Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА ФОНТАНИРУЮЩЕГО СЛОЯ К НЕКОТОРЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Канд. техн. наук А. Е. ГОРШТЕЙН
(Ленинградский горный ин-т)

Последние десятилетия ознаменовались появлением принципиально новых технологических приемов, предназначенных для интенсификации различных технологических процессов. К числу таких приемов относится и метод взвешенного слоя. Производство цветных металлов (пирометаллургический передел), нефтепереработка, получение некоторых строительных материалов, сернокислотное производство, сушка зерна, пластических масс и пастообразных материалов, гранулирование солей и некоторые другие процессы в той или иной степени развиваются на базе применения взвешенного слоя.

Широкое промышленное использование взвешенного слоя обусловило его интенсивное изучение. За сравнительно короткий промежуток времени появились серьезные монографии по взвешенному слою, его гидродинамике, технологическому приложению [3, 8, 13, 15, 20, 21, 31].

Несмотря на успешное практическое использование взвешенного слоя его внедрение в промышленную практику стало сдерживаться рядом объективных недостатков метода [1, 3, 13, 30]: 1) значительной нестационарной неоднородностью слоя; 2) затрудненностью переработки сильно полидисперсных материалов (высокое различие в размерах частиц обрабатываемого материала приводит к уносу одних и застою других); 3) наличием газораспределительного устройства в виде решетки (перфорированной, колпачковой, грибковой или иной конструкции).

По всей вероятности последний недостаток наиболее существен, поскольку газораспределительная решетка обуславливает высокое гидравлическое сопротивление всей системы (примерно 50% потерь напора падает на решетку), приводит к нестационарной неоднородности слоя (проскоку легкой фазы и появлению застойных зон тяжелой), усложняет и удорожает аппарат. Кроме того, расчет и конструирование решеток осуществляется по эмпирическим зависимостям, получение которых, как правило, требует специального эксперимента. Аналитический же учет влияния газораспределительного устройства на гидродинамику процесса, а следовательно, и на его кинетику, пока еще весьма труден.

Это привело к тому, что исследователи пытались устранить газораспределительную решетку из конструкции аппарата, создавая направленное движение легкой фазы с помощью конических диффузо-

ров [28, 29]. Такой способ газораспределения приводит к своеобразной картине перемещения твердой фазы и к специфическим условиям взаимодействия фаз [16, 17]. Основной поток легкой фазы проходит в центре аппарата, создавая ядро потока, в котором концентрация твердой фазы не слишком велика, и где благодаря высокой турбулизации фаз практически полностью устраняются внешнедиффузионные торможения [4]. По периферии твердый материал плотным кольцом опускается вниз вдоль конических стенок аппарата. На уровне нижнего сечения слоя (аппарата) материал подхватывается восходящим потоком легкой фазы. По внешнему виду слой похож на фонтан, поэтому он и получил название [28] — фонтанирующий слой.

За сравнительно короткий период фонтанирующий слой составил тему многих исследований [11, 14, 15], в которых в основном изучалась его гидродинамика, механизм образования и структурные характеристики. Кинетические же закономерности процессов, осуществляемых в режиме фонтанирования, практически не исследованы. По-видимому, этот пробел в ближайшее время будет восполнен, поскольку неоспоримые преимущества фонтанирующего слоя перед обычным взвешенным перестали быть предметом дискуссий и принимаются как общепризнанные. Наряду с продолжением изучения гидродинамических особенностей явления, необходимо начать кинетическое исследование конкретных технологических процессов.

Выбор объектов кинетических исследований должен диктоваться специфическими свойствами фонтанирующего слоя. В первую очередь следует иметь в виду максимальную температуру процесса, так как в наиболее тяжелых температурных условиях оказывается газораспределительная решетка. С этой точки зрения для кинетических исследований был выбран окислительный обжиг пирротина [19], максимальная температура которого достигает 900 и более градусов.

