

**Литература**

1. Vaughan-Nichols, S. J. OpenFlow: The Next Generation of the Network? [Текст] / S. J. Vaughan-Nichols // Computer. – 2011. – Vol. 44, Issue 8. – P. 13–15. doi: 10.1109/mc.2011.250
2. Леонтьев, А. Сеть без пробок [Текст] / А. Леонтьев // Инновации. – 2012. – № 44. – С. 18–19.
3. Коломеец, А. Е. Программно-конфигурируемые сети на базе протокола OpenFlow [Текст] / А. Е. Коломеец, Л. В. Сурков // Инженерный вестник. – 2014. – № 5. – С. 518–525.
4. Барсков, А. Г. Анализаторы SDN идут в массы [Текст] / А. Г. Барсков // Сети и системы связи. – 2001. – № 5 (69). – С. 64–70.
5. Барсков, А. Г. SDN: от восхода до заката [Текст] / А. Г. Барсков // Сети и системы связи. – 2000. – № 10 (60). – С. 84–87.
6. Яцик, А. Управление транспортными сетями. Единое и программно-конфигурируемое? [Текст] / А. Яцик // Новые технологии. – 2014. – С. 1–4.
7. Гончаров, Ф. О. Программно-конфигурируемые сети: OpenFlow и виртуальные сетевые перекрытия [Текст]: автореф. квал. раб. студ. / Ф. О. Гончаров; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. – Санкт-Петербург, 2014. – 94 с.
8. Ефимушкин, В. А. Международная стандартизация программно-конфигурируемых сетей [Текст] / В. А. Ефимушкин, Т. В. Дедовских // Электросвязь. – 2014. – № 8. – С. 3–9.
9. Бакланов, И. Г. Современный рынок измерительной техники: состояние, тенденции и решения [Текст] / И. Г. Бакланов // Вестник связи. – 2000. – № 8. – С. 21–24.

10. Красотин, А. А. Программно-конфигурируемые сети как этап эволюции сетевых технологий [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. А. Красотин; Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова. – Я., 2013. – 110 с.

**References**

1. Vaughan-Nichols, S. J. (2011). OpenFlow: The Next Generation of the Network? Computer, 44 (8), 13–15. doi: 10.1109/mc.2011.250
2. Leont'ev, A. Set' bez probok [Tekst] / A. Leont'ev // Innovacii. – 2012. – № 44. – С. 18–19.
3. Kolomeec, A. E., Surkov, L. V. (2014). Programmno-konfiguriruemye seti na baze protokola OpenFlow. Inzhenernyj vestnik, 5, 518–525.
4. Barskov, A. G. (2001). Analizatory SDN idut v massy. Seti i sistemy svjazi, 5 (69), 64–70.
5. Barskov, A. G. (2000). SDN: ot voshoda do zakata. Seti i sistemy svjazi, 10 (60), 84–87.
6. Jacik, A. (2014). Upravlenie transportnymi setjami. Edinoe i programmno-konfiguriruемое? Novye tehnologii, 1–4.
7. Goncharov, F. O. (2014). Programmno-konfiguriruemye seti: OpenFlow i virtual'nye setevye perekrytija. Sankt-Peterburg, 94.
8. Efimushkin, V. A., Dedovskih, T. V. (2014). Mezhdunarodnaja standartizacija programmno-konfiguriruemyh setej. Jelektrosvjaz', 8, 3–9.
9. Baklanov, I. G. (2000). Sovremennyj rynok izmeritel'noj tehniki: sostojanie, tendencii i reshenija. Vestnik svjazi, 8, 21–24.
10. Krasotin, A. A. (2013). Programmno-konfiguriruemye seti kak jetap jevoljucii setevyh tehnologij. Jaroslavl', 110.

*Дата надходження рукопису 17.02.2016*

**Коляденко Юлия Юрьевна**, доктор технических наук, профессор, кафедра «Телекоммуникационные системы», Харьковский национальный институт радиоэлектроники, пр. Науки, 14, г. Харьков, Украина, 61166

E-mail: kolyadenko@journal.kh.ua

**Белоусова Екатерина Эдуардовна**, аспирант, кафедра «Телекоммуникационные системы», Харьковский национальный институт радиоэлектроники, пр. Науки, 14, г. Харьков, Украина, 61166

E-mail: katrinmj@mail.ru

УДК 66-9

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.64794

## **АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ СУСПЕНЗИИ ШЛАМА РАССОЛООЧИСТКИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА И ВЫБОР ТИПА РЕАКТОРА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА**

© **М. И. Васильев, И. В. Питак, В. П. Шапорев**

*В данной работе рассмотрены вопросы производства и применения соединений магния, в мировой практике, и на Украине. Приведены результаты комплексного исследования теоретических аспектов производства, возможности повышения степени извлечения солей магния, чистоты продуктов имеющих производств, и перспективы использования в качестве сырьевой базы шламов рассолоочистки аммиачно-содового производства по бикарбонатному способу. Разработана принципиальная аппаратно-технологическая схема процесса переработки суспензии шлама рассолоочистки на ликвидные продукты, приведены результаты опытов*

**Ключевые слова:** соединения магния, интенсификация, шламы рассолоочистки, карбонизации, суспензия, абсорбция, вязкость системы, коэффициент

*This paper discusses the production and use of magnesium compounds in the world, and Ukraine. The results are shown for a comprehensive study of the theoretical aspects of production, possibility of increasing the degree of extraction of magnesium salts, purity of products for available facilities, and prospects for the use as a raw material base of brine purification sludge of ammonium soda production by the bicarbonate method. Schematic hardware and technology diagram of processing of brine purification sludge suspension for liquid products is developed. The results of experiments are given*

**Keywords:** *magnesium compound, intensification, brine purification sludge, carbonation, suspension, absorption, system viscosity, coefficient*

## 1. Введение

В мировой практике производство соединений магния растет с каждым годом, расширяются и области их применения. Наиболее широко применяемыми соединениями магния являются оксид и гидроксид магния [1, 2]. Эти продукты выпускаются в виде порошков, вплоть до наноразмерных частиц, нитевидных кристаллов и волокон, а также в виде паст и устойчивых водных суспензий. Указанные формы продуктов, кроме традиционных областей – производства огнеупоров и керамики, в виде наночастиц используются в производстве антипиренов, ингредиентов и наполнителей в полимерных и керамических композициях, в производстве резиновых изделий, а в форме паст и водных суспензий – для нейтрализации кислотности промышленных и бытовых сточных вод, а также в фармацевтике [2, 3].

В мировой практике значительная доля производства оксида и карбоната магния осуществляется за счет извлечения соединений магния из разного вида шламов, морской воды и других подобных сырьевых компонентов [4–7]. Сущность процесса извлечения заключается в том, что например, морская вода (рапа) обрабатывается  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а затем суспензия обрабатывается газом, содержащим  $\text{CO}_2$ . После фильтрации получают полупродукт в виде  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , раствор которого крайне неустойчив и при температуре чуть выше  $20^\circ\text{C}$  разлагается. Таким образом, степень извлечения не превышает 83%. Описанный выше принцип извлечения солей магния лежит в основе так называемого Аман-процесса [4]. В сущности, такой же гидрокарбонатный метод лежит в основе производства чистых карбонатов магния и оксида из различных шламов, доломита, магнезита [5–7]. Особое значение имеют технологии, основанные на переработке различных шламов, так как, с одной стороны обеспечивают получение необходимого для народного хозяйства продукта – оксида магния, а с другой способствуют охране окружающей среды путем утилизации отходов производства. Недостатки Аман-процесса естественно присущи и для процессов [5–7].

Таким образом, исследования направленные на интенсификацию вышеотмеченных процессов, с целью повышения степени извлечения солей магния и повышения чистоты продуктов являются актуальными. Актуальность этого направления подтверждена на современных международных симпозиумах [8] и современными публикациями в этом направлении [9].

## 2. Анализ литературных данных.

В Украине вышеотмеченные соединения магния не производятся. Тем не менее сырьевой базой для производства оксида магния могут служить шла-

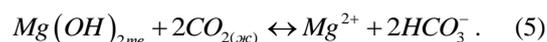
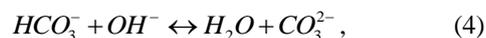
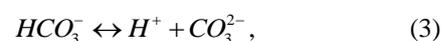
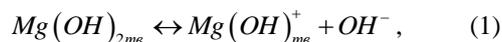
мы, содержащие соли магния, например, шламы содового производства, которые образуются на стадии очистки рассола от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сущность переработки шламов рассолоочистки аммиачно-содового производства, по бикарбонатному способу [9–15] заключается в следующем. Шлам рассолоочистки предварительно сгущают до соотношения Т: Ж=1:(5–16), обрабатывают в центробежном поле при факторе разделения 1500–3000 с последующей фильтрацией полученной осветленной суспензии и суспедированием осадка в воде. Полученную суспензию подвергают карбонизации  $\text{CO}_2$  под давлением 0,3–0,6 МПа с последующим разделением прокарбонизованной суспензии с выделением раствора, содержащего бикарбонат магния. Полученный раствор перерабатывают на гидрокарбонаты магния и оксид. По предлагаемым способам выход целевого продукта в пересчете на  $\text{MgO}$  не превышает 83%.

Из аппаратурно-технологических проработок наиболее часто встречается идея оформления процесса в виде непрерывно действующего каскада барботажно-механических абсорберов [5] и серии аппаратов [16] с перфорированными перегородками для диспергирования газа.

В [17] показала возможность использования непрерывно действующей карбонизационной колонны аналогичной той, которая применяется в производстве кальцинированной соды, что имеет большое значение при организации многотоннажного производства.

Процесс переработки шлама рассолоочистки бикарбонатным методом характеризуется следующими стадиями:

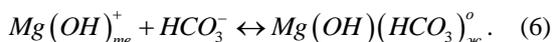


Основными факторами, которые способствуют протеканию реакций (1)–(5) до получения метастабильных пересыщенных растворов бикарбоната магния являются парциальное давление двуокиси углерода (P), температура (T) и скорость потока (W).

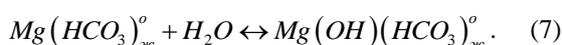
При  $P > 0,1$  МПа и  $T < 25^\circ\text{C}$  (5) и достаточно интенсивной турбулизации суспензии  $\text{CO}_2$  возможно получение метастабильных пересыщенных растворов  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  с концентрацией до 18 г  $\text{MgO}/\text{дм}^3$ .

Если значения факторов отличаются от (5), могут возникнуть условия для образования в системе

гидрокарбонатов магния. Учитывая данные по структурной формуле тригидрокарбоната и основного карбоната магния можно предположить, что важнейшей промежуточной стадией в механизме образования гидрокарбонатов магния является реакция:



Известные данные по кинетике изотопного обмена двуокиси углерода на поверхности частиц окиси магния показывают близость значений теплоты хемосорбции  $CO_2$  на активных центрах обмена поверхности частиц  $MgO$  и теплоты химической реакции диссоциации карбоната магния, позволяют предположить вполне вероятное образование в системе карбоната магния. Поскольку, как показывают анализы, в твердой фазе карбонат магния обычно не содержится, формирование его возможно в виде ассоциатов, которые подвергаются гидролизу:



Реакция (7) может являться конкурирующей механизму (1)–(5) и определять направленность процесса в сторону образования гидрокарбонатов.

В работе [4] предлагается совмещение кислотной экстракции магния с гидрокарбонатным способом. Суть процесса заключается в том, что шлам, содержащий гидроксид магния и  $CaCO_3$ , обрабатывается, часть  $CaCO_3$  превращается в  $CaCl_2$ . И, при последующей гидрокарбонатной обработке,  $CO_2$  образуется  $MgCl_2$ , который отфильтровывается на  $MgO$ . В нашей работе предлагается [9] вместо  $HCl$  использовать  $CaCl_2$ , который вводится в шламовую суспензию перед обработкой  $CO_2$ .  $CaCl_2$  находится в дистиллерной жидкости, которая является отходом.

Таким образом, разработка технологии переработки шлама после очистки рассола содового производства имеет важное значение так как, с одной стороны, обеспечивает получение необходимого для народного хозяйства продукта – оксида магния, а с другой способствует охране окружающей среды путем утилизации отходов производства.

Как показал анализ известных подходов к организации процессов переработки шламов, основная проблема заключается в выборе реактора для проведения процесса карбонизации.

