

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**СИМАК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 66.021.3:66.061.3:66.911.6(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НАУКОВО–ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МАСООБМІНУ У СИСТЕМАХ З  
ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ**

Спеціальність 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології  
Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



\_\_\_\_\_ Д.М. Симак

Науковий консультант **Склабінський Всеволод Іванович**, доктор технічних  
наук, професор

Суми – 2019

## АНОТАЦІЯ

**Симак Д.М. Науково–теоретичні основи масообміну у системах з твердою фазою.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Сумський державний університет, Суми, 2019. Спеціалізована вчена рада Д 55.051.04.

Дисертація присвячена теоретичним та експериментальним дослідженням масообмінних процесів з твердою фазою у дво– та трифазних системах. Вирішена науково–технічна проблема дає змогу моделювати процеси сушіння, розчинення та екстрагування, використовувати нові методи їх інтенсифікації та розрахунку обладнання для їх проведення.

Наведено методики експериментальних досліджень статичних та кінетичних закономірностей процесів з твердою фазою, а саме сушіння у стаціонарному шарі дисперсного матеріалу, розчинення, екстрагування, масообмін у трифазній системі та сумісний тепло масообмін.

Масообмін у системі тверде тіло – газ досліджено на прикладі фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів з різними формами зв'язку вологи з твердим матеріалом: тільки вільна волога, тільки зв'язана волога, вільна і зв'язана волога. Фільтрування теплового агента через шар зернистого матеріалу вимагає затрат енергії, яка залежить від витрати газу та перепаду тиску у шарі. Визначено втрати напору у нерухомому шарі та та представлено їх у вигляді залежності числа Ейлера від числа Рейнольдса та геометричного символу, що характеризує зернистий шар. Визначено коефіцієнти гідравлічного опору шару у залежності від числа Рейнольдса. Процес сушіння характеризується тепловими та масообмінними процесами. Визначались коефіцієнти тепловіддачі та представлялись у вигляді критеріальних рівнянь залежності числа Нуссельта від чисел Рейнольдса та Прандтля. Зовнішньодифузійний процес сушіння характеризується коефіцієнтом масовіддачі, який у критеріальній формі представлено

залежністю числа Шервуда від чисел Рейнольдса та Шмідта. Показано, що спостерігається аналогія між цими процесами. Визначено коефіцієнти внутрішньої дифузії та показано його залежність від температури. Графічно представлено кінетику сушіння.

Двокомпонентна система представлена процесами розчинення та екстрагування. Показано, що під час розчинення в області високих концентрацій об'єм розчину та його концентрація змінюються нелінійно. Наведено математичні залежності для визначення цих змін.

Досліджено процес розчинення полідисперсної суміші калію сульфату та бензойної кислоти у газорідній системі за умови перемінної рушійної сили. Визначено коефіцієнт масовіддачі та підтверджено його незалежність від розміру частинок. Графічно представлено фракційний розподіл полідисперсної суміші твердої фази. Визначено та побудовано характеристичну функцію на основі кривих функції розподілення частинок за їх діаметрами у виді залежності між масовою часткою розчиненої солі та безрозмірним лінійним симплексом твердої фази. Представлено метод графічного розрахунку процесу розчинення та показано ефективність його застосування для розрахунку складних процесів розчинення полідисперсних сумішей твердої фази. Представлено метод графічного розрахунку процесу розчинення та показано ефективність його застосування для розрахунку складних процесів розчинення полідисперсних сумішей твердої фази за змінної рушійної сили.

Досліджено процес прямиотечійного неперервного процесу розчинення бензойної кислоти. Наведено схему вертикальної установки для розчинення та визначено концентрації кислоти у розчині по висоті апарату. Складено математичну модель процесу розчинення, прийнявши допущення про кулясту форму частинок та залишення їх форми у процесі розчинення. На основі рівняння кінетики та матеріального балансу з врахуванням швидкості переміщення твердої фази по висоті апарату одержано аналітичне рішення, яке дозволяє визначити зміну відносного діаметра частинок по висоті

апарата. На його основі, використовуючи матеріальний баланс зв'язку концентрацій з лінійними розмірами твердої фази, обчислено зміни концентрації та відносного діаметра по висоті апарата.

Розглянуто розчинення стаціонарного шару дисперсного матеріалу. Даний метод аналогічний фільтраційному сушінню. Дане розчинення характеризується нестаціонарністю. Експериментально визначався коефіцієнт масовіддачі під час розчинення у стаціонарному шарі та порівнювалось його значення з літературними даними. Визначався час розчинення верхнього шару частинок та час розчинення у будь-якому зернистому шарі і концентрація розчиненої речовини у цьому шарі. Досліджено сучасний метод інтенсифікації розчинення за допомогою вакуумування системи. Метод супроводжується кипінням рідини та пароутворенням, що приводить до інтенсивного перемішування рідини паровою фазою та руйнування пограничного дифузійного шару на поверхні твердої фази. Подано залежність коефіцієнта масовіддачі від величини абсолютного тиску у системі. Представлені дані свідчать про збільшення коефіцієнта масовіддачі.

Процеси екстрагування широко застосовуються у хімічній технології і належать до внутрішньо дифузійних. Вони містять у поровому просторі компонент у рідкій або твердій фазі. Для першого випадку розглянуто теоретичні процеси екстрагування з одинарних частинок двох форм: неограниченої пластини та кулі. Теоретичний аналіз полягає у сформулюванні математичної задачі у виді диференціального рівняння дифузії з початковими та граничними умовами. Враховано співвідношення об'ємів порового простору та рідини. Одержано рішення, які визначають зміни концентрації екстрагованої речовини у часі. Використовуючи експериментально одержані результати, визначались значення коефіцієнта внутрішньої дифузії. У випадку екстрагування цукру з стружки цукрового буряка за температури 60°C коефіцієнт внутрішньої дифузії дорівнює  $2,318 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ . Коефіцієнт внутрішньої дифузії для міді сульфату під час

екстрагування з частинок кулястої форми за температури 20°C має значення  $4,47 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Одинарний процес екстрагування твердої речовини з пористого тіла досліджувався на прикладі екстрагування з лінійного капіляра. Процес екстрагування складається з розчинення твердої фази, поверхня якої є границею розділу фаз, та дифузії розчиненої речовини до зовнішньої поверхні капіляра. Візуально визначено швидкість переміщення зони розчинення та визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії, який дорівнює  $1,35 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Застосування вакуумування системи дозволило збільшити коефіцієнт внутрішньої дифузії за постійного вакуумування приблизно у 3 рази, а за умови періодичного вакуумування у 6,5 раз.

Досліджено процес екстрагування з стаціонарного шару пористого інертного середовища. Екстрагувався міді сульфат. Теоретичний аналіз полягав у визначенні концентрації екстрагованої речовини як функції довжини шару зернистого матеріалу та часу. Процес описується диференціальним рівнянням конвективної дифузії з поверхневим джерелом маси та граничною умовою, що визначається рівнянням масовіддачі та становить граничну умову третього роду. Визначено два етапи розчинення. Основним є перший етап, що передбачає розчинення верхнього шару та переміщення фронту розчинення вниз шару. У другому етапі переміщається вниз зона, що є вільною від екстрагованої речовини. Експериментально визначено зміну концентрації по висоті шару та визначено час повного розчинення верхнього шару.

Розглянуто процес очищення викидних газів від діоксиду сульфуру в періодичних умовах та дано оцінку ступеня поглинання SO<sub>2</sub> у залежності від умов проведення процесу очищення. Наведено принципову схему трифазної системи з утворенням двох границь контакту фаз та двох пограничних дифузійних шарів. Виконано порівняльну оцінку фізичної абсорбції з хемосорбцією у трифазній системі з використанням твердого сорбенту. Визначено коефіцієнт прискорення процесу хемосорбції з наявністю твердого сорбенту. Наведено математичні моделі для фізичної абсорбції та

хемосорбції та визначено ступінь поглинання у залежності від безрозмірного часу. Графічно представлено ступінь поглинання для трьох процесів, які відповідали умовам експериментального дослідження. Показано, що хемосорбційний процес в умовах забезпечення постійної поверхні твердого сорбенту є найбільш ефективний. На ефективність очищення найбільше впливає безрозмірний параметр, що являється відношенням густин масових потоків реакції з твердою фазою та фізичної абсорбції. Наведено математичну модель процесу хемосорбційного очищення зі змінною поверхнею твердого сорбента внаслідок його взаємодії з утвореними під час абсорбції діоксиду сірки сульфітної та сульфатної кислоти.

Теоретично та експериментально досліджено взаємодію між твердим тілом (цинком) та рідким реагентом ( розчин соляної кислоти). Такі процеси використовуються у розмірній обробці металів з метою придання їм відповідних форм. Дана реакція протікає з виділенням газоподібної фази, яка у процесі зародження, росту та відриву від твердої поверхні, на якій вона зароджується, інтенсивно перемішує рідину та турбулізує пограничний дифузійний шар. Даний процес контролюється дифузією і його інтенсивність визначається коефіцієнтом масовіддачі, значення якого наведено у роботі. Процес супроводжується значними тепловими ефектами. Джерело тепла знаходиться на поверхні взаємодії і поширюється конвекцією у рідкому реагенті та теплопровідністю у твердому тілі. Важливо знати температуру на поверхні взаємодії, тому що вона визначає значення фізичних величин, які використовуються під час розрахунків масообмінного процесу. Розглядається процес теплопровідності у напівбезконечне тіло з неперервно діючим поверхневим джерелом тепла за умови постійності конвективного теплового потоку у рідинне середовище. Визначено температуру поверхні взаємодії як функцію часу та встановлено, що найбільші поверхневі градієнти температур спостерігаються у початкові періоди часу. Теоретично та експериментально визначено температурне поле у металічній заготовці стержневого типу та підтверджено їх адекватність. Аналогічно розглянуто процес взаємодії

реагенту з частинкою кулястої форми, виготовленої з магнію. Наведено рішення диференціального рівняння теплопровідності з поверхневим джерелом тепла з граничною умовою, яка визначається поверхневим тепловим потоком, що теплопровідністю та конвективним теплообміном передається у тверде тіло та рідкий реагент. Наведено теоретичні рішення та порівняно їх з експериментально визначеними значеннями температур у центрі кулі.

У дисертаційній роботі наведено практичні аспекти застосування процесів масообміну з твердою фазою. Представлено розчинення калійної руди у складній системі трьох розчинників з прямотечійним рухом твердої та рідкої фаз у окремому апараті та протитечійним рухом у системі трьох апаратів. Прямотечійний рух забезпечує в апаратах високі рушійні сили, протитечійний рух – високі кінцеві концентрації. Наведено технологічну схему очищення димових газів спалювання вугілля від діоксиду сірки, яка базується на дослідженнях масообміну у трифазній системі. Основним апаратом даної схеми є апарат, де проводиться взаємодія трьох фаз. Даний процес дає змогу ефективно очистити газ і при цьому утворюється як побічний продукт гіпс, який не забруднює навколишнє середовище. Представлено схему фільтраційного сушіння, а також методику розрахунку апаратів фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів.

**Ключові слова:** масообмін, тверда фаза, розчинення, екстрагування, фільтраційне сушіння, коефіцієнт масовіддачі, коефіцієнт внутрішньої дифузії, трифазна система, ефективність процесу, інтенсифікація масообміну, тепломасообмін.

### **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

***Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

1. Матківська І. Я., Симак Д. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін під час фільтраційного сушіння зерна пшениці. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 2. С. 55–59.
2. Атаманюк В. М., Барна І. Р., Симак Д. М. Кінетика фільтраційного

- сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Восточно–Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 3(8). С. 13–17.
3. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Математичне моделювання енергозберігаючого процесу фільтраційного сушіння дрібнодисперсних матеріалів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2013. Вип. 43(1). С. 142–144.
  4. Atamanyuk V., Barna I., Symak D. The heat–and–mass transfer during filtration drying of feedstock for slag gravel production. Research of change of temperature of thermal agent is on height of layer of material. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 3–8.
  5. Барна І. Р., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Конструктивні рішення та розрахунок економічної ефективності фільтраційного сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2014. Вип. 45(3). С. 108–114.
  6. Matkivska I., Atamanyuk V., Symak D. Basic regularities of the filtration drying of wheat grain. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 5, № 5(71). P. 14–18.
  7. Симак Д. М., Люта О. В. Нестационарний процес розчинення шару зернистого матеріалу. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2015. № 812. С. 308–312.
  8. Symak D., Atamanyuk V., Gumnitsky Ja. Analysis of Dissolution Kinetics Based on the Local Isotropic Turbulence Theory. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. Vol. 9. № 4. С. 493–496.
  9. Гумницький Я. М., Симак Д. М., Нагурський О.А. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2015. Вип. 47(1).



- С. 130–133.
10. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2016. Т. 80, № 1. С. 13–18.
  11. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О., Симак Д. М. Очищення газового середовища від оксиду сульфуру (IV) хемосорбційним методом. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2016. № 6. С. 17–22.
  12. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М. Розчинення полідисперсної твердої фази у газорідинному потоці. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2016. № 841. С. 271–273.
  13. Гумницький Я. М., Симак Д. М. Хемосорбційне очищення газів від сульфур діоксиду. Оцінка ефективності. *Хімічна промисловість України*. 2016. № 3/4. С. 53–56.
  14. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М., Гумницький Я. М. Періодичне розчинення калій хлориду за зміни параметрів системи. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2017. № 868. С. 100–105.
  15. Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2017. Т. 4. С. 23–28.
  16. Symak D., Gumnitsky J., Atamanyuk V., Nagurskyu O. Investigation of physical dissolution of benzoic acid polydisperse mixture. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol.11, №4. P. 469–474.
  17. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом тепла. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. Вип. 27(9). С. 133–136.
  18. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О.М.

Тепломасообмін під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2017. Т.81, № 1. С. 50–54.

19. Симак Д.М., Склабінський В.І. Кінетика екстрагування купрумсульфату з одинарного капіляра в умовах вакуумування системи. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2018. Т. 82, № 1. С. 31–36.
20. Симак Д.М., Склабінський В.І. Екстрагування розчинних компонентів з пористих інертних частинок. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(1). С. 70–73.
21. Симак Д. М., Атаманюк В. М., Склабінський В. І., Нагурський А. О., Гумницький Я. М. Методика розрахунку прямотечійно–протитечійного розчинення калійної руди. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(6). С. 117–121.
22. Atamanyuk V., Symak D. Heat–and–mass exchange during ferrous materials filtration drying. *Academic Journal of Science*. 2012. Issue 1(2). P. 73–80. CD–ROM. ISSN: 2165–6282.

***Наукові праці, які свідчать про апробацію матеріалів дисертації:***

23. Симак Д.М., Атаманюк В.М., Матківська І.Я. Гідродинаміка і кінетика фільтраційного сушіння дрібнодисперсних зернистих матеріалів. *Актуальні проблеми харчової промисловості: матеріали науково–технічної конференції*. Тернопіль, 2013. С. 75.
24. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Петрус Р. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою газової фази. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 3–го міжнародного конгресу*. Львів, 2014. С. 88.
25. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О., Симак Д. М. Очищення газового середовища від оксиду сульфуру (IV) хемосорбційним методом. *Збірник наукових праць V–го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю*. Вінниця, 2015. С. 166.

26. Симак Д.М., Гумницький Я.М. Інтенсифікація масообмінних процесів у системі тверде тіло–рідина введенням газової фази. *Матеріали XVIII Міжнародної науково–практичної конференції*. Чернівці, 2015, Т.1. С. 34–35.
27. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Нагурський О.А. Моделювання процесу хемосорбційного очищення викидних газів від оксиду сульфуру. *Збірник наукових статей П'ятої між нар. наук.–практ. конф.* Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 183–186.
28. Симак Д.М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: праці XVI Міжнародної наукової конференції*. Одеса, 2016. С. 36–41.
29. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Петрус Р. Застосування розчинення полідисперсних сумішей твердих речовин у природоохоронних технологіях. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів Міжнародного конгресу*. Львів, 2016. С. 115–116.
30. Симак Д.М. Технологічні аспекти очищення викидних газів від оксиду сульфуру хемосорбцією. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 4–го Міжнародного конгресу*. Львів, 2016. С. 145.
31. Симак Д.М. Теоретичні аспекти екстрагування цільового компонента з пористої структури інертного тіла. *Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково–практичної конференції*. Львів, 2017. С. 212.
32. Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Симак Д.М., Данилюк О.М. Вивчення процесів тепломасообміну під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Інноваційні енерготехнології: збірник VI міжнародної науково–практичної конференції*. Одеса, 2017. С. 138–

- 142.
33. Симак Д.М. Екстракційні процеси у природоохоронних технологіях. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 5-го Міжнародного конгресу*. Львів, 2018. С. 111.
34. Symak D.M., Sklabinskyi V.I. Kinetics of Extractin of copper sulfate from a single capillary under conditions of vacuuming of the system. XVII International Scientific Conference. "Improvement of processes and equipment in food and chemical industries". Odessa, 2018. P.14.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

35. Пат. 86857 Україна, МПК F26B 17/04 (2006.01). Установа для сушіння рослинної сировини / Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Гумницький Я.М., Симак Д.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201309496; заявл. 29.07.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.
36. Пат. 89927 Україна, МПК F26B 17/04 (2006.01). Спосіб сушіння адсорбенту / Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Ходорівський Р.В., Симак Д.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201310813 ; заявл. 09.09.2013 ; опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.

**ABSTRACT**

**Symak D.M. Scientific and theoretical basis of mass transfer in systems with solid phase.** – Qualifying scientific work on the manuscript right.

The dissertation for obtaining the scientific degree of doctor of Science in Engineering by speciality 05.17.08 – processes and the equipment of chemical technology. Sumy State University, Sumy, 2019. Specialized Academic Council D 55.051.04.

The thesis is devoted to theoretical and experimental research on mass-exchanging processes with solid phase in two- and three-phase systems. The solved scientific and technical problem enables to simulate the drying, solution and extraction processes, using new methods of their intensification and calculation of equipment for their implementation.

The methods of experimental studies of static and kinetic patterns of processes with a solid phase, namely, drying in a stationary layer of disperse material, dissolution, extraction, mass exchange in a three-phase system and compatible heat and mass exchange have been described.

Mass exchange in the solid/vapour system has been investigated on the example of filtration drying of disperse materials with different forms of moisture connection with solid body: only free moisture, only bond moisture, free and bound moisture. Filtering a thermal agent through a layer of a granular material requires energy consumption, which depends on the gas flow and the pressure drop in the layer. The loss of pressure in the stationary layer has been determined and presented in the form of the Euler number dependence on the Reynolds number and the geometric symbol characterizing the granular layer. The coefficients of the hydraulic resistance of the layer, depending on the Reynolds number, have been determined. The drying process is characterized by thermal and mass-exchanging processes. The heat transition coefficients have been determined and presented in the form of criterion equations of the number of Nusselt dependence on the numbers of Reynolds and Prandtl. The external diffusion process of drying is characterized by the coefficient of mass exchange, which in the criterial form has been presented by the dependence of the number of Sherwood on the numbers of Reynolds and Schmidt. There has been shown that there is an analogy between these processes. The coefficients of internal diffusion have been determined and its dependence on temperature has been shown. The drying kinetics has been graphically represented.

The two-component system has been represented by dissolution and extraction processes. There has been shown that during dissolution in the area of

high concentrations the volume of the solution and its concentration change nonlinearly. The mathematical dependencies are given to determine these changes.

The dissolution process of a polydispersed mixture of potassium sulfate and benzoic acid in the gas–liquid system under the condition of variable driving force has been studied. The coefficient of mass exchange has been determined and its independence has been confirmed. Graphically, the fractional distribution of the polydisperse mixture of the solid phase is presented. The characteristic function has been determined and constructed on the basis of the curves of the particle splitting function in their diameters in the form of dependence between the mass fraction of dissolved salt and the dimensionless linear simplex of the solid phase. The method of graphical calculation of the dissolution process has been presented and the efficiency of its application for calculation of complex dissolution processes of polydisperse mixtures of solid phase has been shown. The method of graphical calculation of the dissolution process has been presented and the efficiency of its application for the calculation of complex dissolution processes of polydispersed mixtures of solid phase for the variable driving force has been shown.

The process of straightforward continuous process of dissolution of benzoic acid has been investigated. The scheme of vertical installation for dissolution has been given and the concentration of acid in solution has been determined on the height of the unit. A mathematical model of the dissolution process has been developed, accepting assumptions about the spherical shape of the particles and leaving their shape in the dissolution process. On the basis of the equation of kinetics and material balance, taking into account the velocity over the height of the unit, an analytical solution has been obtained, which determines the change in the relative diameter of the particles over the height of the unit. On the basis thereof, using the material balance of concentrations with linear dimensions of the solid phase, the changes of concentration and relative diameter have been calculated over the height of the unit.

The dissolution of a stationary layer of disperse material has been studied. This method is similar to filtration drying. This dissolution is characterized by unsteadiness. The coefficient of mass deductibility during the dissolution in a stationary layer has been experimentally determined and its meaning has been compared with the literary data. The time of dissolution of the upper layer of particles and the time of dissolution in any granular layer and the concentration of the dissolved substance in this layer have been determined. The modern method of dissolution intensification by means of system vacuuming has been investigated. The method is accompanied by local boiling and vapor formation, which leads to intense mixing of the liquid with the vapor phase and the destruction of the boundary diffusion layer on the surface of the solid phase. The dependence of the mass-transfer coefficient on the absolute pressure in the system has been shown. The presented data indicate an increase in the mass-transfer coefficient.

Extraction processes are widely used in chemical technology and are internally diffusive. They contain a component in the liquid or solid phase in the vapour body. For the first case, the theoretical processes of extraction from single particles of two forms, unbounded plate and ball, have been studied. The theoretical analysis consists in formulating a mathematical problem in the form of a differential equation of diffusion with initial and boundary conditions. The ratio of vapour body and liquid volume has been taken into account. The solutions which determine the changes in the concentration of the extracted substance in time, have been obtained. Using the experimentally obtained results, the values of the coefficient of internal diffusion were determined. In the case of sugar extraction from sugar beet chips at the temperature of 60 °C, the coefficient of inside diffusion is  $2.318 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . The coefficient of inside diffusion for copper sulfate during extraction from spheroidal particles at the temperature of 20 °C is  $4.47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . A single process for extracting a solid substance from a porous body was investigated using an extraction method from a linear capillary. The extraction process consists of dissolution of the solid phase, the surface of which is the interface of the phases, and the diffusion of the dissolved substance to the outer

surface of the capillary. The velocity of movement of the dissolution area has been visually determined and the coefficient of inside diffusion, which is equal to  $1.35 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, has been identified. Application of system vacuuming allowed to increase the coefficient of inside diffusion during constant evacuation by approximately 3 times, and subject to periodic evacuation – by 6.5 times.

The process of extraction from a stationary layer of a porous inert medium has been investigated. The copper sulphate was extracted. The theoretical analysis was to determine the concentration of the extracted substance as a function of the length of the granular material layer and time. The process has been described by the differential equation of convective diffusion with the surface mass source and the boundary condition, which is determined by the equation of mass–transfer and constitutes a boundary condition of the third kind. Two stages of dissolution have been determined. The basic one is the first stage, which involves dissolution of the upper layer and movement of the dissolution front down the layer. At the second stage, the area that is free of extracted matter moves down. The changes in the concentration over the height of the layer and the time of complete dissolution of the upper layer have been experimentally determined.

The process of purification of exhaust gases from sulfur dioxide under periodic conditions has been explored and an estimation of the degree of absorption of SO<sub>2</sub> depending on the conditions of the purification process has been given. The principal scheme of a three–phase system with the formation of two boundaries of the phase contact and two boundary diffusion layers has been given. A comparative assessment of physical absorption with chemisorption in a three–phase system using a solid sorbent has been made. The coefficient of acceleration of the process of chemisorption with the presence of a solid sorbent has been determined. The mathematical models for physical absorption and chemisorption are given, and the degree of absorption has been determined depending on the nondimensional time. Graphically, the absorption rate for three processes corresponding to the conditions of the experimental study has been presented. There has been shown that the chemisorption process in the conditions of



providing a constant surface of a solid sorbent is most effective. The purification efficiency is most affected by the dimensionless parameter, which is the ratio of the densities of mass flows of the reaction with the solid phase and physical absorption. The mathematical model of the chemisorption purification process with a variable surface of a solid sorbent has been given as a result of its interaction with sulfur dioxide and sulfuric acid formed during absorption.

The interaction between a solid (zinc) and a liquid reagent (a solution of hydrochloric acid) has been investigated theoretically and experimentally. Such processes are used in the dimensional processing of metals in order to provide them with appropriate forms. This reaction proceeds with the release of the gaseous phase, which in the process of origin, growth and separation from the solid surface on which it originates, intensively mixes the liquid and turbulizes the boundary diffusion layer. This process is controlled by diffusion and its intensity is determined by the coefficient of mass-transfer, the meaning of which is given in the thesis. The process is accompanied by significant thermal effects. The heat source is on the surface of the interaction and is spread by convection in a liquid reagent and thermal conductivity in a solid body. It is important to know the temperature on the surface of the interaction, because it determines the values of physical quantities used in calculations of the mass-transfer process. The process of thermal conductivity in a semi-finite body with a continuously operating superficial heat source is under consideration in the condition of constant convective heat flow in a fluid medium. The surface temperature of the interaction has been determined as a function of time, and it has been established that the largest surface gradients of temperatures have been observed in the initial periods of time. Theoretically and experimentally, a temperature field in the base metal of a rod type has been determined and their adequacy has been confirmed. Similarly, the process of interaction of the reagent with a spheroidal magnesium particle has been studied. The solution of the differential equation of heat conductivity with a superficial heat source with a limiting condition has been presented, which is determined by the surface heat flux transferred to the solid and liquid reagent by

heat conduction and convective heat transfer. Theoretical solutions have been given and compared with experimentally determined values of temperatures in the center of the sphere.

The practical aspects of the processes of mass exchange with a solid phase have been presented in the thesis. The dissolution of potash ore in a complex system of three solvents with direct motion of solid and liquid phases has been presented in a separate unit and counter–movement in the system of three devices. The downstream movement provides high driving forces in the unit, upstream – high final concentrations. The technological scheme of cleaning flue gases of coal combustion off sulfur dioxide, which is based on studies of mass exchange in a three–phase system, has been presented. The main unit of this scheme is a device where the interaction of three phases is carried out. This process makes it possible to clean the gas effectively and, thus, is formed as a by–product of gypsum that does not pollute the environment. The scheme of filtration drying, as well as the method of calculation of filtration drying machines for dispersed materials has been presented.

**Key words:** mass exchange, solid phase, dissolution, extraction, filtration drying, mass–transfer coefficient, coefficient of inside diffusion, three–phase system, process efficiency, mass exchange intensification, heat–mass exchange.

## **THE LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE SUBJECT OF THE THESIS**

***Research articles, in which the main scientific results of the thesis are published:***

1. Matkivska I. Ya., Symak D. M., Atamanyuk V. M. Heat–mass exchange during the filtration of wheat grain drying. *Chemical industry of Ukraine* . 2013. No. 2. P. 55–59.
2. Atamanyuk V. M., Barna I. R., Symak D. M. Kinetics of filtration drying of raw materials of slag gravel production. *East European Magazine of Advanced Technology*. 2013. No. 3 (8). P. 13–17.
3. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M. Mathematical

- simulation of energy-saving process of filtration drying of fine-dispersed materials. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2013. Issue 43 (1). P. 142–144.
4. Atamanyuk V., Barna I., Symak D. The heat-and-mass transfer during filtration drying of feedstock for slag gravel production. Research of the change in temperature of the thermal agent is at the height of the layer of material. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. The theory and practice of construction*. 2014. No. 781. P. 3–8.
  5. Barna I. R., Atamanyuk V. M., Symak D. M. Structural solutions and calculation of economic efficiency of filtration drying of raw materials of slag gravel production. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2014. Issue 45 (3). P. 108–114.
  6. Matkivska I., Atamanyuk V., Symak D. Basic regularities of filtration drying of wheat grain. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 5, No. 5 (71). P. 14–18.
  7. Symak D. M., Liuta O. V. Non-stationary process of dissolving the layer of granular material. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Chemistry, technology of substances and their application*. 2015. No. 812. P. 308–312.
  8. Symak D., Atamanyuk V., Humnytskyi Ya. Analysis of Dissolution Kinetics Based on the Local Isotropic Turbulence Theory. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. Vol. 9. No. 4. P. 493–496.
  9. Humnytskyi Ya. M., Symak D. M., Nahurskyi O.A. Dissolution of solids in a three-phase system formed by evaporation. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2015 Issue 47 (1). P. 130–133.
  10. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Danyliuk O. M. Kinetics of dissolution of polydispersed potassium sulfate for variable driving force. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2016 Vol. 80, No. 1. P. 13–18.
  11. Humnytskyi Ya. M., Dereiko Kh. O., Symak D. M. Purification of gas

- medium from sulfur oxide (IV) by chemisorption method. *Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute*. 2016. No. 6. P. 17–22.
12. Atamanyuk V. M., Symak D. M., Danylyuk O. M. Dissolution of polydisperse solid phase in gas–liquid flow. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University*. 2016. No. 841. P. 271 – 273.
  13. Humnytskyi Ya. M., Symak D. M. Chemisorption purification of gases from sulfur dioxide. Efficiency evaluation. *Chemical industry of Ukraine*. 2016. No. 3/4. P. 53 – 56.
  14. Atamanyuk V. M., Symak D. M., Danylyuk O. M., Humnytskyi Ya. M. Periodic dissolution of potassium chloride for changes in system parameters. *Bulletin of the National University Lviv Politechnics. Series: Chemistry, technology of substances and their application*. Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2017. No. 868. P. 100–105.
  15. Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Symak D. M. Kinetics of copper sulfate extraction from porous particles. *Integrated technologies and energy saving*. 2017 Vol. 4 P. 23–28.
  16. Symak D., Humnytskyi Ya., Atamanyuk V., Nagurskyy O. Investigation of physical dissolution of benzoic acid polydisperse mixture. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, No. 4. P. 469–474.
  17. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M. Heat–mass exchange in the solid – liquid system with a superficial source of heat. *Scientific bulletin of the National Forestry University of Ukraine*. 2017. Issue 27 (9). P. 133–136.
  18. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Danyliuk O. M. Heat–mass transfer during the interaction of a solid body with a liquid reagent. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2017. Vol. 81, No. 1. P. 50–54.
  19. Symak D. M., Sklabinskyi V. I. Kinetics of the sulfate sulfate extraction from a single capillary under system evacuation. *Scientific works of Odessa National Academy of Food Technologies*. 2018. Issue 82, No. 1. P. 31–36.

20. Symak D.M., Sklabinskyi V.I. Extraction of soluble components from porous inert particles. *Scientific bulletin of the National Forestry University of Ukraine*. 2018. Issue 28 (1). P. 70–73.
21. Symak D. M., Atamanyuk V. M., Sklabinskyi V. I., Nahurskyi A. O., Humnytskyi Ya. M. Methodology of estimations of direct–counter stream potassium ore dissolution. *Scientific bulletin of the National Forestry University of Ukraine*. 2018. Issue 28 (6). P. 117–121.
22. Atamanyuk V., Symak D. Heat–and–mass exchange during ferrous materials filtration drying. *Academic Journal of Science*. 2012. Issue 1 (2). P. 73–80. CD–ROM ISSN: 2165–6282.

***Research articles, which certify the approbation of the thesis materials:***

23. Symak D. M., Atamanyuk V. M., Matkivska I. Ya. Hydrodynamics and kinetics of filtration drying of finely dispersed granular materials. *Actual problems of the food industry: materials of the scientific and technical conference*. Ternopil, 2013. P. 75
24. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Petrus R. Intensification of mass–exchange processes by introducing the gas phase. *Environmental protection. Energy saving. Balanced natural resource management: a collection of materials for the 3rd International Congress* . Lviv, 2014. P. 88
25. Humnytskyi Ya. M., Dereiko Kh. O., Symak D. M. Purification of gas medium from sulfur oxide (IV) by chemisorption method. *Collection of scientific works of the V–th All–Ukrainian Congress of Environmental Specialists with international participation*. Vinnytsia, 2015. P. 166.
26. Symak D.M., Humnytskyi Ya. M. Intensification of mass–exchange processes in the solid–liquid system by introducing the gas phase. *Materials of the XVIII International Scientific and Practical Conference*. Chernivtsi, 2015. Vol.1. P. 34–35.
27. Symak D.M., Humnytskyi Ya. M., Nagursky O.A. Simulation of the process of chemisorption purification of exhaust gases from sulfur oxide. *Collection of scientific articles of the Fifth International Scientific and*

- Practical Conference* Kyiv: National Technical University of Ukraine Kyiv Politechnic Institute, 2016. P. 183–186.
28. Symak D. M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Danylyuk O. M. Kinetics of dissolution of polydispersed potassium sulfate for variable driving force. *Improvement of processes and equipment of food and chemical industries: works of the XVI International Scientific Conference*. Odessa, 2016. P. 36–41.
  29. Symak D.M., Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Petrus R. Application of dissolution of polydisperse mixtures of solids in environmental technologies. *Environmental protection. Energy saving. Balanced natural resource management: Collection of International Congress Materials*. Lviv, 2016. P. 115–116.
  30. Symak D.M. Technological aspects of cleaning of exhaust gases from sulfur oxide by chemisorption. *Environmental protection. Energy saving. Balanced natural resource management: a collection of materials of the 4th International Congress*. Lviv, 2016. P. 145.
  31. Symak D.M. Theoretical aspects of extraction of the target component from the porous structure of the inert body. *Chemical Technology and Engineering: a collection of abstracts of the International Scientific and Practical Conference*. Lviv, 2017. P. 212.
  32. Humnytskyi Ya. M., Atamanyuk V. M., Symak D. M., Danyliuk O. M. Studying the processes of heat–mass exchange during the interaction of a solid body with a liquid reagent. *Innovative energy technologies: collection of VI International Scientific–Practical Conference*. Odessa, 2017. P. 138–142.
  33. Symak D.M. Extraction processes in environmental technologies. *Environmental protection. Energy saving. Balanced natural resource management: a collection of materials of the 5th International Congress*. Lviv, 2018. P. 111
  34. Symak D.M., Sklabinskyi V.I. Kinetics of Extract of copper sulfate from a

single capillary under vacuuming conditions of the system. XVII International Scientific Conference. "Improvement of processes and equipment in food and chemical industries". Odessa, 2018. P. 14.

***Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the thesis:***

35. Pat. 86857 Ukraine, IPC F26B 17/04 (2006.01). Unit for plant material drying / Atamanyuk V. M., Huziova I. O., Humnytskyi Ya. M., Symak D. M.; applicant and patent holder the National University Lviv Polytechnics. – №u201309496; applied on July 29, 2013; published on Jan 10, 2014, Bul. No. 1
36. Pat. 89927 Ukraine, IPC F26B 17/04 (2006.01). Method of adsorbent drying / Atamanyuk V. M., Huziova I. O., Khodorivskyi R.V., Symak D. M.; applicant and patent holder the National University Lviv Polytechnics. – №u201310813; applied on September 09, 2013; published on May 12, 2014, Bul. No. 9

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b> .....	30
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ</b> .....	39
1.1. Характеристика масообмінних процесів з твердою фазою ..	39
1.2. Сучасні дані щодо фільтраційного сушіння .....	41
1.3. Масообмін під час розчинення твердих тіл .....	50
1.4. Огляд літературних джерел щодо екстрагування компонентів з твердих тіл .....	62
1.5. Огляд літературних джерел щодо масообміну у багатофазних системах та сумісному тепло масообміну .....	74
Висновок до першого розділу .....	77
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМАХ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ</b> .....	79
2.1. Теоретичні дослідження процесів за участі твердої фази	79
2.2. Експериментальні дослідження масообмінних процесів за участі твердої фази .....	79
2.3. Методики дослідження тепло– і масообміну у системі тверде тіло – газ .....	85
2.4. Характеристика речовин, що приймали участь у масообмінних процесах .....	93
2.5. Аналіз похибок вимірювань .....	103
Висновки до другого розділу .....	103
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕПЛОМАСООБМІН У СИСТЕМІ ТВЕРДЕ ТІЛО – ГАЗ</b> .....	105
3.1. Гідродинаміка фільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар дисперсного матеріалу .....	106



3.2. Зовнішній теплообмін у системі тверде тіло – газ .....	117
3.3. Внутрішньо дифузійне масоперенесення під час фільтраційного сушіння .....	131
3.4. Кінетика фільтраційного сушіння .....	142
Висновки до третього розділу .....	153
<b>РОЗДІЛ 4. ЗОВНІШНЬОДИФУЗІЙНИЙ МЕХАНІЗМ МАСООБМІНУ У СИСТЕМІ ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА. РОЗЧИНЕННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ .....</b>	<b>154</b>
4.1. Постановка проблеми. Визначення коефіцієнта масовіддачі за різних гідродинамічних умов процесу розчинення .....	154
4.1.1. Визначення коефіцієнта масовіддачі на основі використання теорії узагальнених перемінних .....	155
4.1.2. Гідродинаміка рідини, що перемішується газом. Пульсаційна компонента швидкості .....	158
4.2. Аналіз процесу розчинення за умови зміни об'єму розчину у періодичних процесах .....	162
4.2.1. Експериментальне дослідження періодичного процесу розчинення .....	163
4.2.2. Теоретичний аналіз процесу розчинення .....	166
4.3. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили .....	169
4.3.1. Теоретичний аналіз розчинення полідисперсної суміші ....	171
4.4. Фізичне розчинення полідисперсної суміші бензойної кислоти .....	177
4.5. Неперервний проточний процес розчинення бензойної кислоти у шарі. розрахунок концентрації .....	188
4.6. Розчинення нерухомого шару зернистого матеріалу за умови нестационарності процесу .....	194

4.7. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням .....	201
Висновки до четвертого розділу .....	207
<b>РОЗДІЛ 5. ПРОЦЕСИ ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ З ПОРИСТИХ ТІЛ .....</b>	<b>209</b>
5.1. Постановка проблеми та характеристика поставлених задач .....	209
5.2. Екстрагування цільових компонентів з твердої фази форми неограниченої пластини .....	210
5.2.1. Теоретичні аспекти екстрагування розчинних цільових компонентів з твердої фази форми неограниченої пластини .....	210
5.2.2. Експериментальне підтвердження теоретичного рішення .....	218
5.3. Аналітичне рішення задачі кінетики для умов екстрагування розчинної фази з пористих частинок кулястої форми .....	222
5.4. Часткові рішення задач кінетики для умов екстрагування розчинної фази з пористих частинок кулястої форми .....	226
5.4.1. Експериментальне визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії .....	228
5.5. Матеріальний баланс, рівновага та кінетика екстрагування розчинних компонентів з пористих частинок (на прикладі екстрагування міді сульфату з пористих частинок) .....	229
5.5.1. Експериментальна частина .....	229
5.5.2. Матеріальний баланс системи та визначення рівноважної концентрації .....	233
5.5.3. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії на основі експерименту та теоретичних залежностей .....	234
5.5.4. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії за умови зміни концентрації цільового компонента у рідкій фазі .....	237
5.6. Кінетика екстрагування твердої речовини з одинарного капіляра .....	243

5.6.1. Теоретичні аспекти екстрагування твердої речовини з одинарного капіляра .....	243
5.6.2. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування з капілярів твердої речовини .....	247
5.7. Екстрагування розчинної твердої фази з шару пористого інертного середовища .....	253
5.7.1. Постановка проблеми .....	253
5.7.2. Експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі та представлення його у критеріальній формі .....	254
5.7.3. Експериментальне дослідження екстрагування розчинного компоненту з інертного шару зернистого матеріалу .....	258
5.7.4. Теоретичний аналіз процесу екстрагування з шару зернистого матеріалу .....	259
Висновки до п'ятого розділу .....	265
<b>РОЗДІЛ 6. МАСООБМІН У ТРИФАЗНИХ ДИФУЗІЙНО- КОНТРОЛЬОВАНИХ СИСТЕМАХ .....</b>	<b>267</b>
6.1. Постановка проблеми .....	267
6.2. Стадія фізичної абсорбції SO <sub>2</sub> водою (математична модель)	270
6.3. Теоретичний аналіз очищення у трифазній системі .....	273
6.4. Експериментальні дослідження параметрів, що підтверджують теорію процесу .....	276
6.5. Експериментальне дослідження хемосорбції оксиду сульфуру (IУ) вапняковою суспензією в умовах трифазної системи ....	279
6.5.1. Постановка проблеми .....	279
6.5.2. Експериментальні дослідження .....	282
6.5.3. Теоретичний аналіз процесу хемосорбції .....	284
6.6. Оцінка ефективності хемосорбційного очищення газів від діоксиду сульфору (IУ) у трифазній системі .....	288
6.6.1. Експериментальна частина .....	289
6.6.2. Теоретичний аналіз процесу очищення газу від SO <sub>2</sub> .....	290

6.6.3. Теоретичний аналіз процесу хемосорбції за зміни поверхні твердого сорбенту .....	295
6.6.4. Визначення ефективності очищення у хемосорбційному процесі за змінної поверхні контакту фаз .....	298
Висновки до шостого розділу .....	301
<b>РОЗДІЛ 7. ТЕПЛОМАСООБМІН У СИСТЕМАХ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ ТА ПОВЕРХНЕВИМ ДЖЕРЕЛОМ ТЕПЛА .....</b>	<b>303</b>
7.1. Тепломасообмін у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом тепла .....	303
7.1.1. Матеріали і методи експериментального дослідження .....	304
7.1.2. Теоретичний аналіз розподілення температури у твердому тілі .....	304
7.1.3. Визначення температури поверхні взаємодії .....	307
7.2. Тепломасообмін підчас взаємодії твердого тіла кулястої форми з рідким реагентом .....	311
7.2.1. Теоретична частина .....	311
7.2.2. Експериментальна частина .....	315
Висновки до сьомого розділу .....	317
<b>РОЗДІЛ 8. ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОЦЕСІВ МАСООБМІНУ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ .....</b>	<b>318</b>
8.1. Прямотечійно – протитечійне розчинення калійної руди. Методика розрахунку .....	318
8.1.1. Постановка проблеми .....	318
8.1.2. Експериментальне дослідження розчинення калійної солі .....	319
8.1.3. Теоретичний розрахунок прямотечійно – протитечійного розчинення калійної руди .....	323
8.2. Технологічна схема хемосорбційного процесу очищення димових газів від діоксиду сульфуру .....	329
8.2.1. Постановка проблеми .....	329
8.2.2. Опис технологічної схеми .....	330

8.3. Розрахунок процесу фільтраційного сушіння .....	332
Висновки до восьмого розділу .....	336
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ</b> .....	338
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	342
<b>ДОДАТКИ</b> .....	376

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Хімічна промисловість України є однією з провідних галузей народного господарства, рівень розвитку якої є важливим показником незалежності країни. Вона має власну сировинну базу, яка забезпечує виробництво багатьох продуктів для народного господарства. Стратегія розвитку хімічної промисловості передбачає сучасні науково-технічні рішення, серед яких наукові розробки нових та впровадження високоефективних проектів у діючому виробництві з використанням сучасних наукових досліджень.

Значна частина сировини хімічної промисловості знаходиться у твердому стані і однією із стадій у багатостадійному процесі виробництва є процеси розчинення та екстрагування. Аналіз джерел літератури щодо розчинення твердих матеріалів базується на представленні твердих частинок як монодисперсної фракції, що неадекватно описує цей процес. У роботі досліджено розчинення полідисперсних сумішей твердої фази неорганічних та органічних сполук та розроблено методику розрахунку процесів їх розчинення, що базується на закономірностях кінетики, матеріального балансу та фракційного розподілу полідисперсної твердої фази. У промислових масштабах процеси за участі твердої фази проводяться періодично чи неперервно в апаратах з нерухомим стаціонарним шаром зернистого матеріалу, що вимагає нових методологічних підходів із застосуванням комп'ютерної техніки з метою визначення концентрації розчинної чи екстрагованої речовини у часі та просторі (по висоті колонного апарату). Аналогічну задачу необхідно вирішити для системи тверде тіло – газ, зокрема для фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів. Необхідно встановити закономірності теплових, гідравлічних, масообмінних параметрів у критеріальній формі з метою розрахунку та проектування високоефективних фільтраційних сушильних агрегатів. Важливим для хімічної індустрії є впровадження методів інтенсифікації процесів

масообміну, особливо методу інтенсифікації, що базується на перемішуванні середовищ інертним газом і бульбашками парової фази, які утворюються під час вакуумування системи. Даний метод у найбільшій мірі інтенсифікує розчинення та екстрагування за рахунок виникнення парової фази на поверхні взаємодії твердого тіла з рідиною, безпосередньо діючи на пограничний дифузійний шар.

Процеси хімічної технології використовують у природоохоронних технологіях. Одним із особливо небезпечних забрудників атмосфери є діоксид сірки, який утворюється під час спалювання кам'яного вугілля. До системи тверде тіло – рідина добавляється газоподібна фаза, яка перетворює двофазну систему у трифазну, у якій відбувається очищення газового середовища від діоксиду сірки у водній суспензії карбонату кальцію. Даний метод характеризується високою ефективністю очищення, невеликою витратою води та простотою конструкції основного реактора.

Фізико – хімічні взаємодії супроводжуються тепловими ефектами. Теплота виділяється на поверхні взаємодії твердого тіла з рідким реагентом і теплопровідністю відводиться у тверде тіло та конвективним теплообміном у рідину. Найвища температура спостерігається на поверхні взаємодії. Цей факт необхідно враховувати під час розрахунку процесу взаємодії, тому що фізичні параметри системи залежать від температури. Теоретичні рішення для визначення температур всередині твердого тіла, на його поверхні та в об'ємі рідини є надзвичайно актуальними для хімічної промисловості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки», ст. 3, пп. 1, 3, 4) та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні на 2011–2021 рр. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до плану науково–дослідних робіт кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв Сумського державного університету,

пов'язаних з темою «Гідродинамічні показники двофазних потоків тепломасообмінного, грануляційного та сепараційного обладнання» згідно з науково–технічною програмою Міністерства освіти та науки України (номер держреєстрації 0115U002551).

**Мета та завдання дослідження.** Мета роботи полягає у встановленні механізму та закономірностей процесів тепломасообміну та гідродинаміки у системі тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина, тверде тіло–рідина–газ, визначенні кінетичних величин на прикладі одинарних частинок та моделювання процесів сушіння, розчинення та екстрагування у шарі зернистого матеріалу, встановленні інтенсивності теплообміну у системах з твердою фазою та його математичному опису. Представити приклади практичної реалізації процесів з твердою фазою.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити **наступні завдання:**

- дослідити гідродинаміку, тепло і масообмін фільтраційного сушіння;
- встановити кінетичні закономірності розчинення одинарних частинок за різних гідродинамічних умов, оцінити коефіцієнт масовіддачі та узагальнити його на основі теорії узагальнених змінних;
- встановити кінетичні закономірності розчинення полідисперсної суміші твердих частинок, подати методику розрахунку зміни концентрації;
- дослідити неперервний прямотечійний процес розчинення твердої фази у рухомому шарі зернистого матеріалу з метою визначення залежності концентрації бензойної кислоти від висоти шару;
- дослідити процес розчинення стаціонарного шару натрій хлориду та теоретично визначити час розчинення залежно від висоти шару;
- визначити вплив вакуумування системи на процес розчинення за умови створення стану кипіння рідини та оцінити інтенсифікуючу дію методу;



- дослідити теоретично та експериментально екстрагування рідкої фази з одинарних частинок типу необмеженої пластини та кулі;
- дослідити теоретично та експериментально процес екстрагування з ансамблю пористих частинок в умовах механічного перемішування та зміни концентрації екстрагованого компонента у рідкій фазі;
- дослідити екстрагування твердої речовини з одинарного капіляра та стаціонарного шару матеріалу, визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії та ступінь інтенсифікації під час вакуумування системи;
- експериментально дослідити масообмін у трифазній системі на прикладі очищення газового середовища від діоксиду сірки за допомогою кальцію карбонату у водному середовищі;
- теоретично визначити температуру у зоні реакції між твердим тілом та рідким реагентом та розподіл температур у твердому тілі та рідині;
- розробити алгоритм та методику розрахунку процесу розчинення калійної руди; процесу та апарату фільтраційного сушіння; принципіальну технологічну схему очищення викидного газу від діоксиду сірки.

**Об'єкт дослідження** – масообмін у системах з твердою фазою.

**Предмет дослідження** – кінетичні закономірності процесів у системах тверде тіло – газ (сушіння), тверде тіло – рідина (розчинення, екстрагування), тверде тіло – рідина – газ (абсорбція газу з утворенням рідкого реагента, що розчиняє тверде тіло), тепломасообмін у системі тверде тіло – рідина.

**Методи досліджень.** Під час експериментальних досліджень використовувались експериментальні установки, у яких встановлювались статичні та кінетичні закономірності сушіння, розчинення, екстрагування, сумісної абсорбції та розчинення у трифазній системі, сумісного тепло– та масообміну. Гідродинамічні, аналітичні та технологічні дослідження ґрунтувались на використанні сучасних методів фізико–хімічного та хімічного аналізу. Дослідження тепломасообміну здійснювали з використанням багатоканального інтелектуального перетворювача із виведенням інформації на комп'ютер. Використовувався гравітаційний

аналіз полідисперсного твердого середовища з побудовою функції розподілу. Теоретичний аналіз виконувався на основі складання математичних моделей та їх рішення аналітично (з використанням методу заснованому на перетвореннях Лапласа) та з використанням комп'ютерної техніки та прикладних пакетів MathCAD та MS Excel. Оцінка адекватності математичних моделей здійснювалась статистичними методами.

**Наукова новизна одержаних результатів.** На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень отримані наступні нові результати, які вирішують важливу наукову проблему, а саме:

1. *Вперше* отримано критеріальні рівняння для визначення втрат тиску, коефіцієнтів тепло– і масовіддачі, розрахункові залежності для визначення коефіцієнтів дифузії у стаціонарному шарі досліджуваних матеріалів, які дозволяють розраховувати технологічні параметри процесу фільтраційного сушіння.

2. *Вперше* на основі теорії узагальнених змінних, теорії питомої енергії дисипації газу визначено коефіцієнт масовіддачі під час розчинення одинарних частинок та вперше теоретично і експериментально розраховано зміну об'єму рідкої фази під час розчинення за рахунок зміни концентрації.

3. *Вперше* на підставі результатів теоретичного та експериментального дослідження процесу розчинення полідисперсних сумішей за умови зміни рушійної сили одержано функцію розподілу частинок та показано її зміну з часом, що дозволило визначити масову частку розчинної солі залежно від безрозмірного часу із застосуванням методу графічного інтегрування.

4. *Вперше* визначено концентрації бензойної кислоти на певних висотах шару і експериментально досліджено неперервне проточне розчинення шару бензойної кислоти у вертикальному апараті–розчиннику та створено математичну модель складного промотечійно–протитечійного процесу розчинення калійної руди.

5. *Вперше* одержано кінетичні закономірності нестационарних процесів розчинення твердих речовин у стаціонарному шарі зернистого матеріалу, що дають змогу прогнозувати інтенсивність процесу по висоті апарату і в часі.

6. *Вперше* на підставі теоретичного та експериментального дослідження екстрагування розчинної речовини з твердих одинарних частинок плоскої та кулястої форми та з шару зернистого матеріалу складено математичну модель цього процесу, яка дозволила визначити концентрацію компонента для певної висоти шару та часу екстрагування.

7. *Вперше* на основі теоретичного аналізу процесу екстрагування твердого купрум сульфату з капілярів визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії та встановлено, що постійне і періодичне вакуумування, що відбувається за зміни гідродинамічної обстановки у зоні контакту між твердим тілом та екстрагентом, дозволяє інтенсифікувати процес до 6 раз порівняно з зовнішнім механічним перемішуванням середовища.

8. *Вперше* розроблено теорію масообмінного процесу у трифазній системі газ – рідина – тверде тіло, що дозволило визначити рушійну силу процесу хімічного очищення газу від  $\text{SO}_2$  та коефіцієнт прискорення масообміну у трифазній системі.

9. *Удосконалено* математичні моделі для процесу фізичної абсорбції та хемосорбції сульфур (IV) оксиду з метою очищення відхідних газів перед їх викидом до атмосфери, використання яких дало змогу визначити ступені очищення для трьох випадків та оцінити вплив твердої фази на процес очищення.

*Набули подальшого розвитку:*

10. Моделювання кінетики екстрагування розчиненого купрум сульфату з пористих частинок каоліну з урахуванням інтенсивного перемішування у замкнутому періодичному процесі.

11. Теоретичні аспекти інтенсифікації фізичного розчинення твердих тіл в умовах вакуумування системи за рахунок парових бульбашок

розчинника, які утворюються на поверхні частинок і безпосередньо впливають на пограничний дифузійний шар.

12. Теоретичні та експериментальні дослідження про дифузійно контрольовані процеси розчинення твердих тіл, які супроводжуються значним тепловим ефектом у зоні взаємодії, що змінює фізико–хімічні параметри рідини у зоні взаємодії. Розроблено математичну модель нестационарного процесу теплообміну з поверхневим джерелом тепла, що дає змогу визначити температури у твердому тілі та рідинному середовищі.

**Практичне значення одержаних результатів.** Визначено кінетичні коефіцієнти тепло–масообміну у процесах сушіння, розчинення та екстрагування, які дають змогу розрахувати процеси під час їх проектування. Представлено методику розрахунку полідисперсних процесів розчинення, стаціонарних та нестационарних процесів масообміну. Визначено ефективні коефіцієнти дифузії під час екстрагування розчинних та твердих компонентів з твердих частинок. Дослідження процесу у трифазній системі газ – рідина – тверде тіло дало змогу запропонувати ефективний природоохоронний метод очищення газового середовища від діоксиду сірки. Дослідження масообміну у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом тепла дало змогу теоретично встановити температуру у зоні взаємодії з метою використання цих даних для визначення фізико–хімічних параметрів системи. Запропоновано розрахунок прямо–протитечійного розчинення калійної руди з метою одержання калійного добрива. Запропоновано метод розрахунку фільтраційної сушарки.

Отримані результати теоретичних та експериментальних досліджень стали науковою основою розроблення нових та удосконалення існуючих технологій розчинення твердих полідисперсних сумішей, які пройшли дослідно–промислово апробацію та передані для впровадження до ДП «Сумський державний науково–дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» (акт впровадження від 18.05.2018 р.), ТзОВ «Інститут

«ГІРХІМПРОМ» (акт впровадження від 11.09.2018 р.), ДТЕК Добровірівська ТЕС (акт впровадження від 23.03.2018 р.).

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес під час викладання лекційного матеріалу з дисциплін «Процеси та апарати хімічних виробництв» та «Розрахунки і конструювання у хімічному машино– та апаратобудуванні» Сумського державного університету (акт впровадження від 30.11.2018 р.), лекційних та практичних курсів з дисципліни «Процеси та апарати природоохоронних технологій». (акт впровадження від 7.12.2018 р.).

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі стану проблеми масообміну у системах з твердою фазою, створенні математичних моделей масообмінних процесів, основу яких складає тверда фаза, встановленні кінетичних закономірностей та їх математичному опису, розробці експериментальних стендів та методик дослідження, проведенні експериментів, їх систематизації та узагальненні. Автор дисертації брав безпосередню участь в усіх експериментальних дослідженнях. Внесок автора в роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації (Додаток Ж).

**Апробація результатів досліджень.** Основні положення та результати доповідались та обговорювались на 11 конференціях, симпозіумах та конгресах, а саме: науково–технічній конференції «Актуальні проблеми харчової промисловості», Тернопіль, 2013; XVIII Міжнародній науково–технічній конференції «Проблеми і перспективи практичної реалізації наукових досліджень», Чернівці, 2015; V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю, Вінниця, 2015; 5 Міжнародній науково–технічній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку», Київ, 2016; 3, 4, 5 Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», Львів, 2014, 2016, 2018; I Міжнародній науково–практичній конференції «Хімічна технологія та інженерія», Львів, 2017;

Міжнародній науково–технічній конференції «Інтегровані технології та енергозбереження», Харків, 2017; Міжнародній науково–практичній конференції «Інноваційні енерготехнології», Одеса, 2016, 2017, 2018.

**Публікації.** Основні результати досліджень опубліковано у 36 наукових працях: з них 22 статті, зокрема 21 стаття у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, з яких 9 статей у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами, та 1 публікація у фаховому виданні іноземних держав, 12 публікацій у матеріалах та працях конференцій, отримано 2 патенти України на корисну модель.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 393 сторінки, основного тексту – 317 сторінок. Дисертаційна робота містить 18 таблиць та 84 рисунків, 292 найменувань списку використаних джерел, на 34 сторінках та 7 додатків на 16 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ

#### 1.1 Характеристика масообмінних процесів з твердою фазою

Масообмінні процеси є складовою частиною науки «Процеси та обладнання хімічної технології», яка відома також як «Хімічна інженерія». Загальний огляд усіх процесів подається у монографіях, та у підручниках, Прикладом може служити монографія “Chemical Engineering” Дж. М. Коулсона та Дж. Ф. Річардсона [1]. Значна частина даної науки належить масообмінним процесам і кожному з процесів присвячено монографії як вітчизняних, так і зарубіжних авторів. У дисертаційній роботі розглядаються лише процеси масообміну, у яких спільним є наявність твердої фази. Теоретичні основи масообміну у системах з твердою фазою, яка об’єднує усі процеси, де виступає тверде тіло, та показує їх специфіку є монографія П.Г.Романкова та В.Ф.Фролова «Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой)» [2]. У монографії розглянуто процес взаємодії текучого середовища з твердою поверхнею, показано методики визначення коефіцієнта дифузії та масовіддачі. Для масообміну з нерухомим шаром зернистого матеріалу розглянуто модель пошарового відпрацювання. Надано принципи розрахунку масообмінних апаратів за участі твердої фази.

У дисертаційній роботі розглянуто три масообмінні процеси за участі твердої фази, а саме: сушіння, розчинення та екстрагування з твердої фази. Процес сушіння представляє самостійний тепломасообмінний процес, при якому волога видаляється з твердого матеріалу. Існують різні методи проведення даного процесу. Одним із методів проведення сушіння є фільтраційне сушіння. Основу даного методу складає процес

профільтровування сушильного агента через дисперсний шар вологого матеріалу. Теоретичні аспекти даного методу, а саме гідродинаміка, теплообмін та масообмін наведено у [3]. Представлено теорію процесу фільтраційного сушіння, що базується на системах диференціальних рівнянь тепло і масообміну, закономірностях збереження тепла і маси, гідродинамічних взаємодіях теплового агента з твердим висушуваним матеріалом, що являє собою нерухомий дисперсний шар.

Теоретичний аналіз зовнішньодифузійного процесу розчинення подано у монографії [4]. Розглянуто термодинаміку розчинення, фізичне, хімічне та електрохімічне розчинення, матеріальні баланси процесу, кінетичні закономірності та основні типи апаратів для розчинення. Представлено процеси фізичного розчинення, які можуть супроводжуватись утворенням побічних фаз (твердої чи газоподібної). Ці фази значно ускладнюють процес розчинення. Для ряду випадків газоподібна фаза значно інтенсифікує процес і може рекомендуватись як засіб збільшення швидкості його протікання. У дисертаційній роботі цьому методу приділено увагу.

Одним з важливих технологічних процесів, що у значній мірі використовуються у промисловості, є екстрагування компонентів з твердих тіл. Присвячені цьому процесу монографії [5,6] дають теоретичну інтерпретацію явища екстрагування, виявляють структуру інертної твердої фази, їх ізотропність та анізотропність, дифузійне перенесення речовини у порах твердої фази, та деякі методи інтенсифікації даного процесу.

Наведені у наступних розділах конкретні теоретичні дані щодо процесів з твердою фазою, різних речовин органічного та неорганічного походження, нових методів інтенсифікації доповнюють теоретичні відомості, що викладені вище.



## 1.2 Сучасні дані щодо фільтраційного сушіння

Фільтраційне сушіння є одним із високо інтенсивних методів видалення вологи, фізична суть якого полягає у профільтруванні теплового агенту крізь пористу структуру стаціонарного шару вологого дисперсного матеріалу в напрямку “шар дисперсного матеріалу–перфорована перегородка”. Механізм фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів детально розглянуто і обґрунтовано у [3]. Основною перевагою фільтраційного сушіння є механічне видалення вільної вологи з міжзернового простору, яка утримується у стаціонарному шарі силами поверхневого натягу за рахунок перепаду тисків. Відомо, що кількість вологи, яка видаляється механічно під час фільтраційного сушіння може сягати до 70% [7]. Це суттєво скорочує енергетичні затрати на процес висушування. Окрім цього швидкість фільтрування теплового агенту відносно окремих частинок стаціонарного шару є у 2 – 2,5 вищою, ніж фіктивна швидкість, у випадку конвективного сушіння, що забезпечує відповідно значно вищі коефіцієнти тепло– і масовіддачі, а поверхня масообміну наближається до поверхні всіх частинок шару [3]. Фільтраційне сушіння носить зональний характер. Фронт масообміну рухається в напрямку перфорованої перегородки, тому вологовміст дисперсного матеріалу є найменшим у верхніх шарах, а їх температура найвищою, а у нижніх шарах, що контактують з перфорованою перегородкою вологовміст є найвищим а температура найнижчою, тобто і вологісний і температурний градієнти збігаються за напрямком, що в свою чергу обумовлює інтенсифікацію процесу висушування [8].

Інтенсивність нагрівання вологих частинок дисперсного матеріалу залежать від умов обтікання її тепловим агентом, тобто від коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$ . Граничні значення швидкості фільтрування теплового агенту крізь пористу структуру стаціонарного шару дисперсного матеріалу і

відповідно значення коефіцієнту тепловіддачі обмежуються лише економічною доцільністю [9].

Ще однією перевагою фільтраційного сушіння над іншими методами сушіння, є використання низькотемпературного теплового агенту та його максимальне насичення парами вологи, що обумовлює незначні втрати теплоти у навколишнє середовище. Як стверджують автори [7–14], температура на виході із шару дисперсного матеріалу протягом значного часу (приблизно 50%) під час фільтраційного сушіння є близькою до температури мокрого термометра і зростає лише на завершальному етапі. Найближчим до фільтраційного сушіння за фізичною суттю процесу є сушіння у киплячому шарі [15, 16]. Однак, інтенсивність висушування у киплячому шарі визначається гранулометричним складом дисперсного матеріалу, тому з метою інтенсифікації процесу, як різновид сушарок киплячого шару існують фонтануючі сушарки, сушіння у закручених потоках і т.д [17–22]. Окрім цього, необхідно зазначити, що всю вологу і вільну, і поверхневу, і змочування, і зв'язану вологу такими методами сушіння видаляють виключно шляхом її випаровування на що затрачаються енергетичні ресурси [3, 7].

В розвиток теорії та практики фільтраційного сушіння різноманітних матеріалів значний внесок зробили вчені Національного університету “Львівська політехніка” зокрема, професори Чернявський О.І., Аксельруд Г.А., Ханик Я.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М. та їх учні [3, 7–14, 23–26].

Професором Хаником Я.М. [23] для висушування фільтраційним методом вологих листових газопроникних матеріалів різних структурних модифікацій і форм зв'язку вологи з твердим матеріалом розроблені наукові основи тепло– і масообміну та створені установки для реалізації процесу.

Результати дослідження фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів наведені у роботах [7–14]. В цих роботах наведені результати дослідження гідродинаміки та кінетика фільтраційного сушіння та розрахункові

залежності для прогнозування втрат тиску в стаціонарному шарі, теплообміну між сухим та вологим матеріалами, а також методики розрахунку запропонованих установок барабанного і стрічкових типів. Аналіз цих робіт вказує на те, що структурна будова та форма окремих частинок матеріалу, який необхідно сушити має вплив як на гідродинаміку, так і кінетику процесу. Тому застосувати отримані вище вказаними авторами розрахункові залежності для прогнозування сушіння інших матеріалів є неможливо, внаслідок великої розбіжності між розрахованими і експериментальними даними.

Разом із цим, необхідно зауважити, що сушіння дисперсних матеріалів, в більшості випадків, здійснюється в умовах зовнішнього і змішаного тепломасообміну, тому визначальний вплив на перебіг процесу має гідродинаміка.

**Гідродинаміка фільтрування газового потоку крізь стаціонарний шар дисперсного матеріалу.** Гідродинаміка руху потоку газу крізь пористе середовище була сформульована Козені і Карманом [27–31]. Разом із цим існує багато праць і сучасних науковців [32–35]. Однак, найбільш фундаментальними є роботи Лева М., Дерягіна Б.В., Жаворонкова Н.М., Ходакова Г.С., Коллерова Д.К., Нелидова В.А., Аєрова М.Е. і Тодеса О.М. та інших.

У вище поіменованих роботах, з метою спрощення розрахункових залежностей, частинки неправильної форми умовно замінюють – еквівалентними кулястими частинками (рівновеликими за поверхнею або об'ємом), а звивисті канали змінного перерізу крізь які рухається потік газу – прямими каналами (еквівалентна довжина яких є у півтори рази більшою за висоту шару) і які є рівновеликими за об'ємом і мають постійний поперечний переріз.

Щоби визначити втрати тиску у стаціонарному шарі дисперсного матеріалу, внаслідок фільтрування газового потоку більшість авторів [7, 8, 12, 13, 15, 16] використовують залежність Дарсі–Вейсбаха:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{H_e}{d_e} \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2}, \quad (1.1)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт опору шару;

$H_e$  – еквівалентна висота шару, м;

$d_e$  – еквівалентний діаметр, м;

$\rho$  – густина газового потоку, кг/м<sup>3</sup>;

$v$  – дійсна швидкість фільтрування газового потоку, м/с.

У технічній літературі пропонується велика кількість розрахункових залежностей для визначення коефіцієнту опору. Ці залежності отримані шляхом узагальнення експериментальних даних для дисперсних матеріалів, які складаються із частинок різних за розмірами і формою, а також за різних режимів фільтрування газового потоку. Аналіз цих залежностей, границі їх застосування та їх адекватності експериментальним значенням наведений у [15, 16]. Коефіцієнт гідравлічного опору  $\lambda$  у цих роботах представляють як функцію числа Рейнольдса у вигляді:

$$\lambda = \frac{A}{\text{Re}} + B \quad (1.2)$$

Залежно від представлення еквівалентного діаметру каналів  $d_e$ , через які фільтрується газовий потік:

$$d_e = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a} \quad \text{або} \quad d_e = \frac{2 \cdot d_u}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)},$$

рівняння (1.1) приводять до вигляду, яке в технічній літературі називають двочленним рівнянням Ергана:

$$\frac{\Delta P}{H \cdot v_0} = A \cdot \frac{\mu \cdot a^2}{32 \cdot \varepsilon^3} + B \cdot \frac{\rho \cdot a}{8 \cdot \varepsilon^3} \cdot v_0, \quad (1.3a)$$

або

$$\frac{\Delta P}{H \cdot \nu_0} = A \cdot \frac{9 \cdot \mu}{8 \cdot d_{\text{ч}}^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + B \cdot \frac{3 \cdot \rho}{4} \frac{1 - \varepsilon}{d_{\text{ч}} \cdot \varepsilon^3} \cdot \nu_0, \quad (1.36)$$

де  $\Delta P$  – втрати тиску в шарі матеріалу, Па;

$\nu_0$  – фіктивна швидкість фільтрування теплового агенту, м/с;

$\varepsilon$  – порізність шару, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$\mu$  – коефіцієнт динамічної в'язкості газового потоку, Па\*с;

$d_{\text{ч}}$  – усереднений розмір частинки, м.

Невідомі коефіцієнти “А” і “В” визначають на основі експериментальних даних. На практиці використовують обидві залежності (1.3а) і (1.3б) [7, 12]. Щодо визначення гідравлічного опору стаціонарного шару зернистого матеріалу, який складається із частинок різного розміру, форми, будови, розташування в шарі, а також за різних режимів руху газового потоку через шар дисперсного матеріалу, не існує єдиного підходу. Однак, як стверджують автори [15, 16, 28, 29], на практиці рекомендується використовувати напівемпіричну формулу Ергана, бо вона дає змогу в широкому діапазоні чисел Рейнольдса і усереднених діаметрів частинок приблизно розрахувати втрати тиску в шарі дисперсного матеріалу:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 \cdot \mu \cdot \nu_0}{d_{\text{ч}}^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} + \frac{1,75 \cdot \rho \cdot \nu_0^2}{d_{\text{ч}}} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (1.4)$$

Аналіз рівняння (1.4), показує, що у випадку малих значень  $\frac{\nu_0 \cdot d_{\text{ч}} \cdot \rho}{\mu \cdot (1 - \varepsilon)}$ , отримуємо рівняння Козені–Кармана, а великих – Бурке–Пламмера [28].

Вказана залежність є справедливою для руху потоку в напрямку перфорована перегородка – шар дисперсного матеріалу, і як свідчать результати експериментальних досліджень [36], використати їх для прогнозування втрат тиску під час фільтраційного сушіння полідисперсних матеріалів, які складаються із частинок неправильної форми, мають

внутрішню пористу структуру, є неможливо внаслідок великої похибки між розрахованими і експериментальними значеннями. Ця розбіжність пояснюється тим, що перфорована перегородка формує потік газу і впливає на формування поля швидкостей у шарі матеріалу. Окрім цього, окремі найдрібніші частинки під дією повітряного потоку можуть змінювати своє положення в стаціонарному шарі і змінювати його структуру.

У випадку фільтраційного сушіння газовий потік фільтрується в напрямку “дисперсний матеріал–перфорована перегородка” і поле швидкостей формується саме структурою дисперсного матеріалу. Як стверджують автори [3, 37], коли живий переріз перфорованої перегородки становить 30%, то втрати тиску є наскільки незначними, що ними можна нехтувати. Під час фільтрування газового потоку в напрямку “дисперсний матеріал – перфорована перегородка” потік формує пориста структура дисперсного матеріалу і він рухається в напрямку дії сили земного тяжіння, тому шар залишається стаціонарним, за будь якої швидкості, якщо окремі частинки є достатньо жорсткими.

Для визначення втрати тиску в стаціонарному шарі дисперсного матеріалу в технічній літературі наведено ряд розрахункових залежностей, зокрема автором [38] для розрахунку втрати тиску в азбестовому листовому матеріалі нерівномірної структури застосовується модифіковане рівняння Ергана представлене у вигляді:

$$\frac{\Delta P}{H} = 6,8 \cdot 10^4 \cdot v_0 + 3,1 \cdot 10^4 \cdot v_0^2. \quad (1.5a)$$

А у роботі [7] для визначення втрат тиску у стаціонарному шарі дрібнодисперсного кам’яного вугілля запропоновано рівняння:

$$\frac{\Delta P}{H \cdot v_0} = 19,5 \cdot d_q^{-1,15} + 99 \cdot d_q^{-0,85} \cdot v_0 \quad (1.5b)$$

Подібні залежності наведені у роботах [8–10, 11, 13]. Коефіцієнти “А” та “В”, які визначені вище поіменованими авторами, дають змогу розрахувати втрати тиску в шарі сухого досліджуваного матеріалу. Однак, застосувати ці залежності для інших матеріалів є неможливо, внаслідок великої розбіжності між експериментальними даними та результатами розрахунку. Це пояснюється тим, що єдиної методики розрахунку усередненого діаметру частинок неправильної форми не існує, окрім цього полідисперсність складу різних матеріалів також відрізняється. Тому у кожному конкретному випадку необхідно проводити власні дослідження і власні узагальнення.

**Особливості тепло– і масообміну між газовим потоком і частинками твердого матеріалу.** Масообмін між газовим потоком і частинками твердого матеріалу відбувається внаслідок омивання поверхні частинок тепловим агентом, який віддає своє тепло, а сам насичується парами вологи. Внаслідок цього температура теплового агента, вологих частинок та їх вологовміст змінюються в часі, що і кваліфікує цей процес як нестационарний. Волога в стаціонарному шарі дисперсного матеріалу міститься між частинками, на їх зовнішній поверхні, а також в тріщинах, порах і капілярах. Тому під час фільтраційного сушіння досліджують зовнішній і внутрішній тепло– і масообмін. Основні закономірності тепло– і масообміну наведені у роботах вітчизняних і зарубіжних вчених [39–50, 51–62].

Теплота від теплового агента до твердих вологих частинок передається трьома шляхами: конвективно, теплопровідністю і випромінюванням [45]. Однак під час фільтраційного сушіння передача теплоти до зернистого матеріалу відбувається конвективно від теплового агента до поверхні твердого тіла і за рахунок теплопровідності твердих частинок до їх внутрішнього об’єму. Тому рівняння теплообміну у стаціонарних умовах можна записати у вигляді закону Ньютона–Рихмана [39, 45, 47]:

$$Q = \alpha \cdot (t - T) \cdot F \quad (1.6a)$$

а коефіцієнти тепловіддачі від теплового агенту до вологих частинок визначають із кінетичного рівняння:

$$\frac{\Delta W}{\Delta \tau} \cdot r = \alpha \cdot F \cdot \left( \frac{t_{\text{ex.}} + t_{\text{silx.}}}{2} - t_{\text{m.m.}} \right) \quad (1.66)$$

Відомо, що коефіцієнт тепловіддачі від газового потоку до твердих сухих і вологих частинок залежить від гідродинамічних умов [27]. Внаслідок того, що тепловий агент фільтрується крізь криволінійні канали змінного поперечного перерізу між частинками шару багаторазово змінює свій напрям і швидкість відносно окремих ділянок поверхні частинок, відповідно будуть змінюватися і локальні коефіцієнти тепловіддачі, тому на практиці користуються ефективними коефіцієнтами тепловіддачі [3].