Наличие ядра и кольца, в которых интенсивности взаимодействия фаз сильно различаются, также может быть использовано в технологических целях. Поэтому вторым кинетическим объектом выбрано окисление зеленого ультрамарина в синий [6, 18]. Специфика этого процесса такова, что энергичный массообмен при достаточно высокой температуре (~600° С) должен чередоваться со спокойной доводкой без заметного массообмена в более мягких температурных условиях (350—450° С). Такие условия и могут быть созданы соответственно в ядре и периферийном кольце фонтанирующего слоя.

Фонтанирующий слой в системе Ж—Т изучен меньше [7]. Наибольшее практическое значение в таких системах, очевидно, будет иметь переработка пульп на твердых телах, например ионообменные процессы в пульпах. В связи с этим предпринята попытка исследовать процесс ионообменного извлечения меди из разбавленных (модельных) растворов.

Система Г—Т. С точки зрения режима движения фаз фонтанирующий слой представляет собой систему со стационарной неоднородностью, вызванной наличием плотного периферийного кольца, поэтому общая модель фонтанирующего слоя близка к диффузионной.

Однако малая доля участия кольца в процессе массообмена позволяет не учитывать его в общем балансе процесса, т. е. рассматривать внутреннюю границу кольца как относительно малопроницаемые стенки аппарата. При этом режим движения реагентов в ядре в некотором приближении соответствует модели аппарата полного смешения [9]. В соответствии с представлениями О. Левеншпиля [12] следует считать, что в аппарате средняя частица пребывает некоторое конечное

время $\bar{\tau}$. Тогда средняя доля непревращенного вещества за среднее время $\bar{\tau}$ определится соотношением

$$1-\bar{x}=\int_0^{\bar{\tau}}(1-x)E(\tau)\,d\tau, \qquad (1)$$

где $\bar{x}$ — средняя степень превращения вещества за среднее время $\bar{\tau}$; x — истинная степень превращения за конечное время (отвечающее полному превращению) τ; $E(\tau)$ — функция распределения частиц по времени их пребывания в аппарате.

Для потока идеального смешения твердых частиц со средним временем пребывания $\bar{\tau}$

$$E(\tau)=\frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}}. \qquad (2)$$

После подстановки значения $E(\tau)$ в уравнение (1) для потока частиц одинакового объема, полностью превращающихся за время τ, получаем

$$1-\bar{x}=\int_0^{\tau}(1-x)\frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}}d\tau. \qquad (3)$$

Если лимитирующей стадией является химическая реакция, то, как показал О. Левеншпиль [12], уравнение (3) можно привести к виду

$$1-\bar{x}=\int_0^{\tau}\left(1-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^3\frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}}d\tau, \qquad (4)$$

что после интегрирования и соответствующего преобразования дает

$$1-\bar{x}=\frac{1}{4}\cdot\frac{\tau}{\bar{\tau}}-\frac{1}{20}\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^2+\frac{1}{120}\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^3-\cdots \qquad (5)$$

Если лимитирующей является диффузия газа через слой продуктов реакции, то уравнение (3) Д. Куни [26] приводится к виду

$$1-\bar{x}=\frac{1}{5}\cdot\frac{\tau}{\bar{\tau}}-\frac{19}{420}\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^2+\frac{41}{4620}\left(\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right)^3-\cdots \qquad (6)$$

Структура уравнений (5) и (6) идентична, разница заключается лишь в предэкспонентах.

Средняя степень превращения может быть либо определена по уравнениям (5) или (6), либо задана технологическими условиями изучаемого процесса; время достижения заданной степени превращения должно быть найдено из соответствующего кинетического уравнения реакции. Тогда по уравнениям (5) или (6) можно вычислить среднее время пребывания материала в аппарате $\bar{\tau}$, которое по определению отвечает среднерасходному

$$\bar{\tau}=\frac{V}{v}=\frac{V\rho_{\text{н}}}{G}. \qquad (7)$$

где V — объем фонтанирующего ядра, $м^3$; v — объемный расход материала, $м^3/сек$; G — весовой расход материала, $кг/сек$; $\rho_н$ — насыпная плотность материала, $кг/м^3$.