Интенсификация трехфазных процессов и увеличение диапазонов работы реакторов для проведения этих процессов обеспечивается при снижении коэффициента продольного перемешивания суспензии и увеличения удерживающей способности по газовой фазе. Значения этих показателей практически полностью зависят от конструктивного оформления реактора, поэтому конструкция реактора, в котором обеспечиваются вышеотмеченные условия, будет предпочтительной.

Как известно продольное перемешивание жидкости оказывает существенное влияние на процессы межфазного обмена, распределение концентраций реагентов. Продольное перемешивание жид-

кости в двух и трехфазных псевдосжиженных системах изучалось широким кругом исследователей. Однако, в большинстве работ опыты проводились в барботажных колоннах с суспензиями, частицы в которых имеют плотность значительно больше дисперсионной среды, например, более  $2,5 \text{ г/дм}^3$  и размеры частиц более  $8 \text{ мкм}$  или с суспензиями плотность частиц в которых составляет  $1,02 \text{ г/дм}^3$ , а их размеры  $0,001\text{--}0,0025 \text{ м}$  [18]. Данные, приводимые в литературе, относительно продольного перемешивания жидкости в трехфазных системах носят весьма противоречивый характер. Так, по мнению некоторых авторов [19] продольное перемешивание жидкости в трехфазных псевдосжиженных слоях ниже в газожидкостных барботажных колоннах, чем в реакторах с мешалками, другие авторы отмечают противоположное. Рассматриваемая нами система несколько отличается от изученных в литературе, а именно, несмотря на высокую плотность частиц твердой фазы  $\geq 2,8 \text{ г/дм}^3$ , их размеры оцениваются от  $300$  до  $2000 \text{ \AA}$ . Плотность шлама  $1,8 \text{ кг/дм}^3$ , при этом, скорость осаждения твердой фазы очень низкая  $\sim (1,5 \div 2) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , скорость осаждения единичной частицы оценивается  $0,0077 \text{ м/с}$  и практически не изменяется при протекании процесса при концентрации твердых частиц в суспензии  $\sim 250 \text{ кг/м}^3$ . Учитывая это, для выбора модификации реактора, в котором достигается наименьшее продольное перемешивание и наибольшая удерживающая способность по газу, для расчета распределения концентраций твердого материала была выбрана диффузионно – седиментационная модель [20] в соответствии с которой уравнения материального баланса по твердой фазе представляется следующим образом:

$$\frac{E_s}{L} \cdot \frac{dC_s}{dx} + \left[ \frac{U_{sl}}{(1-\Phi_2)} - \bar{\psi}_L \cdot U_p \right] \cdot C_s = U_{sl}' \cdot C_s^f, \quad (8)$$

где  $E_s$  – коэффициент продольного перемешивания по твердой фазе;  $C_s$  – концентрация твердого материала;  $L$  – высота реактора;  $X$  – продольная координата;  $U_{sl}$  – линейная скорость суспензии;  $\Phi_2$  – газосодержание;  $U_p$  – скорость стесненного осаждения;  $C_s$  – концентрация твердого материала в питании;  $\bar{\psi}_L$  – объемная доля жидкости в суспензии.

В результате интегрирования уравнения (8) было получено уравнение:

$$C_s = \left( C_s^l + \frac{U_{sl}'}{\bar{\psi}_L \cdot U_p - U_{sl}'} \right) \exp \left[ \frac{(\bar{\psi}_L \cdot U_p - U_{sl}') \cdot L(1-X)}{E_s} \right] - \frac{U_{sl}' \cdot C_s^f}{\bar{\psi}_L \cdot U_p - U_{sl}'}, \quad (9)$$

где  $C_s^l$  – концентрация твердого материала внизу колонны (противоток) или сверху реактора – восходящие потоки, индекс «-» означает среднее значение.

Однако надежные экспериментальные данные по гидродинамическим особенностям проведения процесса в различных типах реакторов в литературе

отсутствуют, что затрудняет выбор типа реактора для интенсивного проведения процесса в промышленных масштабах.

### 3. Постановка проблемы и задачи исследования

Как отмечалось ранее, интенсификация процессов тепломассопереноса и химических взаимодействий в трехфазных системах, а также увеличение диапазонов работы реакторов по основным параметрам в рассматриваемом случае обеспечивается при снижении коэффициента продольного перемешивания суспензии и увеличении удерживающей способности по газовой фазе. Значение этих показателей полностью зависит от конструктивного оформления реактора. Предпочтительным будет тот же реактор, в котором могут быть реализованы в более полной мере вышеуказанные условия.

Как уже отмечалось, в качестве абсорберов для проведения процесса карбонизации исследуемой системы могут использоваться аппараты с контактной поверхностью, которая образуется при движении фаз, например, тарельчатые колонны и аппараты с внешним вводом энергии – аппараты с мешалками. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

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

$$\left( \frac{V_{жс}}{V_g} > 0,02 \right).$$

Таким образом, основной целью при проведении экспериментальных исследований является обоснованный выбор типа реактора для проведения процесса, и на основании этих исследований и анализа литературных данных, разработка принципиальной технологической схемы переработки суспензии шлама рассолоочистки на ликвидные продукты.

### 4. Исследование процесса карбонизации суспензии шлама рассолоочистки содового производства в разных типах реакторов

Согласно поставленной задаче, для проведения процесса карбонизации было выбрано два типа аппарата:

- барботажный абсорбер с турбинной мешалкой, создающей радиальный поток перемешиваемой жидкости;
- колонный реактор с барботером и распределительным устройством над барботером и по высоте колонны контактные элементы в виде сетчатых тарелок со свободным сечением 45 % и величиной отверстий 20 мм (0,02 м), выполненных в виде конуса.

Угол между образующими конуса 90°. Такая конструкция тарелки напоминает пазет, однако конусность обеспечивает хорошее радиальное смешение и исключает рост инкрустаций на тарелках [21]. На рис. 1 представлена конструкция конусной ситчатой тарелки в барботажной колонне.

В абсорбере с турбинной мешалкой кроме барботера у дна мешалки были установлены четыре ограничительных перегородки для предотвращения образования воронки при вращении мешалки. Число оборотов мешалки изменялось в пределах 400–1000 об/мин (6,7–16,7 об/с), что соответствовало вводимой мощности 1,3–4,0 кВт/м<sup>3</sup>.

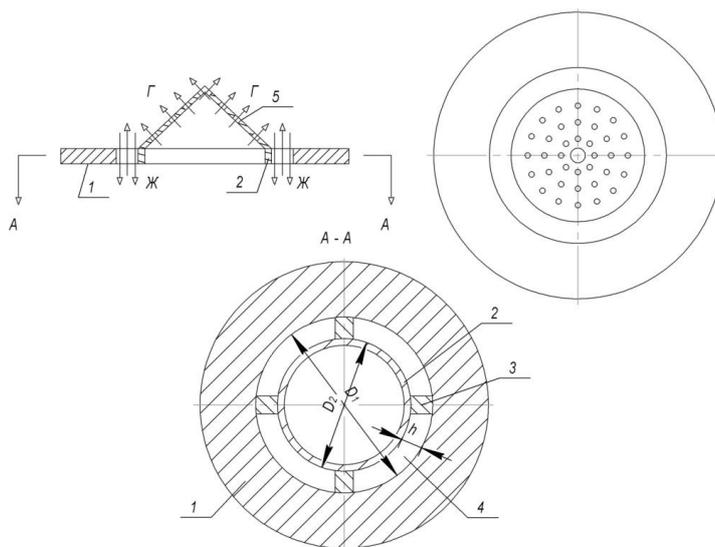


Рис. 1. Конусная перфорированная тарелка: 1 – опорная часть тарелки;  $D_1$  – внутренний диаметр опорной части, равный внутреннему диаметру колонны; 2 – опорное кольцо для конусного перфорированного полотна;  $D_2$  – диаметр опорного кольца; 3 – крепежные цилиндрические устройства в количестве 4–8 шт в зависимости от  $D_1$  и  $D_2$ ; 4 – переливы на последующую тарелку, ширина перелива  $h$  рассчитывается из соотношения  $D_1 / D_2 = 1,6$ ; 5 – конус-

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования.

В соответствии со схемой рис. 2 из шламовой емкости 3 и из емкости 4 с дистиллерной жидкости в определенных соотношениях дозируются компоненты в емкость с мешалкой 5, а оттуда шламовым насосом суспензия подается в карбонизатор 7 (сверху). Газы  $CO_2$  и воздух из баллонов 1, 2 дозируются ротаметрами  $P_1$  и  $P_2$  в смеситель 6, а оттуда через ротаметр  $P_3$  вниз карбонизатора 7. В карбонизаторе обеспечивается противоток. Жидкая фаза (суспензия) из карбонизатора 7 шламовым насосом подается в десорбер 8 (сверху) противотоком снизу подается азот, газ из десорбера выбрасывается в атмосферу, однако часть газовой фазы через пробоотборник 9, предварительно отсепарировав капли воды, подается в ИК-анализатор 10. Сигнал после анализатора 10 подается с напряжением 0–5 В с интервалом 0,5с на ЭВМ, где отображается кривая отклика.

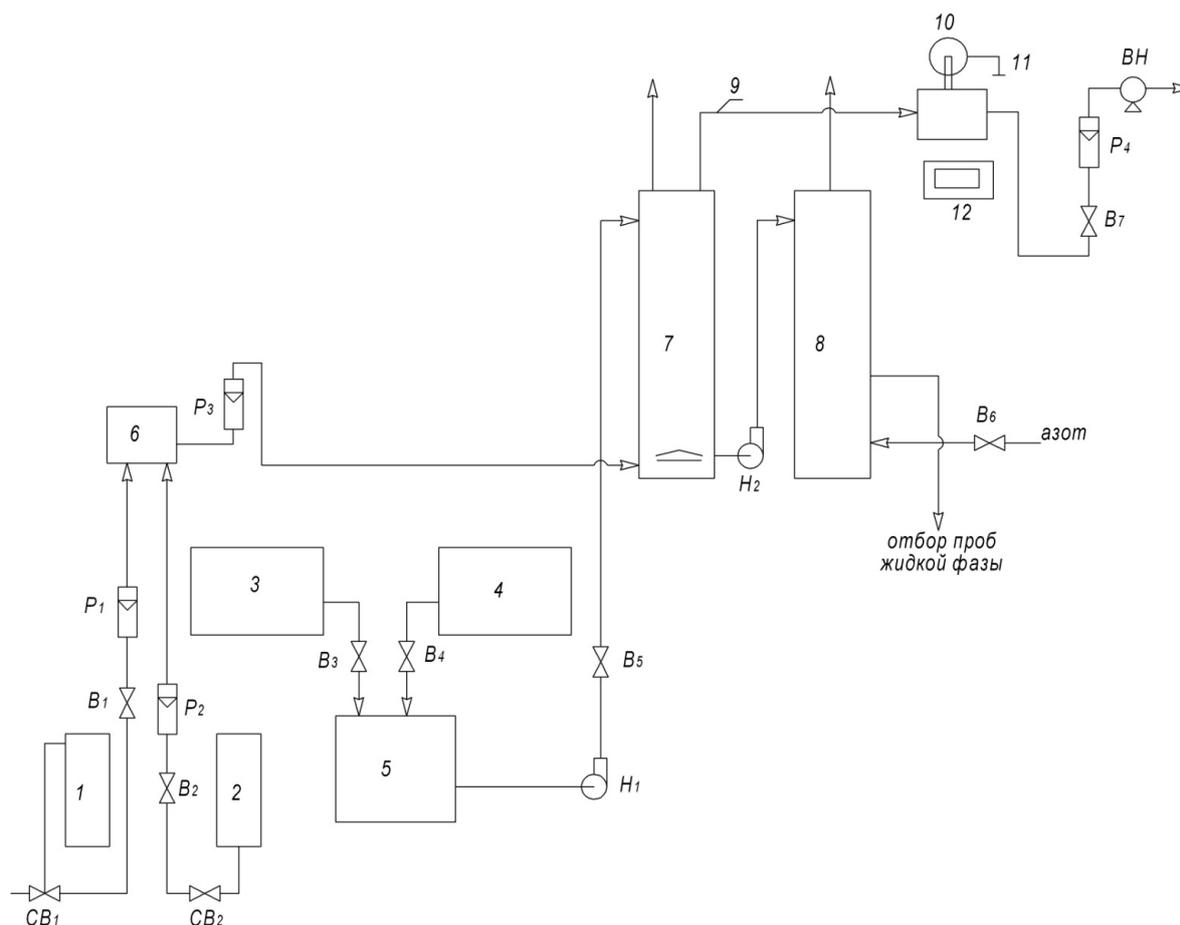


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: СВ – соленоидные вентили; В – регулирующие вентили; Р – ротаметры; Н – насос шламовый; ВН – вакуумный насос; 1 – баллон с  $CO_2$ ; 2 – баллон с воздухом; 3 – емкость для шламовой суспензии; 4 – емкость с концентрированной дистиллерной жидкостью; 5 – расходная емкость; 6 – смеситель газов; 7 – абсорбер (или мешалка, или колонна); 8 – десорбер; 9 – отбор проб газа; 10 – закрученная экранирующая пара (ИК-анализатор); 11 – подача сигнала на ЭВМ на напряжением  $0 \div 5$  В, период  $0,5$  с; 12 – сборная лейка

Из отсепарированной суспензии (десорбер 8) периодически отбираются пробы суспензии для определения степени превращения  $Mg(OH)_2$  в  $MgCl_2$ . Изменение концентрации  $CO_2$  на входе в колонну проводилось за счет введения в воздух чистого  $CO_2$  путем подачи  $CO_2$  из баллона в смеситель 6.

