаловирощувача

Число Архімеда для продукційних кристалів дорівнює

$$Ar_{\kappa} = (1,6 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 9,81 \cdot 1104 \cdot (2660 - 1104) / (0,68 \cdot 10^{-3})^2 = 147105.$$

Оптимальну порізність псевдозріженого шару продукційної

монофракції кристалів розрахуємо за рівнянням (65)

$$\varepsilon_{omm} = 1 - 0,1923 \cdot 147105^{0,06} = 0,607.$$

Число Рейнольдса для продукційних кристалів визначаємо за допомогою рівняння (56), при цьому отримуємо

$$Re_k = 0,335 \cdot 147105^{0,63} \cdot 0,607^{5,2/147105^{0,06}} = 169,5.$$

Розрахункова швидкість розчину в нижньому циліндрі

$$u_k = \frac{Re_k \cdot \mu_p}{d_k \cdot \rho_p} = \frac{169,5 \cdot 0,685 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1104} = 0,066 \text{ м/с.}$$

Визначаємо діаметр центральної труби за рівнянням (98), взявши швидкість розчину в ній $u_p = 1 \text{ м/с}$,

$$d_{um} = \sqrt{0,278 / (0,785 \cdot 1)} = 0,59 \text{ м.}$$

Діаметр нижнього циліндра розрахуємо за формулою (85)

$$D_n = \sqrt{0,278 / (0,785 \cdot 0,066) + 0,59^2} = 2,39 \text{ м.}$$

Візьмемо $D_n = 2,4 \text{ м}$, тоді фактична швидкість розчину

$$u_n = \frac{V_{um}}{0,785 \cdot (D_n^2 - d_{um}^2)} = \frac{0,278}{0,785 \cdot (2,4^2 - 0,59^2)} = 0,065 \text{ м/с.}$$

Фактичне число Рейнольдса для продукційних кристалів

$$Re_1 = 0,065 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1104 / 0,685 \cdot 10^{-3} = 168,7.$$

Фактичну порізність псевдозрідженого шару продукційної монофракції кристалів розрахуємо за рівнянням (57)

$$\varepsilon_1 = (1,234 \cdot 168,7^{0,1923} / 147105^{0,12})^{147105^{0,06}} = 0,623.$$

Швидкість розчину та діаметр верхньої циліндричної секції

Число Архімеда для кристалів, що виносяться, дорівнює

$$Ar_6 = (0,3 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 9,81 \cdot 1104 \cdot (2660 - 1104) / (0,685 \cdot 10^{-3})^2 = 970.$$

Число Рейнольдса для кристалів, що виносяться, визначаємо за допомогою рівняння (56), при цьому отримуємо

$$Re_6 = 0,105 \cdot 970^{0,78} = 22,4.$$

Розрахункова швидкість розчину у верхньому циліндрі

$$u_6 = \frac{Re_6 \cdot \mu_p}{d_6 \cdot \rho_p} = \frac{22,4 \cdot 0,685 \cdot 10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1104} = 0,046 \text{ м/с.}$$

Діаметр верхнього циліндра розрахуємо за формулою

$$D_e = \sqrt{0,278 / (0,785 \cdot 0,046) + 0,59^2} = 2,82 \text{ м.}$$

Візьмемо $D_e = 2,8$ м, тоді фактична швидкість розчину

$$u_e = \frac{V_{ум}}{0,785 \cdot (D_e^2 - d_{ум}^2)} = \frac{0,278}{0,785 \cdot (2,8^2 - 0,59^2)} = 0,047 \text{ м/с.}$$

Підставивши у формулу (56) значення критеріїв Ar і Re та розв'язавши отримане рівняння відносно d_e , одержимо

$$d_e = \left(\frac{u_e \cdot \rho_p^{0,22} \cdot \mu_p^{0,56}}{0,105 \cdot g^{0,78} \cdot (\rho_k - \rho_p)^{0,78}} \right)^{1/1,34} =$$

$$= \left(\frac{0,047 \cdot 1104^{0,22} \cdot (0,685 \cdot 10^{-3})^{0,56}}{0,105 \cdot 9,81^{0,78} \cdot (2660 - 1104)^{0,78}} \right)^{1/1,34} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,3 \text{ мм.}$$

Масові частки приросту речовини в окремих монофракціях псевдозрідженого шару кристалів. Взявши модуль дисперсності $m_o = \sqrt[10]{10} = 1,259$, розіб'ємо діапазон діаметрів кристалів, що ви-тають у кристаловирощувачі, на окремі монофракції, при цьому середній діаметр i -ї монофракції d_i розрахуємо за формулою (3), а масову частку приросту речовини m_i визначимо за рівнянням (76). Результати цих розрахунків наведені в табл. 5.

Параметри псевдозрідженого шару окремих монофракцій

Середнє пересичення розчину розрахуємо за формулою (67)

$$\Delta x_{cp} = 0,317 \cdot 3,5 = 1,11 \text{ кг/м}^3 = 1,005 \text{ г/кг.}$$

Визначаємо комплекс постійних для даної системи параметрів фізико-хімічних властивостей (див. рівняння (73))

$$E = \left[(8,5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (2660 - 1104)^2 \cdot 1104 \right]^{0,33} / (0,685 \cdot 10^{-3}) = 1,944.$$

Параметри псевдозрідженого шару 1-ї монофракції:

– об'ємний коефіцієнт масовіддачі (формула (73)):

$$\beta_{v1} = \frac{12,73 \cdot 1,944 \cdot 0,623^{\frac{2,6}{147105^{0,06}}} \cdot (1 - 0,623)}{147105^{0,35}} = 7,93 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{о.р.с.}};$$

– об'єм псевдозрідженого шару (формула (82)):

$$V_1 = 3500 \cdot 0,286 / (3600 \cdot 7,93 \cdot 10^{-2} \cdot 1,005) = 3,49 \text{ м}^3;$$

– висота псевдозрідженого шару (формула (87)):

$$H_1 = 3,49 / \left[0,785 \cdot (2,4^2 - 0,59^2) \right] = 0,821 \text{ м};$$

– маса кристалів:

$$M_1 = V_1 \cdot (1 - \varepsilon_1) \cdot \rho_{\kappa} = 3,49 \cdot (1 - 0,623) \cdot 2660 = 3500 \text{ кг};$$

– порізність на верхній границі (формула (58)):

$$\varepsilon_{\sigma 1} = \left[0,623 \cdot (1,6/1,43)^{0,171 \cdot 147105^{0,06}} \right]^{(1,43/1,6)^{0,18}} = 0,653.$$