Таким образом, совместным решением уравнений (5), (6) и (7) можно найти производительность аппарата для конкретного процесса, кинетика химического превращения в котором известна.

Окислительный обжиг пирротина. Пирротины различных месторождений сильно отличаются по составу и свойствам. Обычно считают [24], что в общем виде пирротин может отвечать нестехиометрическому соединению, формула которого Fe_nS_{n+1}. Для определенности расчетов будем считать, что исследованный пирротин отвечал соединению Fe_7S_8.

Анализ системы Fe—S—O [22] показывает возможность протекания 22 реакций взаимодействия сульфида железа с кислородом.

Термодинамический расчет (полный энтропийный расчет Гиббсового потенциала), а также исследования процесса методом термогравиметрии показали, что при температуре обжига до 600° С пирротин окисляется с образованием промежуточного сульфата железа, который затем способен реагировать с моносульфидом железа (продукт диссоциации полисульфидов) по схеме

$$FeS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4SO_2.$$

При температуре выше 600° С пирротин окисляется непосредственно до окислов. Процесс, начинаясь на поверхности, протекает в кинетической области, поскольку кислород при достаточной линейной скорости дутья (высокая турбулизация в ядре) подается быстро. По мере продвижения фронта реакции в глубь зерна подача кислорода затрудняется вследствие появления пленки окислов. Следовательно, через некоторое время процесс переходит из кинетической во внутридиффузионную область. Процесс диффузии нестационарен, поскольку толщина окисной пленки увеличивается во времени, что сильно усложняет аналитическое решение задачи.

Поэтому для аналитической формулировки задачи примем следующие допущения:

1) диффузия кислорода описывается законом Фика

$$D_э \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial \tau}, \tag{8}$$

где $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии; C — концентрация кислорода;

2) зерно пирротина изотропно и его структура достаточно полно характеризуется радиусом зерна r и радиусом его непрореагировавшей части r_0;

3) температурное поле зерна безградиентно и его температура равна температуре окружающей среды.

Будем также считать, что скорость перемещения фронта реакции в глубь зерна значительно меньше скорости диффузии кислорода к поверхности раздела двух фаз: сульфид — окись железа.

О. Левеншпиль [12], например, считает, что для подобных процессов разность в скоростях может достигать трех порядков. Тогда градиент концентрации кислорода по зерну можно считать квазистационарным, что приводит уравнение (8) к уравнению Лапласа

$$\nabla^2 C = 0, \tag{9}$$

которое при переходе к сферическим координатам принимает вид

$$\frac{1}{r_i^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r_i}\left(r_i^2\frac{\partial C}{\partial r_i}\right)=0, \tag{10}$$

где r_i — некоторый текущий радиус частицы, на уровне которого измеряется концентрация кислорода.

Если граничные условия определить как

$$C=\left|_{r_i=r}C_r \quad \text{и} \quad C\right|_{r_i=r_0}=C_{r_0},$$

то его решением будет функция

$$c=a+\frac{b}{r_i}. \tag{11}$$

Константы a и b легко определяются из начальных (граничных) условий, т. е.

$$b=\frac{C_r-C_{r_0}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}}. \tag{12}$$

Уравнение (12) представляет собой функцию распределения кислорода по радиусу зерна, т. е. градиент концентрации, определяющий диффузию кислорода концентраций C из потока в глубь зерна через слой твердых окислов.