Таким образом, считаем, что индикатором на входе в карбонизатор служила концентрация  $CO_2$  при условии использования в процессе одного и того же шлама после емкости 5.

Реакторы карбонизации 7 изготавливались из прозрачного органического стекла. Внутренний диаметр карбонизатора с перемешиванием составлял 85 мм, диаметр турбинной мешалки – 36 мм, ширина ограничительных ребер, укрепленных на внутренней стенке корпуса карбонизатора – 10 мм, ввод газа осуществлялся через трубчатый барботер под лопасти мешалки, скорость газа в свободном сечении –  $0,2-0,4$  м/с. Высота реактора с крышкой – 240 мм, высота заполнения суспензией 170 мм. Колонный карбонизатор также изготовлен из прозрачного оргстекла, диаметр колонны 0,4 м, высота колонны 3 м, в том числе сепарационная зона 0,5 м. В колонне стационарно в ее нижней части устанавливалась конусная перфорированная тарелка с 4 крепежными

цилиндрическими устройствами. При такой комплектации проводилась первая серия опытов по карбонизации суспензии шлама. Скорость газа в свободном сечении колонны  $0,3-0,6$  м/с.

Вторая серия опытов проводилась с установкой по высоте колонны нескольких конусных тарелок с 6 крепежными цилиндрическими устройствами. Поскольку в последнем случае конусная ситчатая тарелка представляет комбинацию ситчатой и провальной тарелки, то согласно рекомендаций, представленных в монографии [22] для межтарелочного расстояния  $0,2-0,6$  м линейная скорость газа в свободном сечении для соотношения  $\rho_2 / \rho_{\text{ж}} = (3 \div 6) \cdot 10^{-2}$  при работе колонны под заливом не должна превышать  $0,5$  м/с. Это значение скорости согласуется со значением максимально допустимой скорости газа в абсорбере, рассчитанным по формуле:

$$W_{\text{max}} = [0,1 \cdot K \cdot h_T^{0,5} - (U_L - 35)] (\rho_{\text{ж}} / \rho_2)^{0,5}, \quad (10)$$

где  $h_T$  – расстояние между тарелками (принято 0,4 м);  $K$  – коэффициент тарелки (принято для ситчатых 1,2);  $U_L$  – плотность орошения,  $m^3/m^2$ . Расхождение составляет 15 %. Таким образом, во второй серии экспериментов в колонне было установлено дополнительно 2 конусных тарелки на расстоянии друг от

друга 0,4 м, а линейная скорость газа в свободном сечении варьировалась в пределах 0,2–0,4 м/с.

При проведении исследований использовались следующие исходные сырьевые компоненты:

1. Шлам рассолоочистки из отстойников при реализации технологии очистки рассола известково-содовым способом (одноступенчатая очистка рассола). Согласно материального баланса отделения очистки сырого рассола со шламом отводится (кг/м<sup>3</sup> очищенного рассола): твердая фаза CaCO<sub>3</sub>–5,52, Mg(OH)<sub>2</sub>–0,78; жидкая фаза NaCl–19,8, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>–0,04, CaCO<sub>3</sub>–0,003, Mg(OH)<sub>2</sub>–0,0006, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–0,2222, NaOH–0,0042, H<sub>2</sub>O–56,5.

Таким образом шлам представляет собой суспензию состоящую из дисперсионной фазы – водный раствор солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH [NaCl–295 г/дм<sup>3</sup> (100 н.д); Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–0,2222 г/дм<sup>3</sup> (0,062 н.д); NaOH–0,0042 г/дм<sup>3</sup> (0,002 н.д) и диспергированных в ней твердых веществ CaCO<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>–32 г/дм<sup>3</sup>]. Размеры первичных кристаллов твердой фазы 300–1500 Å, меньшие размеры характерны для Mg(OH)<sub>2</sub>. Соотношение размеров блоков по плоскостям (001) и (110)– $\frac{h}{l}=0,33$  (блоки когерентного рассеивания).

Скорость фильтрации шлама 70–80 кг осадка/м<sup>2</sup>·ч, твердый осадок высушенный до остаточной влажности <4 % имел удельную поверхность по адсорбции фенола ~15–20 м<sup>2</sup>/г. Изотермы адсорбции фенола на твердом осадке с влажностью менее 4 % относятся к ленгмюровскому типу (L-2 гр.) по классификации Джайлса.

2. Концентрирования дистиллерная суспензия имела концентрацию по хлор-иону 128 н. д. (115,2 г/дм<sup>3</sup>), Ca(OH)<sub>2</sub>–0,1÷0,15 г/дм<sup>3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>–0,52 г/дм<sup>3</sup>, коэффициент концентрирования составил 1,39–1,45.

3. Газ известково-обжигательных печей содового производства: основные компоненты CO<sub>2</sub> – 38–42 %, азот – остальное. Давление газа на входе в карбонизатор 0,12÷0,15 МПа. При проведении исследований состав дистиллерной жидкости и газа известково-обжигательных печей имитировались в соответствии с пунктами 2,3.

Ниже приводятся основные расчетные формулы, которые использованы для обработки результатов экспериментов.

Размеры газовых пузырей определялись в результате обработки слайдов скоростной киносъемки, фотографирование потоков производилось с помощью камеры Никон Ф3-35 мм. На определенной площади снимка измеряли размер  $d_s$  и число пузырей  $m$ , распределение по размерам проводилось при значении  $m > 50$ . затем рассчитывали средний поверхностно-объемный размер газового пузыря:

$$d_s = \frac{\sum_{j=1}^{j=m} d_s^2}{\sum_{j=1}^{j=m} d_s^3 m}, \quad (11)$$

Межфазная поверхность определялась через  $d_s$  и газосодержание. Последнее находилось по разнице высот аэрированной и не аэрированной суспензии  $\Phi = \frac{(H_l - H_s)}{H_l}$ ,  $H_l$  – высота без учета пены,

$H_s$  – статическая высота слоя жидкости. Кроме того с использованием подхода Никлина газосодержание  $\Phi$  представлялось в виде зависимости от линейной скорости газа  $U_r$ , суспензии  $U_L$ , и скоростей дрейфа, которая для режима турбулентных вихрей была принята равной сумме линейной скорости газа  $U_r$  и характеристической предельной скорости всплывания ансамбля газовых пузырей  $U_b$ :

$$\Phi = \frac{U_r}{2U_r + U_L + U_b}. \quad (12)$$

Уравнение позволяет определить переменную  $U_b$  по измеряемым значениям газосодержания и известным значениям линейных скоростей газа и суспензии. Для системы с постоянным режимом (тип твердого материала, нагрузка по твердому, тип жидкости, конструкция карбонизатора)  $U_b$  в полностью развитом режиме турбулентных вихрей не зависит от линейной скорости газа, но отображает распределение пузырей по размерам [23].

Поэтому для нахождения  $d_s$  необходимо знать не только распределение  $U_b$  газовых пузырей по размерам, но и коэффициент формы.

Величину удельной межфазной поверхности «а» определяли по эмпирическому уравнению Кальдербанка:

$$a = 1,44 \frac{C^{\frac{2}{5}} \rho^{\frac{3}{5}}}{\sigma^{\frac{3}{5}}} \cdot \left( \frac{U_r}{U_b} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

где  $U_b$  – определялось из уравнения 3.3;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $C$  – фактор турбулентности в теории изотропной турбулентности Колмогорова [24], который для карбонаторов с мешалками рассчитывается по уравнению:

$$C = 0,915(1 - \Phi_1)^2 + 0,085(1 - \Phi_2)^2, \quad (14)$$

где  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – удерживающие способности по газу в области вне мешалки и в области над мешалкой, соответственно.

Для колонных реакторов, где перемешивание осуществляется пневматически, и потребляемая энергия на перемешивание осуществляется с помощью информации о перепаде давления, величина  $C$  рассчитывается по уравнению [24]:

$$C = U_r \cdot g \cdot \left( \frac{P_1}{P_1 - P_2} \right) \cdot \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right), \quad (15)$$

Для небольших колонн:

$$\epsilon = U_c \cdot g, \quad (16)$$

где  $U_c$  – линейная скорость движения газа;  $g$  – ускорение свободно падения;  $P_1$  – давление на дне колонны;  $P_2$  – давление сверху колонны.

Для расчета коэффициента массопередачи  $k_L$  в аэрируемых карбонаторах с мешалками использовано уравнение Н. Н. Кулова [23]:

$$k_L = 0,267 \cdot (\epsilon \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot S_c^{-\frac{3}{4}}, \quad (17)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость системы;  $S_c$  – критерий Шмида,  $S_c = \frac{\nu}{D}$ , здесь  $D$  – коэффициент диффузии распределяемого вещества в фазе.

Для расчета величины  $k_{L_u}$  в барботажных колоннах использовалось уравнение:

$$k_{L_u} = C_2 \cdot \frac{\rho^{\frac{3}{5}} \cdot \nu^{\frac{1}{4}}}{\sigma^{\frac{3}{5}}} \cdot \epsilon^{\frac{59}{60}} \cdot \frac{1}{D_c^{\frac{1}{6}} \cdot g^{\frac{1}{2}}} \cdot \left( \frac{\mu}{\mu_b} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot S_c^{-\frac{1}{2}}, \quad (18)$$

где  $C_2$  – коэффициент  $\approx 0,452$ ;  $D_c$  – диаметр колонны;  $\mu_b$ ,  $\mu$  – соответственно динамическая вязкость газа и суспензии.

Все значения величин и параметров входящие в уравнение известны или легко определяемые по результатам обследования той или иной конструкции реактора – карбонизатора. Наилучшим реактором будет тот, в котором наблюдается наибольшая ин-

тенсивность процесса и наименьшая мощность, затрачиваемая на достижение цели.

При проведении экспериментальных исследований суспензия шлама рассолоочистки предварительно смешивалась с концентрированной дистиллерной жидкостью содового производства. Количество подаваемой дистиллерной суспензии рассчитывалось из условия, что на 1 г-эквивалент  $Mg(OH)_2$  приходилось 0,85 г-эквивалента  $CaCl_2$ . Как известно г-эквивалент окислителя или восстановителя равен отношению его молекулярной массы к изменению степени окисления. Исходя из этого, г-эквивалент  $Mg(OH)_2 = 29$ , а г-эквивалент  $CaCl_2 = 55,5$ . Соответственно на 1 г  $Mg(OH)_2$  вводилось 1,63 г  $CaCl_2$ . После перемешивания полученная суспензия подвергалась карбонизации газом, содержащим 40÷50 %  $CO_2$ . Температура, при которой начиналась карбонизация, была постоянной и соответствовала 25 °С. Содержание твердой части  $Mg(OH)_2$  в пересчете на  $MgOH$  составляла 1,6÷2,4 %. В табл. 1 приведены усредненные экспериментальные данные нескольких серий опытов.

Как следует из данных приведенных в табл. 1 скорость карбонизации суспензии шлама и степень извлечения магния из шлама зависит от скорости подачи газа и количества введенного  $CaCl_2$ . В исследуемых условиях концентрация твердой фазы  $Mg(OH)_2$  в шламе практически не оказывает существенного влияния на скорость процесса. Некоторую роль играет наличие в шламе гидролизованного полиакриламида (опыты 4, 5).