Таблиця 5 – Середні діаметри та масові частки приросту речовини в окремих монофракціях псевдозрідженого шару кристалів

i	$d_{hi} - d_{ei}$, мм	d_i , мм	m_i
1*	1,60 – 1,43	$d_1 = \sqrt{1,60 \cdot 1,43} = 1,51$	$m_1 = \frac{1,60^3 - 1,43^3}{1,60^3} = 0,286$
2	1,43 – 1,13	$d_2 = \sqrt{1,43 \cdot 1,13} = 1,27$	$m_2 = \frac{1,43^3 - 1,13^3}{1,60^3} = 0,362$
3	1,13 – 0,90	$d_3 = \sqrt{1,13 \cdot 0,90} = 1,01$	$m_3 = \frac{1,13^3 - 0,90^3}{1,60^3} = 0,174$
4	0,90 – 0,71	$d_4 = \sqrt{0,90 \cdot 0,71} = 0,80$	$m_4 = \frac{0,90^3 - 0,71^3}{1,60^3} = 0,091$
5	0,71 – 0,57	$d_5 = \sqrt{0,71 \cdot 0,57} = 0,64$	$m_5 = \frac{0,71^3 - 0,57^3}{1,60^3} = 0,042$
6	0,57 – 0,45	$d_6 = \sqrt{0,57 \cdot 0,45} = 0,51$	$m_6 = \frac{0,57^3 - 0,45^3}{1,60^3} = 0,023$
7	0,45 – 0,36	$d_7 = \sqrt{0,45 \cdot 0,36} = 0,40$	$m_7 = \frac{0,45^3 - 0,36^3}{1,60^3} = 0,011$
8	0,36 – 0,30	$d_8 = \sqrt{0,36 \cdot 0,30} = 0,33$	$m_8 = \frac{0,36^3 - 0,30^3}{1,60^3} = 0,005$

Примітка. * – $d_{\epsilon_1} = 1,6/\sqrt[20]{10} = 1,43$ мм (половину продукційної монофракції кристалів розмістимо в нижньому циліндрі, а іншу половину – в конічній секції кристаловирощувача)

Взявши кут розкриття конуса $\alpha = 20^\circ$, параметри псевдозріженого шару в конічній секції визначаємо методом послідовних наближень.

Параметри псевдозріженого шару 2-ї монофракції:

– число Архімеда:

$$Ar_{n2} = (0,00143)^3 \cdot 9,81 \cdot 1104 \cdot (2660 - 1104) / (0,68 \cdot 10^{-3})^2 = 105021;$$

$$Ar_2 = (0,00127)^3 \cdot 9,81 \cdot 1104 \cdot (2660 - 1104) / (0,685 \cdot 10^{-3})^2 = 73566.$$

Перше наближення ($D_{n2} = D_n$, $\epsilon_2' = \epsilon_{n2} = \epsilon_{\epsilon_1}$):

– об'ємний коефіцієнт масовіддачі (формула (73))

$$\beta_{v2} = \frac{12,73 \cdot 1,944 \cdot 0,653^{\frac{2,6}{73566^{0,06}}} \cdot (1 - 0,653)}{73566^{0,35}} = 9,66 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{о.р.с.}};$$

– об'єм псевдозріженого шару (формула (82))

$$V_2 = 3500 \cdot 0,362 / (3600 \cdot 9,66 \cdot 10^{-2} \cdot 1,005) = 3,63 \text{ м}^3;$$

– висота розміщення середнього перетину з урахуванням об'єму, що займає центральна труба, (формула (91))

$$h_2 = \frac{\sqrt{(D_{n2}^2 - d_{um}^2)^2 + 5,1 \cdot V_2 \cdot D_{n2} \cdot \text{tg}(\alpha/2) - (D_{n2}^2 - d_{um}^2)}}{4 \cdot D_{n2} \cdot \text{tg}(\alpha/2)} =$$

$$= \frac{\sqrt{(2,4^2 - 0,59^2)^2 + 5,1 \cdot 3,63 \cdot 2,4 \cdot \text{tg}10^\circ - (2,4^2 - 0,59^2)}}{4 \cdot 2,4 \cdot \text{tg}10^\circ} = 0,402 \text{ м};$$

– порізність псевдозріженого шару (формула (92))

$$\epsilon_2'' = \left\{ 0,653 \cdot \left[\frac{(1,43/1,27)^{0,171}}{\left(1 + \frac{2 \cdot 0,402 \cdot \text{tg}10^\circ}{2,4}\right)^{0,3846}} \right]^{105021^{0,06}} \right\}^{(1,27/1,43)^{0,18}} = 0,656.$$

Перевіряємо виконання умови (93)

$$|\varepsilon'_2 - \varepsilon''_2| = |0,653 - 0,656| = 0,003 < 0,01.$$

Висота псевдозрідженого шару (формула (90))

$$H_2 = \frac{\sqrt{(2,4^2 - 0,59^2)^2 + 10,2 \cdot 3,6 \cdot 2,4 \cdot \text{tg}10^\circ} - (2,4^2 - 0,59^2)}{4 \cdot 2,4 \cdot \text{tg}10^\circ} = 0,76 \text{ м};$$

– маса кристалів

$$M_2 = 3,63 \cdot (1 - 0,656) \cdot 2660 = 3322 \text{ кг};$$

– порізність на верхній границі (формула (94))

$$\varepsilon_{e2} = \left\{ 0,653 \cdot \left[\frac{(1,43/1,13)^{0,171}}{\left(1 + \frac{2 \cdot 0,764 \cdot \text{tg}10^\circ}{2,4} \right)^{0,3846}} \right]^{105021^{0,06}} \right\}^{(1,13/1,43)^{0,18}} = 0,664;$$

– діаметр апарата на верхній границі (формула (89))

$$D_{e2} = 2,4 + 2 \cdot 0,764 \cdot \text{tg}10^\circ = 2,67 \text{ м}.$$

Аналогічно розраховуємо параметри псевдозрідженого шару інших монофракцій кристалів. Результати цих розрахунків зведені в табл. 6.

Таблиця 6 – Параметри окремих монофракцій псевдозрідженого шару кристалів сульфату калію

Найменування параметра	Номер монофракції <i>i</i>						
	1	2	3	4	5	6	7
Середній діаметр кристалів d_i , мм	1,6	1,27	1,01	0,8	0,64	0,51	0,4
Масова частка приросту речовини m_i	0,286	0,362	0,174	0,091	0,042	0,023	0,011
Число Архімеда Ar_i	147105	73566	37002	18388	9415	4764	2298
Порізність шару ε_i	0,623	0,656	0,685	0,736	0,792	0,853	0,917
Коефіцієнт масовіддачі $\beta_{vi} \cdot 10^2$, кг/(м ³ ·с·о.р.с.)	7,93	9,66	11,64	13,51	14,74	14,63	11,88

Об'єм шару $V_i, \text{ м}^3$	3,49	3,63	1,44	0,65	0,27	0,15	0,09
Висота шару $H_i, \text{ м}$	0,821	0,764	0,259	0,112	0,047	0,026	0,015
Маса кристалів $M_i, \text{ кг}$	3500	3322	1207	456	149	59	20

Сумарні параметри псевдозрідженого шару кристалів і кристаловирощувача вакуум-випарного кристалізатора:

– висота конічної секції (формула (96))

$$H_{kc} = (2,8 - 2,4) / (2 \cdot \text{tg} 10^\circ) = 1,134 \text{ м};$$

– повний геометричний об'єм конічної секції (формула (97))

$$V_{kc} = 0,262 \cdot 1,134 \cdot (2,4^2 + 2,4 \cdot 2,8 + 2,8^2) - \\ - 0,785 \cdot 1,134 \cdot 0,59^2 = 5,73 \text{ м}^3;$$