Следовательно, можно записать

$$\text{grad}\ C=\frac{\partial C}{\partial r_i}=-\frac{b}{r_i^2}. \tag{13}$$

Подставив значение b из формулы (12), получим

$$\left.\frac{\partial C}{\partial r_i}\right|_{r_i=r_0}=-\frac{C_r-C_{r_0}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}}\cdot\frac{1}{r_0^2}. \tag{14}$$

Общую скорость гетерогенного процесса u', осложненную диффузией, можно записать как

$$u'=\frac{dG}{d\tau}=-D_э S\ \text{grad}\ C, \tag{15}$$

где S — поверхность контакта фаз; $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии [9].

Решая совместно уравнение (14) и (15), после преобразований получим

$$u'=4\pi D_э r r_0\frac{C_r-C_{r_0}}{r-r_0}, \tag{16}$$

или, перейдя к парциальным давлениям кислорода на разных уровнях,

$$u'=\frac{D_э}{RT}4\pi r r_0\frac{p_r-p_{r_0}}{r-r_0}, \tag{17}$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Если считать, что процесс может протекать, когда и химическое превращение, и диффузия кислорода к поверхности зерна влияют на общую скорость процесса, то в общее кинетическое уравнение следует ввести слагаемые, учитывающие скорости этих этапов.

Так как пирротин окисляется по реакции первого порядка по кислороду [23], то

$$u_1 = k_c p_{r_0}, \tag{18}$$

где k_c — константа скорости реакции.

Скорость диффузии к поверхности зерна при общем парциальном давлении кислорода в объеме p_0 определяется как

$$u_2 = k(p_0 - p_{r_0})\,4\pi r^2, \tag{19}$$

где $k = \dfrac{D_э}{r_i}$ — эффективный коэффициент диффузии в порах.

Тогда общее уравнение скорости процесса

$$u = \frac{p_0}{\dfrac{1}{k_c} + \dfrac{1}{k\pi r^2} + \dfrac{RT(r - r_0)}{4\pi D_э r_0 r}}. \tag{20}$$

Истинный вклад каждого слагаемого знаменателя определяется лимитирующей стадией процесса.

Но для реакции окисления

$$4Fe_7S_8 + 53O_2 \longrightarrow 14Fe_2O_3 + 32SO_2$$

скорость процесса можно представить как

$$u = -\frac{\partial G_{O_2}}{\partial \tau}. \tag{21}$$

Перейдя к стехиометрическим соотношениям между серой и кислородом, получим

$$\frac{32}{53} \cdot \frac{\partial G_{O_2}}{\partial \tau} = -\frac{4\pi r_0^2 \rho dr}{d\tau}, \tag{22}$$

где ρ — мольная плотность серы в пирротине.

Решая совместно уравнения (20), (21) и (22), после интегрирования и некоторого преобразования получим

$$\frac{32}{53} \cdot \frac{p_0}{4\pi\rho}\tau = \frac{r_0^3 - r^3}{3}\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{4\pi k r^2} + \frac{RT}{4\pi r D_э}\right) + \frac{r^2 - r_0^2}{2} \cdot \frac{RT}{4\pi D_э} \tag{23}$$

или, объединив все члены, включающие материальные константы,

$$\tau = ar_0^3 + br_0^2 + c. \tag{24}$$

Теперь r_0^3 можно представить через массу непрореагировавшей серы m

$$r_0^3 = \frac{3m}{4\pi\rho}. \tag{25}$$

Тогда выражение (24) удобнее представить в виде

$$\tau = Am + Bm^{\frac{2}{3}} + C. \tag{26}$$

Обработка уравнения (26) на ЭВМ показала высокое соответствие экспериментальных и расчетных данных для τ [19].

Уравнение (26) является окончательным для определения заданной степени превращения $\bar{x}$, а также для подстановки $\bar{x}$ и τ в уравнение (5) с целью определения производительности аппарата.