Таблица 1

Результаты опытов по карбонизации шлама рассолоочистки

№ опыта	1	2	3	4	5	
Объем суспензии, дм <sup>3</sup>	0,8	0,8	0,84	1,0	1,0	
Добавлено реагента	31,36 $CaCl_2$ 97,5 %	0,06 дм <sup>3</sup> дистил. жидк. Са – 180 н. д – 180,36 Cl – 188 н. д – 333,7	0,16 дм <sup>3</sup> дистил. жидк. Са – 78,8 н. д – 78,95 Cl – 115,2 н. д – 204,5	Репульп. осадок после ФПАКМ (шлам 2)	Репульп. осадок после ФПАКМ (шлам 2) + 0,06 дм <sup>3</sup> дистил. жидк. Са – 180 н. д – 80,36 Cl – 188 н. д – 333,7	
Общий объем суспензии, дм <sup>3</sup>	0,82	0,86	1,0	1,0	1,06	
Полученная суспензия, компоненты, нд/г/дм <sup>3</sup>	Mg	17,6/10,66	15,72/9,52	15,44/9,36	11/6,7	17/10,3
	Ca	128,4/28,65	119,3/19,54	108,5/108,71	60,4/60,52	89,4/89,58
	Ca + Mg	146/39,1	135/129,06	124/118,07	71,4/67,2	106,4/99,88
Масса твердой части суспензии, г	$Mg(OH)_2$	21	19,7	22,6	16,0	24,8
	$CaCO_3$	263	253	271	151,0	223
	$Mg(OH)_2 + CaCO_3$	284	272,7	293,6	167,0	247,8
Скорость карбонизации, приведенная к объему суспензии 1 дм <sup>3</sup> , дм <sup>3</sup> /с при скорости газа W, м/с	W – 0,008	6,385	0,585	0,345	–	0,78
	W – 0,0108	0,585	0,763	0,585	0,573	0,911
	W – 0,024	0,705	0,847	0,606	0,741	0,988
	W = 0,1	1,005	1,205	–	1,66	0,988
Степень извлечения Mg, %	W = 0,008	81,0	86,5	82,0	50,8	81,5
	W = 0,024	90,0	95,8	94,9	53,0	95,89

При этом наблюдается при  $W = 0,1$  м/с аномально высокие скорости карбонизации суспензии, что по аналогии с процессом карбонизации аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды можно отнести к повышению удерживающей способности по газу [25] в колонне карбонизатора в присутствии ПАА. Однако этот фактор не решает задачу достаточно высокого извлечения  $Mg$  из шлама без добавления  $CaCl_2$  (опыт 4) при температуре  $35^\circ C$ . Это, как уже показано, обязано интенсивному разложению пересыщенных растворов  $Mg(HCO_3)_2$ . В табл. 2 приведены данные по изменению молярного отношения  $CO_2 / MgO$  в суспензии в ходе карбонизации.

Как видно из данных приведенных в табл. 2 с ростом степени превращения в процессе карбонизации, растет молярное отношение  $CO_2 / MgO$ , что приводит к понижению величины  $pH$  системы. Следует отметить, что при более высоких концентрациях в исходной суспензии  $Mg(OH)_2$  величина  $pH$  в

конце процесса несколько выше. Важным результатом является то, что рост температуры в процессе карбонизации происходит от  $25$  до  $35-36^\circ C$ , не влияет на концентрацию солей магния в растворе и степень перехода  $Mg(OH)_2$  в раствор. Обработка серии экспериментов для двух типов исходных суспензий (2 и 5 (табл. 1)) по изменению молярного отношения  $CO_2 / MgO$  в процессе карбонизации позволила установить, что существует корреляция между величиной  $pH$  и концентрацией магния в растворе, которая практически не зависит от давления карбонизации и для данных концентраций гидроксида магния в исходной суспензии и температуры, при определенных гидродинамических условиях, описывается уравнением прямой типа:

$$pH = a - bc, \quad (19)$$

где  $c$  – концентрация  $MgO$  в растворе;  $a$  и  $b$  – коэффициенты, зависящие от температуры и концентрации гидроксида магния в суспензии.

Таблица 2

Изменение молярного отношения  $CO_2 / MgO$  в суспензии в ходе карбонизации  
(образец № 2,  $t_n = 25^\circ C$ ,  $P = 0,1$  МПа)

$C_T, \%$ концентрация $Mg(OH)_2$ в шламе	Время, с	Концентрация $Mg(OH)_2$ перешедшая в раствор, кг/ $MgO$ /м <sup>3</sup>	$CO_2 / MgO$ , моль	$MgO$ карб. 100	$pH$
				$MgO$ общ. в тв. фазе	
1,6	0	0	-	0	8,7
	72	6,5	1,55	0,33	8,67
	192	12,86	1,61	0,653	7,72
	900	15,4	1,77	0,782	7,3
	1800	19,0	20,8	0,965	7,15
2,0	0	0	-	-	8,45
	72	5,6	1,39	0,284	8,25
	192	11,78	1,56	0,598	7,9
	900	15,25	1,71	0,776	7,87
	1800	18,93	1,79	0,9456	7,72
Температура суспензии в конце процесса, $^\circ C$	$C_T = 1,6$	35			
Температура суспензии при концентрации $C_T = 2$		36,2			

Для иллюстрации приводим рис. 3 (зависимость рассчитана по методу наименьших квадратов). Из вышеизложенного следует, что для данной концентрации исходной суспензии гидроксида магния, независимо от давления углекислого газа, концентрация  $MgO$  в растворе и выход могут быть рассчитаны по величине  $pH$ .

При исследованных условиях установлено, что во всех опытах вплоть до степени превращения 0,8 непрореагировавшая твердая фаза, содержащая  $Mg$ , представляет собой  $Mg(OH)_2$ . Степень карбонизации твердого осадка менее 3 %. Таким образом, состав растворов, образующихся в процессе карбо-

низации суспензии шламов в присутствии  $CaCl_2$ , существенно отличается от составов растворов полученных при реализации бикарбонатного метода. Об этом свидетельствуют выше приведенные данные по изменению:  $CO_2 / MgO$ ,  $pH$ , степени превращения, температуры и характеристики твердого осадка, а также данные о влиянии скорости подачи газа на степень извлечения  $Mg(OH)_2$ . Исходя из того, что температура не влияет на степень перехода  $Mg(OH)_2$  в раствор и при карбонизации снижается величина  $pH$  можно предположить, что при проведении процесса пересыщенных растворов по  $Mg(HCO_3)_2$  не образуется.

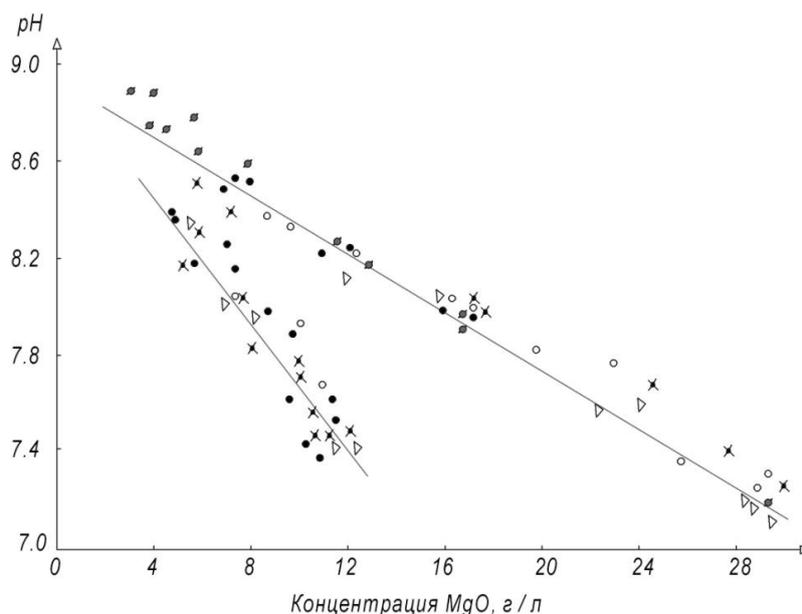
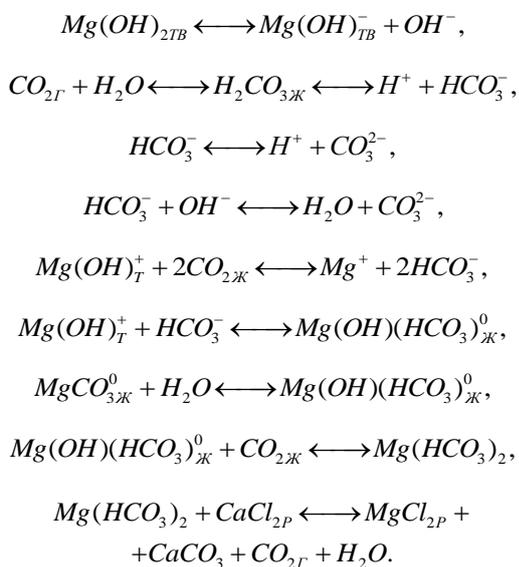


Рис. 3. Зависимость  $pH$  от концентрации  $MgO$  в растворе при карбонизации: 1 –  $C_T = 1,2\% MgO, T = 30\text{ }^\circ C$ ; 2 –  $C_T = 3,2\% MgO, T = 20\text{ }^\circ C$ ;  $\circ$  – 0,1 МПа;  $\bullet$  – 0,2 МПа;  $\times$  – 0,1 МПа;  $\circ$  – 0,2 МПа;  $\nabla$  – шлам 2 табл. 1;  $\circ$  – шлам 5 табл. 1

По видимому, как только образуется  $Mg(HCO_3)_2$ , то сразу же он вступает в реакцию  $CaCl_2$  и образуется  $MgCl_2$ . Судя по составу не прореагировавшего твердого остатка и данным по кинетике перехода  $Mg(OH)_2$  в раствор кинетика растворения  $Mg(OH)_2$  или, точнее, диффузия ионов  $Mg^{2+}$  и  $OH^-$  в растворе не является лимитирующей стадией.

Очевидно, что лимитирующей стадией является условие поддержания определенного количества ионов  $HCO_3^-$  в растворе, скорость образования  $HCO_3^-$  зависит от интенсивности диспергирования диоксида углерода в объеме суспензии.

Исходя из вышеизложенного механизм процесса карбонизации  $Mg(OH)_2$ , содержащегося в шламе рассолоочистки, в присутствии  $CaCl_2$  можно представить следующим образом:



Учитывая, что реакция первая не лимитирует процесс, то последующие 7 реакций практически отображают процесс абсорбции диоксида углерода суспензией. Основываясь на классических представлениях по кинетике химических реакций в растворах [26] можно утверждать, что последняя реакция между  $Mg(HCO_3)_2$  и  $CaCl_{2P}$  протекает достаточно быстро (почти мгновенно) и не лимитирует процесс в целом. Таким образом, лимитирующей стадией процесса карбонизации суспензии шлама рассолоочистки в присутствии  $CaCl_{2P}$  является интенсивность сорбции углекислоты суспензией. При этом никаких пересыщенных растворов по  $Mg(HCO_3)_2$  не образуется из-за протекания реакции между образовавшимся  $Mg(HCO_3)_2$  и  $CaCl_{2P}$ . Поэтому исключаются ограничения по температуре, кроме влияния температуры на процесс абсорбции. Этот же механизм процесса объясняет снятие ограничений в системе перехода  $Mg(OH)_2$  в  $MgCl_{2P}$ , то есть при таком ведении процесса можно достичь 100 % извлечения  $Mg$  из шлама рассолоочистки.

На рис. 3 приведены изменения концентраций  $Ca$ ,  $Mg$  и  $Ca + Mg$  в фильтрате карбонизируемой суспензии. Из данных приведенных на рис. 3 следует, что процесс карбонизации в исследуемых условиях целесообразно вести до максимальной общей щелочности фильтрата за счет образования  $Mg(HCO_3)_2$  (а не до отсутствия ионов  $Ca$ ). Этим можно обеспечить снижение  $pH$  до 7,1 и повысить степень извлечения магния из шлама до 99 % от общего количества  $Mg(OH)_2$  в шламе.