– повний розрахунковий об'єм псевдозрідженого шару кристалів у кристаловирощувачі (формула (83))

$$V_{nu} = 3,49 + 3,63 + 1,44 + 0,65 + 0,27 + 0,15 + 0,09 = 9,72 \text{ м}^3;$$

– повна висота псевдозрідженого шару кристалів

$$H_{nu} = 0,821 + 0,764 + 0,259 + 0,112 + \\ + 0,047 + 0,026 + 0,015 = 2,044 \text{ м};$$

– маса кристалів у псевдозрідженому шарі (формула (80))

$$M_{nu} = 3500 + 3322 + 1207 + 456 + 149 + 59 + 20 = 8713 \text{ кг};$$

– середній час перебування кристалів у апараті (формула (81))

$$\tau = 8713 / 3500 = 2,5 \text{ год.}$$

Конструктивні розрахунки кристаловирощувача:

– діаметр нижньої частини конічного розтруба (формула (99))

$$d_{km} = \sqrt{2 \cdot 0,59^2} = 0,83 \text{ м};$$

– висота конічного розтруба (формула (100))

$$h_{km} = (0,83 - 0,59) / (2 \cdot \text{tg} 9^\circ) = 0,76 \text{ м};$$

– відстань між низом труби і днищем апарата

$$h_c = 0,3 \cdot 0,83 = 0,25 \text{ м};$$

– висота зони розчину над псевдозрідженим шаром кристалів до патрубкa відведення розчину на циркуляційний насос

$$h_p = 0,3 \cdot 2,8 = 0,84 \text{ м};$$

- висота верхньої циліндричної секції $H_g = 0,5 \cdot 2,8 = 1,4$ м;
- висота сферичного днища $h_d = 0,5 \cdot 2,4 + 0,05 = 1,25$ м;
- висота сферичної кришки $h_{кр} = 0,5 \cdot 2,8 + 0,05 = 1,45$ м;
- загальна висота кристаловирошувача (формула (102))

$$H_{an} = 2,04 + 0,84 + 1,25 + 1,45 = 5,58 \text{ м.}$$

Конструктивні розрахунки вакуум-випарника

Об'ємну витрату сокової пари визначаємо за рівнянням (106)

$$V_{cn} = 11686/0,0794 = 147179 \text{ м}^3/\text{год} = 40,88 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Робочу швидкість пари в поперечному перерізі вакуум-випарника беремо $u_{cn} = 7,7$ м/с. При цьому необхідно застосувати додатковий винесений краплеуловлювач для забезпечення необхідної чистоти вторинної пари.

Діаметр вакуум-випарника розраховуємо за рівнянням (108)

$$D_{вин} = \sqrt{40,88 / (0,785 \cdot 7,7)} = 2,6 \text{ м.}$$

Допустиме напруження парового простору (формула (110))

$$A_m = 1000 \cdot 0,85 \cdot 0,4 = 340 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год}).$$

Об'єм парового простору визначаємо за формулою (109)

$$V_{mn} = 11686/340 = 34,37 \text{ м}^3.$$

Висота парового простору за формулою (111) дорівнює

$$H_{mn} = 34,37 / (0,785 \cdot 2,6^2) = 6,5 \text{ м.}$$

Ескіз кристаловирошувача разом з вакуум-випарником поданий на рис. 22.

Вибір оптимальних розмірів кристаловирошувача

Задачею оптимізаційного проектування класифікуючого кристалізатора є вибір із безлічі альтернатив такої, що найкращим чином забезпечує отримання заданих значень окремих показників якості або узагальненого критерію якості. Наприклад, оцінка і вибір кращого технічного рішення при проектуванні апарата може здійснюватися за сукупністю таких показників якості: вартості виготовлення та експлуатації, надійності, ремонтпридатності, ефективності контактних пристроїв, металоємності, питомої витрати енергії, води, пари [2].

Вибір показників якості повинен проводитися з дотриманням умови узгодження вимог до апарата як з боку замовників, так і з боку виготовників.

Програмний пакет CRYSTALL дозволяє не тільки скоротити час на розрахунки, але і швидко оцінити декілька варіантів кристаловирощувачів, щоб вибрати з них оптимальний.

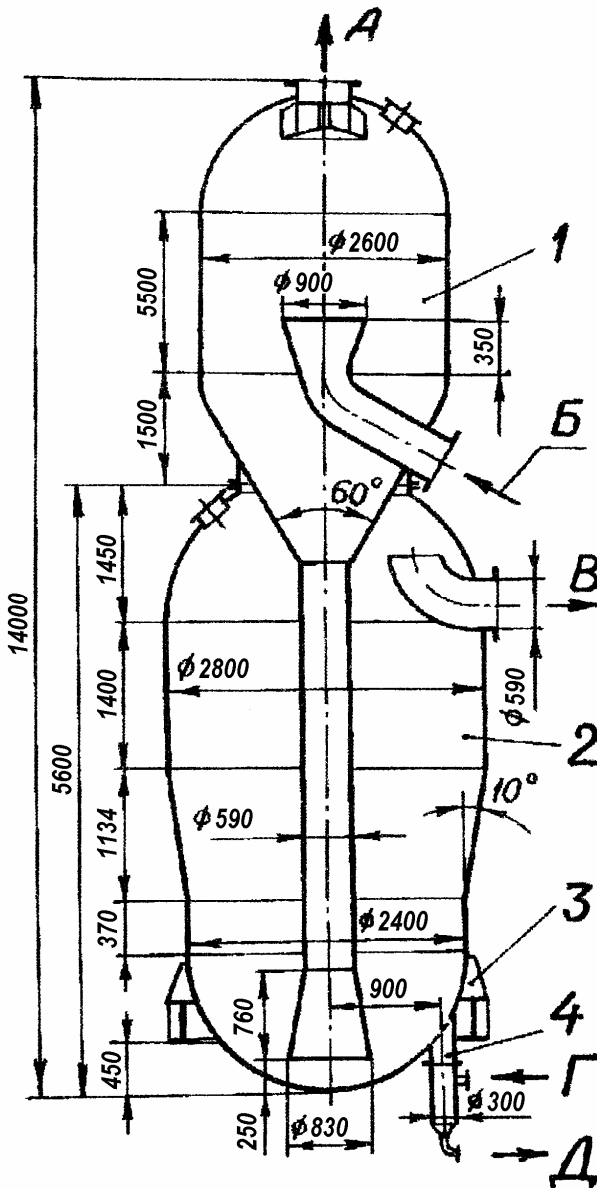


Рисунок 22 – Вакуум-випарний класифікуючий кристалізатор для отримання сульфату калію: А – відведення сокової пари; Б – введення пересиченого розчину; В – відведення розчину на циркуляцію; Г – повернення маточного розчину з кристалогущувача; Д – відведення кристалічної суспензії; 1 – випарник; 2 – кристаловирощувач; 3 – опора; 4 – солезбірник

В табл. 7 наведені результати комп'ютерного розрахунку класифікуючого кристалізатора для виробництва K_2SO_4 , при цьому взято $m_\phi = \sqrt[40]{10} = 1,059$ і ступінь зняття пересичення 98 %.