Окисление зеленого ультрамарина. Зеленый ультрамарин — алюмосиликат натрия, содержащий в своем составе полисульфид натрия. Его приближенная формула

$$2[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2] \cdot 2Na_2S_2.$$

Алюмосиликатная часть — скелет решетки (обозначим его R) может представлять собой самостоятельное образование — порошок белого цвета. Окраска появляется лишь с внедрением полисульфидов — ядра. Цвет зависит от количества натрия в полисульфиде, т. е. от степени полисульфидности [6]. При увеличении степени полисульфидности зеленая окраска переходит в синюю. Полное удаление натрия из ядра приводит к разрушению ультрамариновой структуры и обесцвечиванию. Процесс окисления протекает под действием кислорода и двуокиси серы и может быть описан следующим балансовым уравнением химической реакции:

$$R{-}2Na_2S_2 + O_2 + SO_2 \longrightarrow R{-}Na_2S_4 + Na_2SO_4.$$

Равновесие этой реакции и при высокой, и при комнатной температурах смещено в сторону термодинамически более устойчивого сульфата натрия.

Как видно из уравнения реакции, окисление зеленого ультрамарина сопряжено с изменением содержания натрия в ультрамариновом ядре. Поэтому скорость окисления можно представить как изменение степени превращения (извлечения) натрия во времени.

Экспериментально установлено [18], что степень превращения зависит от парциальных давлений кислорода p_{O_2} и двуокиси серы p_{SO_2}, а также от температуры.

Исследование зависимости x от p_{SO_2}, p_{O_2} и T позволило установить порядок реакции по каждому компоненту и предложить соответствующий механизм процесса окисления.

Кинетическое уравнение реакции окисления имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = kp_{SO_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,7}, \qquad (27)$$

где k — константа скорости химической реакции.

Для ее определения парциальные давления соответствующих газов выражались через число молей

$$p_{O_2} = \frac{(n_{O_2} - 0{,}5\,nx)}{V} RT \quad \text{и} \quad p_{SO_2} = \frac{(n_{SO_2} - 0{,}5\,nx)}{V} RT, \qquad (28)$$

где n — число молей натрия в исходном ультрамарине; x — степень его превращения; V — объем газа, находящегося в контакте с твердым веществом.

Подставляя уравнение (28) в (27), разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{2V}{RTn}\right)^{1,1} \int_0^{\bar{x}} \frac{dx}{\left(2\frac{n_{O_2}}{n} - x\right)^{0,7}\left(2\frac{n_{SO_2}}{n} - x\right)^{0,4}}. \qquad (29)$$

Интегрирование уравнения (29) на ЭВМ типа «Проминь» показало, что константы сохраняют удовлетворительное постоянство при широком изменении параметров процесса. Температурная зависимость k дала значение энергии активации, равное 17,1 *ккал/моль*.

Взаимодействие газов с твердым веществом, а также дробный порядок реакции дают основание предполагать, что реакция окисления протекает через адсорбционные стадии, являющиеся лимитирующими. Более высокий порядок по кислороду указывает на его преимущественную адсорбцию. Тогда механизм реакции выглядит следующим образом.

I стадия (лимитирующая) — активированная адсорбция кислорода на активных центрах с образованием активированного комплекса

$$O_{2_{газ}} + (\cdot\cdot\cdot) \longrightarrow (O_2)^*.$$

Роль активных центров могут выполнять любые участки поверхности с ненасыщенной валентностью. Предпочтение, очевидно, нужно отдать сульфидной (полисульфидной) сере, поскольку наличие у нее вакантных d-орбиталей может служить основанием для предположения донорно-акцепторного взаимодействия p-электронов кислорода с ними.

II стадия — сернистый ангидрид по ударному механизму реагирует с активным комплексом, превращая его в активированный ион,

$$(O_2)^* + SO_{2(газ)} \longrightarrow (SO_4^{-2})^*.$$

III стадия — активированный ион в поверхностном слое взаимодействует с ионами натрия в результате чего его связь с поверхностью ослабевает и образующийся сульфат натрия начинает составлять самостоятельную твердую фазу

$$(SO_4^{-2})^* + 2Na^+ \longrightarrow Na_2SO_4 + (\ .\ .\ .\ )'.$$

При этом изменяется степень окисления серы ($2[S_2]^{-2} \rightarrow [S_4]^{-2}$), поэтому высвободившийся участок поверхности имеет качественно иную структуру и уже не может служить активным центром для повторной адсорбции.