На рис. 4 приведены радиальные профили диаметров газовых пузырей в каждом виде реактора при разных скоростях подаваемого газа. Как следует из данных приведенных на рис. 4 для всех типов ре-

акторов наблюдается общая тенденция распределения газовых пузырей по размерам: скопление больших размеров пузырей в центре реактора и наличие более мелких пузырей в области вблизи стенок реактора. Такой характер распределения характерен для режима турбулентных вихрей.

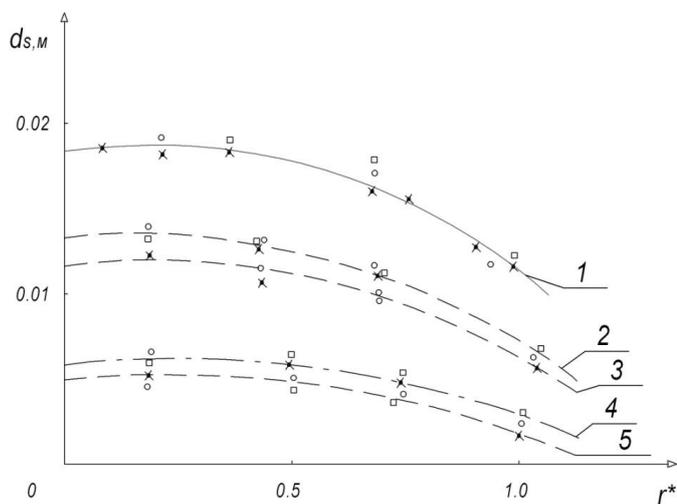


Рис. 4. Радиальные профили диаметров газовых пузырей в различных реакторах: 1 – реактор с мешалкой  $n = 600$  об/мин; 2 – колонный реактор с одной конусной тарелкой; 3 – колонный реактор с одной конусной тарелкой и с пульсацией столба жидкости 3 кол/с; 4 – реактор колонный с барботером и тремя конусными тарелками; 5 – реактор колонный с барботером и тремя тарелками и с пульсацией столба жидкости 3 кол/с

$$U_r - x - 0,031;$$

$$o - 0,194; \square - 0,38 \text{ м/с};$$

$$C_s - 247 \text{ кг/м}^3;$$

$$U_{ж} - 0,0024 \text{ дм}^3/\text{с}; \frac{V_{ж}}{V_r} = 0,02 .$$

Очевидно, что размещение в колонном аппарате конусных тарелок изменяет характер зависимостей диаметров газовых пузырей по сравнению с другими реакторами. При исследуемых скоростях газового потока размеры газовых пузырей более однородны по величине, так  $\Delta d_s$  между центром реактора и стенкой не превышает 0,002 м, в то время как в иных конструкциях эта величина достигает и превышает значение 0,01 м.

Дробление газовых пузырей и соответственно распределение по размерам обусловлено действием на них динамических сил, возникающих в турбулентном поле суспензии. Используя положение теории изотропной турбулентности Колмогорова [24] средний размер газовых пузырей в суспензионных реакторах, пренебрегая инерционным напряжением в дисперсной фазе, можно рассчитать по уравнению:

$$d_s = \frac{\sigma^{3/5}}{\rho^{3/5} \cdot (U_r g)^{2/5}} . \quad (20)$$

Данное уравнение свидетельствует о том, что размеры газовых пузырей в турбулентном режиме

движение потока определяется балансом между динамическими силами, связанными с движением жидкости, обусловленным механическим и/или пневматическим перемешиванием, и силами поверхностного натяжения. Это уравнение также дает основание считать, что в условиях интенсивного перемешивания (дисперсии газа) в жидкости размеры газовых пузырей в большей степени определяются дроблением, нежели их коалесценцией.

Расчет по уравнению 20 для исследуемой системы показал, что в зависимости от  $U_r$ , средний размер пузыря  $d_s$  должен находиться в пределах от 0,008 м (8 мм) до 0,015 (15 мм). В реакторах колонного типа с тарелками и без них средние размеры газовых пузырей в 2...3 раза меньше. При подстановке в уравнение вместо  $U_r$  в свободном сечении на значение  $U_r$  на выходе из отверстия тарелки, расхождение между экспериментом и расчетом по не превышает 25 %, что для данной области исследований вполне допустимо.

Проведенная замена  $U_r$  приводит к более адекватному представлению о гидродинамической обстановке в реакторе, как известно в колоннах с плоскими ситчатыми тарелками уменьшение шага между отверстиями при заданном отношении размера отверстий к расстоянию между ними способствует уменьшению длины застойных зон между струями, выходящими из отверстия, и снижает байпасные потоки. Однако преобладающее движение жидкости вдоль колонны и в этом случае приводит к получению больших коэффициентов продольного перемешивания. При установке конусных ситчатых тарелок благодаря отверстиям вдоль образующей конуса и углу раскрытия конуса  $90^\circ$  движение происходит не вдоль колонны, а под значительным углом к ее оси. Градиент скорости в струе, который вызывает рассеяние (дисперсию газа) вдоль нее, не совпадает с осью колонны, что способствует резкому увеличению коэффициента поперечного перемешивания в колонне и увеличению межфазной поверхности.

В отличие от реактора с мешалкой именно на входе и выходе из контактного элемента (тарелки) создается турбулентная зона, естественно скорости газа в отверстиях или соплах тарелок отличаются от скорости в свободном сечении реактора.

Как уже отмечалось, что при исследовании процесса в аппаратах колонного типа была возможность создания дополнительного пульсационного режима столба жидкости в колонне с частотой пульсаций 1...5 колебаний в секунду. На рис. 4 приведены данные влияния пульсаций с частотой колебания 3 кол/с на размеры газовых пузырей. Как следует из рис. 4 (кривые 3, 5) пульсации столба жидкости несколько уменьшают средний размер газового пузыря, хотя это явление лежит в пределах точности измерения. Исходя их теоретических представлений об интенсификации процессов перемешивания, за счет пульсационных режимов, следовало ожидать более существенного результата [27, 28] по дроблению газового пузыря. На рис. 5 приведены экспериментальные данные распределения газосодержания по длине (высоте) карбонаторов различной конструкции.

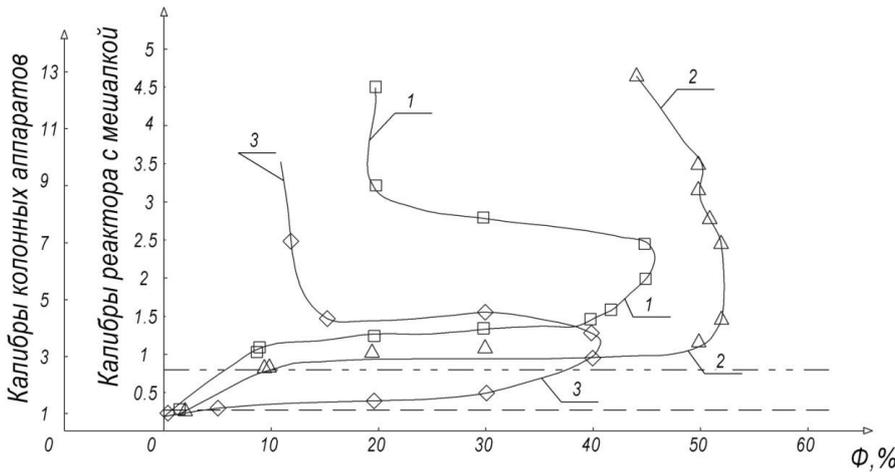


Рис. 5. Распределение газосодержания по длине (высоте) карбонаторов

Калибры – точки замеров. Для реактора с мешалкой число калибров равно  $H / D_p$ ; для колонных аппаратов число калибров равно  $H / 0,4 м$ .

(----) – ниже пунктирной линии зона под барботером;

(- · - · - · -) – зона под барботером в колонных аппаратах.

1 – колонна с барботером и ситчатой тарелкой над ним; 2 – колонна – тарелки ситчатые 3 штуки; 3 – реактор с мешалкой.

Во всех реакторах

$$U_r - 0,25 \text{ м/с}, C_s - 247 \text{ кг/м}^3,$$

$$U_{ж} - 0,0024 \text{ дм}^3/\text{с}; \frac{V_{ж}}{V_r} = 0,02 .$$

Анализ данных приведенных на рис. 5 показывает, что у всех типов реакторов в нижней зоне реактора под барботером газосодержание невелико и не превышает 5–8 %. Наиболее эффективный барботажный режим в реакторе с мешалкой (кривая 3) наблюдается в зоне вращения мешалки, барботера и отражательных перегородок. Выше зоны интенсивного механического перемешивания газосодержание уменьшается примерно в 3 раза, что, по-видимому, связано с коалесценцией газовых пузырей. Аналогичный характер кривой, характеризующей изменение газосодержания по высоте колонны с барботером и 1 ситчатой тарелкой. Наблюдается эффективный барботажный режим в этом случае (кривая 1) на высоте 3–7 калибров от барботера и ситчатой тарелки, выше, по-видимому, также наблюдается коалесценция газовых пузырей, что приводит к снижению газосодержания примерно в 2 раза. Общим для первых двух типов реакторов есть то, что максимальное значение  $\Phi$  не превышает 40–42 %. Эти значения  $\Phi$  согласуются с известными литературными данными

[23–25]. Для реактора с тремя тарелками (кривая 2) газосодержание над барботером достигает максимального значения ~ 50–52 % и поддерживается практически по всей высоте колонны на максимальном уровне. Сразу за последней по высоте тарелкой газосодержание начинает уменьшаться. Такой характер изменения величины  $\Phi$  в последнем реакторе связан с особенностями конструкции и спецификой движения потоков.

Как известно, поверхность раздела фаз газ-жидкость «а» является функцией газосодержания и размеров газовых пузырей, что, как следует из вышеприведенного, сильно зависит от скорости газа, нагрузки по твердому материалу и типа аппарата. Поскольку в экспериментах диапазон изменения концентраций по твердому мал, то зависимость «а» можно аппроксимировать от скорости газа  $U_r$ . На рис. 6 приведена зависимость удельной поверхности раздела фаз в исследуемой системе от линейной скорости газа для различных реакторов.

Как следует из данных приведенных на рис. 6 при низких скоростях газа удельная поверхность раздела фаз больше в реакторе с мешалкой (кривая 3) и наоборот, при более высоких скоростях. В колонных аппаратах данная поверхность почти линейно возрастает с возрастанием скорости газа. В реакторе с тремя тарелками величина удельной поверхности в 1,2–1,3 раза больше чем в барботажной колонне и в интервале скоростей 0,1–0,3 м/с в 1,5–1,8 раза больше чем в реакторе с мешалкой.

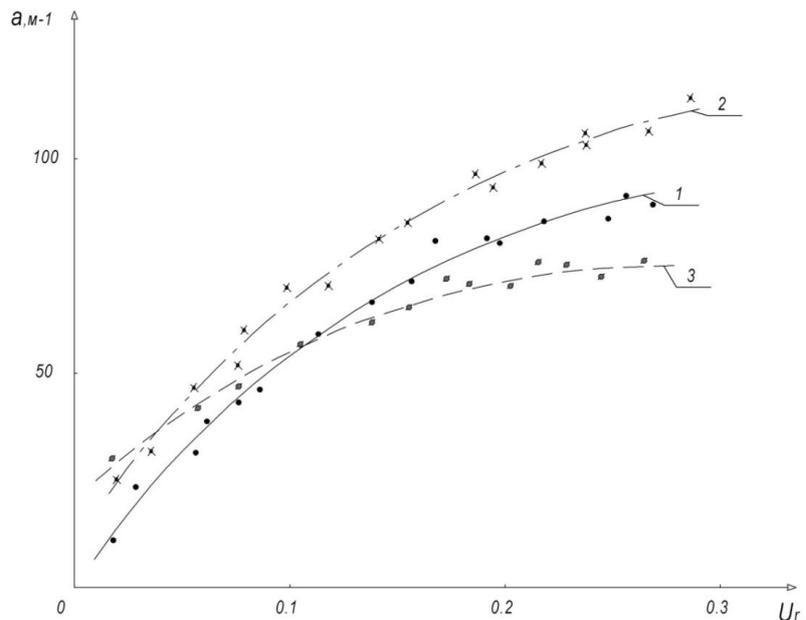


Рис. 6. Зависимость удельной поверхности раздела фаз «а» от величины линейной скорости газа в свободном сечении реактора в зонах с максимальным газосодержанием: 1 – колонна с барботером и ситчатой тарелкой над ним; 2 – колонна – тарелки ситчатые 3 штуки; 3 – реактор с мешалкой

Обработка экспериментальных кривых рис. 6 методом наименьших квадратов позволили получить эмпирические зависимости для величины «а» в следующем виде:

- барботажная колонна  $a=2,95 U_r^{0,71}$ ;
- колонны с тремя тарелками  $a=4,17 U_r^{0,74}$ ;
- реактор с мешалкой  $a=1,95 U_r^{0,4}$ .