Таблиця 7 – Деякі результати комп'ютерного розрахунку класифікуючого кристалізатора для виробництва сульфату калію

Діаметр нижнього циліндра D_n , м	2,4			2,2		2,0	
Швидкість розчину u_n , м/с	0,061			0,073		0,088	
Порізність шару ε_1	0,601			0,644		0,693	
Коефіцієнт масовіддачі $\beta_{v1} \cdot 10^2$, 1/с	8,24			8,03		7,60	
Висота нижнього циліндра H_n , м	0,522			0,637		0,815	
Кут розкриття конуса α , град.	8	16	20	12	20	16	20
Висота конічної секції H_{kc} , м	1,431	1,424	1,702	1,904	1,702	2,136	1,702
Діаметр верхнього циліндра D_ϕ , м	2,6	2,8	3,0	2,6	2,8	2,6	2,6
Швидкість розчину u_ϕ , м/с	0,052	0,045	0,039	0,052	0,045	0,052	0,052
Діаметр кристалів, що виносяться, d_ϕ , мм	0,33	0,29	0,26	0,33	0,29	0,33	0,33
Висота верхнього циліндра H_ϕ , м	0,434	0,285	0,000	0,244	0,191	0,203	0,528
Об'єм шару V_{mu} , м ³	11,70	11,69	12,16	12,35	12,00	12,56	12,48
Маса кристалів M_{mu} , кг	11427	11858	12039	10871	11306	10354	10542

4.2 Результати комп'ютерних розрахунків класифікуючих кристалізаторів у виробництві деяких солей

Приклади розрахунків класифікуючих кристалізаторів охолоджувального та випарного типів наведені в роботах [3,7,8]. Результати комп'ютерних розрахунків параметрів процесу кристалізації та геометричних розмірів циліндроконічних криста-

ловирощувачів подані в табл. 8.

Таблиця 8 – Результати комп'ютерних розрахунків параметрів процесу кристалізації деяких солей

Сіль, що кристалізується		KCl	KNO ₃	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄
Продуктивність: апарата, кг/год, циркуляційного насоса, м ³ /год		6500	6000	1500	10000
		2120	2500	560	2500
Діаметр кристалів, мм:	продукційних, що виносяться	2	1,6	1,5	3
		0,45	0,42	0,41	0,7
Температура кристалізації, °C		40	40	40	60
Швидкість розчину в циліндричній секції, м/с:	нижній	0,047	0,046	0,029	0,044
	верхній	0,039	0,038	0,022	0,034
Порізність продукційних зерен		0,63	0,67	0,67	0,63
Об'ємний коефіцієнт масовіддачі в нижній секції, кг/(м ³ ·с·о.р.с.)		0,092	0,099	0,0602	0,0375
Діаметр циліндричної секції, мм	нижньої	4000	4400	2600	4600
	верхньої	4400	4800	3000	5200
Кут розкриття конуса, град.		16	16	16	20
Висота, мм	нижнього циліндра	390	370	430	300
	конічної секції	1420	1420	1420	1700
	псевдозрідженого шару	1850	2080	2030	2680
Об'єм псевдозрідженого шару, м ³		25,3	30,3	12,3	64,1
Маса кристалів у апараті, кг		16200	18050	8020	39120

ДОДАТОК А
(ДОВІДКОВИЙ)

**Таблиця А.1 – Деякі фізико-хімічні властивості
кристалічних солей при $T = 293 \text{ К}$ [3,7]**

Хімічна формула	Моляр- на маса безвод- ної солі	Густина, кг/м ³	Питома теп- лоємність, кДж/(кг·К)	Теплота розчинен- ня у воді, кДж/кг
1	2	3	4	5
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	258,2	1760	1,374	-89,3
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	237,1	1640	1,509	-88,8
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	208,2	3100	0,639	-77,1
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,4	3240	0,578	-153,9
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	164,1	1890		-142,0
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	134,4	2380	0,592	-90,9
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	159,6	2280	1,127	-48,0
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,9	2360		-69,4
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	162,2	2800		-86,8
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	151,9	1890	1,447	-66,3
KBr	119,0	2750	0,451	-179,6
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	138,2	2040		-11,4
KCl	74,6	1980	0,691	-247,1
K_2CrO_4	194,2	2732	0,775	-106,1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,2	2680	0,78	-253,5
KH_2PO_4	136,1	2338	0,857	-138,1
KNO_3	101,1	2110	0,954	-356,4
KMnO_4	158,0	2700	0,756	-278,4
K_2SO_4	174,3	2660	0,784	-51,5
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,4	1780	1,622	-318,8
LiF	25,9	2295	1,325	+177,8
LiNO_3	68,9	2380	0,557	-28,6
Li_2SO_4	109,9	2220		-255,3
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	148,3	1640		-60,4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	120,4	1680	1,511	-54,1
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	125,8	2010		+31,7
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150,9	2090		-25,7

Продовження таблиці А.1

1	2	3	4	5
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115,0	1800	1,238	-140,5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,1	1610		-99,3
NH_4NO_3	80,0	1725	1,664	-330,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,1	1770	1,421	-75,4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	201,2	1720	0,99	-283,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	106,0	1440	1,044	-237,3
NaCl	58,4	2170	0,852	-86,1
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	132,0	1480		-212,0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	262,0	2350	0,74	-127,8
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120,0	1910		+150,0
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	142,0	1520	1,56	-265,8
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	164,1	1620		-165,3
NaNO_2	69,0	2170	1,257	-218,6
NaNO_3	85,0	2260	1,096	-246,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	142,0	1460	1,826	-243,3
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	158,1	1730	1,455	-192,6
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	129,7	2580	0,6	-20,25
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	182,7	2050		-108,1
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	154,8	1950	1,306	-62,7
ZnCl_2	136,4	2910	0,562	+481,9
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	189,4	2070		-83,1
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	161,4	1960	1,461	-62,7
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90,1	1900	1,613	-282,6
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60,0	1330	1,554	-251,4

Примітка. Знак “-“ при цифрах у графі 5 указує на розчинення з поглинанням теплоти, знак “+” – на розчинення з виділенням теплоти. Розчин, що утворюється, – розведений. При кристалізації знаки змінюються на зворотні

Таблиця А.2 – Розчинність деяких солей у воді (в грамах безводної речовини на 100 г води) [3,7,17]