Уравнение (29), решенное относительно τ, является основным для решения уравнения (5) относительно $\bar{\tau}$ (т. е. производительности аппарата).

$\bar{x}$ задается исходя из качества готовой продукции. Для ультрамарина эта величина не должна превышать 0,65—0,70.

Таким образом, и этот процесс может быть описан кинетическим уравнением (5). Расчеты производительности аппарата по уравнениям (5) и (29) показали высокое соответствие их экспериментальным данным, полученным при опытно-промышленных испытаниях на Ростовском химическом заводе им. Октябрьской Революции.

Система Ж—Т. Основное отличие ее от системы Г—Т заключается в плотности легкой фазы (для жидкости она на три порядка выше, чем для газа) и в ее вязкости. Эти отличия определяют некоторую разницу в интенсивности перемещения и перемешивания фаз, а также несколько иное распределение жидкости и твердого материала по зонам фонтанирующего слоя.

Однако и в случае фонтанирования твердого жидкостью достаточно интенсивное перемешивание фаз и наличие непрерывно циркулирующей между ядром и кольцом твердой фазы приближает аппарат с фонтанирующим слоем к аппарату полного смешения.

Поэтому в системе Ж—Т внешнедиффузионные торможения снимаются достаточно полно и процессы протекают в кинетической или во внутридиффузионной областях.

Для расчета производительности аппарата также пригодны уравнения (5) или (6). И в этом случае время достижения заданного $\bar{x}$ определяется из кинетического уравнения.

Для проверки этого положения был исследован процесс извлечения ионов меди из разбавленных растворов катионитом КУ-2. Скорость процесса ионного обмена оценивалась по степени насыщения ионита ионами меди. За максимальное насыщение принята наивысшая емкость ионита КУ-2, определенная экспериментально при длительном контакте ионита с концентрированным раствором сульфата меди.

Процесс ионного обмена, как правило [10, 25], лимитируется внутренней диффузией ионов от одного активного центра функциональной группы к другому активному центру и может быть описан уравнением

$$\frac{d(gr)}{d\tau} = D_э \frac{d_2(gr)}{dr^2}. \tag{30}$$

Решение этого уравнения для шарообразной частицы имеет вид

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_э \pi^2 n^2 \tau}{r}\right), \tag{31}$$

где x — отношение продиффундировавшего количества вещества через n слоев за время $\tau - g_\tau$ к равновесному количеству поглощенного вещества g_∞, $x_i = \frac{g_\tau}{g_\infty} i$; $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии; r — радиус частицы.

Определенный из формулы (31) коэффициент диффузии [25] для различных начальных условий показал, что процесс действительно протекает во внутридиффузионной области.

При изменении времени контакта от 60 до 5400 *сек* D составил $(1{,}1—1{,}5)\cdot 10^{-7}$ *см²/сек*.

Зависимость скорости реакции ионного обмена от начальной концентрации раствора C_0 и степени насыщения ионита ионами меди x может быть представлена кинетическим уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = kC_0^{0,5}(1-x)^{2,3}. \tag{32}$$

Разделяя переменные и интегрируя, можно получить выражение для определения константы скорости реакции

$$k = \frac{C_0^{0,5}}{\tau} \int_0^{\bar{x}} \frac{dx}{(1-x)^{2,3}}. \tag{33}$$

Интегрирование уравнения на ЭВМ показало, что константы скорости реакции при различных C_0 и x колеблются в незначительных пределах, что указывает на адекватность полученного уравнения. Решенное относительно τ, оно позволяет определить время, необходимое для достижения заданной степени насыщения ионита $\bar{x}$.