Как уже отмечалось, важной характеристикой суспензионных барботажных реакторов является коэффициент продольного перемешивания твердого материала. Как показано в [29] интенсивность перемешивания твердого материала должна быть пропорциональной интенсивности перемешивания жидкости, и приближается к последней, при низких числах Рейнольдса, отнесенным к частицам. Определенные экспериментальным путем значения коэффициентов продольного перемешивания в исследуемых реакторах приведены на рис. 7.

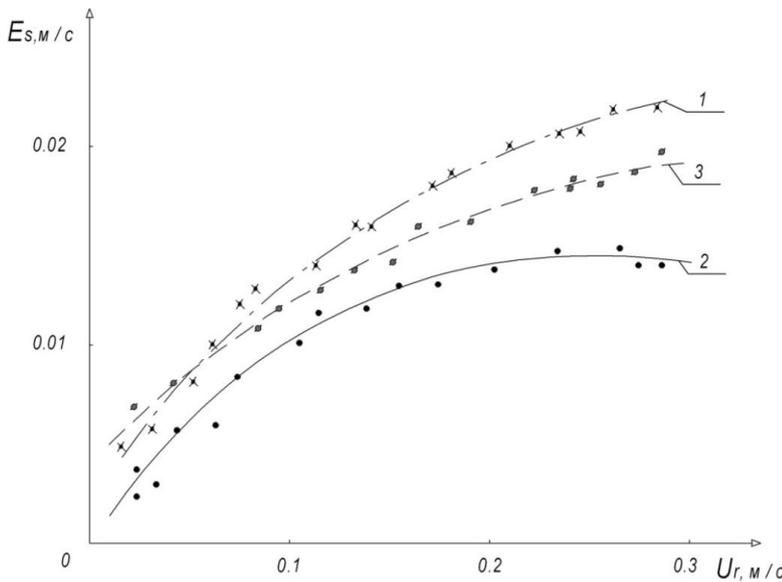


Рис. 7. Зависимость коэффициента продольного перемешивания твердой фазы от линейной скорости газа в реакторе: 1 – колонна с барботером и ситчатой тарелкой над ним; 2 – колонна –тарелки ситчатые 3 штуки; 3 – реактор с мешалкой

Как видно из сравнения кривых рис. 7 коэффициент продольного перемешивания твердого материала в колонне с тремя тарелками меньше, чем соответствующие коэффициенты в других типах реакторов. Это свидетельствует о том, что в этом типе реактора, как и отмечалось в начале, диспергация газа и движение суспензии осуществляется за счет градиента скорости, который не совпадает с осью колонны. Это способствует резкому увеличению коэффициента поперечного перемешивания и уменьшению  $E_s$ .

Эмпирические уравнения [22] для расчета коэффициента продольного перемешивания по твердой фазе обычно представляют в виде зависимостей безразмерного числа Пекле –  $Pe$  от безразмерных чисел Фруда –  $Fr$  и Рейнольдса –  $Re$  в виде:

$$Pe_p = A \left( \frac{Fr_p^a}{Re_r} \right)^b + B Re_r^c, \quad (21)$$

где  $Pe_p = \frac{U_{ж} H}{E_s}$ ;  $Fr_p = N^2 \frac{D_n}{g}$ ;  $Fr = \frac{U_r D_p}{g}$ ;  
 $Re_r = \frac{U_r D_p \rho}{\mu}$ ;  $Re_p = \frac{U_{ж} D_p \rho}{\mu}$ ;  $a, b, c$  – показатели степеней;  $A, B$  – коэффициенты.

В результате обработки экспериментальных кривых рис. 7 были получены следующие эмпирические зависимости:

$$Pe_p = 7,7 \left( \frac{Fr_p^6}{Re_r} \right)^{0,098} + 0,010 Re_r^{1,1}, \quad (22)$$

для колонны с тремя тарелками

$$Pe_p = 7,4 \left( \frac{Fr_p^6}{Re_r} \right)^{0,115} + 0,019 Re_r^{1,1}, \quad (23)$$

для барботажной колонны.

Поскольку в наших исследованиях соотношение  $\frac{V_{ж}}{V_r}$  и концентрация  $C_s$  не изменялись, то значения коэффициентов  $A$  в 22, 23 взяты нами из работ Смита и Руэтера, в которых приведены результаты аналогичных исследований для колонных аппаратов с различными тарелками [19].

Анализ полученных зависимостей показывает, что как при высоких скоростях газа, так и при низких скоростях профиль распределения твердого материала получается более однородным в колонне с тарелками по высоте (3), чем в других типах реакторов. Такое явление, по-видимому, связано с более низким соотношением между скоростью стесненного осаждения  $U_p$  и  $E_s$ .

Конструкция колонны с тарелками по высоте (3) обеспечивает резкое увеличение степени радиального перемешивания и тем самым снижает  $U_p$ . Это так же подтверждается тем, что во всех опытах концентрация твердого на входе в колонну примерно равна концентрации твердого на выходе из колонны.

Анализируя полученные результаты экспериментов следует ожидать, что при высокой степени расширения псевдосжиженного слоя (высокое газосодержание) и низком значении  $E_s$  объемные коэффициенты массоотдачи в системе будут подходить к максимальному значению, поскольку взаимодействие между твердым частицами и газовыми пузырями будет снижаться.

На рис. 8 приведены объемные коэффициенты массоотдачи в исследованной трехфазной системе. Результаты, приведенные на рисунке 8, получены при постоянной объемной доле твердого материала и постоянной скорости подачи суспензии. При этом

вязкость суспензии также не претерпевает значительных изменений. Как видно при этих условиях величина  $k_{La}$  при скоростях газа более 0,05 м/с в 1,5–2 раза больше в колонне с тремя тарелками, чем в других типах реакторов.

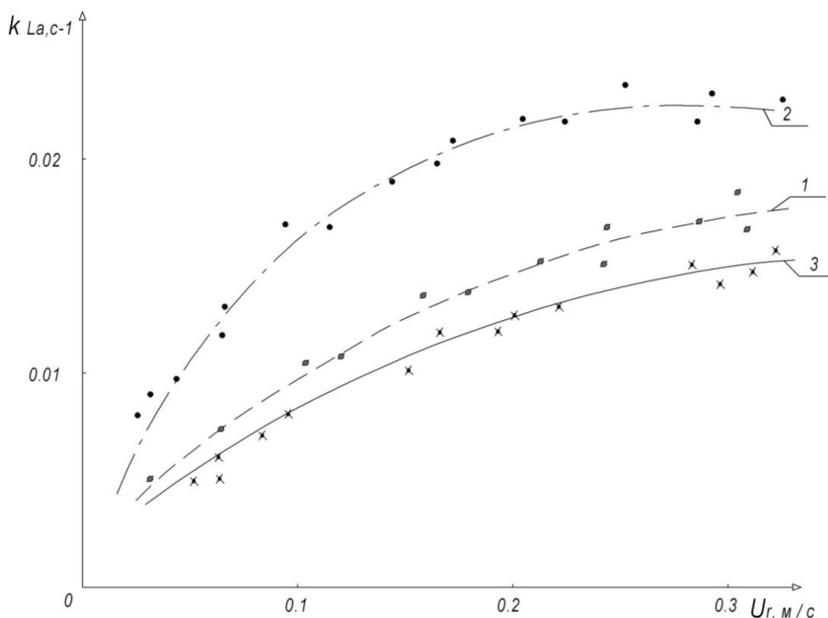


Рис. 8. Объемные коэффициенты массоотдачи в трехфазном псевдооживленном слое  $V_{ж} / V_{г} \geq 0,02$ ,  $C_S = 250 \text{ кг/м}^3$ : 1 – колонна с барботером и ситчатой тарелкой над ним; 2 – колонна –тарелки ситчатые 3 штуки; 3 – реактор с мешалкой

Полученные экспериментальные данные были обработаны с использованием приемов нелинейного регрессионного анализа (нелинейной корреляции) и найдено эмпирическое уравнение для расчета  $k_{La}$  с учетом, что  $U_T \approx 0,0077 \text{ м/с}$ :

$$\frac{k_{La}}{D_{CO_2}^{0.5}} = 28,0 \cdot U_G^{0,44} \cdot U_{ж}^{0,42}, \quad (24)$$

где  $D_{CO_2}$  – коэффициент диффузии  $CO_2$  в жидкой фазе.

Полученное уравнение 24 справедливо в следующих диапазонах изменения переменных:

$$\begin{aligned} 0,02 \leq U_G (\text{м/с}) \leq 0,25; \\ V_{ж} / V_{г} \geq 0,02; \\ 100 \leq Re \leq 10000. \end{aligned} \quad (25)$$

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что такие технологические параметры, как время и интенсивность перемешивания, удерживающая способность по газу, объемные коэффициенты массоотдачи и другое, зависят от факторов, характеризующих условия в потоках и геометрии системы. Поскольку, степень превра-

щения  $Mg(OH)_2$  в  $MgCl_2$  определяется значением вышеотмеченных технологических параметров, то следует ожидать существенное различие этого показателя на выходе из реактора той или иной конструкции. На рис. 9 представлена кинетика перехода  $Mg(OH)_2$  в  $MgCl_2$  в различном типе реакторов.

Данные приведенные на рис. 9 свидетельствуют о высокой эффективности колонного аппарата с ситчатыми тарелками конусного типа. Кроме того, полученные результаты (рис. 9) так же свидетельствуют о том, что механизм процесса и лимитирующая стадия, которые выявлены ранее реализуются и в условиях приближенных к опытно-промышленным.

Учитывая вышеизложенное, для реализации процесса в промышленных условиях следует рекомендовать колонный аппарат с ситчатыми тарелками конусного типа по высоте. Учитывая, что отношение  $V_{ж} / V_{г} \geq 0,02$ , то согласно [22], эти рекомендации обоснованы. Кроме того, сопротивление рекомендованных аппаратов составляет соответственно от 400 до 200 Па, что характерно для тарельчатых абсорберов.

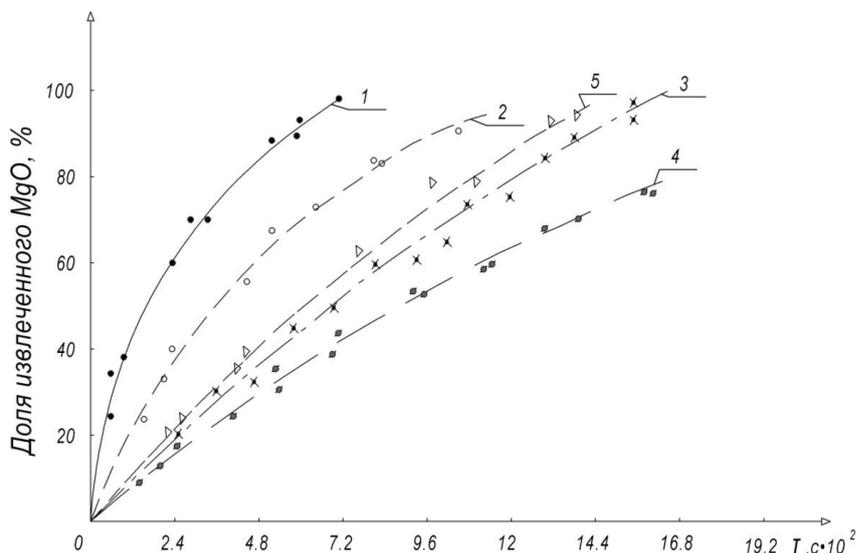


Рис. 9. Влияние скорости газового потока и геометрии реактора на процесс карбонизации гидроксида магния в суспензии шлама рассолоочистки: 1, 2 – колонна с тремя тарелками; 1 –  $U_G = 0,3 \text{ м/с}$ ; 2 –  $U_G = 0,22 \text{ м/с}$ ; 3, 4 – карбонизатор с мешалкой;  $n = 800 \text{ об/мин}$ ; 3 –  $U_G = 0,28 \text{ м/с}$ ; 4 –  $U_G = 0,18 \text{ м/с}$ ; 5 – барботажная колонна  $U_G = 0,3 \text{ м/с}$ . Везде соотношение  $V_{ж} / V_{г} \geq 0,02$

Результаты исследований, представленные выше, позволяют разработать принципиальную аппаратно-технологическую схему процесса переработки суспензии шлама рассолоочистки на лик-

видные продукты. Принципиальная безотходная схема переработки суспензии шлама представлена

на рис. 10.