Хімічна формула	*	**	Температура, °C										
			0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
AlK(SO ₄) ₂	12	6	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,0	109,0	154,0
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	12	6	2,1	5,0	7,7	11,0	14,4	19,1	26,7	37,7	53,9	98,2	109,7
BaCl ₂	2	3	31,6	33,3	35,7	38,2	40,7	43,6	46,4	49,4	52,4		58,8
Ba(NO ₃) ₂	-	2	5,5	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27,0	30,6	34,2
CaCl ₂	6	6	59,5	65,0	74,5	102,0							
	2								136,8	141,7	147,0	152,7	159,0
Ca(NO ₂) ₂	4		62,1		76,7								
	2								132,5	151,9		244,8	
Ca(NO ₃) ₂	4	6	102,1	115,3	129,3	152,6	196,0						
	3						237,5	281,5					
	-										358,7		363,7
CuCl ₂	2	3	68,6	70,9	72,7	77,3	80,8	84,2	87,6	92,3	96,1	103,6	110,0
Cu(NO ₃) ₂	6	6	81,8	100,0	124,8	154,4							
	3						163,1	171,8	181,8	194,1	207,8	222,5	247,3
CuSO ₄	5	5	14,3	17,4	20,7	25,0	28,5	33,3	40,0	47,1	55,0	64,2	75,4
FeCl ₃	6	6	74,4	81,9	91,8	106,8		315,2	376,8		526,0		540,0
FeSO ₄	7	5	15,65	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6					
	1									50,9	43,6	37,3	
KBr	-	1	53,5	58,0	64,6	70,0	74,2	79,8	84,5	90,0	95,0	99,2	104,0

Продовження таблиці А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
K_2CO_3	1,5	3	105,3	108,3	110,5	113,7	116,9	121,3	126,8	133,5	139,8	147,5	155,7
$K_2C_2O_4$	1		20,3	23,7	26,4	28,6	30,8	33,0	35,1	37,2	39,5	41,3	44,4
KCl	-	1	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7
$KClO_3$	-	2	3,3	5,0	7,4	10,5	14,0	19,3	25,9	32,5	39,7	47,7	47,7
$KClO_4$	-		0,75	1,05	1,8	2,6	4,4	6,5	9,0	11,8	14,8	18,0	21,8
K_2CrO_4	-	2	58,2	60,0	61,7	63,4	65,2	66,8	68,6	70,4	72,1	73,9	75,6
$K_2Cr_2O_7$	-	4	5,0	8,5	13,1	18,2	29,2	37,0	50,5	61,5	73,0	96,2	102,0
$K_3Fe(CN)_6$	-	2	30,0	36,6	42,9		61,3		71,0		81,8		91,6
$K_4Fe(CN)_6$	3	4	14,9	21,2	28,9	36,8	42,7		55,9	57,5	68,6	74,8	77,8
KH_2PO_4	-	2	15,9	18,4	22,6	27,7	33,5	40,8	50,1	58,7	70,4	83,5	
K_2HPO_4	3			144,3	159,8	178,9	208,1	263,6	263,7	267,7			
K_3PO_4	7		79,4	88,1	98,5	113,1	135,3	176,2					
KNO_3	-	2	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138,0	169,0	202,0	246,0
$KMnO_4$	-	1	2,83	4,4	6,4	9,0	12,6	16,8	22,2				
K_2SO_4	-	2	7,35	9,22	11,11	12,97	14,76	16,56	18,17	19,75	21,4	22,4	24,1
$MgSO_4$	7	5	26,8	30,9	35,5	40,8	45,6						
	6		40,8	42,3	44,5	45,4		50,4	55,0	59,5	64,2	68,9	73,9
	1										62,9		68,3
$MnCl_2$	4	6	63,4	68,1	73,9	80,7	88,6	98,2	108,6	110,6	112,7	114,1	115,3
$Mn(NO_3)_2$	6		102,0	117,9	142,8								
	3					206,5							

Продовження таблиці А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
MnSO ₄	7		53,23	60,01									
	5			59,5	62,9	67,76							
	4				64,5	66,4	68,8	72,6					
	1							58,2	55,0	52,0	48,0	42,5	34,0
(NH ₂) ₂ CO	-		67,0	80,0	105,0	135,0	165,0		250,0		400,0		730,0
NH ₄ Cl	-	1	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
NH ₄ ClO ₄	-		11,56		20,85		30,58		39,05		48,19		57,01
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	2	70,6	73,0	75,4	78,0	81,0		88,0		95,3		103,3
NH ₄ H ₂ PO ₄	-	2	22,0	28,0	36,5	45,8	56,6						
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	2	42,9	57,5	68,6		81,8		97,6	106,0			
NH ₄ NO ₃	-	1	118,0	150,0	192,0	242,0	297,0		421,0		580,0		870,0
Na ₂ B ₄ O ₇	10	6	1,3	1,6	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	24,4	31,5	41,0	52,5
Na ₂ CO ₃	10	6	7,0	12,5	21,5	38,8							
	1					50,5	48,5		46,4	46,2	45,8	45,7	45,5
NaCl	-	1	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
NaClO ₃	-	1	79,0	89,0	101,0	113,0	126,0	140,0	155,0	172,0	189,0		230,0
NaClO ₄	1	3	167,0		181,0		243,0						
	-								289,0		304,0		324,0
Na ₂ CrO ₄	10		31,7	50,17	88,7								
	4					88,7	95,94	104,1	114,6				
	-									123,1	124,8		126,2

Продовження таблиці А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na ₂ Cr ₂ O ₇	2	3	163,0	170,2	180,1	196,7	220,5	248,4	283,1	323,8	385,4		431,0
NaHCO ₃	-	2	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,45	16,4				
NaH ₂ PO ₄	2		57,9	69,9	85,2	106,5	138,2	158,6					
	-								179,3	190,3	207,3	225,3	246,6
Na ₂ HPO ₄	12	5	1,67	3,6	7,7	20,8	51,8						
	2							80,2	82,9	88,1	94,2	102,9	102,2
NaNO ₂	-	1	72,1	77,9	84,5	91,6	98,4	104,1			132,5		163,1
NaNO ₃	-	1	73,0	80,0	88,0	96,0	104,0	114,0	124,0		148,0		180,0
Na ₃ PO ₄	12	5	1,5	4,1	11,0	20,0	31,0	43,0	55,0		81,0		108,0
	10		5,0	9,0	19,4	40,8							
	7		19,5	30,0	44,0								
Na ₂ SO ₄	-					50,4	48,8	46,7	45,3	44,1	43,7	42,0	42,5
	5	6	52,5	61,0	70,0	84,7	102,6	169,7	206,7		248,8	254,2	266,0
Ni(NO ₃) ₂	6	5	79,6	88,0	96,3	109,0	122,3		163,1	177,4		235,2	
NiSO ₄	7	6	27,2	32,0	37,0	42,5	47,0	50,15	54,8	59,4	63,2		76,7
ZnCl ₂	3		207,7	271,7		367,3							
ZnSO ₄	7	6	41,9	47,0	54,4								
	6						70,1	77,0					
	1										86,6	83,5	80,8
(COOH) ₂	2		3,5	6,0	9,5	14,5	21,6		44,3		84,4		