Для опису процесу передачі теплоти використовують систему диференціальних рівнянь руху в'язкої рідини, нерозривності потоку і конвективного перенесення теплоти, з відповідними граничними умовами. Однак на практиці більш зручно явища теплообміну досліджувати експериментально, а для узагальнення результатів використовувати теорію подібності. В загальному вигляді критеріальне рівняння для випадку вимушеного омивання твердої частинки газовим потоком має вигляд:

$$Nu = 2 + A \cdot Re^n \cdot Pr^{0,33} \cdot Gu^m, \quad (1.7a)$$

а невідомі коефіцієнти  $A, n, m$  – визначаються експериментальним шляхом.

Для опису теплообміну ускладненого масообміном використовують критеріальне рівняння запропоноване Несторенком [39]:

$$Nu = A \cdot Re^n \cdot Pr^{0,33} \cdot Gu^m \quad (1.76)$$

В технічній літературі [3, 45, 48, 49, 63–65] наведено велику кількість критеріальних рівнянь, у яких, на основі експериментальних досліджень, визначені коефіцієнти  $A, n, m$ , однак використання цих результатів для інших



матеріалів призводить до значних похибок у розрахунках, внаслідок відмінності структури шару дисперсного матеріалу, результатів усереднення характерних розмірів частинок тощо.

Інтенсивність масообмінних процесів під час фільтраційного сушіння визначається характером зв'язку вологи із твердим матеріалом, гідродинамічними умовами фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар вологого дисперсного матеріалу, а також його сушильним потенціалом. Коефіцієнти масовіддачі  $\beta$  визначають із кінетичного рівняння [27]:

$$\frac{\Delta W}{\Delta \tau} = \beta \cdot F \cdot \left( x_{нас.} - \frac{x_{нас.} + x_0}{2} \right) \cdot \rho, \quad (1.8)$$

а узагальнення експериментальних результатів здійснюють на основі критеріального рівняння (1.9):

$$Sh = A \cdot Sc^n \cdot Re^m \quad (1.9)$$

де  $A, n, m$  – коефіцієнти, які визначають на основі експериментальних даних;

$Sh = \frac{\beta \cdot d_e}{D}$  – критерій Шервуда;

$D$  – коефіцієнт дифузії водяної пари у повітря;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – критерій Шмідта.

Для опису внутрішньодифузійних процесів випаровування вологи із твердих частинок використовують математичний розв'язок диференційного рівняння внутрішньої дифузії [27]:

$$\frac{\partial \omega^c}{\partial \tau} = D_w \cdot \left( \frac{\partial^2 \omega^c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \omega^c}{\partial r} \right). \quad (1.10)$$

Розв'язок рівняння (1.10) за відповідних початкових і граничних умов наведений у [40], а результати експериментальних досліджень та їх

узагальнення [3, 8, 9, 10, 66, 67]. Однак, як і у випадку тепло– і масообміну застосовувати ці залежності для інших матеріалів неможливо.

### 1.3 Масообмін під час розчинення твердих тіл

Розчиненням називається гетерогенний фізико– хімічний процес взаємодії твердого тіла з рідиною, за якого молекули твердого тіла переходять у рідину [4]. Процеси розчинення застосовують у багатьох галузях народного господарства. До них у першу чергу належить хімічна промисловість [71], а також харчова [72], фармацевтична [73], гідрометалургійна [74], машинобудівна [75] природоохоронна [76] та інші.

Розчинення в основному протікає на перших стадіях технологічного процесу, наприклад, розчинення природніх калійних руд у виробництві калійних солей [77], фосфатів та апатитів у виробництві фосфорної кислоти [78], переробка бокситів у виробництві алюмінію [79] та інші. Аналогічні процеси відбуваються у інших технологіях, перш за все у харчових та фармацевтичних [80].

З теоретичної точки зору під час розчинення головну роль відіграють два аспекти : рівновага та кінетика [81]. Рівновага представляє концентрації, які можуть бути максимально одержані у рідинній фазі. Перевищення цих концентрацій призводить до кристалізації, тобто дані процеси є оборотними і можна написати

**розчинення ↔ кристалізація.**

Як і для будь–якого масообмінного процесу, рівновага визначається не рівністю концентрацій, які не є потенціалом, а рівністю хімічних потенціалів [82]

$$\mu_s = \mu_p, \quad (1.11)$$

де  $\mu_s$  – хімічний потенціал розчинної речовини у твердій фазі;

$\mu_p$  – хімічний потенціал даної речовини у рідкій фазі.

Звичайно, що у практиці хімічні потенціали не використовують, а застосовуються концентрації за їх різних розмірностей. Найбільш часто використовують концентрацію у  $\text{кг/м}^3$ . Концентрація у стані рівноваги називається концентрацією насичення і її величина залежить від температури. Ця залежність представляється степенною і носить вид

$$C_s = C_{s0} + a_1 t + a_2 t^2 + \dots \quad (1.12)$$

де  $C_{s0}$  – концентрація насичення з певного нульового значення температури;

$t$  – температура,  $^{\circ}\text{C}$ .

$a_1, a_2$  – коефіцієнти, що притаманні кожній речовині.

Значення  $C_s$  визначається експериментально.

Наприклад для KCl значення концентрації насичення має вид [83]

$$C_s = 256,0 + 2,28355t - 4,85t^2 \quad (1.13)$$

Графічне зображення розчинностей солей у залежності від температури подано у [84]. Розчинність багатьох хімічних сполук неорганічної природи встановлене і скористатись даними можна з наведеного довідника.

Сучасні дослідження направлені на встановлення розчинності складних сполук, у тому числі органічного походження. У [85] досліджувалась розчинність натрій гліколята у водних розчинах. Досліджено розчинність інозин-5-монофосфата ді-натрію в індивідуальних та змішаних розчинниках [86]. Визначалась розчинність у воді, метанолі, етанолі, ацетоні та у бінарних сумішах органічних речовин з водою за температур 293,15 К до 313,15 К. Дані щодо розчинності корельовано різними моделями. Розчинність цукрових спиртів у іонних рідинах досліджено у [87]. Розчинність бензойної кислоти та ацетил саліцилової кислоти у різних розчинниках за температур 275,39 – 327,91 К наведено у [88]. Результати узагальнені рівнянням Вант-Гоффа. Розчинність адепінової кислоти у органічних розчинниках

представлено у [89] і показано, що розчинність залежить від температури та різних співвідношень розчинників. Максимум розчинності відповідає масовій долі кислоти, що дорівнює 0,4. Експериментальні дані описано рівнянням Апелъблата.

У дисертаційній роботі досліджувався процес розчинення кальцій карбонату. Авторами статті [90] досліджено розчинність кальцій карбонату у розчинах амоній хлориду за температур 298,15 – 348,15 К. Дається порівняння розчинності у воді (0,1521 ммоль/кг), тоді як у розчині амоній хлориду концентрації 1,59 ммоль/кг вона досягає 10,5899 ммоль/кг. Розчинність підвищується з ростом температури. Розчинність та пересичення розчину кальцій карбонату наведено у [95].

У [92] визначено розчинність солей d – елементів ( сульфати міді, кобальту, кадмію) у органічних та водоорганічних розчинниках. Аналізуючи залежність розчинності від діелектричної проникливості, а також радіусів катіонів металів, зроблено висновок про домінуючу роль іон–іонної асоціації над сольватацією. Розчинність та термодинаміка розчинності кумарину у різних розчинниках досліджена з термодинамічної точки зору [93]. Розчинність моно–, тетра–, пентабората натрію у суміші етилен–діамін–вода досліджено з метою визначення їх інгібіторної корозійної дії на метал [94].

З метою одержання вискоефективного дефоліанта вивчено розчинності різних компонентів у складній водній системі [96]. Встановлено оптимальні технологічні параметри одержання ефективного рідкого дефоліанта .

Розчинення дікальцій силіцію у розчинах сполук  $\text{NaOH} - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  за температур 302,2 – 342,2 К проаналізовано у [97].

Розчинність речовин може використовуватись як тест на визначення компонентів, особливо це стосується лікарських препаратів і цій проблемі також присвячуються наукові дослідження [98] .

Процеси розчинення, що є одним із важливих масообмінних процесів, визначаються тими ж закономірностями, а саме законами термодинамічної

рівноваги, збереження, перенесення тепла і маси [99]. Закони збереження лежать в основі матеріальних та теплових балансів, згідно з якими визначаються масові та теплові потоки у даній системі розчинення і у загальному виді представляються балансовим рівнянням [99].

$$\Sigma M_{\Pi} = \Sigma M_{K} \quad (1.14)$$

де  $\Sigma M_{\Pi}$  – маса компонентів що поступає на розчинення;

$M_{K}$  – маса компонентів, що покидає апарат.

Основна увага у дослідженнях розчинення приділяється кінетиці процесу, яка дозволяє встановити швидкість розчинення і, відповідно, час проведення процесу у періодичних процесах та час перебування твердої фази у неперервних. Як правило, кінетичні закономірності встановлюються на прикладі розчинення одинарних частинок [2]. Кінетичне рівняння, що описує процес розчинення, є аналогічним процесу тепловіддачі від твердої поверхні та має вид [99].

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot F \cdot (C_s - C) \quad (1.15)$$

де  $M$  – маса твердої частинки, кг;

$F$  – поверхня твердої частинки, м<sup>2</sup>;

$C_s$  – концентрація насичення, кг/м<sup>3</sup>;

$C$  – концентрація речовини у рідині, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  – час, с;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі, м/с.

Кінетику розчинення металів та їх математичний опис наведено у роботах [100, 101].

Згідно рівняння (1.15) у ньому одночасно присутні чотири змінні величини, а саме  $M$ ,  $F$ ,  $C$ ,  $\tau$ . Проведення процесу з однією частинкою у великому об'ємі рідини за короткий час дозволяє прийняти постійними  $F$  та

С і визначити зміну маси  $\Delta M$  за короткий проміжок часу  $\Delta \tau$ . Коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  визначається:

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (C_s - C) \Delta \tau} \quad (1.16)$$

Важливим елементом даного рівняння є концентрації насичення  $C_s$ , визначення яких розглянуто вище. Коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  є функцією багатьох параметрів, у першу чергу залежить від гідродинамічних умов. Узагальнення значень коефіцієнта масовіддачі найчастіше відбувається згідно із теорією узагальнених перемінних, де фізико-хімічні параметри представляються у виді безрозмірних комплексів – критеріїв подібності [1]. Критеріальні величини визначаються залежно від способу проведення процесу. Найбільш часто критеріальна залежність має вид [2, 4]:

$$Sh = A \cdot Re^m Sc^n, \quad (1.17)$$

де  $Sh = \frac{\beta l}{D}$  – число Шервуда;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$Re = \frac{wl}{\nu}$  – число Рейнольдса;

$A, m, n$  – коефіцієнти що визначаються дослідним шляхом;

$l$  – характерний лінійний розмір твердого тіла, м;

$w$  – швидкість руху рідини відносно твердого тіла, м/с;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості м<sup>2</sup>/с;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії, м<sup>2</sup>/с.

Якщо тверда фаза знаходиться у зваженому стані, гідродинаміка визначається числом  $Ar$  [4]

$$Sh = A \cdot Ar^m \cdot Sc^n.$$

Проведені дослідження останніх років в основному скеровані на визначення можливості інтенсифікації процесів розчинення. Ці методи відповідають певним технологічним процесам. До цих методів відносять

переміщування механічними мішалками, дія яких спрямована на зменшення пограничного дифузійного шару, що збільшує коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [2]:

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (1.18)$$

де  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії розчинного компонента у рідині.

Визначення коефіцієнта масовіддачі під час механічного перемішування визначається критеріальним рівнянням [99]. Ці рівняння наведені у [2]. Наприклад для пропелерної мішалки критеріальне рівняння має вид

$$Sh = 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot Re_{\text{ц}} \cdot Sc^{0,5}; \quad (1.19)$$

$Sh = \frac{\beta d}{D}$  – число Шервуда;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$Re_{\text{ц}} = \frac{nd_{\text{м}}^2}{D}$  – відцентровий критерій Рейнольдса;

$d$  – діаметр частинок, м;

$d_{\text{м}}$  – діаметр перемішуючого пристрою, м.

Поведінку систем тверде тіло – рідина за механічного перемішування наведено у [102]. Встановлено, що поведінка систем носить реологічний характер. Виявлено двоякий механізм поведінки твердих фаз за числа обертів  $n > 600$  об/хв. Розчинність кварцу контролюється дифузійним (масообмінним) процесом, а гематиту – кінетикою.

Метод прямого обтікання означає рух рідини відносно твердих частинок. Цей метод має місце під час розчинення твердих частинок, що знаходяться у нерухомому шарі, загально відомими є залежності [4]

$$Sh = 0,99 \cdot \sqrt[3]{Re^3 Sc} \quad Re < 1; \quad (1.20)$$

$$Sh = 0,8 \cdot \sqrt{Re^3 Sc} \quad 1 < Re < 3 \cdot 10^3. \quad (1.21)$$

У залежностях (1.20) і (1.21) у число Рейнольдса входить швидкість обтікання частинки потоком рідини.

Для процесу розчинення твердих тіл одержано теоретичну залежність для визначення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  [129]

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \nu)^{0,25} \cdot Sc^{-0,75}, \quad (1.22)$$

де  $\varepsilon_0$  – питома енергія дисипації;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості;

$Sc$  – число Шмідта.

Використання цієї залежності вимагає створення ізотропних умов під час розчинення, тобто гідродинамічна ситуація повинна бути однаковою біля кожної частинки, що розчиняється. Використання механічного перемішування не завжди відповідає ізотропним умовам. Біля перемішувального пристрою величина енергії буде значно більшою за величину цієї енергії біля стінок апарата. Інтенсивне перемішування може захоплювати частинки, які обертаються з потоком рідини, що зменшує відносну швидкість руху рідини і твердої фази. Таке явище означає, що вводиться велика енергія, а коефіцієнт масовіддачі має низькі значення.

На поверхні твердого тіла під час розчинення твердих тіл можливе утворення нової твердої фази [107]. Авторами ці утворення називаються кластерами. Їх утворення утруднює доставку реагента до твердої поверхні.

Серед даних методів інтенсифікації слід відмітити відцентровий та інерційний режими, які проте, не знаходять широкого промислового застосування.

Аналіз останніх літературних джерел вказує на використання газової (парової) фази [103, 104]. З метою інтенсифікації розчинення газоподібна фаза, яка вводиться у систему тверда фаза– рідина, виконує двояку дію. Газова фаза заповнюючи певний об'єм середовища, зменшує площу поперечного руху рідини і, тим самим збільшує швидкість обтікання твердого тіла, що впливає згідно (1.21) на число Рейнольдса і це призводить до зростання коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  [105].



Ряд робіт присвячено дослідженню розчиненню в умовах вакуумування системи. Досліджено гідродинаміку пароутворення в умовах вакуумування та визначено величину питомої енергії дисипації, через яку визначилась інтенсивність перемішування  $I$  [106, 107]

$$I = 3 \cdot 10^{-3} \cdot D^{-1.23} \cdot P_A^{0.34}, \quad (1.23)$$

де  $D$  – діаметр апарату ;

$P_A$  – розрідження у системі.

На графічних залежностях показано збільшення коефіцієнта масовіддачі у залежності від енергії дисипації у порівнянні з підведенням енергії від механічних джерел [108, 109]. Розчиненню підлягав ансамбль частинок і представлено графічною залежністю ступінь інтенсифікації у порівнянні з механічним перемішуванням. Дослідження проводились з розчиненням гіпсу, калію хлориду і натрію хлориду [109, 110]. У роботі [111] наведено аналогію процесів розчинення при вакуумуванні та теплообміну при кипінні. Аналогія між процесом кипіння рідини та масообміном в умовах вакуумування системи полягає в однаковій гідродинамічній дії на тверду фазу. В обох випадках парова фаза зароджується, росте до відривного розміру та відривається від твердої поверхні, перемішуючи при цьому рідину. Автори роботи [111] дослідили обидва процеси і представили кореляційну залежність між коефіцієнтами масовіддачі  $\beta$  та тепловіддачі  $\alpha$  у вигляді:

$$\beta = \alpha \cdot 10^{-7} (1 - \varphi) \quad (1.24)$$

У залежності (1.24)  $\varphi$  представляє ступінь екранування поверхні твердого тіла паровими бульбашками, що у певній мірі екранує поверхню твердої фази від притоку свіжої рідини.

Дослідженню процесу розчинення твердої фази у стаціонарному шарі дисперсного матеріалу присвячено роботу [130]. Автори наводять залежність для визначення експериментального значення коефіцієнта масовіддачі та

подають інтенсифікуючу дію величини розрідження у шарі. Для різних величин розрідження ступінь інтенсифікації досягає більше 3. Автори показують значне зменшення енергетичних затрат під час застосування методу вакуумування у порівнянні до однакових значень коефіцієнта масовіддачі в умовах зростання швидкості руху рідини через зернистий шар.

Інтенсифікуюча дія гідродинамічної кавітації, як методу інтенсифікації масообмінних процесів, у тому числі розчинення твердих тіл, досліджувалась Вітенько Т.М. на прикладах фізичних, хімічних та біологічних процесів. У роботах автора інтенсифікуюча дія пов'язується з утворенням парових та газових бульбашок та їх миттєвому сплескуванню, виникненні радикалів гідроксилу та інших хімічно активних сполук [112]. Дослідження автора дозволили встановити значний вплив кавітації на масообмін в системі тверде тіло–рідина, у першу чергу на розчинення твердих тіл, як дифузійно контрольованих, так і процесів розчинення, що протікають у кінетичній області. Оцінка дифузійно контрольованих процесів розчинення базується на визначенні коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  [113, 114, 115]. Основним критерієм, що оцінює дію кавітації, була величина енергії дисипації, оскільки вона є першопричиною виникнення пульсацій рідини, парових бульбашок та інших гідродинамічних параметрів [116]. Експериментально визначене значення коефіцієнта масовіддачі під час розчинення порівнювалось з теоретично визначеним значенням за умови створення під час процесу однакових гідродинамічних умов для усіх частинок (ізотропної турбулентності) [117]. За умови турбулентного режиму спостерігається задовільне співпадіння теорії та експерименту. Коли переходиться межа від турбулентного режиму до кавітаційного, значення коефіцієнта масовіддачі не співпадають, а є вищими за теоретичну залежність. Автор роботи [118] даний ефект пояснює зародженням та ростом парових бульбашок на поверхні твердих частинок і руйнуванні пограничного дифузійного шару. Встановлено що значення коефіцієнта масовіддачі залежить не тільки від енергії дисипації, але і від розмірів частинок. Максимальні значення  $\beta$  під час розчинення натрій

хлориду та гіпсу одержано для частинок діаметром 1,5 мм. Розчинення частинок гіпсу показали, що кавітаційна дія може спричиняти подрібнення твердої фази і ця дія залежить від розчинності солей. Так розчинення натрій хлориду не є лімітуючим у подрібненні, але розчинення гіпсу супроводжується подрібненням твердих частинок [119].

У ряді робіт увага приділяється математичному моделюванню процесів розчинення. До них належить монографія Е. Вигдорчика та А. Шейніна [122], у якій розглянуто моделювання неперервних процесів розчинення з застосуванням комп'ютерної техніки, розглянуто різні методи розчинення та екстрагування з твердої фази, а також [121, 123].

Математична модель розчинення калієвої солі карбоксиметилцелюлози на основі досліджень та визначенні кінетичних закономірностей наведена в [124]. Математичне моделювання та оптимізацію розглянуто у роботах [125,126,141]. Моделювання розчинення фосфатної сировини сірчаною кислотою у виробництві фосфорної кислот наведено у [127], а модель кінетики розчинення, як метод діагностування тонкої кристалічної плівки оксиду заліза проаналізовано у [128]. Модель розчинення мінералів у кислих та лужних розчинах з точки зору концентрації іонів гідрогену та їх переходу у розчин наведено у [129]. Математичне моделювання з метою управління процесом розчинення сильвінітових руд з метою одержання калій хлориду розглянуто у [130]. Складено математичну модель усіх стадій виробництва у тому числі стадію розчинення сильвінітової руди. Модель розподілу домішок під час розчинення мінеральної сировини в одержанні мінерального добрива подано у [131], та екстракційної фосфорної кислоти що одержується розчиненням фосфатів у [132].

Найбільш широке застосування розчинення знаходить у галузях [83], а також у хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловості. Розчинення калійних солей лежить в основі одержання мінеральних добрив. Природні солі представляють собою суміш різних компонентів, у тому числі у них знаходиться калію хлорид. Під час розчинення відбуваються не лише чисто

фізичні процеси, але у рідинній фазі відбуваються фізико–хімічні та хімічні перетворення, у деяких випадках внаслідок перетворень одержується безхлорне калійне добриво [77, 133, 134]. У роботі [133] досліджено метод холодної кристалізації під час розкладу карналіту з метою одержання калій хлориду.

Основна увага під час аналізу процесу розчинення приділяється кінетиці процесу на прикладі розчинення одинарних частинок кулястої форми [136]. Досліджуються різні аспекти розчинення. Встановлюється механізм процесу розчинення: дифузійний, кінетичний, перехідний [135, 136]. Для кінетичного механізму визначено кінетичні коефіцієнти. У більшості випадків механізм процесу розчинення належить до дифузійних, для яких є характерним залежність коефіцієнта масовіддачі від інтенсивності перемішування. Пневматичне перемішування та визначення коефіцієнта масовіддачі розглянуто у [137]. Розчинення в інших системах досліджено у [138]. Нестационарні аспекти під час розчинення одинарних частинок та їх вплив на визначення коефіцієнта масовіддачі подано у [136].

Основна увага під час дослідження розчинення одинарних частинок приділяється визначенню коефіцієнта масовіддачі експериментально та представлення дослідних даних теоретично методом узагальнених перемінних. У роботі [13] дослідні дані щодо коефіцієнта масовіддачі порівняно з теоретичним коефіцієнтом, визначеним на основі теорії ізотропної турбулентності, та показано можливість застосування даного методу для визначення коефіцієнта масовіддачі.

У роботах [15–16] розглядаються процеси розчинення у розчинах солей та у розплавах. Технологічні процеси передбачають проведення розчинення зі значною кількістю твердих частинок. Розчинення у шарі твердого матеріалу подано в роботах [17–18].

Розчинення твердих речовин методом фільтрування через шар зернистого матеріалу реалізується у природному середовищі під час атмосферних опадів у виді дощу та танення снігового покриву. Вода з

розчиненими у ній солями збирається у підземних сховищах і використовується для потреб водопостачання населення [2].

Наведені у літературі математичні моделі розчинення стосуються стаціонарних або квазістаціонарних процесів у шарі зернистого матеріалу. У дійсності початкова стадія розчинення завжди є нестаціонарною і характер зміни розмірів частинок по висоті не відповідає стаціонарному процесу розчинення.

Розчинення належить до одного з найбільш розповсюджених масообмінних процесів. Найбільш широке застосування розчинення знаходить у галургії [2], а також у хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловості. Основна увага під час аналізу процесу розчинення приділяється кінетиці процесу на прикладі розчинення одинарних частинок кулястої форми [1]. Аналіз розчинення у шарі зернистого матеріалу розглядається як стаціонарний процес, при якому тверда фаза поступає на розчинення та, переміщуючись по довжині апарату, зменшується у розмірах до повного розчинення. Цей процес аналітично розглянуто у [1]. Разом з цим відмічається нестаціонарність даного процесу [3]. У [4, 5] розглядається складний нестаціонарний процес розчинення, що супроводжується одночасною кристалізацією, тобто процесом, що є оберненим до розчинення.

Аналіз розчинення у шарі зернистого матеріалу розглядається як стаціонарний процес, при якому тверда фаза поступає на розчинення та, переміщуючись по довжині апарату, зменшується у розмірах до повного розчинення. Цей процес аналітично розглянуто у [1]. Разом з цим відмічається нестаціонарність даного процесу [3]. У [4, 5] розглядається складний нестаціонарний процес розчинення, що супроводжується одночасною кристалізацією, тобто процесом, що є оберненим до розчинення.

Дослідженню нестаціонарної стадії розчинення шару зернистого матеріалу, яка завжди має місце на початковій стадії розчинення, не приділялось належної уваги, хоч у інших масообмінних процесах з шаром

зернистого матеріалу ( адсорбція, екстрагування з твердої фази, сушіння у фільтраційному шарі) це явище досліджується з належною увагою [6, 7].

#### **1.4 Огляд літературних джерел щодо екстрагування компонентів з твердих тіл**

Процеси екстрагування з твердих тіл знаходять застосування як у хімічних технологіях, так і у технологіях інших галузей народного господарства. Як показують літературні джерела, закономірності екстрагування є ідентичними, описуються однаковими кінетичними залежностями, подібною апаратурою та методами інтенсифікації [6]. Можна виділити три параметри, які у найбільшій мірі впливають на процес екстрагування. Це – структура інертного скелету, з якого необхідно екстрагувати цінний компонент, та речовина, що підлягає екстрагуванню. Третім компонентом виступає екстрагент, основною вимогою до якого є висока розчинність у ньому компоненту та можливість легкого розділення системи екстрагент – виділений після екстрагування компонент [5].

Структура інертного скелету у значній мірі впливає на транспорт екстрагованого з твердої фази компонента до об'єму рідкої фази. У першу чергу інертний скелет створює ізотропне або анізотропне роз приділення компонента [5, 6]. Твердий скелет може містити компонент у рідкому або твердому стані. Однією з характеристик інертної фази є його пористість, яку створюють окремі капіляри. Визначальним є розмір капілярів. У залежності від діаметра капілярів розрізняють макро–, мезо– та мікрокапіляри. Наявність капілярів різних розмірів впливає на процес екстрагування і у найбільшій мірі на швидкість цього процесу. За наявності макропор можлива не лише молекулярна дифузія, але і конвективний масоперенос. На це явище звернуто увагу у дослідженні Л.Венгер, де встановлено області біля зовнішньої поверхні капіляра, у яких конвективна дифузія превалує над молекулярною

[142]. У мезопорах та особливо у мікропорах транспорт компонентів твердої фази відбувається лише молекулярною дифузією і основним кількісним показником є внутрішній коефіцієнт молекулярної дифузії [143]. Під час експериментальних досліджень визначається усереднене значення коефіцієнта молекулярної дифузії, тому що на його величину впливає діаметр пор, їх довжина та кривизна, наявність сорбційних явищ у системі інертний скелет – компонент, а також інші параметри.

У залежності від агрегатного стану екстрагованого компоненту розрізняють два види екстрагування, що розрізняються певною специфікою, а саме екстрагованим компонентом може бути або рідина, або тверда речовина [5].

Літературні джерела розрізняють декілька стадій екстрагування, кожна з яких має свій вплив на загальну швидкість екстрагування. Основні стадії процесу екстрагування можуть бути наступними:

- 1) підвід екстрагента до зовнішньої поверхні твердої фази;
- 2) просочування екстрагента всередину твердої частинки;
- 3) розчинення рідкого екстрагованого компонента у екстрагенті або твердого компонента та утворення розчину всередині твердої фази;
- 4) створення різниці концентрацій екстрагованого компонента у твердій фазі та екстрагенті поза твердою фазою і дифузійне перенесення компонента у напрямку низьких концентрацій.

Кожна із цих стадій є важливою у теоретичному аспекті і їй приділяється увага у теоретичних дослідженнях. Разом із цим у літературі наведено значну кількість публікацій, у яких процес екстрагування досліджується більше з практичної точки зору, а саме підбір екстрагента, одержані концентрації, мінеральна чи органічна сировина, способи інтенсифікації тощо.

Процесам екстрагування олії із зерен бавовника присвячено монографію З.Салімова [144]. Технологія екстрагування олії із зерен бавовника є багатотоннажною, має важливе народногосподарське значення.

Під час екстрагування одержуються харчові та технічні олії. Екстракційний метод визначається як найбільш прогресивний та економічно вигідний. Метод дозволяє збільшити вихід продукції, зменшити витрати сировини та втрати олії. У технологічному процесі до твердої фази (вихідної сировини) ставиться ряд вимог, до яких відноситься вологість 8,5 – 10,5%, товщина зерен 0,15 – 0,25 мм. У монографії наведено основне рівняння молекулярної дифузії та рівняння масопровідності. Автор відмічає, що зовнішня дифузія (масовіддача) може бути присутньою лише на початкових стадіях екстрагування. Дослідженнями автора визначено характеристики зерен твердої фази, тобто цих характеристик, які притаманні твердій фазі, з якої екстрагується компонент. Питома поверхня зерен для різних фракцій бавовника становить від  $943 \text{ м}^2/\text{м}^3$  до  $1280 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . На кожний процес екстрагування впливає ряд параметрів, серед яких вологість матеріалу, тому у роботі подається сушіння як необхідна стадія процесу і приведення гранул до необхідної вологості ( у принципі сушіння представляє собою видалення вологи з твердих матеріалів і є аналогом екстрагування). Досліджувався метод інтенсифікації екстрагування олії накладанням механічних коливань на систему зерна бавовника – екстрагент. Автор констатує (графічно) збільшення швидкості екстрагування та зниження витрат розчинника більше як у 2 рази, а також збільшення виходу олії. Дослідження екстрагування олії в електромагнітному полі показало зростання швидкості процесу приблизно у 1,6 рази. Визначено коефіцієнт масо передачі  $K$ , що об'єднує зовнішню та внутрішню дифузії. Одержано експериментально залежність коефіцієнта від температури та часу екстрагування. Наприклад, за температури 300К коефіцієнт масо передачі змінюється від  $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$  до  $0,16 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$ . Дані автора підтверджують наявність зовнішньої дифузії на початку екстрагування внутрішньо дифузійного процесу у кінці процесу.

Аналогічна задача щодо екстрагування олії досліджена В.Федорчук–Мороз на прикладі екстрагування цільових компонентів з насіння амаранту. Одержаний продукт має застосування у виробництві альтернативних палив,



що вирішує проблему зниження парникового ефекту та забезпечення народного господарства ефективним паливом. У [145] подано методики аналізу одержаних продуктів екстрагування, а саме густини, йодне, кислотне та естерне число, число омилення, а також виконано необхідний підбір екстрагентів. Автор використовувала органічні розчинники: н-гексан, бензен, хлороформ [147]. Особливості екстрагування залежать не тільки від підбраного екстрагента, але і структури зерен [146]. Подрібнення зерен амаранту прискорює процес екстрагування через руйнування зовнішньої оболонки зерен [149]. Встановлено, що важливим фактором у прискоренні процесу та збільшенні виходу олії є температура. Підвищення температури з 20°C до 30 – 40°C суттєво прискорює процес та вихід олії. Кінетика процесу екстрагування олії з насіння амаранту різними екстрагентами полягала у одержанні кінетичних залежностей зміни концентрації олії у часі для різних зерен (не подрібнених та подрібнених) [149, 151]. На основі дослідження процесу екстрагування та аналізу одержаних кривих зроблено висновок про можливість використання даного процесу для одержання палив. Автори роботи представили спрощену математичну модель кінетики екстрагування цільових компонентів з зерен амаранту. В основі моделі покладено закон Фіка та рівняння матеріального балансу. Розв'язок рівнянь представлено формулою, яка визначає зміну концентрації екстрагованого компонента у часі [148, 152]:

$$1 - \frac{c}{c_k} = \exp \left[ -\frac{3K\tau}{R} \left( \frac{c_n}{c_n - c_k} \right) \right], \quad (1.25)$$

де  $C$  – концентрація олії, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  – час, с;

$K$  – константа процесу;

$R$  – радіус частинки, м.

Як метод інтенсифікації у роботі пропонується подрібнення та термічна обробка насіння, на що одержано деклараційний патент [153].

Про важливість даного процесу, у якому використовується екстрагування олії з твердої фази, свідчать роботи Є.Семенишина та Р.Стадника, які використовували насіння амаранту гібриду [154, 155]. Автори роботи представляють механізм даного процесу, який складається з наступних стадій:

- проникнення розчинника всередину твердої фази;
- розчинення цільового компонента;
- транспорт олії з середини твердої частинки до зовнішньої поверхні;
- масовіддача до рідкої фази розчинника.

У середині твердої частинки утворюються дві області. В одній області олія знаходиться у рідкому стані, тобто пройшла її екстракція, а у другій зоні олія знаходиться у твердому стані. Ця область пересувається всередину зерна. Цей механізм служить до математичного опису даного процесу [156–158]. Розглядається кінетика даного процесу, що включає дві стадії – зовнішню дифузійну та внутрішню дифузійну. Одержано напівемпіричне рівняння, яке охоплює обидві стадії та оцінено вплив дисперсності на ступінь вилучення олії. Експериментально досліджувалась кінетика [159, 160], за умови використання різних екстрагентів–розчинників, серед яких хлористий метилен, хлороформ, тетрахлоретилен, 1,2–дихлоретан. Для внутрішньої дифузійної області визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії і показано, що у залежності від температури його значення знаходяться у границях  $(2 - 6) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  [161, 162]. Авторами розроблена технологічна схема процесу екстрагування олії з насіння амаранту.

Дослідженню процесів екстрагування біологічно активних речовин є однією з важливих завдань сучасної фітохімії. Попередньо вирощувалась біомаса, з якої проводилось вилучення біологічно активних речовин. Як екстрагент використовувався етиловий спирт різних концентрацій [163]. Найкращі показники одержано за використання 70% етилового спирту. Всього екстраговано  $34,93 \pm 3,02\%$  екстрактивних речовин та  $5,73 \pm 0,17\%$  флаваноїдів у перерахунку на кверцетин [164]. Основною лімітуючою

стадією процесу екстрагування біологічно активних речовин є внутрішня дифузія, яку визначає з кінетичної точки зору коефіцієнт внутрішньої дифузії. З метою його визначення проводились експерименти по дослідженню екстрагування в апараті з мішалкою. Досліди проводились за різних чисел обертів. Максимальне число обертів, збільшення якого не приводить до зростання концентрації, відповідає внутрішньо дифузійному режиму. З рівняння кінетики цього режиму з використанням експериментальних даних визначався коефіцієнт внутрішньої дифузії. Наведені у роботі значення коефіцієнта для частинок різних розмірів знаходяться у границях  $(3,69 - 9,42) \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$ . На основі проведених досліджень та одержаних результатів розроблено технологічну схему даного процесу [165]. Біологічно активні речовини одержувались методом екстрагування та перколяції у [171]. Одержувались фенольні та флаваноїдні сполуки та антиоксиданти.

Доповнити дані щодо екстрагування органічної та рослинної сировини можна публікаціями, в яких досліджуються різні аспекти даного процесу. У публікації [166] подано відомості щодо використання нових екстрагентів бінарного типу. На основі наближеної математичної моделі запропоновано метод визначення ефективного коефіцієнта дифузії під час процесу екстрагування [167]. Важливою є проблема екстрагування цукру з цукрової стружки, враховуючи той факт, що це виробництво є багатотоннажним і має важливе значення для народного господарства. У [165] розглянуто питання щодо втрат цукру под. час екстрагування, тому що попередній обробці не приділялось достатньо уваги і частина цукру переходить у жом. Цього явища можна частково уникнути, якщо перед екстрагуванням провести теплову обробку цукрової стружки. За даними авторів збільшується не лише вихід цукру, але і зменшуються теплові затрати на процес виробництва.

Попередня обробка цукрової стружки досліджувалась іншими авторами. Запропоновано проводити перед екстрагуванням електрогідравлічну обробку цукрової стружки, внаслідок якої відбувається

розкриття капілярів та збільшується під час екстрагування коефіцієнт внутрішньої дифузії, що приводить до зростання швидкості екстрагування [168]. У праці [173] відбувається відповідна підготовка екстрагента перед дифузійно–пресового виробництва цукру. У дисертаційній роботі визначався коефіцієнт внутрішньої дифузії цукру під час екстрагування його з плоских пластин, які імітували цукрову стружку, тому знайомство з цими процесами є важливими. Дослідження процесу екстрагування шипшини дозволило встановити, що одержаний екстракт під час взаємодії з фруктовими та рослинними екстрактами виявляє синергетичну дію та підсилює антиоксидантну активність цих екстрактів [175]. Аналогічну дію виявлено у екстракті з сім'я *Trichosanthes kirilowii* [176]. Термічну та механічну інтенсифікацію екстракції ефірного масла з апельсинової скоринки досліджено у [177]. Метод інтенсифікації дозволяє прискорити процес екстракції без впливу на біологічно активні сполуки. Твердофазна екстракція у системі тверде тіло – рідина проводилась на прикладі одержання флаваноїдів з цитрусових фруктів. Високоєфективною рідинною хроматографією ідентифіковано 7 флаваноїдів. Інтенсифікація екстрагування проводилась за допомогою ультразвука [178]. Екстрагуванням розчинних компонентів з смородини одержано напій, у якому досліджувалась антиокислювальна активність суми антоціанінів [179], а у роботі [180] визначалась кількість біологічно активних сполук у соках та нектарі з яблук. Визначено їх вітамінну цінність після пресування та екстрагування і наведено дані щодо наявності вітамінів, каротину, органічних кислот, дубильних та барвникових складових.