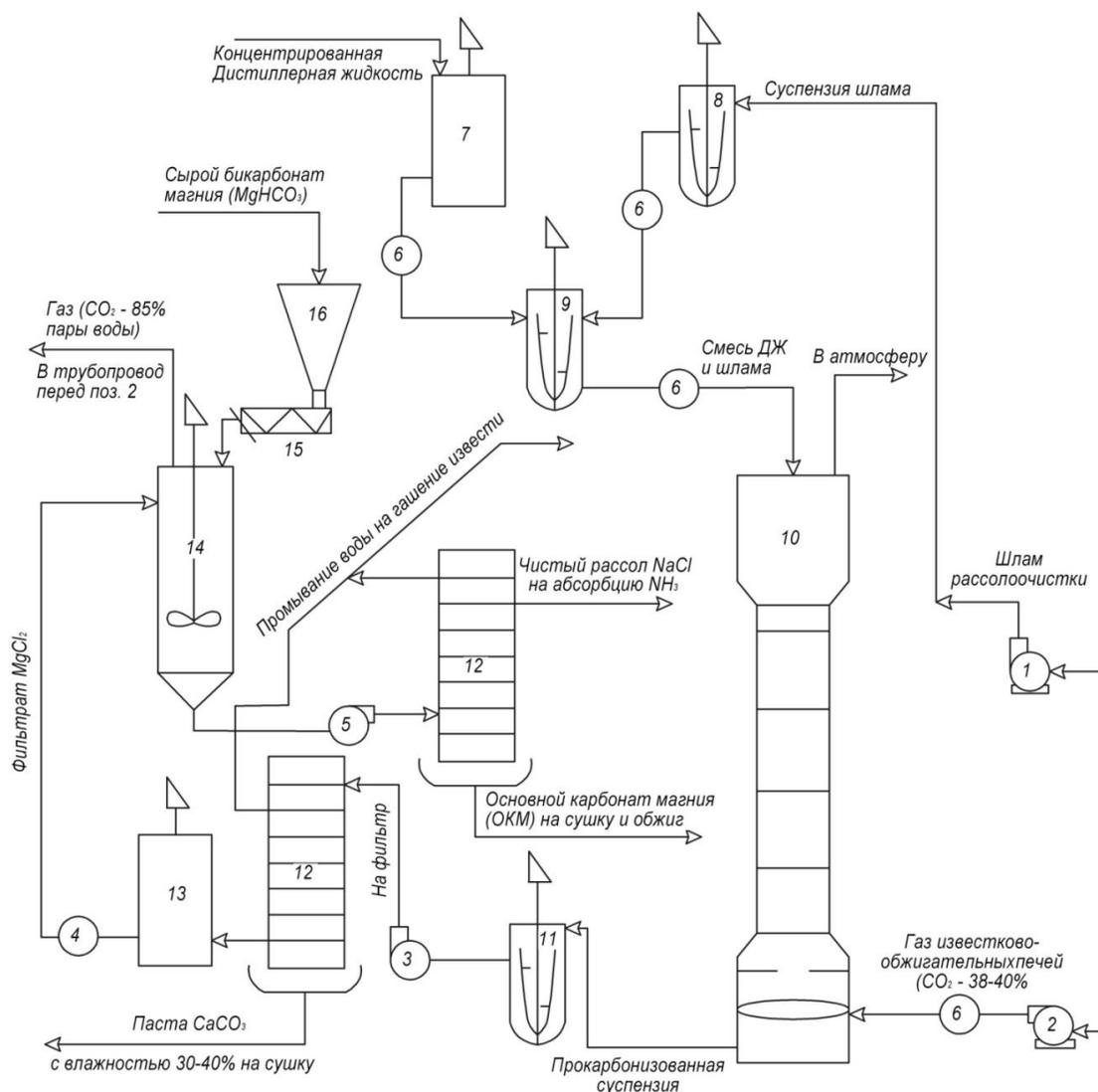


Рис. 10. Принципиальная безотходная схема переработки суспензии шлама рассолоочистки на кондиционные продукты:  $MgO$ ,  $CaCO_3$ , концентрированный раствор  $NaCl$

В соответствии со схемой рис. 10 суспензия шлама шламовым насосом 1 подается в емкость 8, откуда дозатором 6 дозируется в реактор-смеситель 9, в этот же реактор из емкости 7 дозируется концентрированная дистиллерная жидкость (раствор  $CaCl_2$ ). Смесь из реактора самотеком поступает в карбоколонну 10 вниз которой подается газ известково-обжигательных печей воздуходувкой 2 ( $CO_2 - 38-40\%$ ). Прокарбонизованная суспензия поступает в сборник, а затем насосом 3 подается на фильтр 12. Промытый осадок после фильтра представляет собой чистую пасту  $CaCO_3$  с влажностью 35–40 %, которая идет на сушку, а затем после дисмембратора представляет собой химически осажденный мел. Фильтрат (раствор  $NaCl$  и  $MgCl_2$ ) поступает в сборник 13, а затем насосом 4 подается в реактор 14, куда дозируется шлаковым дозатором 15 из емкости 16 сырой бикарбонат натрия ( $NaHCO_3$ ). образу-

ющиеся в реакторе газы на 85 % состоят из  $CO_2$  (остальное пары  $H_2O$ ) и отводится в трубопровод перед поз. 2. Суспензия из 14 насосом 5 перекачивается на фильтр 17. Фильтрат представляет собой чистый раствор  $NaCl$ , который подается на абсорбцию. Осадок после фильтра 17 представляет собой основной карбонат магния ( $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ), который подается на сушку и обжиг с получением или основного карбоната магния или оксида. Промывные воды после фильтров объединяются в поток и направляются в отделение гашения извести для получения известковой суспензии, которая используется в отделении очистки рассола.

##### 5. Результаты исследований, в соответствии с пунктами поставленных задач

Основной целью при проведении экспериментальных исследований есть обоснованный выбор

типа реактора для проведения процесса, и на основании этих исследований и анализа литературных данных, разработка принципиальной технологической схемы переработки суспензии шлама рассолоочистки на ликвидные продукты.

Как следует из табл. 1 скорость карбонизации суспензии шлама и степень извлечения магния из шлама зависит от скорости подачи газа и количества введенного  $CaCl_2$ . В исследуемых условиях концентрация твердой фазы  $Mg(OH)_2$  в шламе практически не оказывает существенного влияния на скорость процесса. Некоторую роль играет наличие в шламе гидролизованного полиакриламида

В соответствии с табл. 2, с ростом степени превращения в процессе карбонизации, растет молярное отношение  $CO_2 / MgO$ , что приводит к понижению величины  $pH$  системы. Следует отметить, что при более высоких концентрациях в исходной суспензии  $Mg(OH)_2$  величина  $pH$  в конце процесса несколько выше. Важным результатом является то, что рост температуры в процессе карбонизации происходит от 25 до 35–36 °С, не влияет на концентрацию солей магния в растворе и степень перехода  $Mg(OH)_2$  в раствор.

Анализируя полученные результаты экспериментов следует ожидать, что при высокой степени расширения псевдосжиженного слоя (высокое газосодержание) и низком значении  $E_s$  объемные коэффициенты массоотдачи в системе будут подходить к максимальному значению, поскольку взаимодействие между твердым частицами и газовыми пузырями будет снижаться.

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что такие технологические параметры, как время и интенсивность перемешивания, удерживающая способность по газу, объемные коэффициенты массоотдачи и другое, зависят от факторов, характеризующих условия в потоках и геометрии системы.

На основании результатов исследований, представленных выше, была разработана принципиальная аппаратно-технологическая схема процесса переработки суспензии шлама рассолоочистки на ликвидные продукты.

## 6. Выводы

1. Исследованы гидродинамические характеристики при проведении процесса карбонизации суспензии шлама рассолоочистки в реакторах различной геометрии; показано, что технологические параметры, такие как время перемешивания, удерживающая способность по газу, объемные коэффициенты массоотдачи, степень превращения, зависят от факторов, характеризующих условия в потоках и геометрии системы.

2. Используя преимущественно теорию изотропной турбулентности, которая удовлетворительно представляет явления с помощью величины скорости диссипации энергии, получены эмпирические зависимости для определения основных технологических

параметров процесса; скорость карбонизации суспензии шлама и степень извлечения магния из шлама зависит от скорости подачи газа и количества введенного  $CaCl_2$ ; при этом выявлены пути интенсификации процесса карбонизации; технологические параметры, как время и интенсивность перемешивания, удерживающая способность по газу, объемные коэффициенты массоотдачи и другое, зависят от факторов, характеризующих условия в потоках и геометрии системы.

3. Показано, что результаты исследований процесса карбонизации суспензии шлама рассолоочистки в присутствии  $CaCl_2$ , полученные в лабораторных условиях, адекватны таковым при проведении исследований в реакторах различного типа.

4. По результатам проведенных исследований рекомендована наиболее эффективная конструкция реактора карбонизатора для промышленных условий в виде колонного аппарата с конусообразными ситчатыми тарелками, которая обеспечивает максимально возможное значение коэффициента массоотдачи при минимальных значениях энергии для его достижения.

5. Разработана принципиальная безотходная схема переработки суспензии шлама рассолоочистки на кондиционные продукты, такие как химически осажденный мел ( $CaCO_3$ ), основной карбонат магния или оксид магния, соляной рассол с концентрацией 310 г/л.

## Литература

- Кузенко, Ю. Н. Состояние и основные направления научно-технологической деятельности НИОХИМА [Текст] / Ю. Н. Кузенко, В. И. Молчанов, В. А. Панасенко, Л. В. Грубник // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков, 2007. – Т. LXXV. – С. 6–12.
- Сердюков, О. Э. Интенсификация тепломассообменных процессов и усовершенствование оборудования для термического разложения гидрокарбонатов магния [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / О. Э. Сердюков. – Харьков, 2010. – 203 с.
- Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, кислот и оснований) [Текст] / М. Е. Позин. – изд. 4-е испр. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
- Гидроксид магния. Технология производства [Текст] // Евразийский химический ранок. – 2008. – № 3 (39). – С. 102–120.
- Беляев, Э. К. Опытная проверка технологии получения  $MgO$  из шлама рассолоочистки содового предприятия на ползаводской установке [Текст] / Э. К. Беляев, В. Н. Самойленко, В. М. Томенко. – Харьков, 1981. – 20 с.
- Аннапольский, В. Ф. Разработка технологии получения оксида магния из гипсомагнезиального шлама содового производства [Текст] / В. Ф. Аннапольский, Г. В. Буран, В. М. Томенко // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков, 1998. – Т. LXXI. – С. 42–46.
- Русев, Р. Выщелачивание  $MgO$  из шлама содового производства [Текст] / Р. Русев, В. Точев // Годшник Высш. хим. технол. ин-та София. – 1983. – Т. 29, № 1. – С. 128–131.
- Материалы международного симпозиума «Мировая содовая промышленность отвечает на вызовы XXI века» [Текст]. – Брюссель, 2001.

9. Шаповрев, В. П. Один из возможных способов извлечения и производства оксида магния из шлама рассолоочистки содового производства [Текст] / В. П. Шаповрев // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 41. – С. 100–110.

10. Беляев, Э. К. Получение MgO из шлама рассолоочистки содового производства [Текст] / Э. К. Беляев, В. Н. Самойленко, В. М. Томенко // Вопросы химии и химической технологии. – 1983. – Т. 71. – С. 35–40.

11. Беляев, Э. К. Исследование процесса карбонизации гидроксида магния шлама рассолоочистки содового производства [Текст] / Э. К. Беляев, В. М. Томенко, В. Н. Самойленко // Вопросы химии и химической технологии. – 1981. – Т. 64. – С. 29–33.

12. Walavalkar, B. R. Utilization of waste from soda ash industry [Text] / B. R. Walavalkar, S. V. Wahal // Chem. Age of India. – 1977. – Vol. 28, Issue 1. – P. 44–45.