Примітка. * – число молекул води в кристалогідраті; ** – група стійкості

**Таблиця А.3 – Густина насичених водних розчинів
деяких солей, ρ_p , кг/м³ [3,7]**

Формула	Температура, °С							
	10	20	30	40	50	60	70	80
AlK(SO ₄) ₂	1040	1050	1070	1100	1140	1210	1290	1440
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	1040	1050	1060	1090	1120	1170	1210	1290
BaCl ₂	1270	1290	1310	1320	1330			
Ba(NO ₃) ₂	1050	1060	1090	1100	1120	1140	1150	
Ca(NO ₃) ₂		1460	1620	1670	1790			
CuSO ₄	1180	1200	1230	1260	1300	1340	1400	1430
FeCl ₃		1440	1550					
KBr	1340	1370	1380	1400	1420			
K ₂ CO ₃	1549	1559	1562		1570		1590	
KCl	1164	1174	1182	1188	1193	1198	1202	1205
K ₂ CrO ₄		1380						
K ₂ Cr ₂ O ₇	1060	1070	1130	1150	1190	1225		
KH ₂ PO ₄		1150	1170	1200	1230	1265		
KMnO ₄		1030	1050					
KNO ₃	1110	1170	1220	1280	1330	1390	1440	1490
K ₂ SO ₄	1070	1080	1090	1100	1105	1110	1114	1117
LiCl		1280	1290	1300	1300	1310		
MgSO ₄	1260	1290	1330	1350	1380	1410	1420	1430
MnCl ₂		1390	1500	1540	1570	1610	1610	
MnSO ₄	1470	1490	1510	1530				
(NH ₂) ₂ CO					1150	1170		
NH ₄ H ₂ PO ₄	1140	1160	1180	1210	1240	1270	1300	
(NH ₄) ₂ HPO ₄		1250	1258	1267	1277	1286		
(NH ₄) ₂ SO ₄	1245	1246	1248	1248	1252	1252	1255	
Na ₂ CO ₃	1150	1190	1340	1360	1320			
NaCl	1204	1200	1196	1191	1187	1183	1178	1175
NaH ₂ PO ₄		1390	1460					
NaNO ₂	1340	1347	1357	1367	1376			
NaNO ₃	1370	1380	1400	1410	1430	1440	1460	1480
Na ₂ SO ₄	1080	1150	1290	1320	1310	1290	1280	1270
NiSO ₄	1310	1360	1400	1440	1470	1500		
ZnSO ₄		1460	1520	1590		1590	1550	1510

**Таблиця А.4 – Динамічні коефіцієнти в'язкості, мПа·с,
водних розчинів солей при $T = 298\text{ K}$ [3,7]**

Розчинена речовина	Молярна концентрація m , моль/кг H_2O		
	$0,5m$	$1,0m$	$(x)m$
BaCl_2	1,00	1,10	1,3*
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,00	1,15	(3,00) – 2,20
CuCl_2	1,08	1,28	(3,00) – 2,30
CuSO_4	1,21	1,67	(1,20) – 1,80
FeCl_2	1,21	1,64	(5,00) – 10,0
KBr	0,88	0,86	(5,00) – 0,94
K_2CO_3	1,04	1,19	(4,00) – 2,90
KH_2PO_4	1,11	1,20	(3,10) – 1,83*
K_2HPO_4	1,07	1,34	(2,00) – 1,94
K_3PO_4	1,16	1,54	
K_2CrO_4	0,96	1,07	(2,00) – 1,31
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			(0,34) – 0,90
LiCl	0,95	1,01	(20,0) – 17,0
LiNO_3	0,92	0,99	(9,00) – 2,40
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,04	1,22	(3,00) – 2,50
MgSO_4	1,22	1,72	(2,00) – 3,40
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	1,04	1,22	(3,00) – 2,20
MnSO_4	1,21	1,69	(3,00) – 7,10
NH_4Cl	0,88	0,88	(6,00) – 0,92
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,05	1,16	(5,50) – 2,48*
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$			(1,60) – 1,73*
NH_4NO_3	0,88	0,87	(6,00) – 0,93
Na_2CO_3	1,15	1,51	(2,00) – 2,58
Na_2CrO_4	1,11	1,46	(6,30) – 7,40*
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,04	1,15	(7,10) – 7,10*
NaH_2PO_4	1,17	1,30	(5,80) – 11,7
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			5,5*
NiSO_4	1,21		(2,26) – 4,44
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1,04		(3,50) – 3,25
ZnSO_4	1,22	1,69	(2,00) – 3,36

Примітка. * – в'язкість насиченого розчину при $25\text{ }^\circ\text{C}$

**Таблиця А.5 – Коефіцієнти молекулярної дифузії солей
у водних розчинах ($D_x \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$) [3,7]**

Розчинена речовина	Температура, К	Молярна концентрація m , моль/кг H_2O		
		0,5 m	3,0 m	(x) m
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	301	0,500		0,430*
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$	298			0,375*
BaCl_2	298	1,150		(1,5) – 1,118
CaCl_2	298	1,140	1,265	(3,5) – 1,200
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	287			(0,14) – 0,85
CuCl_2	283			(1,5) – 0,430
CuSO_4	298	0,340		(2,0) – 0,266
FeSO_4	293			(2,0) – 0,940
KBr	298	1,880	1,280	(4,0) – 2,430
KCl	298	1,850	2,110	(4,0) – 2,200*
K_2CO_3	283		0,600	
KH_2PO_4	298			(1,8) – 0,647*
	313,5			(2,4) – 0,905*
KNO_3	291,5	1,300		(2,5) – 1,169
K_2SO_4	298			(0,95) – 0,83*
LiCl	298	1,278	1,430	(3,5) – 1,460
LiNO_3	298	1,260	1,332	(6,0) – 1,157
MgSO_4	288,5	0,530	0,509	(4,5) – 0,627
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	291			(5,0) – 1,395
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	298	0,720		0,485*
NH_4NO_3	298	1,720	1,580	(5,0) – 1,470
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	298	0,940	1,110	(4,0) – 1,14
NaCl	298	1,470	1,560	(5,0) – 1,590
Na_2CO_3	283			(2,4) – 0,450
NaNO_3	286	0,900	0,880	(5,0) – 0,960
Na_2SO_4	283			(1,5) – 0,764
ZnSO_4	293	0,420	0,382	(2,95) – 0,382

Примітка. * – коефіцієнт дифузії в насиченому розчині

Таблиця А.6 – Граничні пересичення, $\delta_{пр}$, розчинів деяких неорганічних солей при 20 °С [17]

Сіль	C_{20} , г/100 г H ₂ O	Відносне за даними		Абсолютне за формулою (22)
		[12]	[17]	
HgCl ₂	6,6	0,43	0,14	
KBr ₂ O ₃	6,8		0,12	
KClO ₃	7,0	0,41	0,09	
Ba(NO ₃) ₂	9,2	0,40	0,13	0,0062
K ₂ SO ₄	11,1	0,37		0,0058
K ₂ Cr ₂ O ₇	12,0	0,62	0,18	0,008
KNO ₃	31,6	0,36	0,07	0,0058
KCl	34,0	0,095	0,05	0,0078
NaCl	36,0		0,08	0,003
NH ₄ H ₂ PO ₄	36,5		0,10	0,0088
NH ₄ Cl	37,2		0,03	
K ₃ Fe(CN) ₆	42,9	0,13		
K ₂ CrO ₄	62,0	0,093	0,04	
KBr	69,0	0,056		0,0184
(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4		0,03	0,0098
NaNO ₃	88,0	0,064	0,05	0,0163
K ₂ CO ₃	110,0		0,03	0,0131
KI	149,0	0,029		
NH ₄ NO ₃	192,0	0,10	0,05	
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	2,7		0,48	
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	12,0		0,47	
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	19,4		0,35	0,0079
CuSO ₄ ·5H ₂ O	20,7	1,50		0,0163
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	21,4		0,28	0,0072
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	28,9	0,54		
BaCl ₂ ·2H ₂ O	35,7		0,05	0,0081
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	54,0		0,06	0,0354
MgCl ₂ ·6H ₂ O	54,5		0,03	
NaBr·2H ₂ O	90,8		0,02	
NaI·2H ₂ O	179,0		0,03	