Основним якісним показником процесу екстрагування є коефіцієнт внутрішньої дифузії. Його визначення є зв'язаним з аналітичним методом та певними умовами аналітичного контролю. У роботі [181] кінетика екстрагування досліджувалась за допомогою електронної мікроскопії. З цією метою було проведено модернізацію екстрактора із застосуванням ультразвука. Автори не наводять конкретних результатів. Беляев В.П. з

співробітниками запропонували контроль процесу дифузії у капілярно-пористих матеріалах [182, 183]. Метод названий імпульсним і характеризується як контроль під час визначення коефіцієнта дифузії, що не руйнує матеріалу. Метод базується на використанні гальванічних перетворювачів та введення оптимальних доз екстрагента з метою визначення локальних концентрацій. Твердофазною мікроекстракцією у поєднанні з газовою хроматографією та мас-спектрометрією визначається сукроза у меді за допомогою волокна, яке погружається у розчин. Даний метод використовується для контролю підмішування сукрози до меду [184].

Процеси екстрагування знаходять широке застосування і у неорганічних технологіях. У деяких випадках ці процеси називаються вилуговуванням. У більшості випадків ці процеси є багатотонажними. Як приклад можна навести вилуговування оксиду алюмінію з алюмінатних спеків. Як екстрагент використовується натрію гідроксид. Під час проникнення екстрагента відбувається хімічна взаємодія алюміній оксиду з натрій гідроксидом у результаті чого утворюється натрій алюмінат, який дифундує у порах інертного скелету до його зовнішньої поверхні з подальшою дифузією у рідку фазу [5, 71, 74]. Теоретичні основи даного процесу добре розроблені та висвітлені у спеціальних монографіях та наукових публікаціях. Дана проблема більше належить до металургії кольорових металів, тому у літературному огляді їй не приділено уваги. Посилання на екстрагування у технології виробництва алюмінію подано лише з метою привернення уваги до багатотонажності цієї технології.

Багатотонажним методом є процес екстракційного виробництва фосфорної кислоти. В основі методу лежить взаємодія фосфатної сировини (апатиту чи фосфориту) з кислотами. Даний процес достатньо добре вивчений, хоч проводяться науково-дослідні роботи для його удосконалення. У роботі [185] наведено математичну модель екстракції та наступної стадії процесу фільтрування одержаної під час екстрагування пульпи. Ця модель складена для конкретного виробництва. Природна сировина містить багато

елементів. Виникає проблема їх добування. Вальков А.В. [186] запатентував метод добування рідкоземельних елементів під час переробки апатитів. У роботі [187] досліджено розподілення рідкоземельних елементів між рідкою та твердою фазами. Процес екстрагування використовується і під час виробництва концентрованої фосфорної кислоти, тому що сировиною для її виробництва є фосфатна сировина, з якої екстрагуванням добувається фосфорна кислота [188].

У деяких випадках є недоцільно добувати сировину з підземних шахт, а проводити процес екстрагування під землею. У публікації [189] представлено фізичну модель підземного вилуговування металів. Одержано теоретичні залежності для обчислення часу вилуговування, які можуть бути використані під час проектування даних технологій. Екстрагування металів з природних руд переводить у розчин багато металічних компонентів. Авторами [190] застосовано новий реагент на основі гідразидів карбонових кислот з метою виділення на основі екстракції двох компонентів нікеля і кобальта. Порівняно застосування нового екстрагента з використовуваним на практиці. Патентується метод переробки титанових руд на основі процесу вилуговування за допомогою сульфатної кислоти [191]. Одержаний осад після повторного екстрагування підлягає реекстракції з поділом на водну та органічну частини, з яких можна виділяти титановий концентрат. Екстрагування з нерозчинених залишків уранвмісної сировини здійснено та представлено у [192]. Недорозчинні залишки змішувались з реагентом, що містить фтор і розчиняли у розчині азотної кислоти. Екстракційний метод використано у технологічному процесі переробки рідко металічних руд. Першою стадією є вилуговування залізних сполук та фосфатів, після проведення процесу екстрагування цих домішок одержується концентрат з високим вмістом рідкоземельних елементів [193]. Досліджувався процес екстрагування борної кислоти за участі поверхнево-активних речовин за різних температурних умов [194]. Показано, що застосування ПАР практично не впливає на екстрагування. Біовилуговування міді здійснювалось на пробах

старих флотаційних хвостів збагачення мідних руд [195]. Відбирались проби з різних глибин хвостів збагачення та використовувались кислоти озера Родуле. Проби взаємодіяли з водним розчином у присутності мікроорганізмів протягом 5 тижнів. Одержано позитивні результати виходу мідних продуктів у залежності від різних висот від 68 до 98%. Встановлено, що висота не пов'язана з виходом мідних сполук. Екстрагуванню міді присвячено також публікацію [196]. Екстрагування борної кислоти з розсолів соляних озер органічними екстрагентами досліджувалось у [197]. Рудобашта С.П. з співробітниками теоретично та експериментально досліджували екстрагування компонентів з волокнистих матеріалів [198]. З теоретичної точки зору дана проблема представляє тверде тіло двох форм: циліндричне та пластинчасте. Для цих форм сформульовані та аналітично розв'язані задачі, які дозволяють прогнозувати зміну концентрації компонентів по висоті даних тіл. Граничні умови враховували напівнеперервний процес (періодичний по твердій фазі та неперервний по рідкому екстрагенту). Оцінено числовим методом вплив витрати рідинної фази на масообмін. Комплексна переробка відпрацьованого палива ядерної енергетики за допомогою екстракційних технологій наведена у [199]. Проблемам експериментальних досліджень з екстракційних методів та переходу до промислових технологій присвячено [200].

Ряд публікацій присвячена інтенсифікації процесу екстрагування з твердої фази. Особливістю цього процесу є його специфіка, яка полягає на тому, що у середині твердих частинок компонент переміщається за рахунок молекулярної дифузії і на це переміщення звичайні методи гідродинамічної дії не впливають. У той же час існують інші методи прискорення цих процесів, які можна віднести до фізичних. Дія цих методів приводить до впливу на рідинне середовище, через що одержується вплив на масообмін, що прискорює екстрагування.

Одним із фізичних процесів, які використовуються у хімічній технології, є використання ультразвуку. Проникаючи всередину капілярів,

ультразвук викликає поширення хвиль у рідкій фазі і це приводить до зростання масових потоків. Як приклад використання ультразвуку, можна навести праці, у яких досліджувався вплив ультразвуку на екстрагування компонентів з деревини дуба [201] та дослідження впливу ультразвукової обробки екстракту кофе на утворення 5-гідроксиметилфурфура [202].

Проводились роботи щодо інтенсифікації екстрагування за допомогою вакуумування системи. Створюється умови, за яких під час вакуумування системи відбувається кипіння рідини, що супроводжується утворенням бульбашок парової фази. Цей процес досліджувався у роботах Венгер Л.О. на прикладах екстрагування неорганічних матеріалів з одиночних капілярів та з пористих частинок кулястої форми [203–205]. Експериментальними дослідженнями встановлено, що застосування вакуумування прискорює процес екстрагування через утворення парових бульбашок, які у своєму рості відштовхують рідину, а під час відриву від поверхні виходять з капіляру і на їх місце заходить свіжа рідина. Це створює значні градієнти концентрацій, що приводить до збільшення масового потоку речовини. У ході експериментів установлено, для капілярів більшого діаметра ( $\sim 1$  мм) біля вхідного отвору спостерігається зона, у якій проявляються конвекційні потоки, тобто по довжині капіляра є зона чисто молекулярного переносу речовини, а також біля вхідного отвору зона з перемішуванням та конвективним переносом. Подається розрахунок цієї зони у залежності від числа Рейнольдса.

Дослідження екстрагування в умовах постійного та періодичного вакуумування представлено у роботах Сеньківа В.М. Основною гідродинамічною характеристикою в оцінюванні кипіння у капілярі під вакуумом автор вважає частоту виходу парових бульбашок з капіляра. Автором встановлено, що частота виходу бульбашок  $\omega$  не залежить від способу розміщення капіляра (вертикального, горизонтального та під кутом), а залежить від температури і оцінюється залежністю [206]

$$\omega = 0,0395T + 2,3. \quad (1.26)$$



Автором проводилось дослідження екстрагування з одиночних капілярів борної кислоти та калію хлориду [207–209]. Порівнювались три методи екстрагування: механічним перемішуванням, постійним кипінням під вакуумом та періодичним кипінням. Суть останнього полягає у тому, що після припинення вакуумування відбувається швидке сплескування бульбашок пари. Звільнений об'єм швидко заповнюється екстрагентом і це приводить до прискореного розчинення твердої фази. Автором оцінено тривалість часу переривання стадії вакуумування у 300 с [210]. Встановлено, що ефективний коефіцієнт дифузії має найбільше значення для періодичного вакуумування системи. Цей коефіцієнт враховує і наявність конвективної складової [211, 213]. Даний метод є ефективний для термолабільних речовин, тому що дозволяє проводити процес за низьких температур. Перевагою методу є той факт, що під час екстрагування під вакуум умом частина екстрагента випаровується і, тим самим, відбувається попереднє концентрування одержаного розчину [212].

Одним із методів інтенсифікації процесів екстрагування є використання гідродинамічної кавітації. Т.М.Вітенько детально дослідила цей процес з метою прискорення хімічних, дифузійних і біологічних процесів. Розроблено основні закономірності даного явища, у першу чергу перетворення механічної енергії на створення кавітаційних ефектів, у тому числі на хімічні перетворення, що там виникають [214–216]. Автор досліджувала вплив кавітації на процеси екстрагування з твердих тіл. Одним із методів, які використано у роботі, було проведення екстрагування водою, яка попередньо була активована у кавітаційному пристрої. Дослідження екстрагування цинку сульфату показало, що коефіцієнт внутрішньої дифузії зростає з  $2,8 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с у звичайних умовах до  $1,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с під час екстрагування попередньо обробленою кавітаційно водою. Проводились дослідження екстрагування з рослинної сировини, особливо з валеріани, активних сполук за допомогою екстрагента – етилового спирту. Спирт підлягав попередній обробці у кавітаційному пристрої при температурі 20°C

протягом 2-х хвилин. Аналітичні дані підтверджують збільшення концентрації рутину в екстрагенті та флаваноїдів. Визначався кінетичний коефіцієнт екстрагування, який в активованій рідині збільшувався у 2,45 рази [217–219, 221]. Досліджено поведінку самого екстрагента під час кавітаційної обробки [220]. Автором підтверджено можливість застосування явища кавітації у хімічних, біологічних та масообмінних процесах, у тому числі для капілярно–пористих матеріалів, через використання попередньо обробленого екстрагента, який значно збільшив свої хімічні властивості через утворення реакційно здатних часинок у рідині [222–224].

### **1.5 Огляд літературних джерел щодо масообміну у багатофазних системах та сумісному тепломасообміну**

Сумісний масообмін у трифазних системах передбачає обмін у трифазному середовищі газ – рідина – тверде тіло масообмін між двома фазами з тим, щоб продукт їхньої взаємодії реагував з третім компонентом. Досліджуваний у роботі процес у трифазній системі передбачає абсорбцію газу рідиною, утворення рідкого реагенту та його взаємодію з твердою речовиною.

Процес абсорбції становить окремий розділ дифузійних процесів і його закономірності висвітлено у [1, 72, 76]. Досліджуваний процес у трифазній системі пов'язаний з абсорбцією сірки діоксиду, що належить до кислих газів. Абсорбція цієї сполуки можлива водою з умовою збільшення концентрації та наближення до рівноважного стану, або хемосорбцією з використанням поглиначів, що мають лужний характер.

Абсорбція сірки діоксиду проводилась за допомогою водного розчину бікарбонату амонію як абсорбенту в абсорбційній колоні, у якій газ у виді бульбашок проходив через шар рідини [226]. Досліджено кінетичні закономірності процесу, який належить до хемосорбційних. Математичне

моделювання сорбційного процесу розглянуто у [227]. Проблема очищення сірководеньвмісних газів розглянуто у роботі [228]. Поглинання сірководню проводилось розчиненням різних цинковмісних субстанцій, що знаходились у розчині, та взаємодіяли з сірководнем викидних газів виробництва хімічного волокна.

Хемосорбцію діоксиду сірки розчином лугу досліджено у [229]. У роботі встановлено, що кінетичне рівняння, яке описує даний процес, відповідає кінетичному рівнянню першого порядку. Враховуючи, що кінетичне рівняння першого порядку є аналогічне основному рівнянню масовіддачі, авторами здійснено перевірку цього рівняння з метою встановлення кінетики даного процесу. Існує ряд методів встановлення механізму хімічної взаємодії. Одним із методів є застосування перемішування. Якщо кінетика не залежить від зміни числа обертів перемішувального пристрою, то процес лежить у кінетичній області, якщо перемішування впливає на кінетичний коефіцієнт, процес належить дифузійній області. Проведеними авторами роботи [230] встановлено, що перемішування впливає на перебіг швидкості хемосорбції і коефіцієнт масовіддачі залежить від числа обертів перемішувального пристрою. Це означає, що реакція відбувається швидко, а процес лімітується підводом реагентів до зони реакції. Авторами досліджувалась взаємодія абсорбованого водою сульфідного ангідриду з вапняковою суспензією і встановлено, що після поглинання діоксиду сірки водою утворюється кислота, яка дифузійно взаємодіє з твердим карбонатом кальцію [231]. Відмічені публікації в основному розглядають окремо стадії цього процесу. Спонтанні пересичення кальцій карбонату, який є твердим сорбентом очищення, розглянуто у [232].

Кожна взаємодія супроводжується певним тепловим ефектом. У багатьох випадках дифузійно контрольованих процесів цей тепловий ефект є дуже низький і його не враховують у під час розгляду процесів взаємодії. У той же час існують хімічні взаємодії, що протікають у дифузійній області, які

супроводжуються значними тепловими ефектами, які необхідно враховувати під час їх аналізу. Найбільші теплові ефекти спостерігаються під час взаємодії металів з кислотами. Прикладом може служити взаємодія магнію з кислотами, а також взаємодія інших металів з кислотами [233–235]. Досліджується швидкість розчинення та визначаються кінетичні коефіцієнти. Автори дослідження [234] вивчали розчинення магнію у водних розчинах його солей, а саме у магній сульфаті та магній хлораті. Встановлено, що швидкості розчинення магнію у цих розчинах є неоднаковими. Визначена експериментально константа швидкості розчинення у солянокислому розчині є на два порядки вищою за константу швидкості розчинення у сульфатному розчині. Автори роботи констатують, що механізм розчинення є кінетичний, у той же час багато дослідників підтверджують дифузійний характер розчинення. Досліджувався вплив рН на розчинність магнію у буферних розчинах під час анодної поляризації [235]. Встановлено залежність поляризаційного струму від показника рН. Аналогічне розчинення магнію проводилось в іонній рідині. Наявність води у органічній рідині сприяла анодному розчиненню магнію і його вихід міг досягати 100% [236]. Досліджено процес розчинення вісмуту у соляній кислоті за дії поляризаційного струму [237]. Процес супроводжується виділенням водню. Дослідженням розчинення сплаву миллерита у нітратній кислоті, металевих плавів у кислотах, рутенієвих концентратів присвячено роботи [238–241]. Поле температур теплоносія у часі визначено у [242]. Представлено результати дослідження поля температур теплоносія під час зміни його коллоїдної швидкості. Ці дослідження проведено з метою вивчення впливу термодинамічних показників роботи гранулятора та якості пористого поверхневого шару гранул аміачної селітри. Дослідження температурних полів дозволило запропонувати створення гранул з особливими властивостями, а саме створити гранули з поверхневою пористою структурою [243].

## **Висновки до першого розділу**

1. Огляд літературних джерел щодо масообміну у системах з твердою фазою засвідчує його широке використання у хімічній та суміжних галузях промисловості.
2. Проаналізовано масообмін процесів з твердою фазою у випадках розчинення, екстрагування, сушіння та їх використання у промисловості.
3. Наведено літературні джерела щодо методів інтенсифікації процесів у системі тверде тіло – рідина, тверде тіло – газ.
4. Критичний аналіз літературних джерел дозволив встановити відсутність суттєвих досліджень механізму та закономірностей масообміну з твердою фазою, особливо у стаціонарному шарі зернистого матеріалу, математичного опису процесів та нових методів інтенсифікації. На основі літературного огляду були поставлені наступні завдання:
  - дослідити гідродинаміку, тепло і масообмін фільтраційного сушіння;
  - встановити кінетичні закономірності розчинення одинарних частинок та полідисперсної суміші твердих частинок за різних гідродинамічних умов;
  - дослідити неперервний прямотечійний процес розчинення твердої фази у рухомому шарі зернистого матеріалу та розчинення стаціонарного шару з метою визначення залежності концентрації від висоти шару та часу;
  - визначити вплив вакуумування системи на процес розчинення за умови створення стану кипіння рідини та оцінити інтенсифікуючу дію методу;
  - дослідити теоретично та експериментально екстрагування рідкої фази з одинарних частинок та твердої речовини з одинарного капіляра і ансамблю пористих частинок;

- експериментально дослідити масообмін у трифазній системі на прикладі очищення газового середовища від діоксиду сірки за допомогою кальцію карбонату у водному середовищі;
- теоретично визначити температуру у зоні реакції між твердим тілом та рідким реагентом та розподіл температур у твердому тілі та рідині;
- розробити алгоритм та методику розрахунку процесу розчинення калійної руди; процесу та апарату фільтраційного сушіння; принципіальну технологічну схему очищення викидного газу від діоксиду сірки.

## РОЗДІЛ 2.

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМАХ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ

#### 2.1. Теоретичні дослідження процесів за участі твердої фази

Процеси хімічної та суміжних технологій (харчової, гідрометалургійної, фармацевтичної) протікають у багатьох випадках за участі твердої фази. До цих процесів належать розчинення, кристалізація, екстрагування з твердої фази, адсорбція, іонний обмін, сушіння, мембранні технології, а також гідродинамічні та теплові процеси, що супроводжують дифузійні процеси. Не дивлячись на ряд відмінностей, які мають місце, перелічені процеси володіють закономірностями, що є спільними для усіх процесів. Спільним для усіх перелічених процесів за участі твердої фази є дифузійний механізм перенесення речовини.

У даному дослідженні вивчено конкретні процеси масоперенесення у системах з твердою фазою. До цих процесів відноситься розчинення, екстрагування з твердої фази, сушіння, хімічні процеси, що контролюються дифузією. Процеси з одинарними частинками визначають зміну концентраційних параметрів у часі. Процеси з ансамблем частинок, що об'єднані у шар зернистого матеріалу, представляють зміну концентрації у просторі та часі. Один із розділів дисертації присвячено тепломасообмінним процесам у системах з твердою фазою. До цих процесів відноситься сушіння а також дифузійно контрольована хімічна взаємодія у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом тепла.

В основі теоретичних досліджень масообмінних процесів використовувалось диференціальне рівняння молекулярної дифузії, яке описує концентраційне поле у просторі та часі. Рівняння доповнювалась

початковими та граничними умовами. Граничні умови визначали масові потоки на границі розділу фаз тверде тіло – рідина (газ). Перехід компоненту з поверхні твердого тіла у середовище відбувається в основному за рахунок конвективного масо перенесення, яке описується законом Фіка

$$\frac{dM}{dt} = \beta \cdot F \cdot (C_s - C), \quad (2.1)$$

де  $M$  – маса компонента, що передається до рідкого чи газового середовища, кг;

$F$  – поверхня масо передачі, м<sup>2</sup>;

$C_s$  – концентрація компонента на границі тверде тіло – середовище, кг/м<sup>3</sup>;

$C$  – концентрація компонента у об'ємі середовища, кг/м<sup>3</sup>;

$t$  – час, с.

Коефіцієнт  $\beta$  носить назву коефіцієнта масовіддачі, який характеризує зовнішньо дифузійний процес. На його величину найбільший вплив має гідродинаміка, тому його значення є змінними. Замітимо, що збільшення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  триває до певних меж і процес переходить з зовнішньо дифузійного у внутрішньо дифузійний, тобто у цих умовах внутрішньо дифузійний процес є найбільш інтенсивний.

Крім дослідження кінетичних закономірностей у роботі використовуються закони збереження, на основі яких складаються балансові рівняння, що дозволяють визначити масові потоки компонентів. Максимальні значення компонентів встановлюються на основі термодинамічної рівноваги. Рівноважні значення знаходились у довідкових матеріалах (наприклад, концентрації насичення під час дослідження розчинення твердих тіл) або визначались на основі потоків твердої та рідкої фаз (наприклад, у процесах екстрагування з твердої фази).

Дослідження процесу масоперенесення у шарі зернистого матеріалу дозволяє визначити концентрації речовини не лише як функцію часу, але і по висоті апарату. Для даного процесу розчинення або екстрагування



використовувалось рівняння нестационарного процесу з одномірним концентраційним полем

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = m, \quad (2.2)$$

де  $v_z$  – швидкість потоку у напрямку вісі  $Z$ , м/с;

$m$  – інтенсивність переходу твердої фази до розчину у  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ . Представляє собою джерело маси.

Процес у шарі зернистого матеріалу під час розчинення твердої фази характеризується складністю ще за тої обставини, що необхідно розглядати два процеси. Перший процес передбачає, що на верхній границі шару концентрація речовини змінюється від початкової до нульової. У другому процесі відбувається переміщення границі розчинення з певною швидкістю, що ускладнює теоретичний аналіз цього процесу.

Уперше досліджено складний процес взаємодії рідинного реагента з твердою фазою, причому рідинний реагент утворюється під час взаємодії компонента газового середовища з водою і утворенням кислоти. Теоретично обґрунтовано даний процес та визначено коефіцієнт прискорення, який є мірою відношення швидкості хімічної взаємодії до фізичного процесу. Дане дослідження лягло в основу технології очищення газової системи від діоксиду сірки.

Сумісний тепло–масообмін у системі тверде тіло – газ розглянуто на прикладі сушіння дисперсних матеріалів. Розглянуто метод сушіння, який полягає у фільтруванні сушильного агента крізь стаціонарний шар зернистого матеріалу. Даний метод носить назву фільтраційного сушіння. Даний метод володіє рядом переваг у порівнянні до інших методів сушіння, які розкриваються у розділі сушіння. Дослідження даного процесу показало, що необхідно вивчати гідродинаміку під час руху сушильного агента через нерухомий шар, теплові та масообмінні явища. Теоретичному дослідженню підлягав як зовнішній тепло– і масообмін, так і внутрішні тепломасообмінні

явища, які протікають нестационарно. Процес фільтраційного сушіння у нерухомому шарі визначається не лише зміною технологічних параметрів у часі, але і зміною вологовмісту матеріалу по висоті зернистого шару. Використовувався метод представлення експериментальних результатів під час їх обробки на основі теорії узагальнених перемінних.

Крім чисто фізичного тепло масообміну, коли тепло приходить у систему з одним із учасників процесу і є зовнішнім теплом, у роботі досліджувався масообмінний процес, під час протікання якого тепло виділяється. Як відомо, кожний фізичний, фізико-хімічний чи хімічний процес супроводжується виділенням або поглинанням тепла (тепловим ефектом). Під час протікання масообмінних процесів теплові ефекти, як правило, є незначними і ними можна знехтувати, аналізуючи теоретично статистику та кінетику даних процесів. Разом з цим існує клас дифузійно контрольованих хімічних процесів, для яких теплові ефекти є доволі високими і нехтувати їх впливом на кінетику неможливо. До цих процесів відносяться дифузійно контрольовані взаємодії деяких металів із кислотами, що супроводжуються значними тепловими ефектами. До особливостей даних процесів слід віднести той факт, що тепло виділяється на поверхні твердої фази і на поверхні є найвища температура. Це означає, що на поверхні взаємодії усі фізичні параметри системи значно відрізняються від середніх по об'єму параметрів, у першу чергу в'язкості рідини. Густина теплового потоку на поверхні твердої частинки  $q$  є рівною:

$$q = \beta \cdot C_R \cdot Q_R, \quad (2.3)$$

де  $Q_R$  – тепловий ефект реакції, Дж/кг.

Значення  $q$  прирівнювалось до густин теплового потоку, які розподіляються з поверхні твердої фази теплопровідністю у тверду частинку та тепловіддачею в об'єм рідини. Основою рішення є диференціальне рівняння теплопровідності, записане для частинок кулястої форми.

## 2.2. Експериментальні дослідження масообмінних процесів за участі твердої фази

Експериментальні дослідження проводили з метою:

- а) підтвердження теоретичних положень масообміну;
- б) визначення кінетичних коефіцієнтів масо обмінного процесу;
- в) проведення процесу з одинарними частинками;
- г) проведення процесу масообміну у нерухомому шарі;
- д) експериментального дослідження інтенсифікації масообміну;
- е) експериментального дослідження тепло– і масообмінних процесів;
- є) встановлення гідродинамічних залежностей.
- ж) порівняння експериментально визначених кінетичних коефіцієнтів з теоретичними на основі теорії локальної ізотропної турбуленції та критеріальних залежностей.

Кожний із процесів, що експериментально досліджувався у даній роботі, характеризується притаманними йому особливостями. Практично усі досліджувані процеси проходили експериментальну перевірку.

У випадку процесів розчинення твердих тіл досліджено вплив на коефіцієнт масовіддачі різної гідродинамічної обстановки. Одночасно визначався вплив зміни гідродинаміки на коефіцієнт масовіддачі, тобто можливість інтенсифікації даного процесу. Подано методику визначення пульсаційної компоненти швидкості під час перемішування рідини газовим середовищем.

Експериментально досліджено процес розчинення ансамблю частинок різного фракційного складу у періодичних умовах за змінної рушійної сили. Дано порівняння експериментальних результатів розчинення з теоретичними. На прикладі прямотечійного процесу розчинення бензойної кислоти у шарі визначено зміну концентрації по висоті шару. Експериментальне дослідження порівнювалось з теоретичним, у якому коефіцієнт масовіддачі визначався на основі критеріальної залежності. Проведення процесу неперервно та прямотечійно для будь-якого січення апарату

характеризується стаціонарністю. Якщо частинки в апараті є нерухомими, а рідина фільтрується через цей шар, створюються умови нестационарні, тому що змінюється діаметр твердих частинок. У роботі досліджено проведення процесу розчинення у нестационарних умовах. Як один із методів інтенсифікації процесів розчинення використано метод вакуумування системи тверде тіло – рідини і показано можливість використання цього методу у промисловій практиці.

Експериментальні дослідження процесів екстрагування з твердої фази передбачають визначення кінетичних коефіцієнтів для даного процесу у випадку одинарних частинок та дослідження процесів у шарі зернистого матеріалу. Речовина, що підлягає екстрагуванню, може залягати у твердій фазі у вигляді рідини, або у твердому виді. Якщо речовина залягає у виді рідкої фази, тоді вона переходить у об'єм рідини – екстрагента за рахунок молекулярної дифузії. Експериментальне дослідження полягає у тому, щоб визначити концентрацію даного компонента у рідкому екстрагенті та, користуючись теоретичними рішеннями для частинок певної форми, визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії. Процес проводили за інтенсивного перемішування системи, що дозволяє зняти зовнішню дифузійний опір у системі, тобто встановити таку інтенсивність перемішування, коли коефіцієнт масовіддачі за збільшення числа обертів не змінює свого значення.

У випадку екстрагування компоненту, що знаходиться у порах твердої фази у твердому стані, необхідно враховувати два моменти. У першій стадії проходить розчинення твердого компонента і утворюється границя розчинення. Нами цей процес досліджувався на одинарному капілярі і через прозору скляну стінку капіляра визначали границю переміщення розчинення.

Ці дані служили основою для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії. Експериментально визначено можливість інтенсифікації даного процесу за допомогою створення можливості кипіння рідини у капілярі. Даний метод проводився за умови вакуумування системи. Виникнення

парової фази у вигляді бульбашок перемішує рідину у самому капілярі, що прискорює розчинення твердої фази, яка підлягає екстрагуванню.

На прикладі екстрагування з шару зернистого матеріалу експериментально досліджувався процес екстрагування міді сульфату з інертних частинок. Проводилось визначення концентрацій на виході з колонного апарата та їх порівняння з теоретичними рішеннями.

Дослідження масообміну у трифазній системі вимагало проведення експериментальних досліджень з метою підтвердження теоретичних положень масообміну. Експериментально визначалось наявність у рідкій фазі сульфїтної та сульфатної кислоти під час поглинання діоксиду сульфуру водою. Експериментально визначалось утворення кальцію сульфїду та кальцію сульфату. Ці дані служили основою визначення коефіцієнта прискорення хемосорбційного процесу, ефективності поглинання діоксиду сульфуру.

Підтвердження теоретичних положень тепло масообміну проводилось на основі експериментальних досліджень. Враховуючи, що досліджувався масообмін у дифузійно контрольованих хімічних процесах, у яких тепло виділяється на поверхні взаємодії і змінює фізико-хімічні параметри системи. Експериментально визначався коефіцієнт масовіддачі та температура у твердій частинці. Ці дані порівнювались з теоретичними математичними моделями теплообміну та масообміну.

### **2.3 Методики дослідження тепло– і масообміну у системі тверде тіло – газ**

Дисперсні матеріали в основному складаються з частинок неправильної форми, тому для математичного опису дисперсного складу їх заміняють рівновеликою сферою що відповідає усередненому розміру частинки за об'ємом, зовнішньою поверхнею або за масою. Для визначення усереднених

геометричних розмірів частинок неправильної форми використовують: пряме вимірювання (за допомогою штангенциркуля, мікрометра або оптичного мікроскопу) у трьох взаємно перпендикулярних напрямках, а також розсіювання дисперсного матеріалу за допомогою механічних сит або грохотів (ситовий аналіз). В роботі використовували обидва методи.

**Методика визначення усереднення розмірів зерна пшениці, сирцевих гранул шлакового гравію і шлаку теплових електростанцій.**

Усереднений розмір зерен пшениці досліджуваних сортів визначали на основі прямих вимірювань у трьох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою мікроскопу SIGETA MB-120 40x-1000x LED Mono, сирцевих гранул за допомогою штангенциркуля ШН – 125, а шлаку – на основі ситового аналізу.

Згідно ГОСТ 13586.3-83 (Зерно. Правила приемки и методы отбора проб) із насипу пшениці брали 10 проб. З кожної проби вибирали 100 зернин для визначення основних лінійних розмірів. Враховуючи те, що зернина має подовгасту форму діаметр зернини визначали на основі розрахункової залежності [3]:

$$d_i = \sqrt[2]{a_i \cdot b_i}, \quad (2.4)$$

де  $a$  – ширина зернини, м;

$b$  – товщина зернини, м;

$i$  – номер зернини.

Усереднений діаметр для всіх проб визначали із розрахункової залежності [3]:

$$\bar{d}_i = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt[2]{a_i \cdot b_i}}{n}, \quad (2.5)$$

де  $n$  – сумарна кількість зернівок всіх проб одного сорту.

Насипну густину  $\rho_{нас}$  стаціонарного шару зерна пшениці визначали за стандартною методикою (ГОСТ 10840). Сухе зерно пшениці засипали у мірний циліндричний посуд з висоти 50 мм точно по центру за допомогою лійки до утворення конуса над ємністю. Зайве зерно «зрізали» лінійкою. Співвідношення між діаметром ємності та середнім діаметром зернини становило  $D/\bar{d}_u = 28$ . Аналогічно, як і зерна пшениці визначали насипну густину шлаку теплових електростанцій згідно методики ГОСТ 25699.14–93.

Зважування десяти проб здійснювали на аналітичній вазі AXSIS–3000. Насипну густину визначали із розрахункової залежності:

$$\rho_{нас} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.6)$$

де  $m_i$  – маса  $i$ -ої проби зерна, кг;

$V_i$  – об’єм  $i$ -ої проби зерна,  $m^3$ ;

$n$  – кількість проб.

Пікнометричним методом визначали пористість шару. Наповнювали водою мірний циліндр до певного об’єму ( $V_{води}$ ) і наважку зерна ( $m_{зерна}$ ) поміщали у мірний циліндр з дистильованою водою. Фіксували об’єм, який займає зерно ( $V_{зерна}$ ) та сумарний об’єм матеріалу з дистильованою водою ( $V_{сум}$ ) у мірному циліндрі. Об’єм пор у досліджуваному зразку ( $V_{пор}$ ) визначали із розрахункової залежності:

$$V_{пор} = (V_{води} + V_{зерна}) - V_{сум}$$

Пористість шару визначали із залежності:

$$\varepsilon_{ш} = 1 - \frac{V_{пор}}{V_{сум}}, \quad (2.7)$$

де  $\varepsilon_{ш}$  – пористість шару,  $m^3 / m^3$ ;

$V_{пор}$  – об'єм пор,  $m^3$ ;

$V_{сум}$  – сумарний об'єм,  $m^3$ .

Кожен експеримент проводили не менше десяти разів до отримання стабільних даних. Пористість шару визначали, як середнє зважене всіх експериментів для досліджуваних матеріалів.

На основі прямого вимірювання 100 зернин, обчислювали її геометричну поверхню за залежністю [10]:

$$S_3 = 4 \cdot \pi \cdot R \cdot (l + 3 \cdot R), \quad (2.8)$$

де  $a, b, l$  – лінійні розміри зернини, які розраховували як середньозважену величину, м;

$R$  – усереднений розмір зернини, який визначали із залежності:

$$R = (5 \cdot a + 6 \cdot b) / 60$$

Питому поверхню стаціонарного шару зерна пшениці визначали із залежності [27]:

$$a = \frac{N \cdot S_3 \cdot k}{V_{шару}}, \quad (2.9)$$

де  $k$  – коефіцієнт взаємного екранування поверхні частинок у стаціонарному шарі [16],

$N$  – кількість зернин в шарі,

$V_{шару}$  – загальний об'єм стаціонарного шару,  $m^3$ .

Еквівалентний діаметр каналів між частинками ( $d_e$ ) крізь який фільтрується тепловий агент, який визначає втрати тиску в стаціонарному шарі є визначальним розміром і його визначали із залежності [16]:



$$d_e = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a}. \quad (2.10)$$

Кут природного відкосу визначали згідно стандартної методики ГОСТ 28254–89.

Теоретично порізність стаціонарного шару (зерна пшениці і шлаку) згідно рекомендацій наведених у [3] визначали із залежності:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ум}}, \quad (2.11)$$

де  $\rho_{нас}$  – насипна густина,  $кг/м^3$ ;

$\rho_{ум}$  – умовна густина,  $кг/м^3$ .

Експериментально визначені значення порівнювали із розрахованими за залежністю (2.11). Максимальна відносна похибка не перевищувала  $\pm 6,7\%$ , що є цілком достатньо для проектних розрахунків.