Совместным решением уравнений (6) и (33) можно определить производительность аппарата по твердой фазе. Для установления сте-

пени отработанности жидкой фазы, вероятно, можно воспользоваться теми же приемами.

Таким образом, сопоставление результатов исследования кинетики трех достаточно различающихся по характеру процессов указывает на пригодность использования одной модели для их математического описания.

Располагая подобного рода кинетическими сведениями, а также соответствующими гидродинамическими данными нетрудно выполнить и основные конструктивные расчеты аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартов А. Т. О структуре неоднородного взвешенного слоя твердого материала. Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1968.
2. Вулис Л. А. Горение зольного угля. Журн. теорет. физики, т. 10, 1940.
3. Гальперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдоожижения. «Химия», 1967.
4. Горштейн А. Е., Мухленов И. П. К вопросу о механизме образования фонтанирующего слоя. Процессы химической технологии. «Наука», 1965.
5. Горштейн А. Е. Исследование фонтанирующего слоя. Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
6. Горштейн А. Е., Николаева Н. Н. К вопросу об окислении зеленого ультрамарина в синий. Журн. прикладной химии, 45, № 3, 1971.
7. Горштейн А. Е., Посецельский А. П., Зобнин В. В. О фонтанирующем слое в системе «жидкость—твердое». Зап. ЛГИ, т. 50, вып. 3, 1970.
8. Забродский С. С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном слое. Госэнергоиздат, 1963.
9. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. «Химия», 1971.
10. Корольков Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии. «Лиесма», Рига, 1968.
11. Куцакова В. Е. Сушка материалов в конических и коническо-цилиндрических аппаратах. Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
12. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. «Химия», 1969.
13. Лева М. Псевдоожижение. Гостоптехиздат, 1961.
14. Михайлик В. Д. Исследование структуры фонтанирующего слоя и теплообмена его с погруженной поверхностью. Автореф. канд. дисс., Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1967.
15. Мухленов И. П. и др. Катализ в кипящем слое. «Химия», 1971.
16. Мухленов И. П., Горштейн А. Е. Гидравлическое сопротивление взвешенного слоя в безрешеточных конических аппаратах. Журн. прикладной химии, т. 36, № 3, 1964.
17. Мухленов И. П., Горштейн А. Е. Исследование фонтанирующего слоя. «Химическая промышленность», 1965, № 6.
18. Николаева Н. Н., Горштейн А. Е., Мухленов И. П. Окисление зеленого ультрамарина в фонтанирующем слое «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 6.
19. О процессе обжига пирротина. Зап. ЛГИ, т. 63, вып. 3, 1970. Авт.: И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн, А. А. Азатьян, Т. Хуттер, Ф. Сиклаи.
20. Романков П. Г., Рашловская Н. Б. Сушка в кипящем слое. «Химия», 1964.
21. Сыромятников Н. И., Волков В. Ф. Процессы в кипящем слое. Металлургиздат, 1959.
22. Уразов Г. Г. Металлургия никеля. ГОНТИ, 1935.
23. Френц Г. С. Окисление сульфидов металлов. «Наука», 1964.
24. Чижиков Д. М., Френц Г. С. К вопросу об окислении сульфидов металлов кислородом. В сб.: Проблемы металлургии. Изд. АН СССР, 1953.
25. Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S. J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950.
26. Kuniі D. Ph. D. theisis. University of Tokyo, 1958.
27. Mathur K. B., Epstein N. Depart. of Chem. Eng. Univer. of British Columbia, 1970.
28. Mathur K. B., Gishler P. E. Al. Chem. Eng. Journal, № 1, 1955.
29. Mathur K. B., Gishler P. E. J. Appl. Chem. № 5, 1955.
30. Mitsuhiro F., Lenjiro A., Yoshio K. Met. Fac. Eng. Kyoto Univ. **29**, № 3, 1967.
31. Zenz F. A., Othmer D. F. Reinhold, New York, 1960.