**Таблиця А.7 – Характеристики циркуляційних насосів
кристалізаційних установок [3,7,14]**

Марка насоса, типорозмір	Об'ємна подача		Напір, м	Частота обертання, об/хв	Потужність двигуна, кВт
	м ³ /год	м ³ /с			
Консольні хімічні насоси					
ТХ 90/49	90	0,025	49	1450	55
АХ 160/29	160	0,044	29	1450	37
АХ 280/42	280	0,078	42	1450	55
Вертикальні осьові насоси					
ОХ 2-23	400	0,111	4,5	1450	15
ОХ 2-34 а	630	0,175	4,5	985	23
ОХ 2-34	1000	0,278	4,5	985	36
ОХ 2-54 а	1600	0,444	4,5	590	54
ОХ 2-54	2500	0,694	4,5	590	85
ОВ 5-47	2500	0,694	4,5	730	55
ОВ 6-55	3400	0,944	4,5	730	75
ОХ 2-87 а	4000	1,111	4,5	366	130
ОХ 2-87	6000	1,667	4,5	366	195
Горизонтальні осьові насоси					
ОХГ 2-23 а	250	0,069	4,5	1450	9
ОХГ 2-23	400	0,111	4,5	1450	14
ОХГ 6-34 а	1000	0,278	4,5	1450	35
ОХГ 6-34	1600	0,444	4,5	1450	55
ОХГ 6-54 а	2500	0,694	4,5	985	84
ОХГ 6-54	3500	0,972	4,5	985	117
ОХГ 6-70 а	6300	1,75	4,5	730	204
ОХГ 6-70	8000	2,222	4,5	730	277
ОХГ 6-87 а	8000	2,222	4,5	590	260
ОХГ 6-87	10000	2,778	4,5	590	325
Заглибні хімічні насоси					
ТХИ 90/49	90	0,025	49	1450	45
ТХИ 160/15	160	0,044	15	960	30
ХП 280/42	280	0,078	42	1450	75
ТХИ 530/20	530	0,147	20	730	132

ДОДАТОК Б
(обов'язковий)

**Таблиця Б.1 – Значення констант рівняння (10)
для розрахунку густини висококонцентрованих
і насичених водних розчинів деяких солей [7]**

Розчинена речовина	Діапазон температур, °С	Діапазон концентрацій, % мас.	Значення константи			Густина при 20 °С, кг/м ³
			<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	
AlK(SO ₄) ₂	15 – 70	4,5 – 28,6	1002	1125	0,63	1052
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	15 – 70	7,2 – 27,5	1003	975	0,47	1064
KCl	10 – 80	23,8 – 33,8	995	741	0,5	1174
KH ₂ PO ₄	15 – 60	15,5 – 33,5	978	956	0,43	1146
K ₂ HPO ₄	15 – 50	61,0 – 72,6	883	1363	0,6	1708
KNO ₃	15 – 70	20,0 – 58,0	954	900	0,55	1162
K ₂ SO ₄	15 – 70	9,2 – 16,6	1008	837	0,45	1082
NH ₄ H ₂ PO ₄	15 – 60	21,9 – 45,2	1035	510	0,25	1160
(NH ₄) ₂ HPO ₄	15 – 60	39,0 – 49,5	1014	593	0,35	1249
(NH ₄) ₂ SO ₄	15 – 70	42,7 – 47,8	986	626	0,456	1246
NaNO ₂	15 – 60	44,0 – 53,0	948	907	0,7	1348
NaNO ₃	15 – 70	45,5 – 57,6	897	1073	0,8	1383

**Таблиця Б.2 – Значення констант рівняння (11)
для розрахунку динамічної в'язкості водних
розчинів деяких електролітів при 25 °С [15]**

Сполука	<i>A</i> ₁ , (моль/л) ^{-1/2}	<i>B</i> ₁ , (моль/л) ⁻¹	<i>C</i> ₁ , (моль/л) ⁻²
CaCO ₃	0,0310	0,0555	0,11
KCl	0,0052	-0,0140	0,001
KI	0,0047	-0,0755	0
K ₂ SO ₄	0,0135	0,1937	0,032
MgCl ₂	0,0165	0,3712	0
MgSO ₄	0,0230	0,5937	0,02
NaCl	0,0062	0,0793	0,008

Таблиця Б.3 – Значення констант рівняння (12) для розрахунку динамічної в'язкості висококонцентрованих і насичених водних розчинів неорганічних солей [3,7]

Розчинена речовина	Діапазон температури, К	Концентрація безводної солі у розчині		Розрахункове значення константи			В'язкість, мПа·с, насиченого розчину при 25 °С
		% мас.	моль/кг H ₂ O	A ₂	B ₂	C ₂	
AlK(SO ₄) ₂	283 – 348	2,91 – 19,87	0,116 – 0,961	-0,02410	14,947	0,43700	1,22
AlNH ₄ (SO ₄) ₂	283 – 348	2,00 – 18,00	0,086 – 0,926	-0,13350	41,356	0,46540	1,26
KCl	293 – 318	6,90 – 23,00	1,000 – 4,000	0,42500	-133,07	0,01147	0,96
KH ₂ PO ₄	283 – 343	15,0 – 38,00	1,300 – 4,500	0,00750	-6,9700	0,13430	1,53
K ₂ HPO ₄	288 – 323	60,0 – 72,20	8,600 – 14,80	-2,63340	942,50	0,13030	60,0
KNO ₃	293 – 333	9,20 – 31,60	1,000 – 4,200	0,31780	-105,30	0,01757	0,98
K ₂ SO ₄	283 – 323	8,50 – 15,40	0,530 – 10,05	0,07878	-24,045	0,09620	1,20
NH ₄ H ₂ PO ₄	293 – 333	25,0 – 45,20	3,000 – 7,200	0,32600	-74,500	0,08050	2,04
(NH ₄) ₂ HPO ₄	283 – 343	38,6 – 51,50	5,200 – 7,500	4,05400	-828,30	-0,07180	6,92
(NH ₄) ₃ PO ₄	288 – 318	15,0 – 23,00	1,000 – 2,000	-0,99280	249,40	0,28740	1,73
(NH ₄) ₂ SO ₄	283 – 353	42,0 – 48,80	0,500 – 4,500	0,24620	-74,725	0,08380	2,73
NaCl	283 – 333	5,50 – 22,60	1,000 – 5,000	0,10940	-36,535	0,04790	1,66
NaNO ₂	293 – 333	42,6 – 52,90	11,50 – 16,20	0,56800	-95,210	0,02690	3,40
NaNO ₃	283 – 343	44,4 – 57,60	9,400 – 15,98	0,17150	-56,493	0,04290	2,50
Na ₂ SO ₄	293 – 313	5,00 – 30,00	0,371 – 3,018	-0,23320	68,877	0,19500	2,22