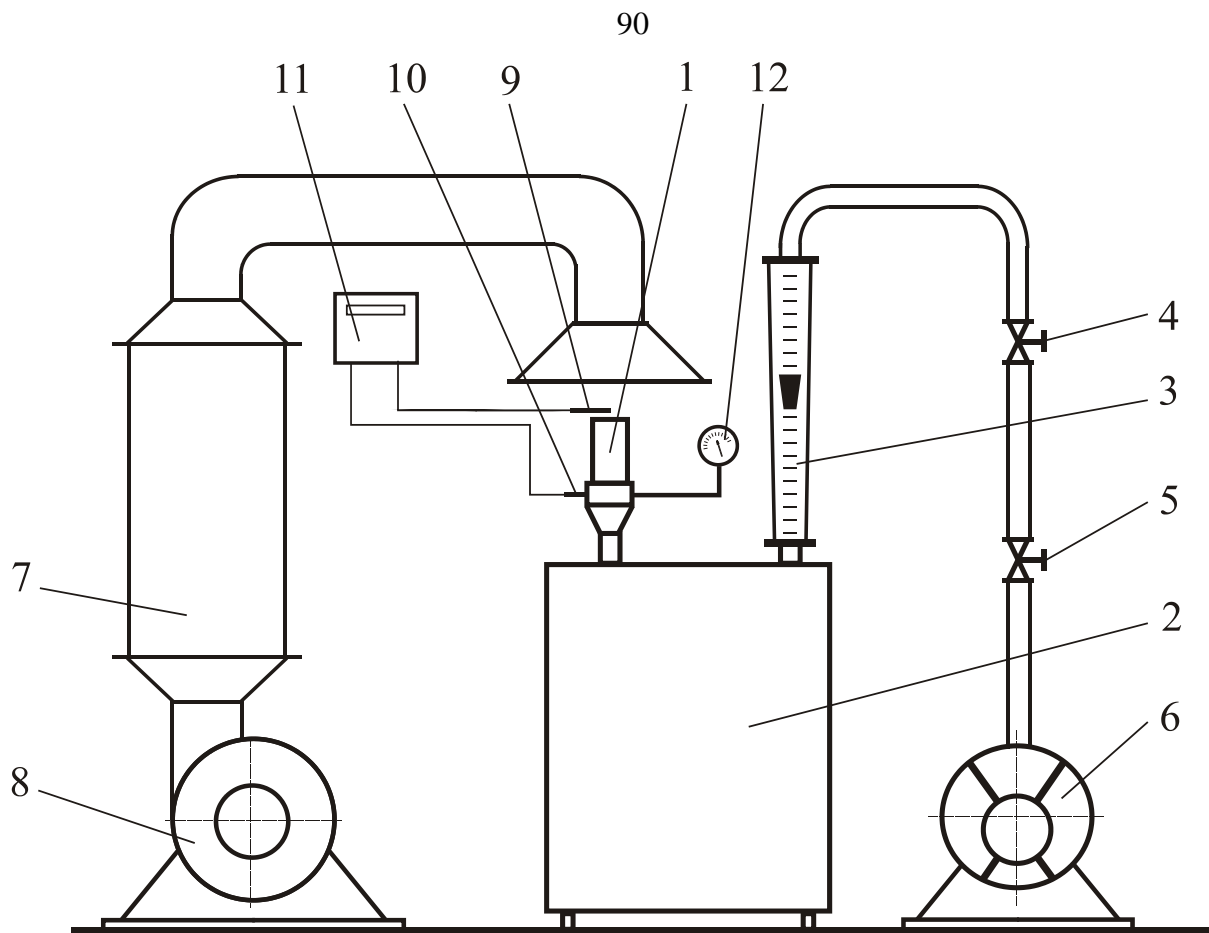
Усереднений діаметр частинок шлаку визначали на основі ситового аналізу із залежності:

$$\frac{1}{d_q} = \sum_{i=1}^N \frac{X_i}{d_i}, \quad (2.12)$$

де  $X_i$  – масова частка фракції шлаку з розміром частинок  $d_i$ .

Аналогічно усереднений діаметр сирцевих гранул визначали прямим вимірюванням лінійних розмірів трьохсот гранул штангенциркулем та усередненням результатів на основі залежності (2.12).

**Методики дослідження гідродинаміки, кінетики, теплообміну між дисперсним матеріалом і тепловим агентом та масообміном у процесі фільтраційного сушіння досліджуваних матеріалів.** Експериментальні дослідження проводили згідно апробованих методик та на лабораторній установці запропоновані у роботі [3], рис. 2.1.



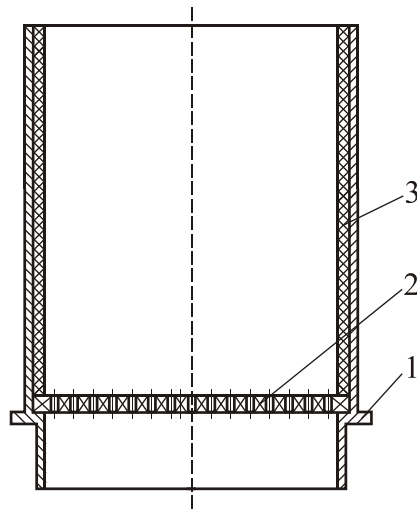
1 – контейнер, 2 – ресивер, 3 – ротаметр, 4, 5 – запірний і регулюючий вентилі, 6 – водокільцевий вакуумнасос, 7 – калорифер, 8 – вентилятор, 9, 10 – термопари, 11 – вимірювальний прилад, 12 – вакуумметр.

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки

Установка складається із контейнера 1 встановленого на ресивері 2, який через систему трубопроводів та ротаметр 3, запірний вентиль 4 і регулюючий 5 з'єднаний із водокільцевим вакуум – насосом 6. Над контейнером 1 встановлений дифузور електрокалорифера 7, який з'єднаний із вентилятором 8. Для вимірювання температури теплового агенту над шаром дисперсного матеріалу встановлена термопара 9, а на виході – термопара 10, які з'єднані із вимірювальним приладом 11. Розрідження під шаром матеріалу вимірювали вакууметром 12.

Схема контейнера представлена на рис. 2.2. Основу контейнера 1 виготовлено із дюралюмінію, а перфоровану перегородку 2 і циліндричну

вставку 3 – з теплоізоляційного матеріалу, щоби виключити кондуктивне нагрівання дисперсного матеріалу під час експерименту.



1 – корпус контейнера, 2 – перфорована перегородка,  
3 – теплоізоляційна вставка

Рисунок 2.2 – Схема контейнера для завантаження дисперсного матеріалу

**Методика дослідження гідродинаміки фільтрування газового потоку крізь стаціонарний шар досліджуваних матеріалів [3].** Висушений до постійної маси досліджуваний матеріал завантажували у контейнер через лійку, яку розташовували на висоті 50 мм над контейнером, щоби забезпечити рівномірності структури шару. Конус, який утворюється внаслідок завантаження матеріалу, вирівнювали і вимірювали його висоту за допомогою штангенциркуля з глибиноміром. Контейнер 1 із дисперсним матеріалом певної висоти встановлювали на ресивер 2. Включали вакуумнасос 6 і за допомогою регулюючого вентиля 5 встановлювали витрату повітря крізь шар досліджуваного матеріалу. Величину витрати визначали за показами ротаметра 3, а втрати тиску за показами вакуумметра 7. Кількість точок заміру становила не менше восьми. Кожний експеримент проводили не менше, ніж 3 – 4 рази. Для кожного експерименту брали свіжу пробу матеріалу. Для побудови графічних залежностей використовували середньоарифметичне цих замірів. Максимальна відносна похибка між отриманими значення у різних експериментах не перевищувала  $\pm 3,5\%$ .

**Методика дослідження кінетики фільтраційного сушіння** вологого матеріалу [3]. В контейнер завантажували певну наважку сухого матеріалу. Встановлювали необхідну швидкість фільтрування теплового агенту крізь шар сухого дисперсного матеріалу. Включали вентилятор 8 і калорифер 7, а після досягнення заданої температури, яка контролюється і підтримується постійною за допомогою терморегулятора РТ–100 з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , включали вакуум–насос 6, а контейнер 1 з вологим матеріалом встановлювали на ресивер 2. Через задані проміжки часу фіксували зміну ваги контейнера з точністю до 0,01 г. Якщо вага контейнера протягом 120 – 180 с залишалась незмінною експеримент припиняли.

**Методика дослідження зовнішнього теплообміну** [3]. Для дослідження зовнішнього теплообміну висушену до постійної ваги наважку дисперсного матеріалу завантажували у контейнер, виготовлений із теплоізоляційного матеріалу. Щоб температура верхніх і нижніх шарів дисперсного матеріалу змінювалась незначно, дослідження проводили у “короткому” шарі. Для цього висоту шару дисперсного матеріалу брали рівною  $(5 \div 6) \cdot d_{\text{ш}}$ , що забезпечити рівномірне фільтрування теплового агенту по всій площині контейнера. На висоті 20 мм над матеріалом і 20 мм під перфорованою перегородкою встановлювали ХК термопар для вимірювання температури теплового агенту. Вимірювання температури здійснювали за допомогою восьмиканального інтелектуального перетворювача ПТ – 108 з виводом інформації на персональний комп’ютер. Температуру на виході із шару дисперсного матеріалу з метою забезпечення високої точності вимірювали у чотирьох точках: у центрі контейнера та на відстані 5, 20 і 35 мм від його стінки і визначали як середнє арифметичне цих замірів. Над шаром дисперсного матеріалу температура теплового агенту підтримувалась постійною з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  за допомогою терморегулятора РТ–100 і двох ХК–термопар.

**Методика дослідження зовнішнього масообміну** [3]. Аналогічно як теплообміну проводили в короткому шарі вологого матеріалу, висота якого становила  $(5 - 6) \cdot d_{\text{ш}}$ . Тепловий агент профільтровували в напрямку “вологий матеріал – перфорована перегородка”. Час профільтровування теплового агента відповідної температури становив 15 с, а зважування – не більше 10 – 15 с. Для уникнення випаровування вологи під час зважування контейнер з матеріалом накривали кришкою. Для кожного експерименту брали свіжу наважку вологого матеріалу.

#### **2.4 Характеристика речовин, що приймали участь у масообмінних процесах**

У експериментальних масообмінних дослідженнях приймали участь різні представники твердої фази, а також рідка та газова фази. Кожна із цих речовин характеризується фізико–хімічними властивостями, які використовувались під час аналізу даного процесу. До цих властивостей належать густина речовини, молекулярна маса, розчинність у воді та інших розчинниках, в'язкість розчинів, коефіцієнти молекулярної дифузії, теплотехнічні характеристики (теплоємність, теплопровідність). Для твердих частинок важливою характеристикою є розміри твердої фази та їх форма. У

багатьох випадках форма частинок приводиться до кулястої. Важливим показником для даної речовини є її розповсюдження у природі та застосування у народному господарстві та у природоохоронних технологіях.

У процесах розчинення досліджувалось переведення твердих кристалів бензойної кислоти у розчин. **Бензойна кислота** ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) представляє собою за агрегатним станом тверді кристали різної форми, яка знаходить широке застосування у різних галузях хімічної та харчової промисловості, а також у медицині [1,2]. Бензойна кислота використовується у виробництві капролактаму, віскози, барвників (аніліновий синій, антрахінонові барвники),

у медицині як протимікробні та фунгіцидні препарати. Як консерванти у харчовій промисловості використовується бензойна кислота та її солі – бензоати натрію, калію, кальцію та інші [3, 4].

Молекулярна маса бензойної кислоти становить 122,12 кмоль/кг. За звичайних умов представляє собою безбарвні кристали, густина яких складає 1260 кг/м<sup>3</sup>. З дослідницької точки зору бензойна кислота слабо розчиняється у воді, на відміну від органічних розчинників, де вона добре розчиняється.

Цей факт вигідно використовувати у процесах розчинення, а саме під час визначення коефіцієнта масовіддачі, де за умов короткого часу розчинення можливо прийняти площу поверхні розчинення постійною. Розчинність бензойної кислоти залежить від температури. За температури 20°C величина розчинності становить 2,9 г/дм<sup>3</sup>. Інші дані щодо розчинності наведено на рис. 2.3.

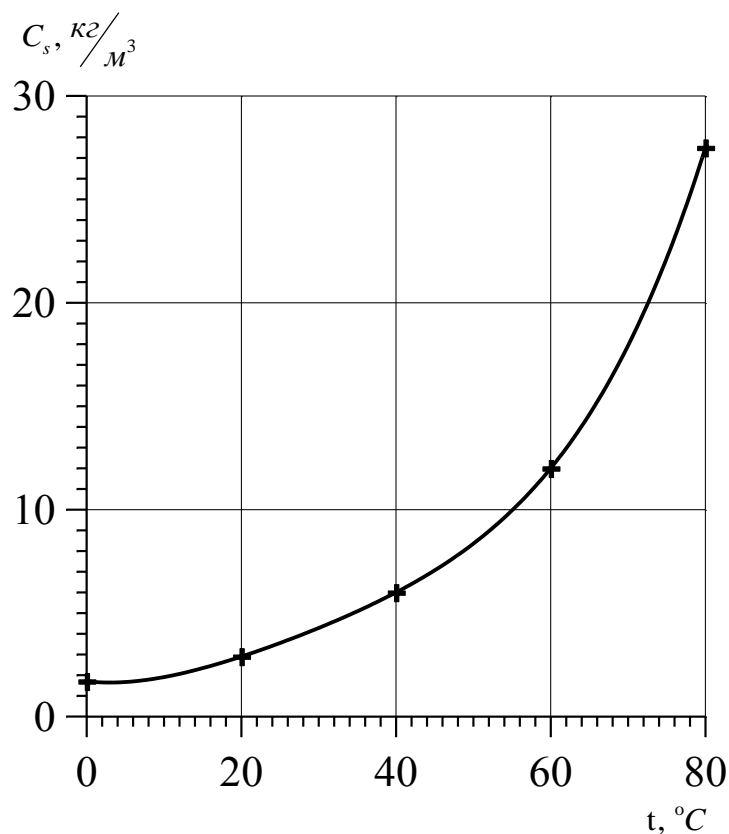


Рисунок 2.3 – Залежність концентрації насичення розчину бензойної кислоти від температури

Залежність розчинності бензойної кислоти у воді може бути описана математично

$$\ln C_s = 0,53 + 0,0325t. \quad (2.13)$$

У харчовій промисловості бензойна кислота виконує в основному функцію консерванту і її добавки не повинні перевищувати 0,1% від маси харчових продуктів. У реєстрі харчових додатків Європейського Союзу код бензойної кислоти становить E 210.

Очевидно, що дослідження розчинення бензойної кислоти становить не лише теоретичне значення, але і має важливе практичне значення. Особливо це стосується методів інтенсифікації процесу розчинення.

**Борна кислота  $H_3BO_3$ .** Біла кристалічна речовина неорганічного походження. Її використовують у вигляді розчину у медицині як слабкий антисептичний засіб, при виробництві скла, фарб та емалей, для дублення шкір. Водний розчин борної кислоти використовується у ядерних реакторах як поглинач нейтронів. Таким чином, використання борної кислоти можливе після її розчинення у воді, що було предметом дослідження дисертаційної роботи.

Молекулярна маса борної кислоти складає 61,8 кг/кмоль. Густина твердої фази – 1435 кг/м<sup>3</sup>. Розчинність борної кислоти у воді за температури +20°C 47,2 г/дм<sup>3</sup>. У порівнянні до бензойної кислоти розчинність є більшою.

**Сульфат калію  $K_2SO_4$ .** Молекулярна маса  $K_2SO_4$  174,26 кг/кмоль. Представляє собою білі кристали. Густина сульфату калію становить 2660 кг/м<sup>3</sup>. У природі калію сульфат входить до складу мінералів, що є подвійними солями: шеніт, лангбейніт, леоніт, полігаліт, сингеніт. Більшість солей, до яких входить калію сульфат, характеризуються дифузійним типом розчинення. Для цих процесів коефіцієнт масовіддачі знаходиться у границях  $10^{-4} - 10^{-5}$  м/с. Розчинення деяких компонентів з калію сульфатом проходить за кінетичним механізмом. Для цих компонентів значення кінетичного коефіцієнта дорівнює  $10^{-8} - 10^{-9}$  м/с. Наприклад, до цих сполук належить лангбейніт  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ . У даних дослідженнях використовувались дифузійно розчинні солі, що є предметом процесів та апаратів хімічної

технології. Калію сульфат використовується в основному як калійне добриво. Під час його виробництва першою стадією є процес розчинення [83].

**Калію хлорид KCl.** Калію хлорид належить до сполук, які знаходять широке застосування у народному господарстві, особливо у сільському господарстві. Разом із фосфором та азотом сполуки калію є тими елементами, без яких неможливий розвиток рослин. Тому їх виробництво є крупнотонажним. Першою технологічною стадією є розчинення подрібненої мінеральної сировини, що містить сполуки калію. Молекулярна маса калію хлориду дорівнює 74,56 кг/кмоль. Густина твердої речовини 1984 кг/м<sup>3</sup>. Відмічається значна залежність розчинності KCl у воді від температури. За температури 0°C розчинність становить 281 г/дм<sup>3</sup>; за температури 20°C – 340 г/дм<sup>3</sup>; за температури 100°C – 567 г/дм<sup>3</sup>. Цю властивість широко використовують у галургійній технології з метою розчинення KCl із його сполуки з натрій хлоридом (природна сіль сильвініт) у насиченому розчині NaCl, розчинність якого з температурою змінюється незначно.

Крім виробництва калійного добрива калій хлорид використовується у медицині, де він відіграє важливу роль у регулюванні функцій організму, під час порушення серцевого ритму та інших захворюваннях. У промисловості калій хлорид використовується під час будівництва та реставрації свердловин як компонент бурильного розчину.

**Натрій хлорид NaCl.** Натрій хлорид є однією з найбільш розповсюджених сполук у природі. Ця сполука знаходить значне застосування у хімічній, харчовій та інших галузях промисловості. Натрій хлорид у хімічній промисловості використовується для одержання гідроксиду натрію NaOH, соди Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, хлору Cl<sub>2</sub> водню H<sub>2</sub>, металічного натрію Na. Значні кількості солі використовує харчова промисловість, медична для приготування ізотонічних розчинів, у оптиці, регенерації Na-катионітових фільтрів у процесах іонного обміну та інших.



Молекулярна маса натрій хлориду 58,44 кг/кмоль. Густина твердої речовини 2165 кг/м<sup>3</sup>. Розчинність у воді залежно від температури наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Розчинність натрій хлориду у воді залежно від температури

Температура, °С	Розчинність, кг/м <sup>3</sup>
0	356
25	359
100	391

З наведених даних видно, що розчинність натрій хлориду з ростом температури зростає незначно. Виконаємо порівняння зростання розчинності з 0 °С до 100 °С. Для натрій хлориду розчинність зросте

$$\frac{391 - 356}{391} \cdot 100 = 9,8\%.$$

Для калій хлориду розчинність збільшиться на величину

$$\frac{567 - 281}{281} \cdot 100 = 101,8\%.$$

Як видно з наведених обчислень розчинність калій хлориду з ростом температури збільшується значно швидше у порівнянні до розчинності натрій хлориду. Це збільшення становить величину більше 10 раз.

Оскільки застосування натрій хлориду відбувається через переведення солі у рідкий стан, тобто через розчинення, у табл. 2.2 наведено густини розчинів залежно від концентрації солі у воді.

Таблиця 2.2 – Густини розчину натрій хлориду залежно від концентрації

Концентрація NaCl, %мас.	Густина розчину, кг/м <sup>3</sup>
1	1005
10	1071
20	1148
26	1197

У розділі 4 показано, як впливає зростання концентрації розчину на зміну об'єму рідкої фази. Зробимо підрахунок об'єму для розчину NaCl у порівнянні до об'єму води, для якої густина становить 1000 кг/м<sup>3</sup>. Для 1000 кг/м<sup>3</sup> масі 1000 кг відповідає об'єм 1 м<sup>3</sup>. Для концентрації солі NaCl 26 %мас. густина розчину становить 1197 кг/м<sup>3</sup>. Це означає, що об'єм розчину, у якому буде знаходитись 1000 кг солі, дорівнюватиме лише 0,835 м<sup>3</sup>. Тобто, різниця у величині об'ємів складає 16,5%. Цю різницю необхідно враховувати під час аналізу процесів розчинення та екстрагування.

**Купрум сульфат (міді сульфат) CuSO<sub>4</sub>; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.** Міді сульфат використовується для одержання міді електролітичним методом, для гальванічного покриття, як фунгіцид у сільському господарстві та інше. Молекулярна маса безводної солі становить 159,6 кг/кмоль; кристалогідрату – 249,7 кг/кмоль. Густина безводної солі 3600 кг/м<sup>3</sup>; кристалогідрату солі – 2286 кг/м<sup>3</sup>. Розчинність у воді 205 г/дм<sup>3</sup> за температури 20°C.

Сполуки купруму виявляють токсичні властивості і для них встановлені гранично – допустимі концентрації. Допустимі концентрації купруму у водоймах господарсько – питного призначення становлять 0,1 г/м<sup>3</sup>. Для водоймищ рибогосподарського призначення гранично – допустима концентрація складає 0,005 г/м<sup>3</sup>. Сполуки міді мають здатність накопичуватись у ґрунті, з якого через атмосферні опади потрапляють у водні горизонти і їх забруднюють. Очищення ґрунтового середовища може здійснюватись екстрагуванням цього компонента та аналогічних інших важких металів.

**Сірки діоксид SO<sub>2</sub>.** Сірки діоксид використовується у багатьох сферах народного господарства, у першу чергу під час виробництва сірчаної кислоти, у целюлозній промисловості. Разом з цим сірки діоксид потрапляючи в атмосферу спричиняє її забруднення. Він належить до одного з найбільш небезпечних забруднювачів атмосферного повітря. Його концентрація зростає у повітрі під час виробництва сірчаної кислоти, але основна маса потрапляє в атмосферу під час спалювання вугілля у теплоенергетиці, тому що у вугіллі міститься 2 – 3% сірки. Потрапляючи до атмосфери, SO<sub>2</sub> розсіюється у ній, викликаючи парниковий ефект, виникнення та випадання до поверхні Землі кислотних дощів, руйнування озонового шару, виникнення зимового (лондонського) смогу. Зменшувати емісію SO<sub>2</sub> в атмосфері можливо лише на підприємстві, де виникають ці шкідливі викиди. Запропонований метод уловлення оснований на процесах абсорбції та дифузійно контрольованого хімічного розчинення у рідині кальцію карбонату. Реагентом у рідкій фазі є сульфідна кислота, що утворюється під час абсорбції SO<sub>2</sub> водою. Під час абсорбції слід приймати до уваги фізико – хімічні характеристики газу. Молекулярна маса SO<sub>2</sub> становить 64, густина за атмосферного тиску 101,3 кПа та температури 20°C – 2,926 кг/м<sup>3</sup>. Газ розчинний у воді та утворює сірчисту кислоту, яка за наявності кисню переходить у сірчану кислоту. Гранично допустима разова концентрація SO<sub>2</sub> у повітрі становить 0,5 мг/м<sup>3</sup>, добова доза не повинна перевищувати 0,05 мг/м<sup>3</sup>.

У процесах тепло масообміну використовувалась система тверде тіло – рідина, причому твердою фазою служили метали магній та цинк, які дифузійно розчиняються у кислотах.

**Магній Mg.** Сріблясто-білий метал з атомною масою 24,3 кг/кмоль. Густина Mg становить 1738 кг/м<sup>3</sup>. Для теплових процесів важливими є теплофізичні характеристики. Питома теплоємність становить 1,025 Дж/(К·моль), теплопровідність – 156 Вт/(м·К).

**Цинк Zn.** Цинк знаходить широке застосування для покриття металів та виробів зі сталі, для утворення сплавів з алюмінієм, міддю та магнієм. Його використовують в автомобілебудуванні, електротехнічній промисловості. Він відноситься до групи важких металів та характеризується токсичністю. Молекулярна маса цинку становить 65,4 кг/кмоль, густина 7133 кг/м<sup>3</sup>. Питома теплоємність металу 25,38 Дж/(К·моль), коефіцієнт теплопровідності 116 Вт/(м·К).

**Зерно пшениці** є складним біологічним капілярно–пористим матеріалом із складною внутрішньою структурною будовою. Воно має неправильну видовжену форму, що впливає на формування стаціонарного шару, гідродинамічні та теплофізичні його характеристики. Зерно є термолабільним і крихким матеріалом. Окрім цього, воно є живою біологічною системою у якій відбуваються різноманітні життєві процеси. Його теплофізичні властивості залежать від вологості та хімічного складу. Фізичну модель зерна пшениці можна представити у вигляді біологічного тіла, що складається із зовнішньої оболонки, зародка та ендосперму [15, 117М]. Зерно характеризується хорошими сорбційними властивостями внаслідок того, що воно є капілярно–пористе тіло, а наявність біохімічних речовин сприяють поглинанню та утримуванню вологи. Волога в зерні пшениці міститься на поверхні, у капілярах та в середині клітин.

Всю вологу, яка міститься у зерні пшениці умовно можна розділити на чотири види:

- вільну, яка утримується на зовнішній поверхні;
- абсорбційно зв'язану вологу, яка міститься у внутрішніх капілярах;
- вологу, яка міститься у клітинах;
- хімічно зв'язану, яка утримується силами хімічної взаємодії.

Зерно за вмістом вологи поділяють на сухе (вологість до 14%), середньої сухості (14–16%), вологе (16–18%) та сире (більше 18%) [119М].

Внаслідок взаємодії зернової маси з навколишнім середовищем вологість зерна безперервно змінюється до досягнення рівноважної вологості. Рівноважна вологість зерна пшениці наведена у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Рівноважна вологість зерна пшениці [10, 64]

Культура	Відносна вологість повітря %						
	15	30	45	60	75	90	100
Пшениця тверда	6,6	8,5	10,1	11,5	14,1	19,3	26,7
Пшениця м'яка	6,3	8,5	10,6	11,9	14,6	19,7	26,6

Основними теплофізичними властивостями зерна є питома теплоємність, теплопровідність і коефіцієнт температуропровідності. Відповідні значення теплофізичних характеристик зерна пшениці наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Основні характеристики зерна пшениці [10, 64]

Кут природного відкосу, град.	Шпаруватість, %	Натура, кг/м <sup>3</sup>	Питома густина, кг/м <sup>3</sup>	Маса 1000 зерен, г	Теплоємність, кДж/(кг·К)	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Температуро-провідність, ×10 <sup>-9</sup> , м <sup>2</sup> /с
23–38	35–45	690–760	1200–1500	22–48	1,8–2,1	0,12–0,3	91,5–72,2

**Шлак** теплових електростанцій це полідисперсна суміш склистих частинок неправильної форми розміром 0,16 – 15 мм, яка містить незначну кількість незгорілих частинок вугілля. Скловидна структура шлаку характеризується наявністю полімерно-кристалічних уламків мулітового складу. Шлак це пористий матеріал з невеликою кількістю відкритих пор, які відрізняються між собою за розмірами та взаємним розташуванням. Внаслідок того, що на теплових електростанціях застосовують систему гідротранспорту золошлакових сумішей у відвали початкова вологість шлаку

окремих частинок становить приблизно 7 – 10%. Однак, у стаціонарному шарі шлаку міститься вільна волога, яка утримується між частинками силами поверхневого натягу, а її кількість залежить від гранулометричного складу.

Для виробництва сирцевих гранул шлакового гравію вологість шлаку перед подрібненням повинна становити не більше 2%. Згідно літературних даних істина густина шлаків становить – 2,3...2,7г/см<sup>3</sup>, насипна густина знаходиться в межах 1100...1700 кг/м<sup>3</sup>, та змінюються відповідно до гранулометричного складу.

Теплопровідність та теплоємність шлаку теплових електростанцій не залежить від хімічного складу (в межах ± 10 %). Наближено теплопровідність шлаку можна визначити із розрахункової залежності [9]:

$$\lambda = 0,54 \cdot \frac{\rho'}{\rho_c} \cdot [1 + 0,7 \cdot 10^{-3} t + 0,2 \cdot 10^{-3} t(\rho_c - \rho')], \quad (2.14)$$

де  $\rho'$ ,  $\rho_c$  – умовна та істина густина шлаку, за 0° С, кг/м<sup>3</sup>.

Теплоємністю шлаку визначають із залежності [9]:

$$\bar{c} = a + \bar{b} \cdot t - \frac{d}{T^2}, \quad (2.15)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $d$  – експериментально визначені константи,

$a = 0,205$  (в твердому стані),

$b = 0,245 \cdot 10^{-4}$ ;

$d = 0,29 \cdot 10^4$ .

**Сирцеві гранули** шлакового гравію виготовляють з шихти, яка складається із суміші: 86% шлаку та 14% глини. Процес гранулювання відбувається в основному у дискових грануляторах. Вологість утворених сирцевих гранул становить 14%. Внаслідок гранулювання утворюються гранули округлої форми з рівномірним розподілом пор по об'єму гранули, які заповнені водою. Згідно технологічного регламенту виробництва

шлакового гравію їх необхідно висушувати до вологості 2 % перед поданням їх у піч для відпалу.

## 2.5 Аналіз похибок вимірювань

Експериментальні дослідження вимагають кілька разового повторювання з метою правильної оцінки одержаних результатів та мінімізації похибок експерименту. Оцінка похибок вимірювання та обробки експериментальних даних графічним методом під час визначення кінетичних коефіцієнтів проводилась наступними методами.

Середньоквадратичне відхилення  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.16)$$

де  $x$  – значення параметру, визначене в експерименті;

$\bar{x}$  – середньоарифметичне значення;

$n$  – число експериментів.

Дисперсію значень випадкової величини :

$$D(x) = \sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.17)$$

## Висновки до другого розділу

1. Наведено методологію теоретичного та експериментального дослідження масообмінних процесів з твердою фазою та математичні залежності для визначення кінетичних коефіцієнтів.

2. Наведено методики дослідження масообміну у системі тверде тіло – рідина та представлено методи аналізу рідкої фази під час експериментальних досліджень.

3. Представлено схему експериментальної установки фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів та методику проведення досліджень гідродинаміки, кінетики сушіння, тепло– і масообміну.

4. Наведено фізико–хімічні характеристики речовин, що приймали участь у проведенні досліджень.

5. Представлено залежності для визначення похибок досліджень.

Матеріали другого розділу висвітлено у роботах [245, 246, 247, 249, 251, 252, 253, 255, 257, 258, 265, 270, 271, 273, 278, 285, 286, 290].



**РОЗДІЛ 3****ТЕПЛОМАСООБМІН У СИСТЕМІ ТВЕРДЕ ТІЛО – ГАЗ**

**Постановка проблеми.** Тепломасообмінні процеси у системі тверде тіло – газ широко розповсюджені у хімічній промисловості, від інтенсивності яких у значній мірі залежить собівартість і якість готової продукції. До цих процесів належать адсорбція (десорбція), а також всі методи висушування вологої сировини. Теплообмін між твердим тілом і газом відбувається конвективно або кондуктивно, в стаціонарному або зваженому стані, а масообмін шляхом зовнішньої та внутрішньої дифузії. В більшості випадків ці процеси є нестаціонарними, а теплообмін ускладнений масообміном.

Інтенсивність тепломасообміну у системі тверде тіло – газ визначається кількістю теплоти, яка передається від теплового агенту до твердого тіла і залежить від швидкості омивання твердого тіла тепловим агентом, тобто коефіцієнтів тепло– і масовіддачі, різницею температур між поверхнею твердого тіла і газовим потоком, різницею між насиченням газового потоку парами рідини і на поверхні твердого тіла, поверхнею між фазового контакту, структурною будовою твердого тіла (наявністю пор і капілярів, розподілом пор і капілярів за розміром), кількістю вільної та зв'язаної вологи, енергією зв'язку вологи з матеріалом тощо.

Найбільш ефективно тепломасообмінні процеси у системі тверде тіло – газ відбуваються коли поверхня міжфазного контакту є максимально можливою. Такі умови можна забезпечити у зваженому або стаціонарному шарі під час процесу десорбції адсорбенту в адсорбері періодичної дії, або під час фільтраційного сушіння. Перевагою тепломасообмінних процесів у стаціонарному шарі є те, що дійсна швидкість руху газу крізь шар дисперсного матеріалу визначається з точки зору науково обґрунтованих і техніко–економічних міркувань. Тепломасообмін у зваженому шарі є менш ефективним, бо дійсна швидкість руху газового потоку визначається аеродинамічними характеристиками твердих частинок дисперсного

матеріалу, і відповідно, коефіцієнти тепло– і масообміну є значно меншими, ніж у стаціонарному шарі. В обох випадках важливе значення має гідродинаміка процесу, бо швидкість руху теплового агента визначає товщину гідравлічного, теплового і дифузійного пограничних шарів, і відповідно визначає інтенсивність та енергетичні затрати на процес. Окрім гідродинаміки на ефективність процесу впливають теплообмін, масообмін і кінетика, які з одного боку визначаються гідродинамічними умовами, а з іншого структурною будовою твердих частинок, їхнім вологовмістом та енергією зв'язку вологи з твердим скелетом. Механізм видалення вологи із матеріалів органічного і неорганічного походження має різний характер, тому об'єктами дослідження обрано зерно пшениці (волога міститься у клітинах і міжклітинному просторі), сирцеві гранули шлакового гравію (наявна вільна і зв'язана волога), шлак теплових електростанцій (містить тільки вільну вологу). Тому тепломасообмін у системі тверде тіло газ будемо досліджувати під час фільтраційного сушіння вищевказаних дисперсних матеріалів.

### **3.1 Гідродинаміка фільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар дисперсного матеріалу**

Гідродинаміка фільтрування газового потоку крізь стаціонарний шар дисперсного матеріалу визначає ефективність технологічного процесу. Швидкість фільтрування газового потоку визначає рівень турбулентності в каналах між частинками і, відповідно, товщину теплового і дифузійного пограничного шару де теплообмін відбувається шляхом теплопровідності, а масообмін шляхом молекулярної дифузії. Саме ці явища є лімітуючими в процесі фільтраційного висушування вологих дисперсних матеріалів і визначають інтенсивність процесу в цілому. Внаслідок того, що зростання швидкості фільтрування газового потоку приводить з одного боку до

зростання втрат тиску, і відповідно до затрат енергії, а з іншого до зростання коефіцієнтів тепловіддачі і масовіддачі, важливо встановити розрахункові залежності, які б дали змогу прогнозувати ці затрати та обирати економічно обґрунтовані технологічні параметри процесу фільтраційного сушіння.

**Основні геометричні характеристики досліджуваних матеріалів.**

Гідродинамічний опір стаціонарного шару зерна пшениці визначають гранулометричний склад, різноманітність форми окремих зерен, висота шару, степінь взаємного екранування поверхні зерен у шарі, тобто ефективна питома поверхня, яку омиває газовий потік.

Основні геометричні характеристики окремих зерен досліджуваних сортів пшениці визначали за методиками наведеними у другому розділі. Результати замірів та усереднені розміри зерен наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Геометричні характеристики зерна пшениці досліджуваних сортів

Сорт	Усереднені лінійні розміри, м			Усереднений діаметр $d_c \cdot 10^3, м$	Площа зовнішньої поверхні $S_s \cdot 10^5, м^2$	Об'єм $V_z \cdot 10^8, м^3$
	Довжина $l \cdot 10^3, м$	Товщина $a \cdot 10^3, м$	Ширина $b \cdot 10^3, м$			
Золото–колоса	7,01	3,15	3,88	3,49	7,32	4,54
Лінкор	6,99	3,11	3,91	3,47	7,30	4,50
Нива Київщини	7,03	3,21	3,67	3,39	7,12	4,40
Вільшана	7,04	3,06	3,96	3,51	7,35	4,52

Площу геометричної поверхні та об'єм зернини пшениці визначали за залежностями, які запропонував І. Р. Дударев [10], достовірність яких підтверджено багатьма авторами:

$$V_z = 0.15 \cdot l \cdot [1.6 \cdot a^2 + b \cdot (b + a)] . \quad (3.1)$$

де  $a$  – товщина, м;

$b$  – ширина, м;

$l$  – довжина, м.

Шпаруватість (порізність) зерна є важливою характеристикою пористої структури стаціонарного шару, бо саме порізність визначає енергетичні затрати на фільтрування газового потоку під час фільтраційного сушіння. Порізність, насипну  $\rho_{нас}$  та уявну  $\rho_{ум}$  густину досліджуваних сортів пшениці визначали за стандартними методиками, які наведені у другому розділі. Питому поверхню стаціонарного шару, яку омиває тепловий агент визначали на основі залежності (2.9). Коефіцієнт взаємного екранування  $k$  поверхні зернин у стаціонарному шарі обирали на основі рекомендацій наведених у технічній літературі [16] ( $k=0,7$ ). Отримані результати наведені у табл. 3.2 і 3.3.