13. Аннапольский, В. Ф. О возможности получения гидроксида магния для производства высококачественного периклаза на базе сырья Украины [Текст] / В. Ф. Аннапольский, В. Н. Алексеев, Н. В. Марков // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков, 1998. – Т. LXXI. – С. 39–41.

14. Аннапольский, В. Ф. Исследование получения магнезального сырья для производства высококачественного периклаза [Текст] / В. Ф. Аннапольский, В. Н. Алексеев, А. В. Алексеев // УкрНИИО им. А.С. Бережного. – Харьков, 2002. – № 102. – С. 106–109.

15. Молчанов, В. Н. Исследования по химической переработке магнезиально-силикатного сырья и получению спеченного периклаза [Текст] / В. Н. Молчанов, В. Ф. Аннапольский, В. Н. Алексеев // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков, 2007. – Т. LXXV. – С. 125–131.

16. Телитченко, В. А. Исследование процесса низкотемпературной декарбонизации растворов бикарбоната магния [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В. А. Телитченко. – Москва, 1977. – 142 с.

17. А. С. 1520007 СССР, мкн с 01.F5/02. Способ переработки шлама рассолоочистки аммиачно-содового производства [Текст] / Томенко В. М., Зубкова Е. М., Бурич Т. В. – № 4266372/23-26; заяв. 22.06.1987; опубл. 07.11.89. Бюл. № 41, 1989.

18. Bukur, D. B. Hydrodynamics studies with foaming and non-newtonian solutions in bubble columns [Text] / D. B. Bukur, S. A. Patel // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1989. – Vol. 67, Issue 5. – P. 741–751. doi: 10.1002/cjce.5450670505

19. O'Dowd, W. Gas and solids behavior in a buffed and unbuffed slurry bubble column [Text] / W. O'Dowd, D. N. Smith, J. A. Ruether, S. C. Saxena // AIChE Journal. – 1987. – Vol. 33, Issue 12. – P. 1956–1970. doi: 10.1002/aic.690331204

20. Wallis, G. B. One – dimensional, Two – place flow [Text] / G. B. Wallis. – New York: McGraw – Hill, 1969. – P. 108.

21. Tang, W. T. Gas – liquid mass transfer in the three-phase fluidized bed containing, low density particle [Text] / W. T. Tang, L. S. Fan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1990. – Vol. 29, Issue 1. – P. 128–133. doi: 10.1021/ie00097a020

22. Товажнянский, Л. Л. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 1; Ч. 2 [Текст]: учебн. / Л. Л. Товажнянский, А. П. Готлинская, В. А. Лещенко и др. – Х., 2005. – 625 с., 532 с.

23. Кулов, Н. Н. О некоторых проблемах разделения смесей [Текст] / Н. Н. Кулов // Теорет. основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 3–15.

24. Kawase, Y. Mathematical models for design of bio-reactors applications of Kolmogoroff's theory of isotropic tur-

bulence [Text] / Y. Kawase, M. Moo-Yong // Chem. Eng. – 1990. – Vol. 43, Issue 5. – P. 19–41.

25. Шаповрев, В. П. Пути интенсификации процессов массопереноса в барботажных колоннах (БСК) противоточного типа с контактными элементами перекрестноточного типа. Сообщение 1; Сообщение 2 [Текст] / В. П. Шаповрев, В. М. Титов, О. А. Лопухина и др. // Вестник ХГПУ. – 1999. – Вып. 33. – С. 3–13, С. 13–19.

26. Вэйлас, С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов [Текст] / С. Вэйлас. – М.: Химия, 1967. – 414 с.

27. Задорский, В. М. Интенсификация химико-технологических процессов на основе системного подхода [Текст] / В. М. Задорский. – К.: Техника, 1989. – 208 с.

28. Промтов, М. А. Анализ методов интенсификации химико-технологических процессов [Текст] / М. А. Промтов // Изв. вузов. сер. Химия и хим. Технология. – 2000. – Т. 43, № 4. – С. 138–142.

29. Shah, Y. T. On the behavior of the Gas Phase in a bubble column with ethanol – water mixtures [Text] / Y. T. Shah, S. Joseph, D. N. Smith, J. A. Ruether // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1985. – Vol. 24, Issue 4. – P. 1140–1148. doi: 10.1021/i200031a041

#### References

1. Kuzenko, Ju. N., Molchanov, V. I., Panasenko, V. A., Grubnik, L. V. (2007). Sostojanie i osnovnye napravlenija nauchno-tehnologicheskoy dejatel'nosti NIOHIMA. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himicheskoj promyshlennosti. Kharkiv, LXXV, 6–12.

2. Serdjukov, O. Je. (2010). Intensifikacija tep-lomassoobmennih processov i usovershenstvovanie oborudovanija dlja termicheskogo razlozhenija gidrokarbonatov magnija. Kharkiv, 203.

3. Pozin, M. E. (1989). Tehnologija mineral'nyh solej (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh solej, kislot i osnovanij). Leningrad: Himija, 352.

4. Gidroksid magnija. Tehnologija proizvodstva (2008). Evrazijskij himicheskij ranok, 3 (39), 102–120.

5. Beljaev, Je. K., Samojlenko, V. N., Tomenko, V. M. (1981). Opytnaja proverka tehnologii poluchenija MgO iz shlama rassoloochistki sodovogo predprijatija na poluzavodskoj ustanovke. Kharkiv, 20.

6. Annapol'skij, V. F., Buran, G. V., Tomenko, V. M. (1998). Razrabotki tehnologii poluchenija oksida magnija iz gipsomagnezial'nogo shlama sodovogo proizvodstva. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himicheskoj promyshlennosti. Kharkiv, LXXI, 42–46.

7. Rusev, R., Tochev, V. (1983). Vyshhelachivanie MgO iz shlama sodovogo proizvodstva. Godshnik Vyssh. him. tehnol. in-ta Sofija, 29 (1), 128–131.

8. Materialy mezhdunarodnogo simpoziuma «Mirovaja sodovaja promyshlennost' otvechaet na vyzovy XXI veka» (2001). Brjussel'.

9. Shaporev, V. P. (2008). Odin iz vozmozhnyh sposobov izvlechenija i proizvodstva oksida magnija iz shlama rassoloochistki sodovogo proizvodstva. Vestnik NTU «HPI», 41, 100–110.

10. Beljaev, Je. K., Samojlenko, V. N., Tomenko, V. M. (1983). Poluchenie MgO iz shlama rassoloochistki sodovogo proizvodstva. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii, 71, 35–40.

11. Beljaev, Je. K., Tomenko, V. M., Samojlenko, V. N. (1981). Issledovanie processa karbonizacii gidroksida magnija shlama rassoloochistki sodovogo proizvodstva. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii, 64, 29–33.

12. Walavalkar, B. R., Wahal, S. V. (1977). Utilization of waste from soda ash industry. Chem. Age of India, 28 (1), 44–45.

13. Anapol'skij, V. F., Alekseev, V. N., Markov, N. V. (1998). O vozmozhnosti poluchenija gidroksida magnija dlja proizvodstva vysokokachestvennogo periklaza na baze syr'ja Ukrainy. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himicheskoj promyshlennosti. Kharkiv, LXXI, 39–41.
14. Anapol'skij, V. F., Alekseev, V. N., Alekseev, A. V. (2002). Issledovanie poluchenija magnezial'nogo syr'ja dlja proizvodstva vysokokachestvennogo periklaza. UkrNIIO im. A.S. Berezhnogo. Kharkiv, 102, 106–109.
15. Molchanov, V. N., Anapol'skij, V. F., Alekseev, V. N. (2007). Issledovanija po himicheskoj pererabotke magnezial'no-silikatnogo syr'ja i polucheniju spechennogo periklaza. Himija i tehnologija proizvodstv osnovnoj himicheskoj promyshlennosti. Kharkiv, LXXV, 125–131.
16. Telitchenko, V. A. (1977). Issledovanie processa nizkotemperaturnoj dekarbonizacii rastvorov bikarbonata magnija. Moscow, 142.
17. Tomenko, V. M., Zubkova, E. M., Burin, T. V. (1989). A. S. 1520007 SSSR, mkn s 01.F5/02. Sposob pererabotki shlama rassoloochistki ammiachno-sodovogo proizvodstva. № 4266372/23-26; zajav. 22.06.1987; opubl. 07.11.89. Bjul. № 41.
18. Bukur, D. B., Patel, S. A. (1989). Hydrodynamics studies with foaming and non-newtoning solutions in bubble columns. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 67 (5), 741–751. doi: 10.1002/cjce.5450670505
19. O'Dowd, W., Smith, D. N., Ruether, J. A., Saxena, S. C. (1987). Gas and solids behavior in a buffed and unbuffed slurry bubble column. AIChE Journal, 33 (12), 1956–1970. doi: 10.1002/aic.690331204
20. Wallis, G. B. (1969). One – dimensional, Two – place flow. New York: McGraw – Hill, 108.
21. Tang, W. T., Fan, L. S. (1990). Gas – liquid mdss transfer in the three-phase fluidized bad containing, low density particle. Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1), 128–133. doi: 10.1021/ie00097a020
22. Tovazhnjanskij, L. L., Gotlinskaja, A. P., Leshhenko, V. A. et. al (2005). Processy i apparaty himicheskoj tehnologii. Chep. 1; Chep. 2. Kharkiv, 625, 532.
23. Kulov, N. N. (2007). O nekotoryh problemah razdelenija smesej. Teoret. osnovy himicheskoj tehnologii, 41 (1), 3–15.
24. Kawase, Y., Moo-Yong, M. (1990). Mathematical models for design of bioreactors applications of Kolmogoroff's theory of isotropic turbulence. Chem. Eng., 43 (5), 19–41.
25. Shaporev, V. P., Titov, V. M., Lopuhina, O. A. et. al (1999). Puti intensifikacii processov massoprenosa v barbotazhnyh kolonnah (BSK) protivotochnogo tipa s kontaktnymi jelementami perekrestnotochnogo tipa. Soobshhenie 1; Soobshhenie 2. Vestnik HGPU, 33, 3–13, 13–19.
26. Vjejlas, S. (1967). Himicheskaja kinetika i raschety promyshlennyh reaktorov. Moscow: Himija, 414.
27. Zadorskij, V. M. (1989). Intensifikacija himiko-tehnologicheskikh processov na osnove sistemnogo podhoda. Kyiv: Tehnika, 208.
28. Promtov, M. A. (2000). Analiz metodov intensifikacii himiko-tehnologicheskikh processov. Izv. vuzov. ser. Himija i him. Tehnologija, 43 (4), 138–142.
29. Shah, Y. T., Joseph, S., Smith, D. N., Ruether, J. A. (1985). On the behavior of the Gas Phase in a bubble column with ethanol – water mixtures. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 24 (4), 1140–1148. doi: 10.1021/i200031a041

Дата надходження рукопису 18.02.2016

**Васильев Михаил Ильич**, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической техники и промышленной экологии, Национальный технический университет «ХПИ», ул. Багалия, 21, г. Харьков, Украина, 61002

E-mail: mike\_v@i.ua

**Питак Инна Вячеславовна**, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической техники и промышленной экологии, Национальный технический университет «ХПИ», ул. Багалия, 21, г. Харьков, Украина, 61002,

E-mail: ipitak5@gmail.com

**Шапоров Валерий Павлович**, доктор технических наук, профессор, кафедра химической техники и промышленной экологии, Национальный технический университет «ХПИ», ул. Багалия, 21, г. Харьков, Украина, 61002

E-mail: himeco@kpi.kharkov.ua

УДК 656.073.72

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.64085

## СЕТЕВАЯ МОДЕЛЬ ОФОРМЛЕНИЯ ГРУЗОВ В КОНТЕЙНЕРАХ В МОРСКИХ ПОРТАХ УКРАИНЫ

© С. П. Онищенко, М. С. Вильшанюк

*Идентифицирован состав операций по оформлению грузов в контейнерах в морских портах Украины и построена логическая модель взаимосвязи участников обслуживания груза. Разработана сетевая модель оформления грузов в контейнерах в морских портах Украины как инструмент для согласования операций в процессе оформления. Используемый метод позволяет создать эффективное планирование обработки груза, определить и сократить период нахождения контейнера с грузом в порту*

**Ключевые слова:** груз, контейнер, операция, порт, документ, время, таможенные брокеры, экспедиторы, сетевая модель