Таблиця Б.4 – Параметри процесу зародкотворення за рівнянням (28) [18]

Сіль	$T, ^\circ\text{C}$	n	$k \cdot 10^3, \text{кг}^{1-n} \cdot \text{м}^{3n-3} \cdot \text{г}^{-1}$	Сіль	$T, ^\circ\text{C}$	n	$k \cdot 10^3, \text{кг}^{1-n} \cdot \text{м}^{3n-3} \cdot \text{г}^{-1}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	$3,0 \pm 0,3$	2,7	NH_4NO_3	30	$3,7 \pm 0,2$	91
H_3BO_3	30	$2,4 \pm 0,1$	270		60	$2,7 \pm 0,1$	1400
	50		105	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30		0,18
KBr	30	$2,53 \pm 0,05$	200		34	$4,9 \pm 0,3$	0,21
	60		214		40		0,17
KCl	30	$6,0 \pm 0,2$	6		50		0,17
	60		107	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	$2,2 \pm 0,2$	34
KI	30	$3,37 \pm 0,2$	366		50	$3,9 \pm 0,5$	12
	40		435	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45	$3,3 \pm 0,3$	1,4
KNO_2	30	$2,8 \pm 0,2$	4205	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	28	$8,0 \pm 1,2$	$5,3 \cdot 10^{-12}$
KNO_3	30	$2,9 \pm 0,7$	534	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30	$3,5 \pm 0,3$	43
	60	$2,4 \pm 0,3$	474		60		14
K_2SO_4	30	$8,3 \pm 1,3$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20	$3,3 \pm 0,4$	3
NH_4Cl	30	$4,6 \pm 0,3$	110		30		0,041
	60		542	$\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	$3,2 \pm 0,3$	69
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}$	40	$7,6 \pm 0,2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$		50	$1,9 \pm 0,1$	1370
	50		$8,1 \cdot 10^{-4}$	NaNO_2	30	$3,6 \pm 0,15$	10
	60		$20,0 \cdot 10^{-4}$		60		114
	70		$54,5 \cdot 10^{-4}$	NaNO_3	30	$3,69 \pm 0,07$	18
	80		0,153		60		66

Таблиця Б.5 – Розрахунок фізико-хімічних властивостей водно-сольового розчину сульфату калію в середовищі Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Мольна маса, кг/кмоль		Константа для розрахунку густини розчину				Константа для розрахунку динамічної в'язкості				
2	K ₂ SO ₄	174,3		1,008	0,00837	0,00045		0,07878	-24,045	0,0962	
3	Температура	Розчинність			Фактор розчинності		Коефіцієнт	χ _{гр}	Густина розчину, кг/м ³	Динамічна в'язкість, мПа·с	
4		г/100 г води	% мас.	моль/кг води	a*10 ²	a ₂₀ *10 ²				k*10 ³	г/100 г води
5	0	7,4	6,8901	0,4246	2,4324	1,6514	0,8550	8,00	1065,670	1,790	1,925
6	10	9,2	8,4249	0,5278	1,8478	1,5596	0,7264	9,85	1074,016	1,310	1,452
7	20	10,9	9,8287	0,6254	1,9266	1,9266	0,6171	11,50	1081,266	1,000	1,140
8	30	13	11,5044	0,7458	1,3846	1,6514	0,5243	13,65	1090,792	0,801	0,944
9	40	14,8	12,8920	0,8491	1,2162	1,6514	0,4455	15,42	1097,906	0,656	0,795
10	50	16,6	14,2367	0,9524	0,9639	1,4679	0,3785	17,22	1104,661	0,549	0,685
11	60	18,2	15,3976	1,0442	0,8791	1,4679	0,3215	18,78	1109,878	0,469	0,600
12	70	19,8	16,5275	1,1360	0,8081	1,4679	0,2732	20,34	1114,836	0,405	0,531
13	80	21,4	17,6277	1,2278	0,4673	0,9174	0,1120	21,68	1119,544	0,357	0,480
14	90	22,4	18,3007	1,2851	0,8036	1,6514	0,1972	22,82	1120,676	0,315	0,431
15	100	24,2	19,4847	1,3884	1,0000	2,2202	0,1675	24,54	1126,087	0,284	0,399

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бэмфорт А.В. Промышленная кристаллизация / Пер. с англ. Л.Н. Матусевича. – М.: Химия, 1969. – 240 с.
2. Веригин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Ф. Кристаллизация в дисперсных системах. Инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
3. Врагов А.П. Проектирование и расчет кристаллизационных установок с классифицирующими кристаллизаторами: Учебн. пособие. – Киев: УМК ВО, 1988. – 84 с.
4. Врагов А.П., Михайловский Я.Э. Расчет цилиндроконического кристаллорастителя классифицирующего кристаллизатора с использованием ЭВМ. Химическое машиностроение: расчет, конструирование, технология: Тематический сборник научных трудов. – Киев.: УМК ВО, 1992. – 204 с.
5. Врагов А.П. Гидродинамика и массопередача при кристаллизации солей из растворов в классифицирующих кристаллизаторах: Дис... д-ра техн. наук. – Киев: КПИ, 1993. – 366 с.
6. Врагов А.П., Михайловский Я.Э. Распределение параметров гидровзвешенного слоя кристаллов по высоте цилиндроконического классифицирующего кристаллизатора // Журн. прикл. химии. – 1997. – № 10. – Т. 70. – С. 1686 – 1693.
7. Врагов А.П. Классифицирующие кристаллизаторы (основы теории и расчет): Учебн. пособие. – Киев: ИСМО, 1998. – 203 с.
8. Врагов А.П. Моделирование и расчет цилиндроконических классифицирующих кристаллизаторов // Хим. и нефтегаз. машиностроение. – 1999. – № 4. – С. 9 – 14.
9. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. – М.: Химия, 1967. – 664 с.
10. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. – 304 с.
11. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
12. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
13. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов / Пер. со словацкого В.А. Постникова. – М.: Химия, 1974. – 152 с.
14. Пономаренко В.Г., Ткаченко К.П., Курлянд Ю.А. Кристаллизация в псевдооживленном слое. – Киев: Техника, 1972. – 130 с.
15. Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – М.: Химия, 1984. – 232 с.
16. Хамский Е.В. Пересыщенные растворы. – Л.: Наука, 1975.
17. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

Навчальне видання

Врагов Анатолій Петрович
Михайловський Яків Емануїлович

**ОПТИМІЗАЦІЙНЕ ПРОЕКТУВАННЯ
КЛАСИФІКУЮЧИХ КРИСТАЛІЗАТОРІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕОМ**

Навчальний посібник

За редакцією д-ра техн. наук, проф. А. П. Врагова

Редактор Н. В. Лисогуб
Комп'ютерна верстка Я. Е. Михайловський

Підп. до друку . Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. .
Обл.-вид. арк. . Умовн. фарбовідб. . Наклад 150 прим.
Вид. № . Зам. №

Видавництво СумДУ. Р.с. № 34 від 11.04.2000 р.
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2
Друкарня СумДУ. 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2