Таблиця 3.2 – Основні характеристики стаціонарного шару зерна пшениці

Сорт	Маса 1000 зерен $G^{1000} \cdot 10^3$ , кг	$\rho_{нас}$ кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{ум}^{експ}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{ум}^{роз}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{ум}$ , кг/м <sup>3</sup>
Золото– колоса	46,1	751,81	1180,07	1182,11	1181,09
Лінкор	42,0	738,92	1171,93	1171,03	1171,48
Нива Київщини	42,7	749,38	1172,63	1174,58	1173,61
Вільшана	42,4	744,55	1159,06	1156,13	1157,6

Таблиця 3.3 – Основні параметри стаціонарного шару зерна пшениці

Сорт	$\varepsilon_w, \text{м}^3/\text{м}^3$	$k$	$a_0, \text{м}^2/\text{м}^3$	$a, \text{м}^2/\text{м}^3$	$d_e \cdot 10^3, \text{м}$
Золото– колоса	0,364	0,7	1026,27	821,01	1,77
Лінкор	0,369		1023,63	818,90	1,80
Нива Київщини	0,362		1032,06	825,65	1,75
Вільшана	0,356		1048,21	838,56	1,70

Гранулометричний склад шлаку теплових електростанцій визначали на основі ситового аналізу, результати експерименту наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Гранулометричний склад шлаку теплових електростанцій

Фракція, $\times 10^3, \text{м}$	Масова частка, $x_i$	$\bar{d}_i = \frac{d_{\max} + d_{\min}}{2}$
0,14–0,315	0,014	0,226
0,315–0,63	0,036	0,472
0,63–1,25	0,114	0,940
1,25–2,50	0,155	1,875
2,50–5,00	0,349	3,750
5,00–10,00	0,332	7,500
$d_q = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{d}_i}{x_i}$		2,084

Сирцеві гранули шлакового гравію виготовляють на дискових грануляторах їх розмір лежить в межах 10 – 15мм. Для визначення діаметру сирцевих гранул брали 500 шт, за допомогою штангенциркуля визначали їх діаметр і розділивши їх на п'ять фракцій визначали усереднений діаметр як середнє арифметичне, а ваговим методом визначали їх масову частку. Аналогічно, як і для шлаку визначали усереднений діаметр гранул як середнє зважене. Результати експерименту наведені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Гранулометричний склад сирцевих гранул шлакового гравію

$d_{усер} \cdot 10^3, м$	10,46	11,51	12,43	13,44	14,26
Масова частка	0,093	0,286	0,311	0,169	0,121

Основні характеристики стаціонарного шару шлаку та сирцевих гранул, розраховані за залежностями наведеними у другому розділі у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Основні характеристики досліджуваних матеріалів

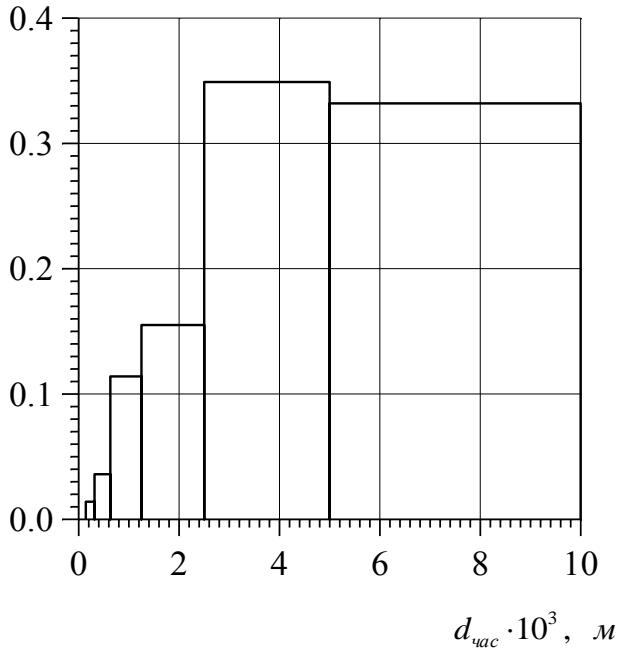
Матеріал	$d_q \cdot 10^3, м$	$d_e \cdot 10^3, м$	$\rho_{нас.}, кг/м^3$	$\varepsilon, м^3/м^3$	$\varphi_c$	$f_{ум}, м^2/м^3$	$K_e$	$a, м^2/м^3$
Шлак	2,08	7,47	1350	0,35	0,6	3125	0,72	2250
Сирцеві гранули	12,8	5,07	1230	0,38	0,95	306	0,98	300

Графічне відображення гранулометричного складу шлаку ТЕС і сирцевих гранул наведений на рис. 3.1.

Згідно методики наведеної у другому розділі експериментально визначали втрати тиску в шарі зерна різних сортів пшениці за фіктивної швидкості газового потоку  $0 < v_0 \leq 3,0 м/с$ . Досліджувані висоти стаціонарного шару зерна пшениці становили Н=80, 110, 140, 180 і 220 мм. Кожна точка експерименту є середньозваженим значенням не менше шести експериментів. Результати експериментальних досліджень для досліджуваних сортів пшениці наведені на рис. 3.2.

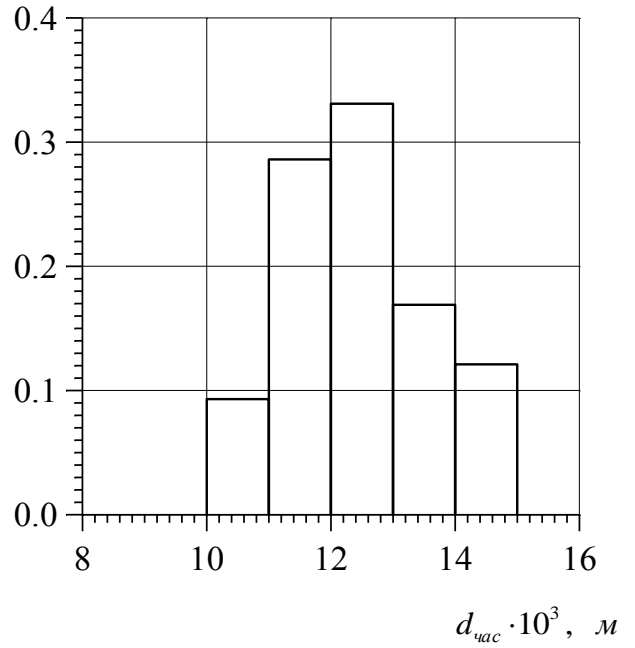
Аналіз рис. 3.2. вказує на те, що на втрати тиску в стаціонарному шарі зерна пшениці має вплив інерційна та в'язкісна складова, про що свідчить параболічний характер експериментальних кривих. Незначні втрати тиску  $\Delta P \leq 15 \cdot 10^3 Па$  в стаціонарному шарі зерна пшениці вказують на те, що для висушування вологого зерна можна застосувати фільтраційне сушіння.

Масова частка



а)

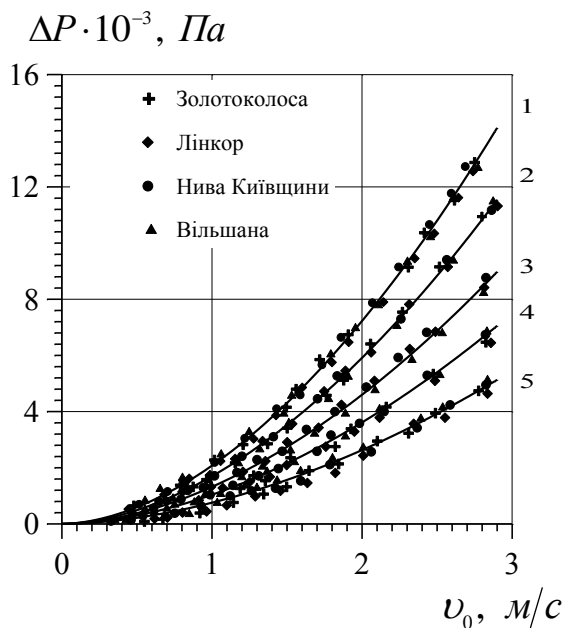
Масова частка



б)

Рисунок 3.1 – Гранулометричний склад: а) шлаку ТЕС, б) сирцевих гранул

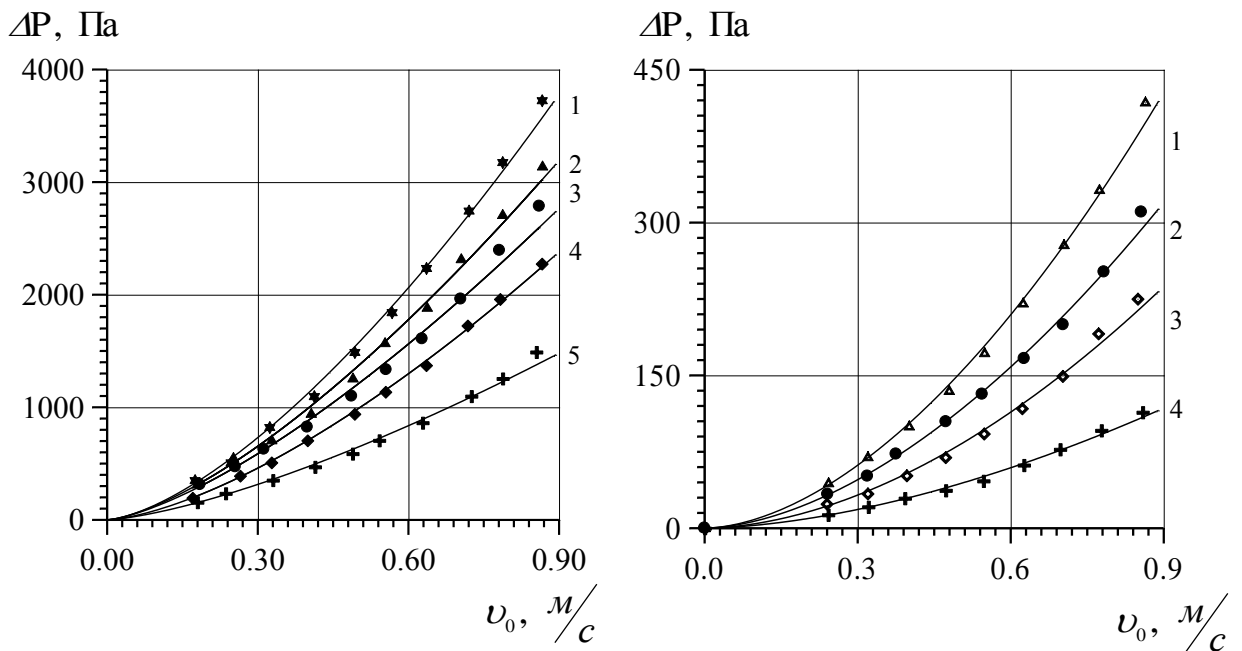
Окрім гідродинаміки фільтрування газового потоку крізь шар зерна пшениці також проведено експериментальні дослідження щодо шлаку теплових електростанцій та сирцевих гранул шлакового гравію. Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 3.3.

Рис. 3.2. Залежність втрат тиску  $\Delta P$  стаціонарного шару досліджуваних сортів зерна пшениці від фіктивноїшвидкості  $v_0$ 

Н: 1 – 220мм, 2 – 180мм,

3 – 140мм, 4 – 110мм,

5 – 80мм



а) шлак теплових 1 –  $H = 190$ мм, 2 – 160мм, 3 – 130мм,  
4 – 100мм, 5 – 70мм; б) сирцеві гранули шлакового гравію  
1 –  $H = 240$  мм, 2 – 180 мм, 3 – 120 мм, 4 – 60 мм

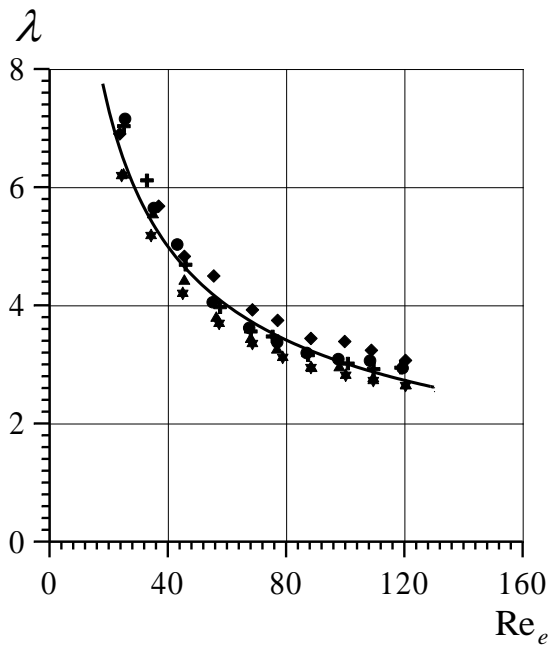
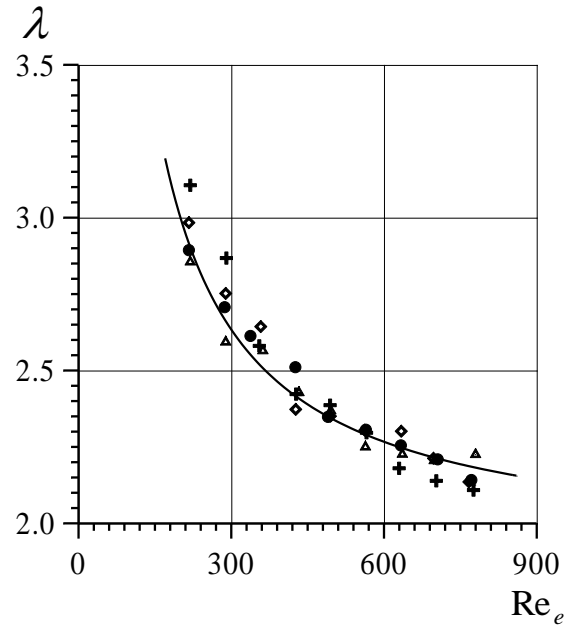
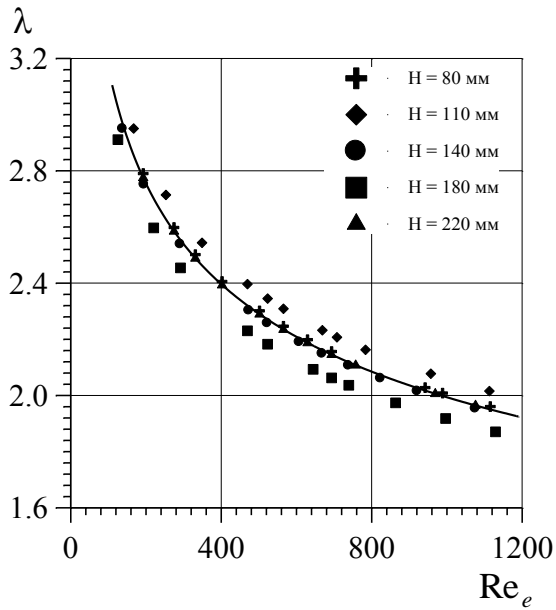
Рисунок – 3.3. Залежність втрат тиску  $\Delta P$  у стаціонарному шарі від  
фіктивної швидкості  $v_0$

Аналогічно, як для зерна пшениці втрати тиску в стаціонарному шарі як для шлаку теплових електростанцій, так і сирцевих гранул шлакового гравію є незначними ( $\Delta P \leq 4000$  Па,  $\Delta P \leq 450$  Па, відповідно), тому для висушування цих матеріалів можна рекомендувати фільтраційне сушіння.

Для прогнозування втрати тиску в стаціонарному шарі дисперсного матеріалу на практиці широко застосовують залежність Дарсі–Вейсбаха. Однак, для його застосування необхідно експериментально визначити коефіцієнт гідравлічного опору  $\lambda$ . Для цього експериментальні значень наведені на рис. 3.2 і рис. 3.3 представимо у вигляді функціональної залежності  $\lambda = f(\text{Re}_e)$  рис. 3.4.

Кожна точка на графічній залежності рис. 3.4 представляє собою усереднені дані не менше трьох експериментів для досліджуваних матеріалів.





а) зерна досліджуваних сортів  
пшениці

б) шлаку;

в) сирцевих гранул

Рисунок 3.4 – Залежність коефіцієнту  
гідравлічного тертя ( $\lambda$ ) від числа  
Рейнольдса ( $Re_e$ ) для:

Апроксимація експериментальних даних наведених на рис. 3.4 степеневою функцією дала змогу представити коефіцієнт гідравлічного опору  $\lambda = f(Re_e)$  у вигляді розрахункової залежності:

$$\lambda = \frac{150}{Re_e} + 1.9 \quad . \quad (3.2)$$

$$\lambda = \frac{120}{Re_e} + 1.8 \quad (3.3)$$

$$\lambda = \frac{250}{\text{Re}_e} + 1,8 \quad (3.4)$$

Варто зазначити, що отримані розрахункові залежності залежності (3.2), (3.3) і (3.4) корелюються із залежностями, які отримали інші дослідники [8–11, 14]. Однак в даній роботі досліджували різні сорти пшениці, гранулометричний склад шлаку і сирцевих гранул шлакового гравію є змінними в межах кожної проби, тому незначна розбіжність є цілком допустимою. Це означає, що отримані залежності у випадку стихійного формування стаціонарного шару можна застосовувати і для інших сортів пшениці, шлаку інших теплових електростанцій, сирцевих гранул отриманих на інших грануляторах, інших висот стаціонарного шару в межах досліджуваних чисел Рейнольдса.

Разом із цим, отримані залежності відрізняються від загальновідомої залежності [15, 16] для дисперсних матеріалів кулястої форми, що пояснюється стихійністю формування стаціонарного шару, впливом неправильної форми частинок матеріалу, які формують канали, неоднорідністю сформованого шару як в поперечному, так і в повздовжньому напрямку. Всі вище перелічені фактори по різному впливають на втрати тиску в стаціонарному шарі та відповідно на коефіцієнт гідравлічного опору.

Отримані розрахункові залежності (3.2), (3.3), (3.4) мають практичне значення у випадку оптимізації енергетичних затрат під експлуатації сушильного обладнання, у випадку коли необхідно змінити його продуктивність. Вони дають змогу використавши залежність Дарсі–Вейсбаха розрахувати втрати тиску за різних висот стаціонарного шару, зміни швидкості фільтрування теплового агенту або гранулометричного складу.

Під час проектування нового обладнання для фільтраційного сушіння зручно користуватися розрахунковими залежностями представленими у безрозмірній формі. Розрахункові залежності представлені у безрозмірній формі дають змогу враховувати вплив геометричних розмірів сушильної

установки на технологічний процес в цілому, зокрема і на вибір допоміжного обладнання для транспортування теплового агенту.

Втрати тиску в стаціонарному шарі дисперсного матеріалу в безрозмірній формі представляють у вигляді функціональної залежності критерію Ейлера від критерія Рейнольдса і геометричного симплексу  $Eu = A \cdot Re_e^n \cdot \Gamma$ , або у розгорнутому вигляді:

$$Eu = A \cdot Re_e^n \cdot \left( \frac{H_e}{d_e} \right)^i \quad (3.5)$$

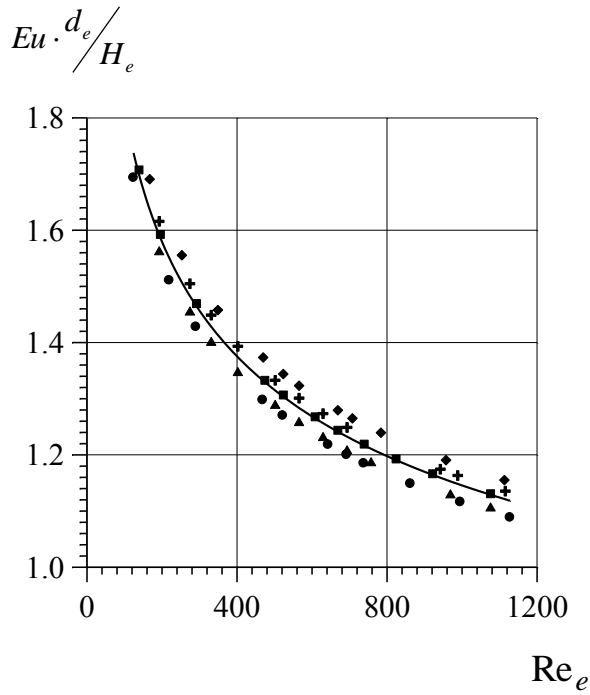
Тому з метою визначення невідомих коефіцієнтів у залежності (3.5) експериментальні дані наведені на рис. 3.2 і рис. 3.3 для всіх досліджуваних матеріалів представляли у вигляді графічної залежності  $Eu \cdot d_e / H_e = f(Re_e)$  (рис. 3.5). Апроксимували експериментальні дані наведені на рис. 3.5 степеневою функцією ми отримали розрахункові залежності для визначення числа Ейлера, і відповідно, прогнозувати втрати тиску у стаціонарному шарі досліджуваних матеріалів під час фільтраційного сушіння.

$$\text{– зерно пшениці} \quad Eu = 4,5 \cdot Re_e^{-0,2} \cdot \frac{H_e}{d_e} \quad (3.6)$$

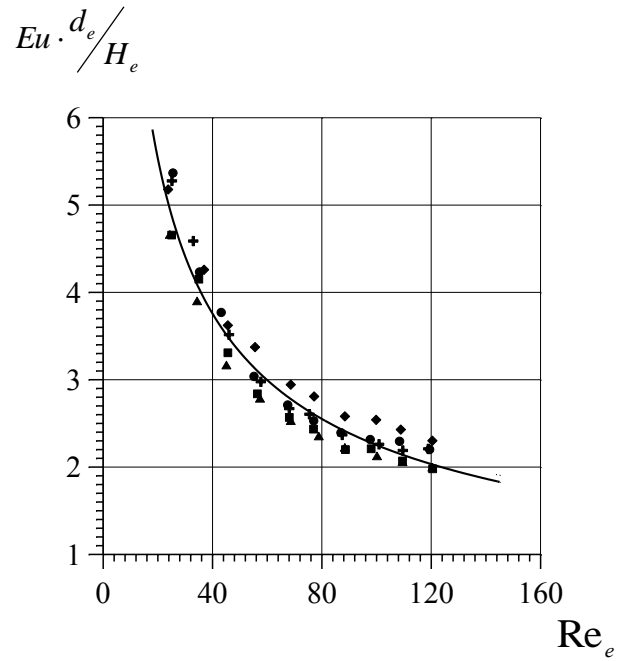
$$\text{– шлак теплових електростанцій} \quad Eu = 23 \cdot Re_e^{-0,5} \cdot \frac{H_e}{d_e} \quad (3,7)$$

$$\text{– сирцеві гранули шлакового гравію} \quad Eu = 6,2 \cdot Re_e^{-0,2} \cdot \frac{H_e}{d_e} \quad (3.8)$$

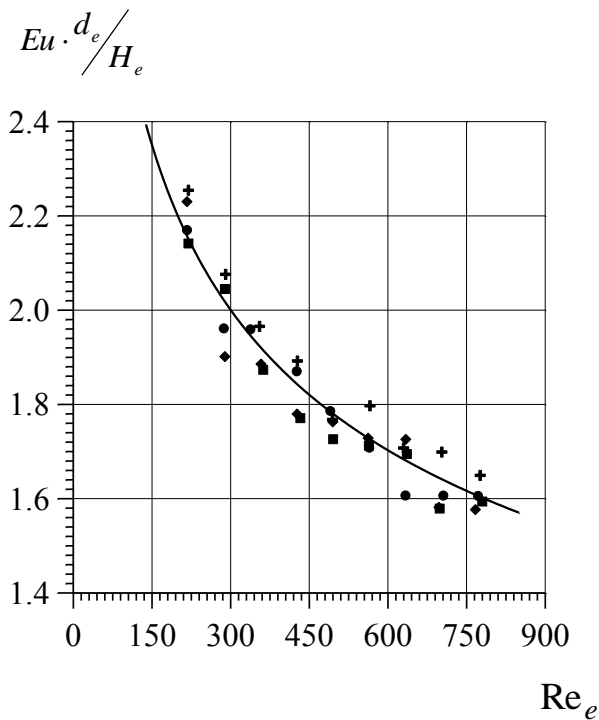
Перевірка на адекватність отриманих розрахункових залежностей (3.2) – (3.4), (3.6) – (3.8) показала досить добре співпадіння між теоретично розрахованими величинами і експериментальними даними. Абсолютне значення максимальної відносної похибки для всіх досліджуваних матеріалів не перевищує 10,3%.



а)



б)



в)

- а) зерно пшениці;  
 б) шлак теплових електростанцій;  
 в) сирцеві гранули шлакового гравію.  
 (позначення відповідають рис. 3.2 і  
 рис 3.3)

Рисунок 3.5 – Залежність числа  
 Ейлера від числа Рейнольдса для  
 досліджуваних матеріалів

Інтенсивність масообмінних процесів залежить не тільки від гідродинаміки процесу, але й від ефективних коефіцієнтів тепло- і масовіддачі та відповідно температури твердого тіла і газового потоку, яка в свою чергу впливає на якість і собівартість готової продукції. Тепломасообмін у системі тверде тіло – газ також визначається структурною

будовою дисперсних частинок, наявністю або відсутністю вільної і зв'язаної вологи, тобто енергією зв'язку вологи із скелетом твердого тіла. Тому ці особливості необхідно враховувати під час дослідження процесу фільтраційного сушіння.

Фільтраційне сушіння дисперсних матеріалів носить зональний характер, тобто в стаціонарному шарі одночасно знаходиться сухий і вологий матеріал. В процесі сушіння висота сухого матеріалу зростає, а вологого зменшується. Тепловий агент фільтруючись крізь сухий матеріал віддає йому частину теплоти і температура його зменшується. Під час розрахунку сушарок фільтраційного важливо знати скільки теплоти затрачається на нагрівання висушеного матеріалу, а скільки для сушіння вологого. Тому визначили коефіцієнти тепловіддачі від теплового агента до сухого і вологого матеріалів. Для визначення коефіцієнтів тепловіддачі у шарі сухого і вологого матеріалу процес проводили в короткому шарі, щоби падіння температури по висоті шару було незначним. Температуру над поверхнею шару підтримували постійною з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  за допомогою електронного терморегулятора РТ-100, а під шаром – восьмиканальним вимірювальним перетворювачем РТ8-1000 з виводом даних на персональний комп'ютер. Коефіцієнти тепловіддачі для сухих матеріалів визначали із рівнянням тепловіддачі, а вологих із кінетичного рівняння.

### **3.2. Зовнішній теплообмін у системі тверде тіло – газ**

Зовнішній теплообмін між тепловим агентом і твердими частинками досліджуваних матеріалів під час фільтраційного сушіння виконували на установці та за методикою наведеною у другому розділі.

Для визначення усереднених коефіцієнтів тепловіддачі від теплового агента до стаціонарного шару сухих твердих частинок процес проводили у «короткому шарі», щоби температура теплового агента по висоті

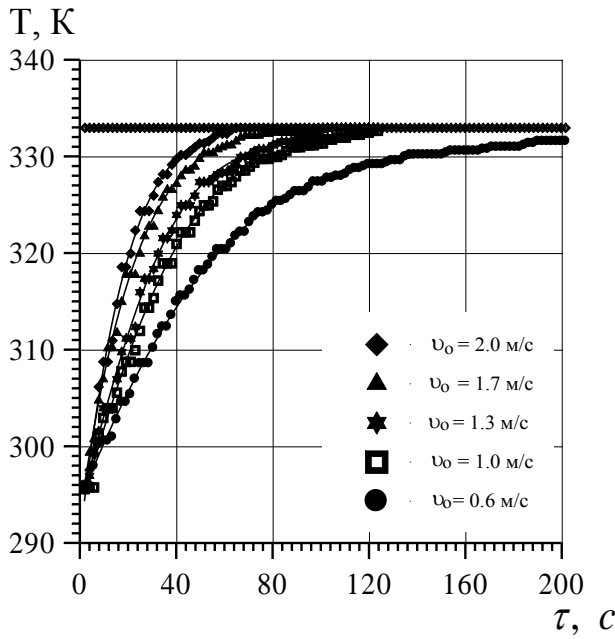
змінювалась незначно, а для вирішення рівняння теплообміну можна було використати граничні умови третього роду.

Досліджували процес теплообміну між тепловим агентом і стаціонарним шаром зерна пшениці всіх чотирьох сортів. Висота стаціонарного шару зерна пшениці становила  $H=0,025$  м, а температура над шаром матеріалу підтримувалась постійно  $60^{\circ}\text{C}$  з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  за допомогою терморегулятора РТ–100. Швидкість фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар зерна пшениці змінювали в межах від 0,6 до 2,0 м/с

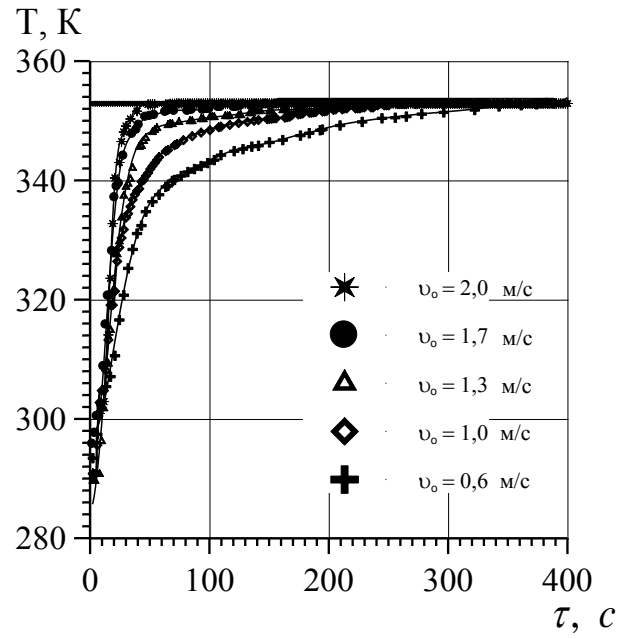
Температуру теплового агенту під шаром зерна пшениці вимірювали за допомогою восьмиканального інтелектуального вимірювача температури ПТ–108 з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Результати експериментальних досліджень представляли у вигляді зміни температури під шаром зерна пшениці в часі (рис. 3.6). Порівняння отриманих результатів показало, що максимальна розбіжність між різними сортами пшениці не перевищує  $\pm 3,2\%$ , що лежить в межах похибки експерименту.

Тому на рис. 3.6а кожна точка представляє собою середнє арифметичне для чотирьох досліджуваних сортів, а отримані розрахункові залежності щодо теплообміну між тепловим агентом і зерном пшениці буде справедливим для кожного сорту зокрема.

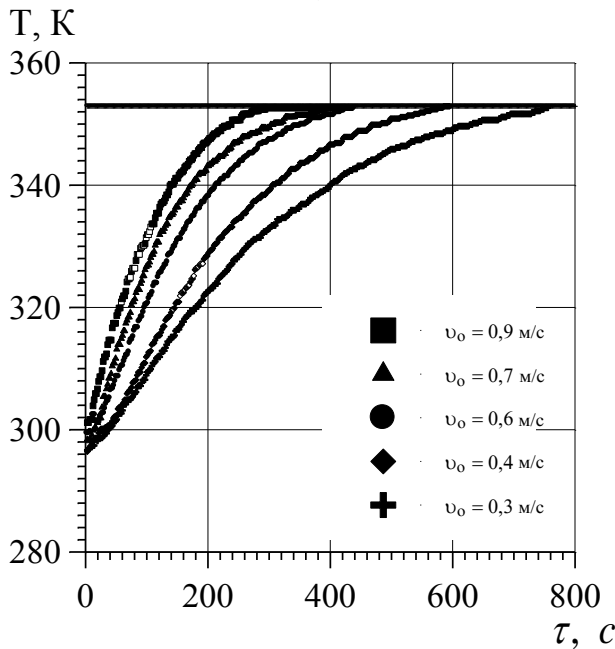
На основі вище наведених припущень для зерна пшениці, вважали що його можна представити у вигляді циліндра скінчених розмірів, поверхня якого відповідає поверхні зернини. Враховуючи те, що зерно пшениці рівномірно омивається тепловим агентом у «короткому шарі», температура якого по висоті змінюється незначно. Для вирішення диференційного рівняння теплообміну приймали граничні умови третього роду. Тоді диференційне рівняння теплообміну для твердого тіла циліндричної форми скінчених розмірів має наступний вигляд [39, 40]:



а)



б)



в)

Рис. 3.6. Зміна температури теплового агента на виході із шару сухих матеріалів:  
 а); зерна пшениці (H=0,025 м)  
 б) шлаку теплових електростанцій (H = 0,010 м)  
 в) сирцевих гранул шлакового гравію (H = 0,072 м)

$$\frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial \tau} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 T(r, z, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r, z, \tau)}{\partial z^2} \right), \quad (3.9)$$

з наступними обмеженнями ( $\tau > 0, 0 < r < R, -l < z < +l$ ),

та крайовими умовами:

$$T(r, z, 0) = T_0 = \text{const};$$

$$-\frac{\partial T(r, z, \tau)}{\partial r} + H \cdot [t_c - T(r, z, \tau)] = 0;$$

$$\frac{\partial T(0, z, \tau)}{\partial r} = 0, T(0, z, \tau) \neq \infty;$$

$$-\frac{\partial T(r, l, \tau)}{\partial z} + H \cdot [t_c - T(r, l, \tau)] = 0;$$

$$\frac{\partial T(r, 0, \tau)}{\partial z} = 0,$$

де  $R$  – усереднений радіус «циліндричної» частини зернини;

$l$  – половина усередненої довжини зернини, м;

$H$  – константа, що враховує теплофізичні характеристики твердої частинки,

$$H = \alpha / \lambda;$$

$t_c$  – температура середовища, К;

$T(r, z, \tau)$  – температура в будь-якій точці зернини (якщо  $r = R$  – маємо температуру на поверхні зернини).

Для малих значень  $Fo$  розв'язок даної задачі має вигляд [39]:

$$\frac{t_c - T(r, z, \tau)}{t_c - T_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_{n,1} B_{m,2} \exp \left[ - \left( \frac{\mu_{n,1}^2}{R^2} + \frac{\mu_{m,2}^2}{l^2} \right) a \tau \right], \quad (3.10)$$

де

$$B_{m,2} = \frac{2 \cdot Bi_2^2}{\mu_{m,2}^2 \cdot (Bi_2^2 + Bi_2 + \mu_{m,2}^2)}, \quad B_{n,1} = \frac{4 \cdot Bi_1^2}{\mu_{n,1}^2 \cdot (\mu_{n,1}^2 + Bi_1^2)}, \quad (3.11)$$

$B_{m,2}, B_{n,1}$  – константи;

$\mu_n$  – корінь характеристичного рівняння;

$\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі;



$Bi$  – критерій Біо.

Якщо виділити регулярний режим теплообміну, то за чисел Фур'є  $Fo > 0,3$  [39] можна обмежитися лише першим коренем характеристичного рівняння. Тому в дальнішому будемо обмежуватися лише першим коренем характеристичного рівняння, а достовірність такого припущення встановимо перевіркою значень  $Fo$  і  $Bi$ . Корені характеристичного рівняння брали із таблиць, наведених у [39].

Аналогічно, як і для зерна пшениці у «короткому шарі» досліджували теплообмін між тепловим агентом і стаціонарним шаром шлаку теплових електростанцій. Зафіксовані значення температури наведені на рис. 3.6б. На рис. 3.6в наведені результати зовнішнього теплообміну для сирцевих гранул шлакового гравію. На основі експериментальних даних наведених на рис. 3.6 визначали коефіцієнти тепловіддачі  $\alpha$  від теплового агента до сухих твердих частинок з рівняння тепловіддачі [27]:

$$\alpha = \frac{\Delta Q}{F \cdot (\bar{t} - \bar{T}_n) \cdot \Delta \tau}, \quad (3.12)$$

де  $\Delta Q$  – кількість теплоти, Дж;

$F$  – поверхня теплообміну,  $m^2$ ;

$\bar{t}$  – середня температура теплового агента, К;

$\bar{T}_n$  – середня температура на поверхні твердих частинок, К;

$\Delta \tau$  – час експерименту, с.

Кількість теплоти, яка залишається в стаціонарному шарі матеріалу  $\Delta Q$  визначали на основі теплового балансу, середню температуру теплового агента  $\bar{t}$  визначали як середньоарифметичне значення між температурою на вході і виході із шару. Вважали, що зміна температури теплового агента по товщині шару змінюється за лінійним законом внаслідок невеликої його товщини.

Середню температуру стаціонарного шару твердих частинок визначали із рівняння теплового балансу:

$$\Delta Q = m \cdot c_s \cdot (\bar{T} - T_0), \quad (3.13)$$

де  $m$  – наважка твердого матеріалу, кг;

$c_s$  – теплоємність частинок твердого матеріалу, кДж/(кг·К);

$\bar{T}$  – середня температура шару, °С;

$T_0$  – початкова температура шару, °С.

Однак, температура на поверхні твердих частинок є вищою, ніж середня температура шару. Тому температуру на поверхні твердих частинок  $\bar{T}_n$  розраховували на основі рівняння (3.14). Враховуючи те, що тепловий агент фільтрується крізь «короткий шар», степінь взаємного екранування частинками поверхні теплообміну є незначний вважали, що температура теплового агента однакова з усіх сторін, а розподіл температурного поля в об'ємі частинки має параболічний характер [27]:

$$\bar{T} = \bar{t} - \left( \bar{t} - T_0 \cdot e^{-\mu_1^2 \cdot Fo} \right) \cdot \left( 1 - \frac{r}{R} \right) \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (3.14)$$

де  $R$ ,  $r$  – радіус твердої частинки і біжучий радіус відповідно ( $0 < r \leq R$ ), м;

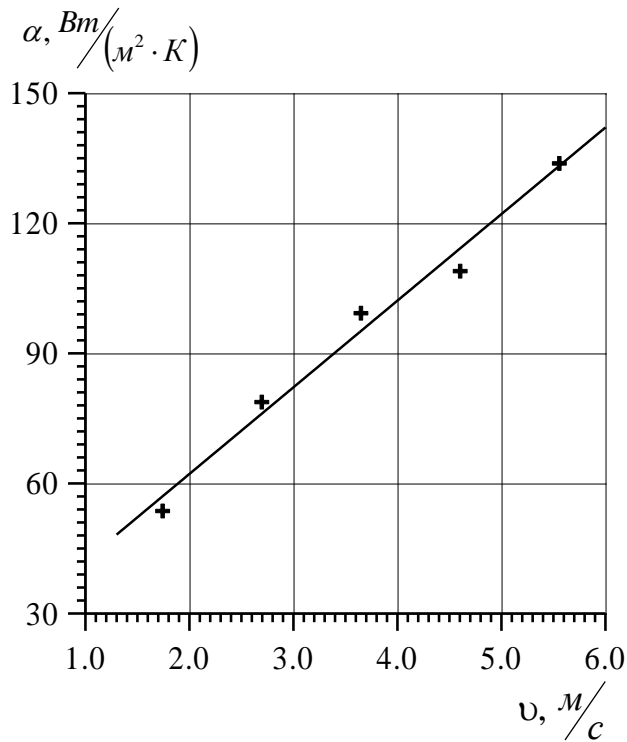
$\mu_n$  – корінь характеристичного рівняння;

$Fo$  – критерій Фур'є.

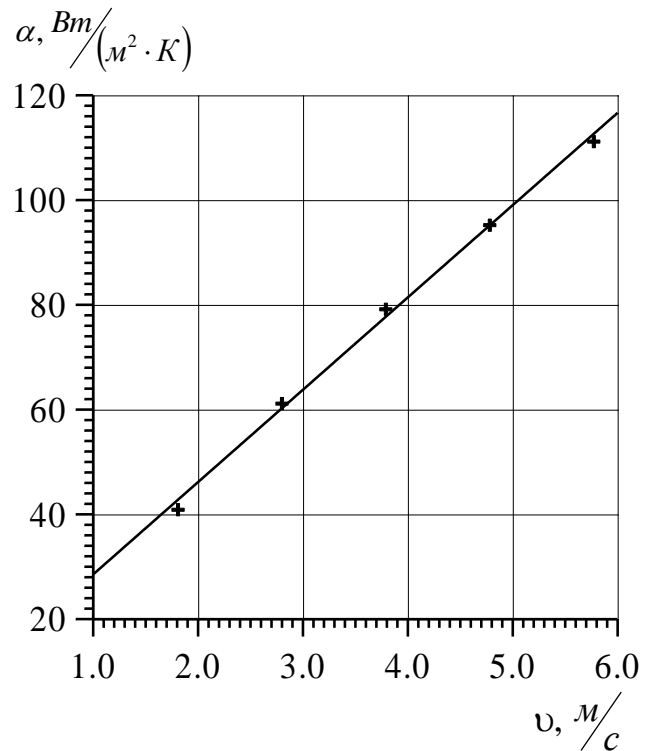
Значення коефіцієнтів тепловіддачі від теплового агенту до сухих частинок досліджуваних матеріалів є усереднені по шару, бо тепловий агент фільтруючись по криволінійних каналах багаторазово змінює свій напрям і його швидкість також в різних точках шару є різною, і відповідно, локальний коефіцієнт тепловіддачі у різних точках на поверхні частинки буде різним.

На основі експериментальних досліджень (рис. 3.6) розраховані значення коефіцієнтів тепловіддачі за рівнянням (3.12) залежно від дійсної швидкості фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар досліджуваних матеріалів наведені на рис. 3.7. Отримані значення коефіцієнтів тепловіддачі  $\alpha$  залежно від дійсної швидкості фільтрування

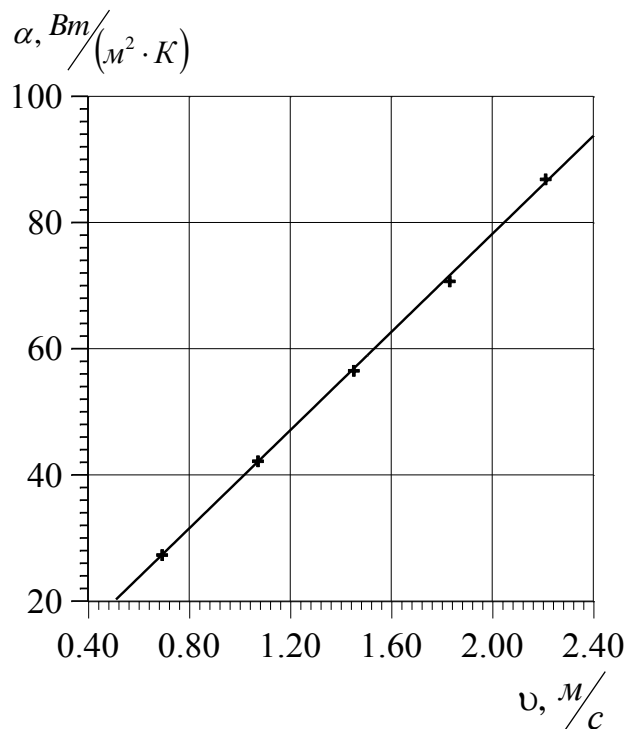
теплового агента для всіх досліджуваних матеріалів мають лінійний характер і їх можна апроксимувати прямою лінією.



а)



б)



в)

а) зерно пшениці;

б) шлак;

в) сирцеві гранули

Рисунок – 3.7 Залежність коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$  від дійсної швидкості  $\nu$  руху теплового агента крізь шар сухих матеріалів

Аналіз рис. 3.7 показує, що коефіцієнти тепловіддачі для різних матеріалів залежать не тільки від швидкості омивання тепловим агентом поверхні твердої частинки, але й від її форми, шорсткості поверхні,

теплофізичних характеристик матеріалу. За однакової дійсної швидкості теплового агента найбільший коефіцієнт тепловіддачі є у сухих серцевих гранулах, трохи менший для зерна пшениці і найменше значення має для шлаку.

Дослідження теплообміну між тепловим агентом і вологими досліджуваними матеріалами проводили за методикою наведеною у другому розділі. Кожний експеримент проводили не менше трьох разів щоби отримати достовірні значення.

Прийнявши припущення, що вся теплота теплового агента затрачається на випаровування вологи, визначали коефіцієнти тепловіддачі для всіх досліджуваних матеріалів із кінетичного рівняння [27]:

$$\frac{\Delta W}{\Delta \tau} \cdot r = \alpha \cdot F \cdot \left( \frac{t_{вх.} + t_{вих.}}{2} - t_{м.т.} \right), \quad (3.15)$$

де  $\Delta W$  – маса випареної вологи за певний проміжок часу, кг;

$r$  – питома теплота пароутворення,  $кДж/кг$ ;

$F$  – ефективна поверхня тепло– і масообміну,  $м^2$ ;

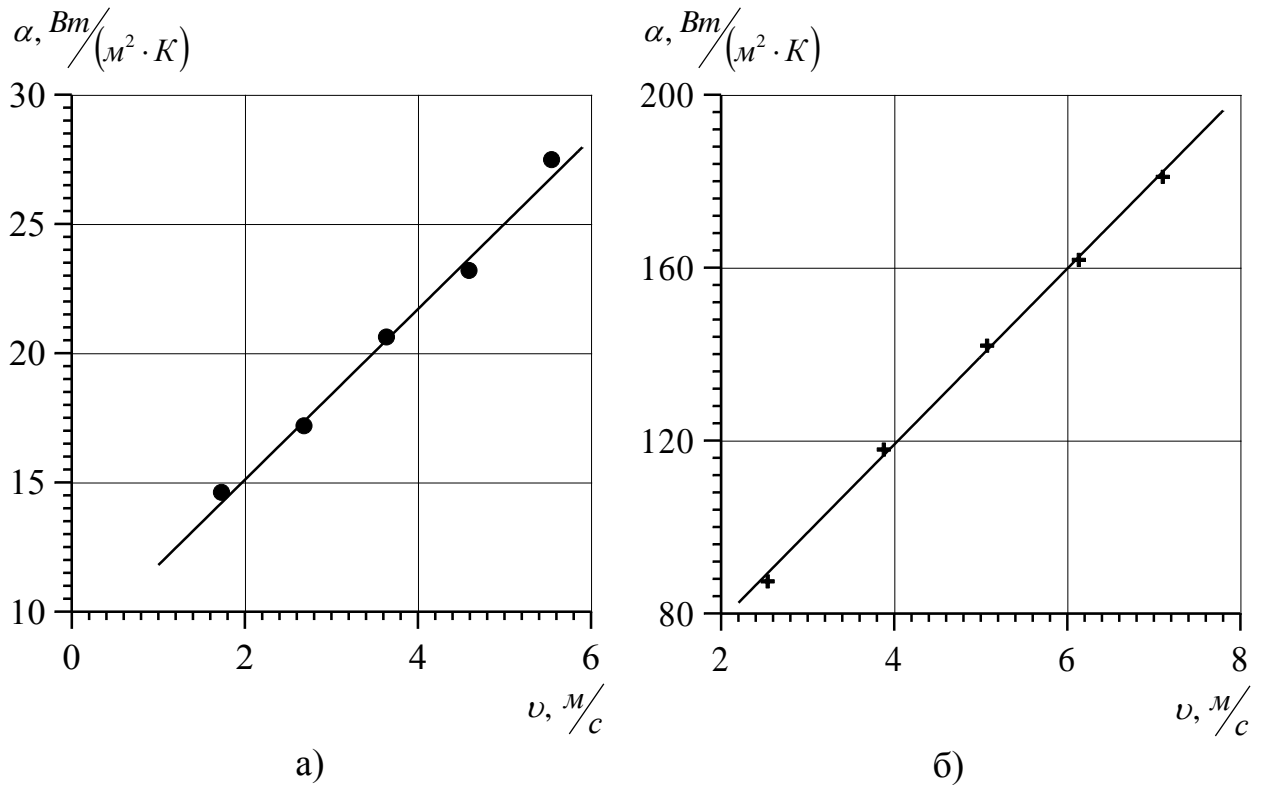
$\Delta \tau$  – час проведення експерименту, с;

$t_{вх.}$ ,  $t_{вих.}$ ,  $t_{м.т.}$  – відповідно температура теплового агента на вході, виході із шару і температура мокрого термометра, градус.

Результати розрахунків наведені на рис. 3.8 і 3.9.

Аналогічно, як і випадку для сухих матеріалів коефіцієнти тепловіддачі  $\alpha$  для вологих матеріалів лінійно зростають з ростом дійсної швидкості  $U$  руху теплового агента і їх можна апроксимувати лінійною функцією. Аналіз рис. 3.7, 3.8 і 3.9 показує, що коефіцієнти тепловіддачі для вологих матеріалів є дещо більшими, ніж для сухих, за однакових гідродинамічних умов. Це можна пояснити тим, що теплопровідність вологого матеріалу є вищою, ніж сухого матеріалу, з однієї сторони, а з іншої тим, що волога, яка міститься на поверхні досліджуваних матеріалів є вільною і легко випаровується в навколишнє середовище за температури теплового агента 323 К для пшениці

і 353 К для шлаку і сирцевих гранул забираючи при цьому відповідну кількість теплоти теплового агенту.



а) зерно пшениці, б) шлак теплових електростанцій

Рисунок 3.8 – Залежність коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$  від дійсної швидкості  $v$  руху теплового агента крізь шар вологих матеріалів

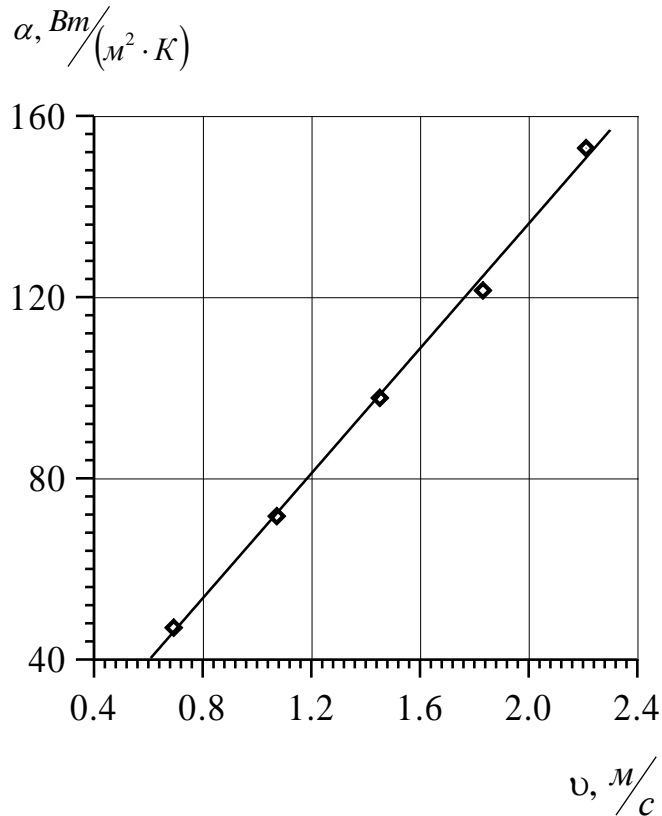


Рисунок 3.9 – Залежність коефіцієнту тепловіддачі  $\alpha$  від дійсної швидкості  $v$  руху теплового агента крізь шар вологих сирцевих гранул

Для узагальнення експериментальних даних наведених на рис. 3.8 і рис. 3.9 представимо ці результати у вигляді безрозмірних комплексів функціональної залежності критерію Нусельта від критеріїв Рейнольдса і Прандтля.

$$Nu = A \cdot Re_e^n \cdot Pr^m, \quad (3.16)$$

де  $Nu = \frac{\alpha \cdot d_e}{\lambda}$  – критерій Нусельта;

$Re_e = \frac{v \cdot d_e}{\nu}$  – критерій Рейнольдса;

$Pr = \frac{\nu}{a}$  – критерій Прандтля;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності,  $Вт/(м \cdot К)$ ;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості,  $м^2/с$ ;

$a$  – коефіцієнт температуропровідності,  $м^2/с$ .

Під час експерименту фізичні параметри повітря змінювалися у вузькому діапазоні, тому згідно з рекомендаціями [144Б] приймаємо:

$$Nu \approx Pr^{0,33}, \quad (3.17)$$

тобто показник степеню  $m = 0,33$ .

Щоби визначити невідомі коефіцієнти “А” та “n” у залежності (3.16) експериментальні значення представляли у логарифмічній системі координат (рис. 3.10) у вигляді:

$$\frac{Nu}{Pr^{0,33}} = f(Re_e), \quad (3.18)$$

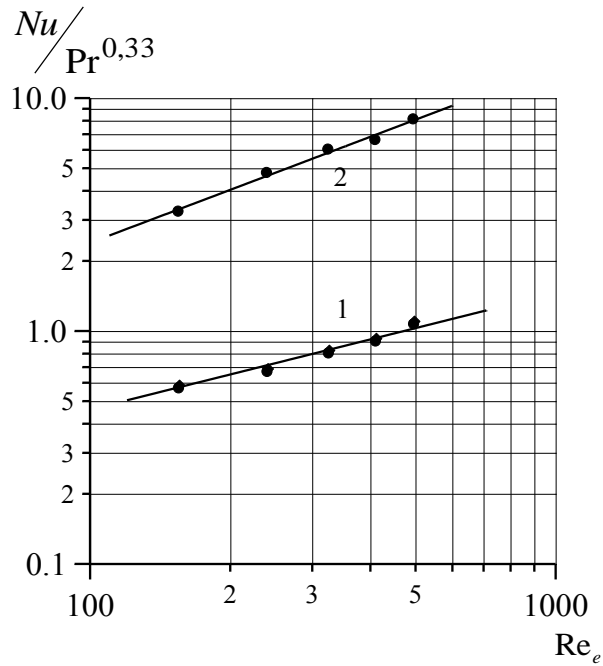
кожна точка на рис. 3.10 є усередненим значення не менше трьох експериментів для отримання достовірних значень. Для порівняння на рис. 3.10 наведені узагальнення результатів експериментальних досліджень для сухого і вологого теплообміну для всіх досліджуваних матеріалів. Експериментальні дані наведені на рис.3.10 можна апроксимувати

степенною функцією та визначити невідомі коефіцієнти «А» та «n». Тоді рівняння (3.16) можна представити у вигляді:

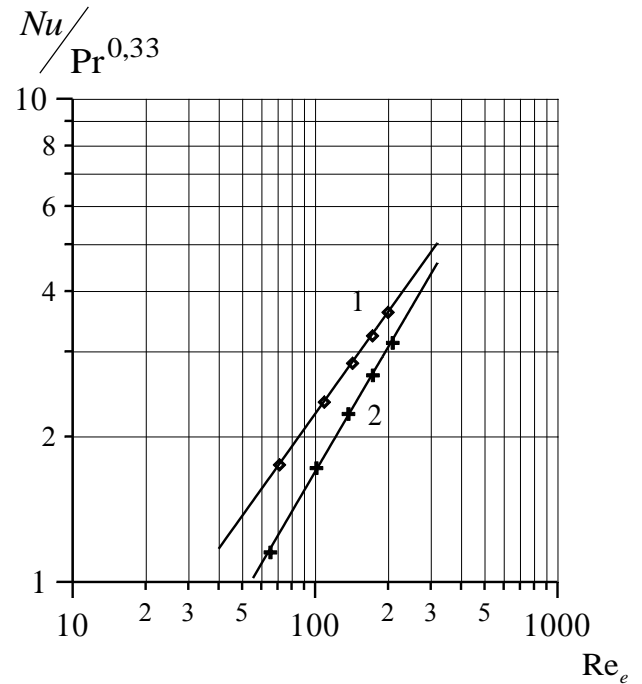
– для зерна пшениці:

$$\text{сухого} \quad Nu = 26 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,6} \cdot Pr^{0,33} \quad (3.19)$$

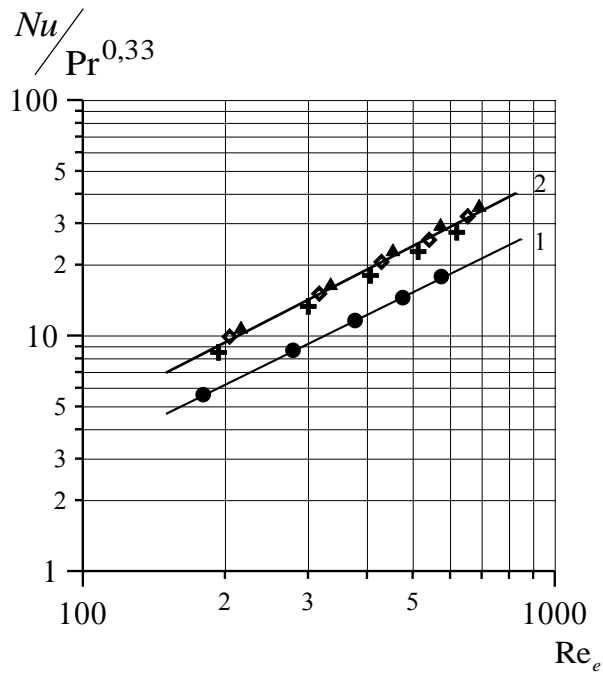
$$\text{вологого} \quad Nu = 58 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (3.20)$$



а)



б)



в)

а) зерно пшениці ( $H=0,025\text{м}$ ,  $T=323\text{К}$ );

б) шлак ( $H=0,010\text{ м}$ ,  $T=353\text{ К}$ );

в) сирцеві гранули ( $H=0,072\text{м}$ ,  $T=353\text{К}$ )

Рисунок 3.10 – Залежність

$Nu/Pr^{0,33} = f(Re_e)$  для сухих (лінія 1)

та вологих (лінія 2) матеріалів:

– шлаку теплових електростанцій:

сухого

$$Nu = 43 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (3.21)$$

вологого

$$Nu = 58 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (3.22)$$

– Сирцевих гранул шлакового гравію:

сухих

$$Nu = 30 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e \cdot Pr^{0,33} \quad (3.23)$$

вологих

$$Nu = 48 \cdot 10^{-3} \cdot Re \cdot Pr^{0,33} \quad (3.24)$$

Абсолютне значення відносної похибки між розрахованими значеннями коефіцієнтів тепловіддачі для сухих і вологих досліджуваних матеріалів за залежностями (3.21) – (3.23) не перевищує 11,3%, що є цілком прийнятно для проектних розрахунків установок фільтраційного сушіння.

Представлення результатів експериментальних досліджень у вигляді безрозмірних комплексів, дає змогу використовувати їх під час проектування та експлуатації для промислового обладнання за подібних гідродинамічних умов.

Аналогічно, як і теплообмін масообмін вологого шлаку теплових електростанцій і сирцевих гранул шлакового гравію проводили в “короткому шарі”, враховуючи те, що фільтраційне сушіння носить зональний характер [3], щоби виключити переміщення зони масообміну. Відомо, що інтенсивність масообміну визначає гідродинаміка омивання вологих частинок тепловим агентом, його сушильним потенціалом та характером зв’язку вологи з твердим матеріалом. Експериментальні дослідження проводили згідно методики наведеної у розділі 2.

Коефіцієнти масовіддачі визначали із залежностей наведених у [27]:



$$\frac{\Delta W}{\Delta \tau} = \beta \cdot F \cdot \left( x_{\text{нас}} - \frac{x_{\text{нас}} + x_0}{2} \right) \cdot \rho, \quad (3.25)$$

де  $x_0$ ,  $x_{\text{нас}}$  – відповідно початковий вологовміст теплового агента і в стані насичення,  $\text{кг } H_2O / \text{кг сух.м.}$ ;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі,  $\text{м/с}$ ;

$\rho$  – густина теплового агента,  $\text{кг/м}^3$ .

Експериментальні значення коефіцієнтів масовіддачі  $\beta$  для шлаку і сирцевих гранул залежно від дійсної швидкості  $\nu$  фільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар досліджуваних матеріалів наведено на рис. 3.11.

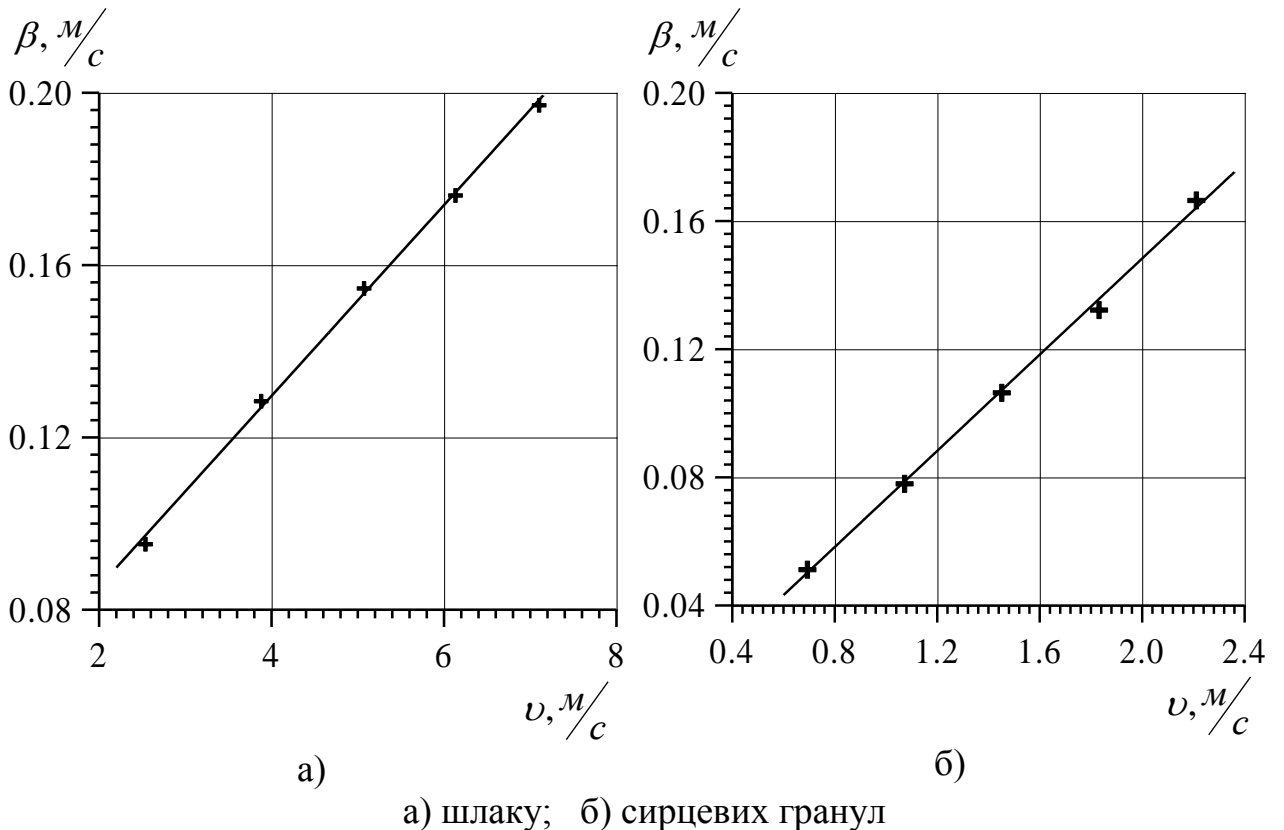


Рисунок 3.11 – Залежність коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  від дійсної швидкості  $\nu$  фільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар:

Як видно з рис. 3.11 коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  із ростом дійсної швидкості  $\nu$  лінійно зростають, а експериментальні значення можна апроксимувати лінійною залежністю.

Узагальнення результатів експериментальних досліджень (рис. 3.11) проводили за рівнянням [27]:

$$Sh = A \cdot Re^n \cdot Sc^m, \quad (3.26)$$

де  $Sh = \beta \cdot d_e / D$  – критерій Шервуда;

$D$  – коефіцієнт дифузії водяної пари у повітря,  $m^2 / c$ ;

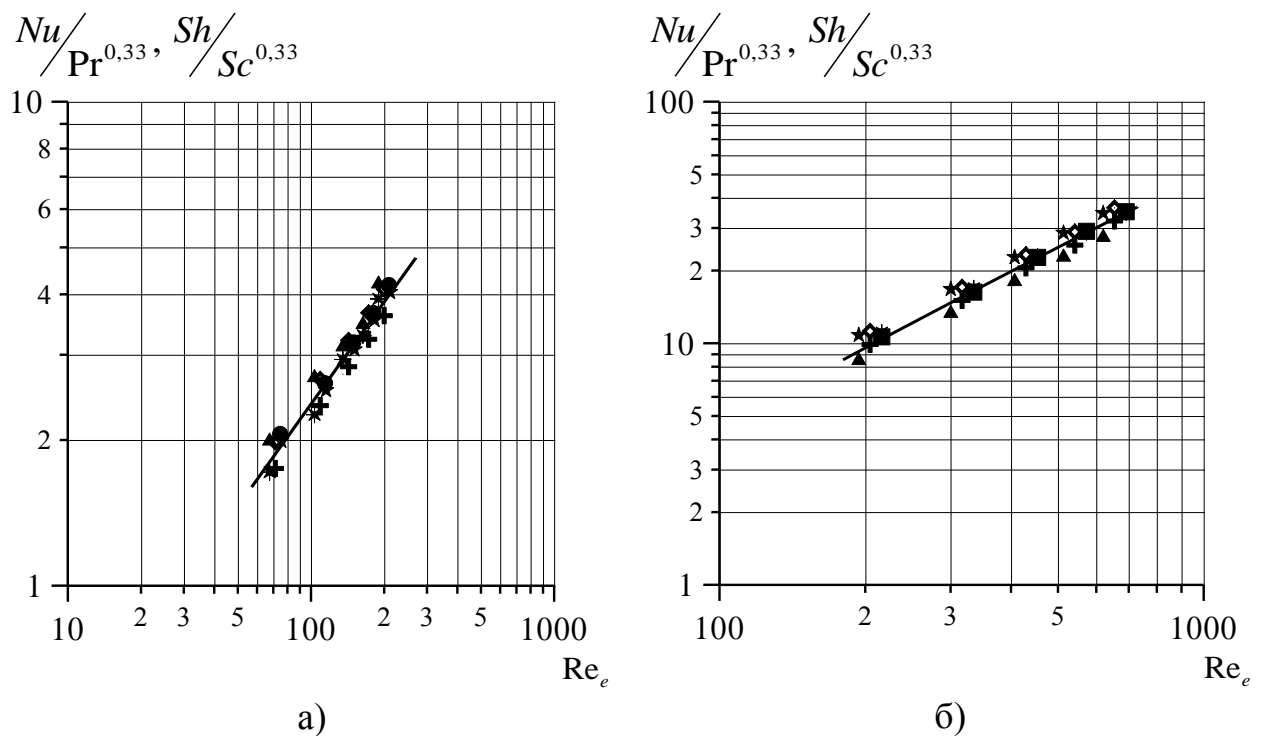
$Sc = \nu / D$  – критерій Шмідта.

Аналогічно, як і для теплообміну, згідно рекомендацій [27] приймали:

$$Sh \approx Sc^{0,33}, \quad (3.27)$$

тобто  $m = 0,33$ .

Узагальнення експериментальних даних щодо теплообміну і масообміну для досліджуваних матеріалів наведено на рис. 3.12.



а) шлак; б) сирцеві гранули

Рисунок 3.12 – Узагальнення тепло- й масообміну під час фільтраційного сушіння

Апроксимувавши експериментальні дані степеневую функцією дало змогу визначити невідомі величини “А” і “n” розрахункової залежності (3.26) і представити її для досліджуваних матеріалів у вигляді:

– шлаку

$$Nu = 58 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (3.28)$$

$$Sh = 58 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e^{0,8} \cdot Sc^{0,33} \quad (3.29)$$

– сирцевих гранул

$$Nu = 48 \cdot 10^{-3} \cdot Re \cdot Pr^{0,33} \quad (3.30)$$

$$Sh = 48 \cdot 10^{-3} \cdot Re_e \cdot Sc^{0,33} \quad (3.31)$$

Аналіз розрахункових залежностей (3.28) – (3.31) показує, що для вологих матеріалів константа “А” і показник степеня біля числа Рейнольдса “n” є однаковими як для теплообміну, так і масообміну, що свідчить про подібність тепло–і масообмінних процесів. Окрім цього отримані залежності корелюються із значеннями, які наведені у роботах [8–11, 14].

### **3.3. Внутрішньо дифузійне масоперенесення під час фільтраційного сушіння**

Зерно пшениці і сирцеві гранули шлакового гравію містять внутрішню вологу, яку необхідно видалити під час сушіння. Інтенсивність видалення внутрішньої вологи залежить від зв'язку вологи із твердим скелетом вологого матеріалу і коефіцієнтів внутрішньої дифузії. Враховуючи те, що структурна будова зерна пшениці і сирцевих гранул суттєво відрізняються між собою, і відповідно, зв'язок вологи із матеріалом є також різним, та зважаючи на те, що форма цих матеріалів також відрізняється між собою (зернина має форму близьку до циліндричної, а сирцева гранула є округлою) визначати ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії будемо окремо для кожного матеріалу.

**Зерно пшениці** є колоїдним капілярно–пористим тілом. Волога у зерні пшениці міститься у клітинах і міжклітинному просторі. Його внутрішня частина пронизана великою кількістю мікро– та макрокапілярів. Верхній

(алеїроновий шар) складається з товстостінних клітин, крізь які волога просочується як до внутрішніх клітин, так і до навколишнього середовища. Зерно є живою біологічною системою, тому сушіння необхідно проводити за м'яких умов, щоби забезпечити його високу якість. Під час сушіння волога випаровується із поверхні зернини чим порушує внутрішній вологісний баланс. Внаслідок цього волога у вигляді рідини із внутрішніх клітин дифундує у міжклітинний простір і через мікро– та макрокапіляри верхнього шару дифундує у вигляді пари у тепловий агент. Інтенсивність випаровування вологи із зерна пшениці залежить від градієнту вологи та градієнта температури на межі поверхня зернини – тепловий агент.

Щоби визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії згідно методики наведеної у другому розділі провели експериментальні дослідження кінетики фільтраційного сушіння зерна пшениці за різних температур теплового агенту. Результати цих досліджень наведені на рис. 3.13.

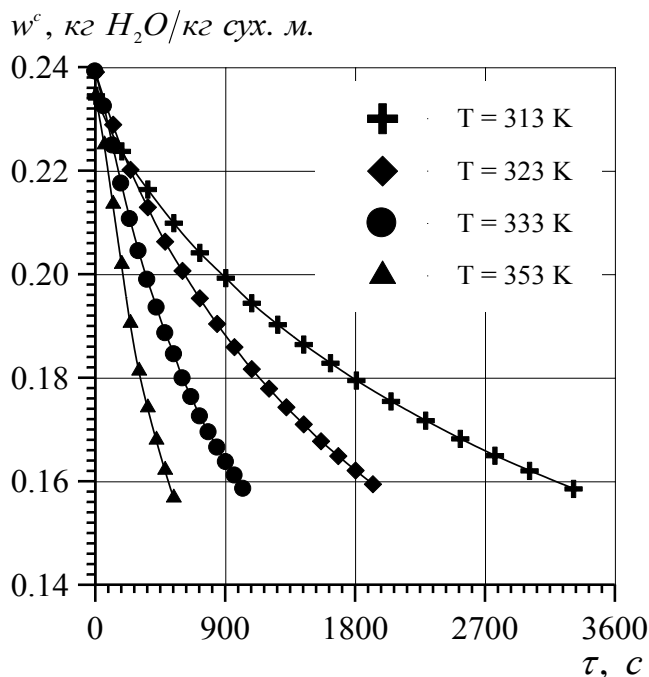


Рисунок 3.13 – Зміна вологовмісту стаціонарного шару зерна пшениці в часі за різної температури теплового агента ( $v_0 = 1,4$  м/с,  $H = 0,08$  м)

Як видно із рис. 3.13 сушіння зерна пшениці відбувається у другому періоді, а зростання температури теплового агента приводить до скорочення часу сушіння з 3310с за температури 313 К до 540с за температури теплового агента 353 К, тобто більше, ніж у шість разів.

Для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії  $D_w$  необхідно розв'язати диференціальне рівняння внутрішньої дифузії. Як сказано вище зернина пшениці має складну форму, тому приймемо наступні допущення:

- волога рівномірно розподілена по всьому об'єму зернини;
- вологовміст на поверхні зернини рівний вологовмісту теплового агента;
- кожна зернина у шарі рівномірно омивається тепловим агентом;
- зернина пшениці має форму циліндра скінчених розмірів, поверхня якого є рівною поверхні зернини;

Із врахуванням прийнятих допущень задачу звели до граничних умов третього роду для циліндра скінчених розмірів. Вологовміст є функцією трьох змінних (радіусу  $r$ , координати  $z$  і часу  $\tau$ ). Тоді рівняння дифузії можна представили у вигляді [27]:

$$\frac{\partial w^c}{\partial \tau} = D_w \cdot \left( \frac{\partial^2 w^c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial w^c}{\partial r} + \frac{\partial^2 w^c}{\partial z^2} \right), \quad (3.32)$$

з крайовими умовами:

$$\begin{cases} w^c(r, z, 0) = w_n^c \\ w^c(r, \pm \ell, \tau) = w_p^c, \\ w^c(R, z, \tau) = w_p^c \end{cases}, \quad (3.33)$$

де  $D_w$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$r, R$  – радіуси біжучий і зернини відповідно,  $\text{м}$ ;

$\ell$  – довжина зернини,  $\text{м}$ ;

$w^c, w_p^c, w_n^c$  – біжучий, рівноважний та початковий вологовміст зерна пшениці відповідно,  $\text{кг } H_2O/\text{кг сух. мат.}$

Враховуючи складну будову зернини встановити реальний розподіл вологовмісту по радіусу та довжині зерна є неможливо, тому визначали середнє значення вологовмісту по його об'єму  $V$  згідно наступної залежності:

$$\bar{w}^c = \frac{1}{V} \cdot \int_V w^c \cdot dV \quad (3.34)$$

Тоді розв'язок диференційного рівняння (3.32) з врахуванням рівняння (3.33) та (3.34) буде мати вигляд [46]:

$$\frac{\bar{w}^c - w_p}{w_n^c - w_p} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_n \cdot A_m \cdot J_0 \cdot \left( \mu_n \cdot \frac{r}{R} \right) \cos \mu_m \cdot \frac{z}{\ell} \cdot e^{- (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) \cdot Fo}, \quad (3.35)$$

де  $A_n, A_m$  коефіцієнти, які визначаються із залежності [46]:

$$A_n = \frac{2}{\mu_n \cdot J_1(\mu_n)}, \quad A_m = (-1)^{m+1} \cdot \frac{2}{\mu_m};$$

$\mu_n, \mu_m$  – корені характеристичного рівняння, які визначаються із залежності [46]:

$$\mu_n = (2 \cdot n - 1) \cdot \frac{\pi}{2}, \quad \mu_m = (2 \cdot m - 1) \cdot \frac{\pi}{2};$$

$J_1$  – корені функції Беселя першого роду нульового порядку;

$K_l$  – геометричний симплекс,  $K_l = \frac{R}{\ell}$ ;

$Fo$  – число Фур'є,  $Fo = D_w \cdot \tau / R^2$ ;

Тоді рівняння (3.35) із врахуванням спрощень набуває вигляду:

$$\frac{\bar{w}^c - w_p}{w_n^c - w_p} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_n \cdot B_m \cdot \exp \left[ - (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) \cdot Fo \right], \quad (3.36)$$

де  $B_n = 4/\mu_n^2$ ,  $B_m = 2/\mu_m^2$ .

За встановленого режиму сушіння та великих значень числа Фур'є можна обмежитись лише першими коренями характеристичного рівняння  $\mu_n, \mu_m$ . Тоді рівняння (3.36) можна представити у вигляді:

$$\frac{(\bar{w}^c - w_p) / (w_n^c - w_p)}{B_n \cdot B_m} = \exp \left( - (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) \cdot Fo \right) \quad (3.37)$$

Прологарифмуємо залежність (3.37) і отримаємо:

$$\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{w_n^c - w_p^c} / (B_n \cdot B_m)\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) = -Fo \quad (3.38)$$

Представимо рівняння (3.38) у вигляді графічної залежності  $\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{w_n^c - w_p^c} / (B_n \cdot B_m)\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) = f(\tau)$  (рис 3.14).

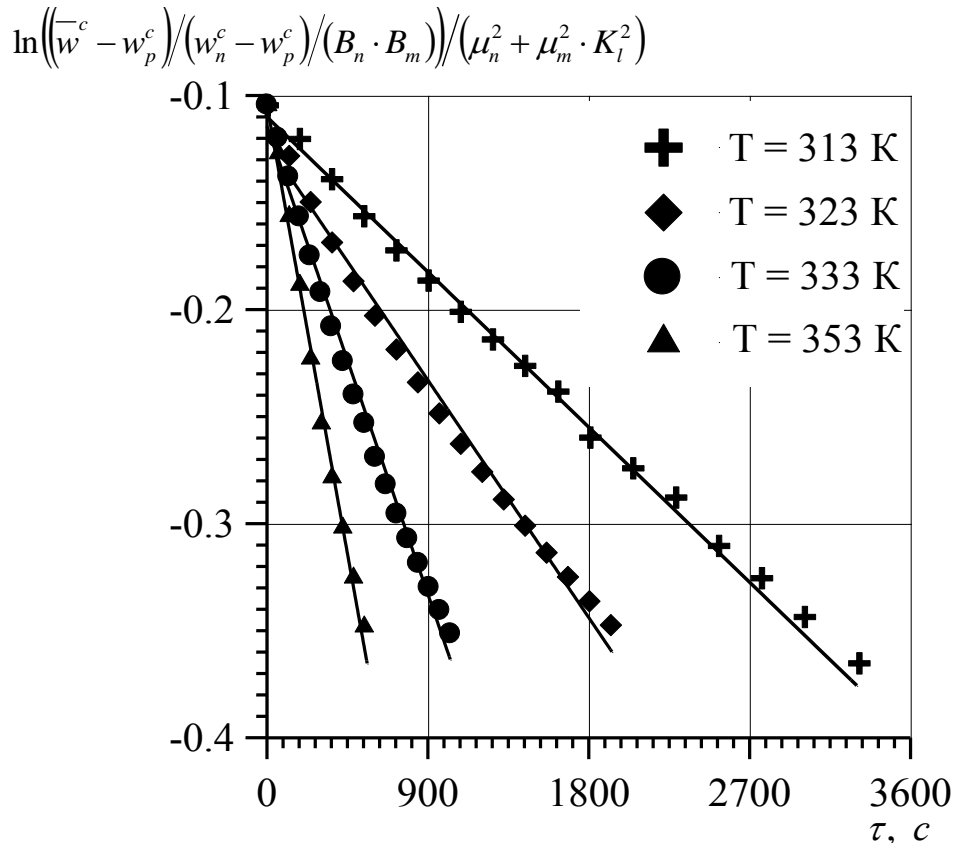


Рисунок 3.14 – Залежність величини  $\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{w_n^c - w_p^c} / (B_n \cdot B_m)\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2)$  від часу фільтраційного сушіння зерна пшениці за різних температур теплового агента

Апроксимувавши експериментальні дані наведені на рис. 3.14 лінійною залежністю за тангенсом кута нахилу прямих до осі абсцис можна визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії вологи із зерна пшениці за різних температур із залежності:

$$D_w = \text{tg}\alpha \cdot R^2 \quad (3.38)$$

Із технічної літератури відомо, що коефіцієнт дифузії вологи із зерна пшениці також залежить від початкового вологовмісту. Тому досліджували інтенсивність видалення вологи із зерна пшениці залежно від початкового вологовмісту в межах його зміни від 0,22 до 0,27 кг  $H_2O$ /кг сух. м.. Аналогічно, як і у випадку залежності коефіцієнта дифузії від температури визначали його залежність від зміни початкового вологовмісту. Для цього експериментальні дані представляли у вигляді графічної залежності  $\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{(w_n^c - w_p^c)/(B_n \cdot B_m)}\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2) = f(\tau)$  (рис. 3.15).

$$\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{(w_n^c - w_p^c)/(B_n \cdot B_m)}\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2)$$

1 – 0,22  $w^c$ , кг  $H_2O$ /кг сух. м.

2 – 0,24  $w^c$ , кг  $H_2O$ /кг сух. м.

3 – 0,26  $w^c$ , кг  $H_2O$ /кг сух. м.

4 – 0,27  $w^c$ , кг  $H_2O$ /кг сух. м.

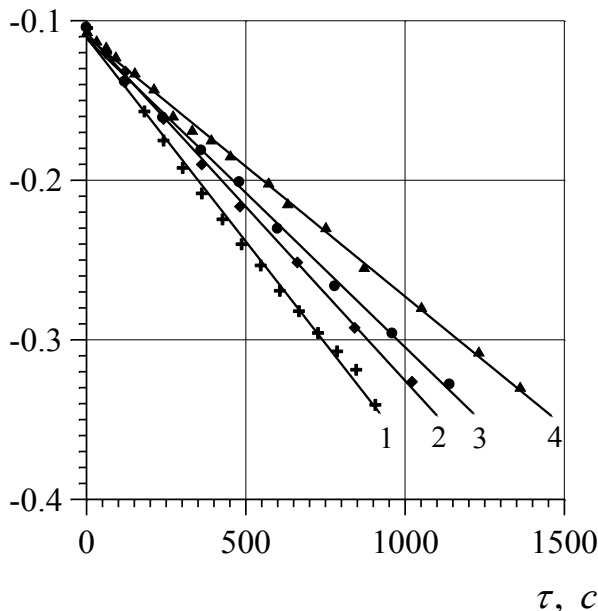


Рисунок 3.15 – Залежність

$$\ln\left(\frac{\bar{w}^c - w_p^c}{(w_n^c - w_p^c)/(B_n \cdot B_m)}\right) / (\mu_n^2 + \mu_m^2 \cdot K_l^2)$$

величини

від часу  $\tau$  фільтраційного сушіння зерна пшениці за різного початкового вологовмісту

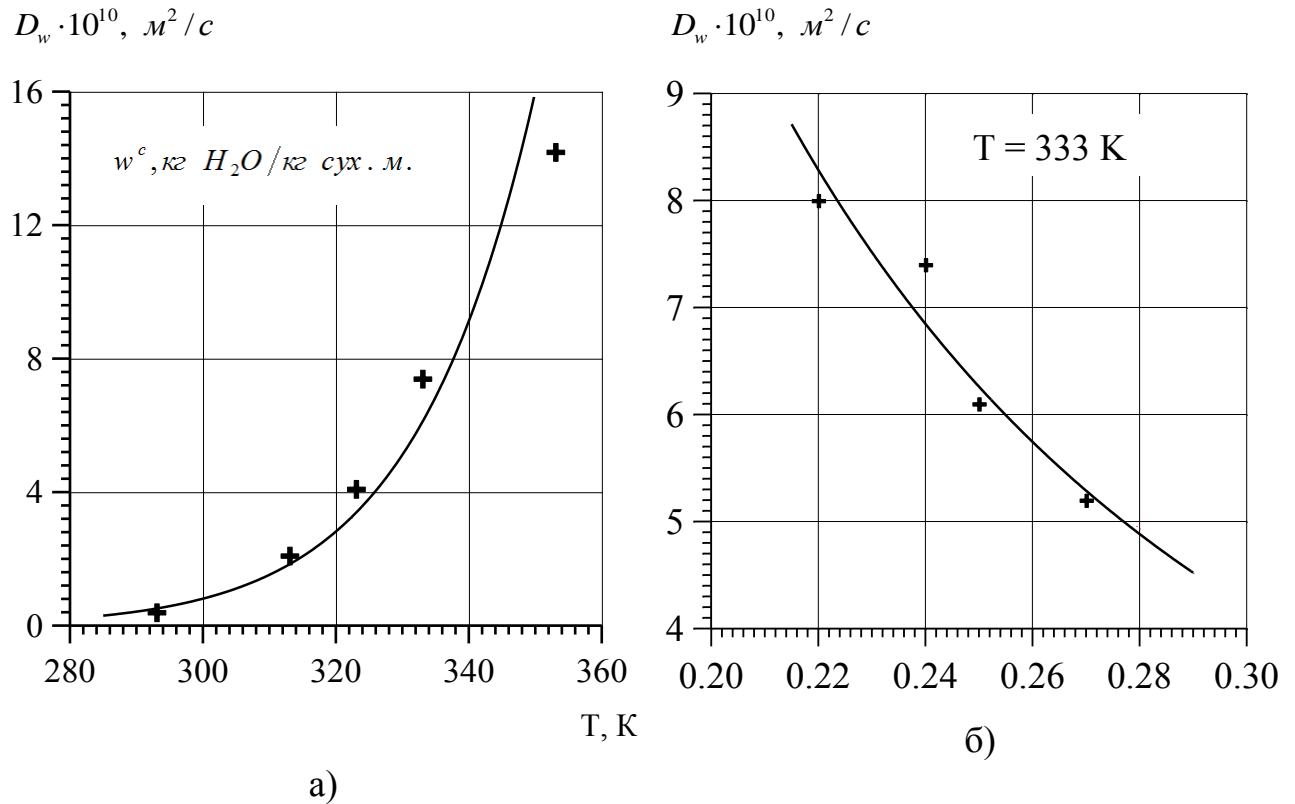
Результати розрахунку коефіцієнтів внутрішньої дифузії розраховані згідно графічних залежностей рис. 3.14 і 3.15 та розрахункової залежності (3.38) наведені у табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії  $D_w$  для вологого зерна пшениці

T, K	293	313	323	353	333			
$w^c$ , кг $H_2O$ /кг сух. м.	0,24				0,22	0,24	0,26	0,27
$D_w \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	0,4	2,1	4,1	14,2	8,1	7,4	6,1	5,2



На основі табл. 3.7 побудовані графічні залежності рис. 3.16 для визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії води із зерна пшениці залежно від температури теплового агента та початкового вологовмісту.



а) температури теплового агента; б) початкового вологовмісту

Рисунок 3.16 – Залежність коефіцієнта внутрішньої дифузії води із зерна пшениці

Апроксимація експериментальних даних наведених на рис. 3.16 степеневими функціями дала змогу представити залежність коефіцієнта внутрішньої дифузії води із зерна пшениці наступними розрахунковими залежностями:

$$D_w^T = D_w^{293} + 4 \cdot 10^{-13} \cdot (T - 293)^2 \quad (3.39)$$

$$D_w^{w^c} = 3 \cdot 10^{-11} \cdot (w^c)^{-2,2} \quad (3.40)$$

Розрахункові залежності дають змогу розрахувати коефіцієнт внутрішньої дифузії води із зерна пшениці за зміни температури теплового

агенту в межах  $313 \leq t \leq 353K$  із точністю  $\pm 8,3\%$ , а за зміни початкового вологовмісту в межах  $0,22 - 0,27$  кг  $H_2O$ /кг сух. м.  $\pm 9,6\%$ .

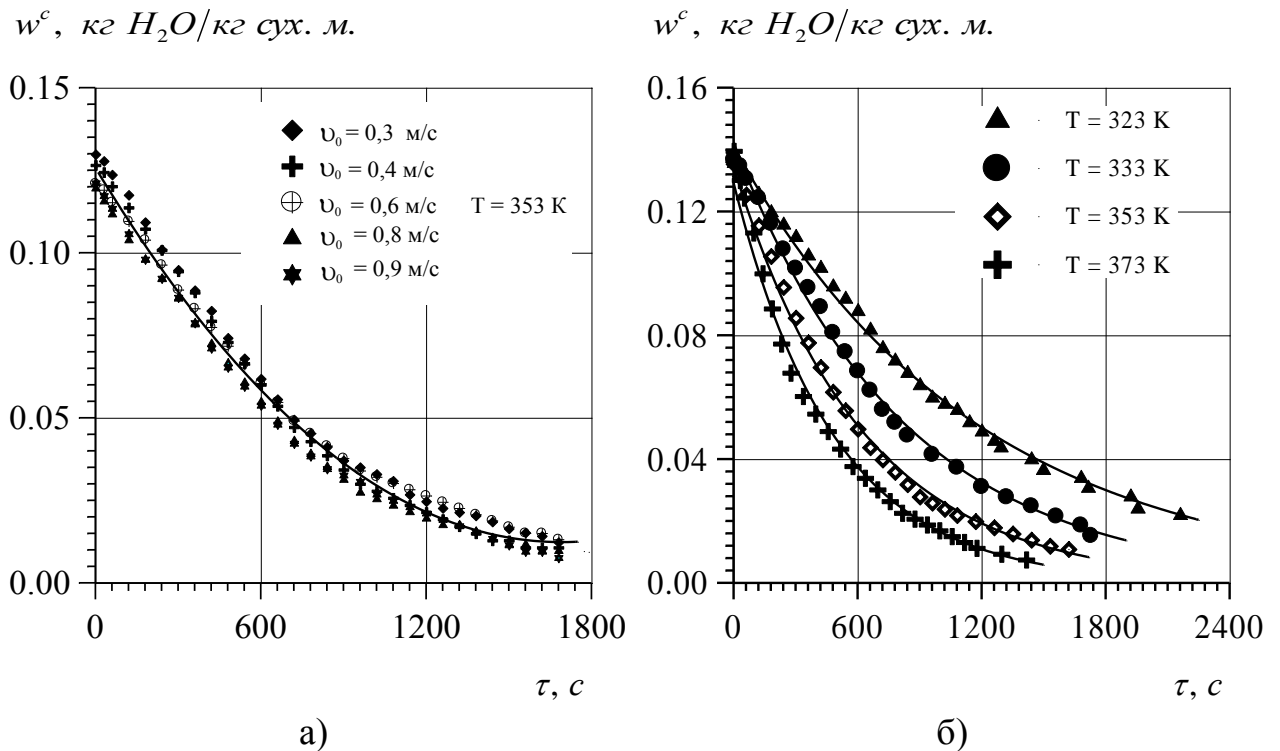
Для зручності використання отриманих розрахункових залежностей на практиці, внаслідок узагальнення експериментальних даних, отримана розрахункова залежність, яка враховує як зміну температури теплового агента, так і зміну початкового вологовмісту зерна пшениці:

$$D_w = D_w^{293} + 2,4 \cdot 10^{-14} \cdot (T - 293)^2 \cdot (w^c)^{-2} \quad (3.41)$$

Абсолютне значення максимальної відносної похибки між експериментальними значеннями і розрахованими на основі розрахункової залежності (3.41) не перевищує  $10,4\%$ , що є цілком прийнятно для застосування цієї залежності для проектування технологічного процесу та сушильного обладнання для висушування зерна пшениці фільтраційним методом.

**Сирцеві гранули** шлакового гравію містять в основному внутрішню вологу. Тому експериментально визначали коефіцієнт внутрішньої дифузії води із одинарної сирцевої гранули у тепловий агент під час фільтраційного сушіння. На рис. 3.17 наведено інтенсивність видалення води за різних температур і швидкостей фільтрування теплового агента під час фільтраційного сушіння сирцевих гранул.

Аналіз рис. 3.17а показує, що збільшення швидкості фільтрування теплового агента від  $0,3$  м/с до  $0,9$  м/с не приводить до скорочення часу висушування гранули. Це пояснюється технологією гранулювання подрібнених частинок шлаку і глини, тому вода в гранулі є зв'язаною (осмотично і адсорбційно) і міститься у внутрішньому об'ємі гранули. Висушування одинарної сирцевої гранули відбувається виключно у другому періоді сушіння, тому гідродинаміка процесу не впливає на інтенсивність процесу.



а)

б)

а) за різних швидкостей теплового агента;

б) за різних температур теплового агента

Рисунок – 3.17. Кінетика сушіння одинарної сирцевої гранули

Разом із цим аналіз рис. 3.17б показує, що зростання температури приводить інтенсифікації випаровування внутрішньої вологи сирцевої гранули і до скорочення часу її висушування. Збільшення температури теплового агента від 323 К до 373 К приводить до скорочення часу висушування від 2160 с до 1415 с, тобто у 1,5 рази.

Коефіцієнт внутрішньої дифузії визначали на основі другого закону Фіка для частинок кулястої форми. Приймали наступні допущення:

- одинарна сирцева гранула має форму кулі;
- гранула рівномірно обдувається повітряним потоком;
- волога рівномірно розподілена в об'ємі гранули і всі пори гранули є кінетично рівноцінні;
- вологовміст теплового агента  $x_1$  не змінюється під час висушування гранули.

Рівняння, що описує зміну вологовмісту в часі кулястої частинки під час другого періоду сушіння має вигляд:

$$\frac{\partial \omega^c}{\partial \tau} = D_w^* \cdot \left( \frac{\partial^2 \omega^c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \omega^c}{\partial r} \right). \quad (3.42)$$

де  $D_w^*$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії,  $m^2/c$ ;

Згідно розрахунку внутрішня пористість гранули становить  $\varepsilon = 0,24 \div 0,25$ , тому у першому наближенні можна допустити що число  $Bi_\delta$  є великими, з подальшою перевіркою їх значення, а саму задачу звести до граничних умов третього роду.

Тоді граничні умови матимуть вигляд:

$$\begin{cases} \omega^c(r, \tau = 0) = \omega_n^c, & \omega^c(r = R, \tau) = \omega_p^c, \\ \left( \frac{\partial \omega^c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \end{cases}, \quad (3.43)$$

де  $r$ ,  $R$  – біжучий радіус і радіус гранули,  $m$ ;

$\omega^c, \omega_p^c, \omega_n^c$  – біжучий, рівноважний та початковий вологовміст,  $kg H_2O/kg \text{ сух. мат.}$

Розв'язок рівняння 3.42 з крайовими умовами (3.43) матиме вигляд [46]:

$$\frac{\bar{\omega}^c - \omega_p}{\omega_n^c - \omega_p} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 \cdot n^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot n^2 \cdot D_w^* \cdot \tau}{R^2}}, \quad (3.44)$$

де  $\mu_n$  – корені характеристичного рівняння;

$\tau$  – час,  $s$ ;

$F_0 = D_w^* \cdot \tau / R^2$  – число Фур'є;

$B_n = 6 / \mu_n^2$ .

Аналогічно, як і для зерна пшениці скористуємося лише першим членом суми і після логарифмування рівняння (3.44) отримаємо:

$$\ln\left(\frac{\bar{\omega}^c - \omega_p}{\omega_n^c - \omega_p}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \cdot \frac{D_w^* \cdot \tau}{R^2}, \quad (3.45)$$

Представивши експериментальні дані у вигляді графічної залежності (рис. 3.18)  $\ln\left(\frac{\bar{\omega}^c - \omega_p}{\omega_n^c - \omega_p}\right) = f(\tau)$  та апроксимувавши їх лінійною залежністю за тангенсом кута нахилу прямих до осі абсцис визначимо внутрішньої дифузії  $D_w^*$  вологи залежно від температури теплового агента за залежністю:

$$D_w^* = \frac{\text{tg}\alpha \cdot R^2}{\pi^2}. \quad (3.46)$$

Результати розрахунків згідно залежності (3.46) для одинарної сирцевої гранули наведемо у вигляді табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Значення коефіцієнта внутрішньої дифузії залежно від температури

$T, K$	293	323	333	353	373
$D_w^* \cdot 10^{-8}, m^2/c$	0,18	0,8	1,1	1,6	2,2

Апроксимувавши результати експериментальних досліджень наведених на рис. 3.19 отримали залежність яка дає змогу теоретично визначати коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D_w^t$  в межах зміни температури теплового агента  $293 \leq T \leq 373 K$ .

$$D_w^t = D_w^{293} + 2,2 \cdot 10^{-10} \cdot (T - 293) \quad (3.47)$$

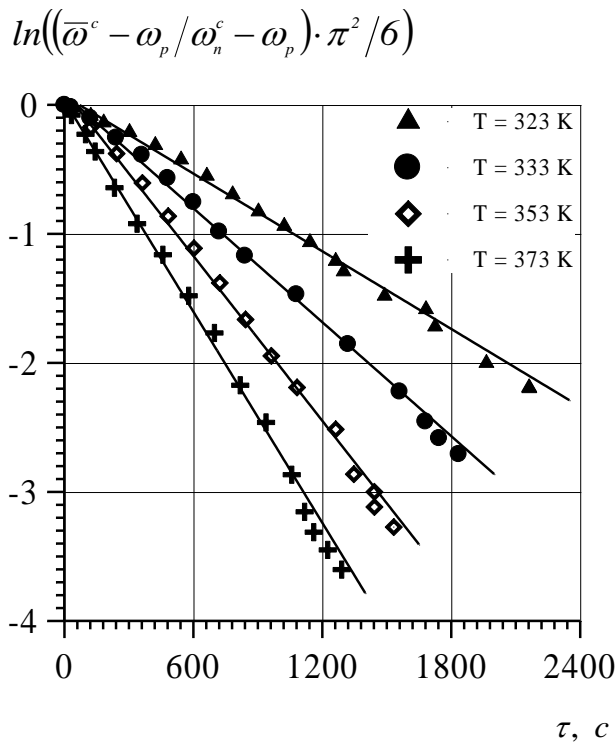


Рисунок 3.18 – Залежність  $\ln\left(\frac{\bar{\omega}^c - \omega_p}{\omega_n^c - \omega_p} \cdot \frac{\pi^2}{6}\right)$  від часу  $\tau$  сушіння одинарної сирцевої гранули

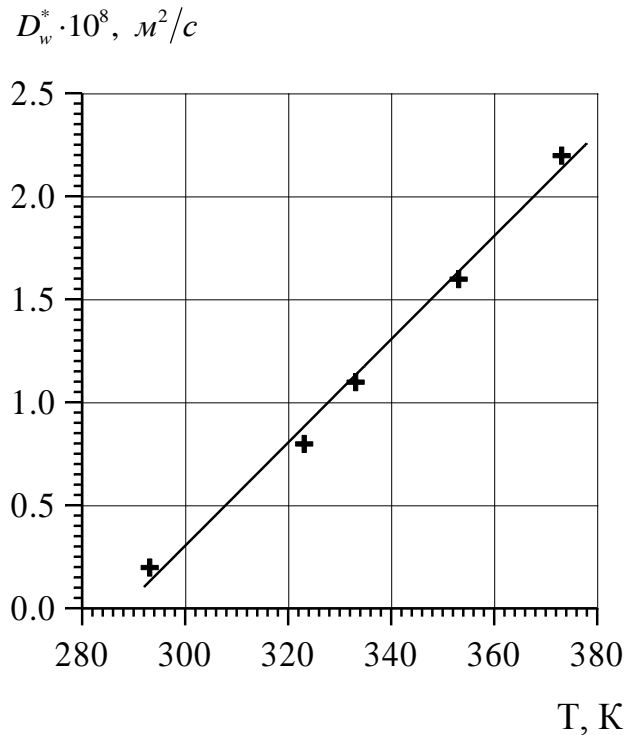


Рисунок 3.19 – Залежність коефіцієнту внутрішньої дифузії  $D_w^T$  від температури теплового агенту для одинарної сирцевої гранули

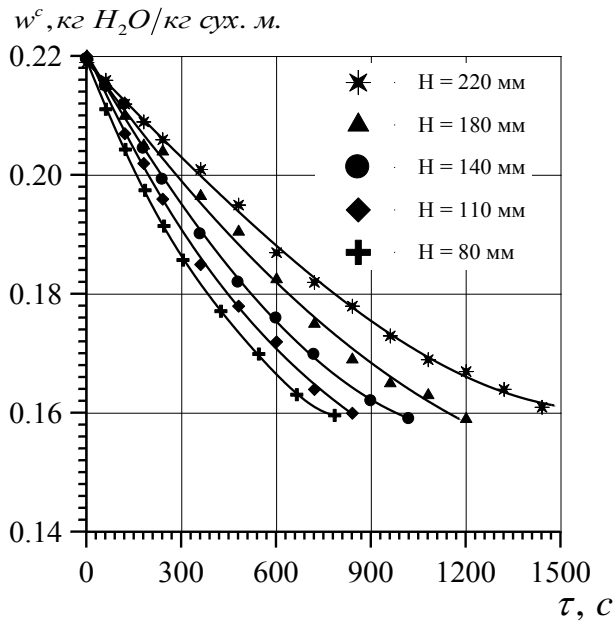
Похибка між експериментально визначеними значеннями коефіцієнта внутрішньої дифузії та розрахованими згідно залежності (3.47) не перевищує 10,9%, що є цілком прийнятно для проектних розрахунків.

### 3.4 Кінетика фільтраційного сушіння

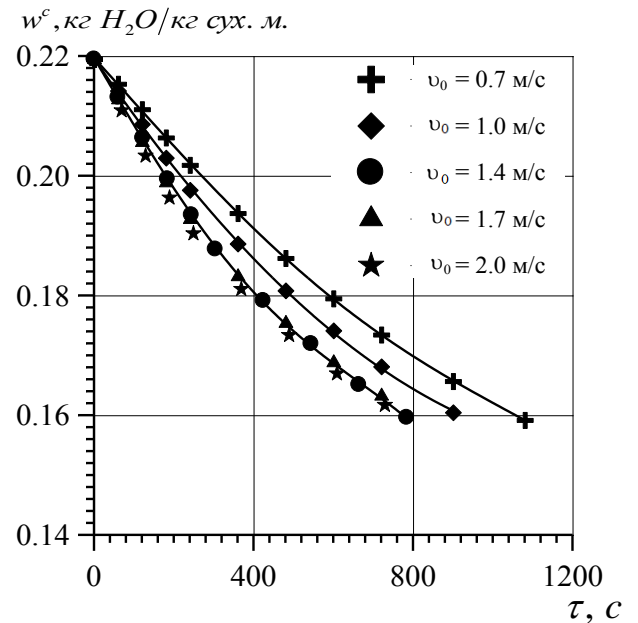
Фільтраційне сушіння відбувається у стаціонарному шарі дисперсного матеріалу внаслідок фільтрування теплового агенту крізь криволінійні канали утворені частинками шару. В роботі досліджували три різні матеріали, які містили тільки внутрішню, зовнішню а також внутрішню і зовнішню вологу. Внаслідок омивання частинок шару тепловим агентом, окремі частинки можуть висушуватися в першому і другому періоді сушіння (шлак, сирцеві гранули) або лише у другому періоді (зерно пшениці). У

випадку наявності вологи, яка утримується силами поверхневого натягу між частинками стаціонарного шару (шлпк), під час фільтраційного сушіння, така волога видаляється механічно за рахунок перепаду тисків, без затрат теплової енергії на її випаровування. Під час фільтрування теплового агента крізь стаціонарний шар дисперсного матеріалу він віддає своє тепло вологим частинкам (як конвективно, так і внаслідок теплопровідності), а сам при цьому насичується парами вологи. Враховуючи те, що під час фільтраційного сушіння поверхня випаровування вологи наближається до сумарної поверхні всіх частинок, а також те, що розмір каналів між частинками є незначним ( $\geq 1 - 2$  мм) тепловий агент фільтруючись вздовж цих каналів швидко насичується парами вологи, тому ефективність фільтраційного сушіння є високою. Вологі дисперсні матеріали відрізняються між собою не тільки початковим вологовмістом але й формою, структурною будовою окремих частинок та формою зв'язку вологи із твердим матеріалом. Тому дослідження кінетики фільтраційного сушіння конкретного вологого дисперсного матеріалу дає змогу вибрати оптимальні параметри процесу, щоби забезпечити необхідну якість висушеного матеріалу, забезпечивши при цьому найменш можливі затрати енергетичних ресурсів. Експериментальні дослідження кінетики фільтраційного сушіння вказаних матеріалів проводили на установці та за методикою наведеною у другому розділі. На рис. 3.13, 3.20а, 3.20б і 3.20в наведена кінетика фільтраційного сушіння зерна пшениці за різної температури, різних висот шару, різної швидкості фільтрування теплового агента та початкового вологовмісту.

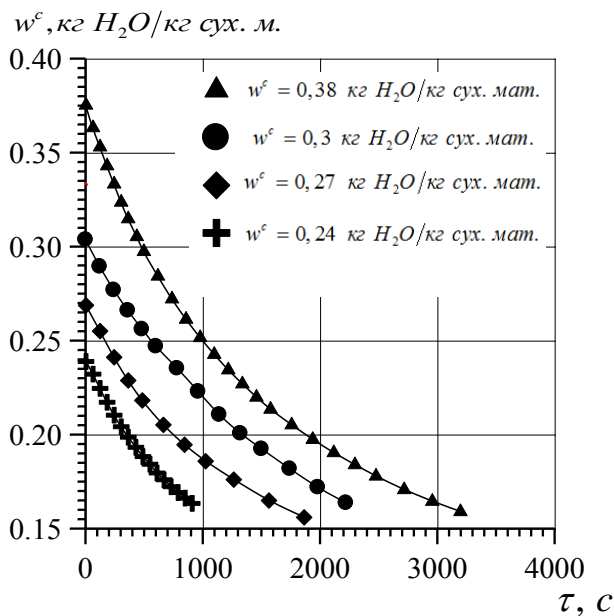
Аналіз цих рисунків свідчить, що криві дуже подібні до кривих кінетики під час конвективного сушіння. Однак, фільтраційне сушіння носить зональний характер, а зерно містить лише внутрішню вологу і висушується у другому періоді сушіння. Разом із цим на кінетичних кривих можна виділити прямолінійні ділянки, які під час конвективного сушіння ідентифікуються як перший період сушіння і криволінійні ділянки, що відповідають другому періоду сушіння.



а)



б)



в)

а) за різної висоти стаціонарного шару

б) за різної швидкості фільтрування теплового агенту

в) різного початкового вологовмісту

Рисунок 3.20 – Кінетика фільтраційного сушіння зерна пшениці

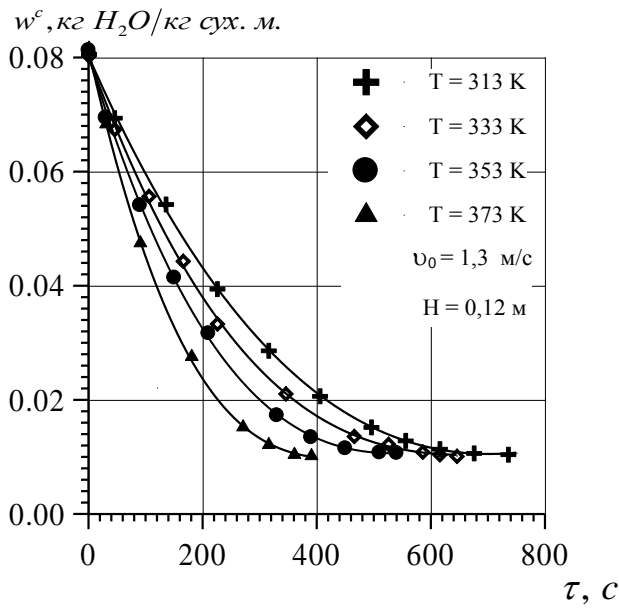
Як сказано вище фільтраційне сушіння носить зональний характер, тепловий агент фільтруючись крізь вузькі криволінійні канали на деякій висоті насичується вологою і в дальнішому у масообміні участі не приймає. Такий етап в процесі фільтраційного сушіння називають періодом «повного» насичення теплового агенту вологою. Цей період продовжується до тих пір поки фронт масообміну не досягне перфорованої перегородки. Протягом цього періоду із шару видаляється із шару видаляється однакова кількість вологи, яка визначається сушильним потенціалом теплового агенту. Як видно із рис. 3.13 і 3.20 час висушування вологого зерна пшениці залежить від



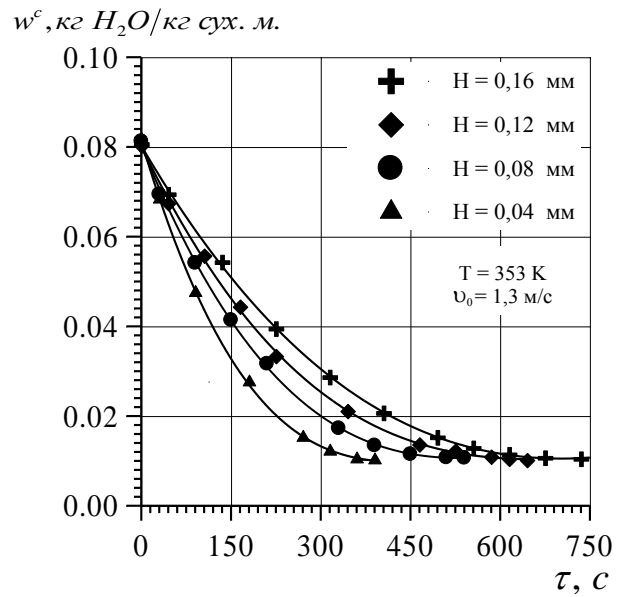
початкового вологовмісту, висоти стаціонарного шару, швидкості фільтрування та температури теплового агенту. Швидкість фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар вологого зерна пшениці незначно впливає на час досягнення кінцевого вологовмісту. Зростання висоти шару зерна пшениці за однакової температури і швидкості фільтрування теплового агенту призводить до зростання часу висушування, що пояснюється зростанням кількості вологи яку необхідно випарувати, і відповідно шлях переміщення фронту масообміну до перфорованої перегородки зростає. Зростання швидкості фільтрування теплового агенту від 0,7 м/с до 1,4 м/с приводить до скорочення часу сушіння з 1080 с до 800 с. Подальше збільшення швидкості фільтрування до 2 м/с не приводить до скорочення часу сушіння, що пояснюється внутрішньодифузійним масоперенесенням вологи із внутрішніх шарів зернини пшениці до її поверхні. У випадку збільшення початкового вологовмісту зерна пшениці час висушування також зростає пропорційно кількості вологи яку необхідно випарувати.

Кінетика фільтраційного сушіння шлаку теплових електростанцій наведена на рис. 3.21. Відомо, що для транспортування шлаку у відвали застосовують систему гідротранспорту. Окрім цього, золошлакові відвали розташовуються на відкритих полігонах, тому спостерігається значна неоднорідність характеристик шлаку як за зерновим складом, насипною густиною, так і початковим вологовмістом. Початковий вологовміст шлаку є невисоким і лежить в межах  $0,76 - 0,84 \text{ кг } H_2O / \text{кг сух. м.}$ , що пояснюється склоподібною будовою шлаку і невеликою кількістю відкритих пор. Основна кількість вологи міститься у міжзерновому просторі стаціонарного шару і на поверхні частинок.

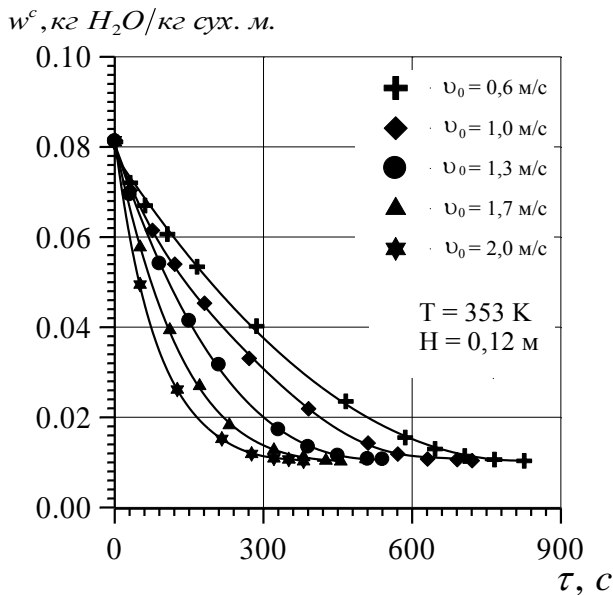
Аналіз рис. 3.21а показує, що збільшення температури теплового агенту з 313 К до 373 К (в 1,2 рази) приводить до скорочення часу сушіння з 735 с до 390 с, тобто у 1,9 раз.



а)



б)



в)

а) за різної температури теплового агенту;

б) за різної висоти стаціонарного шару;

в) за різної швидкості фільтрування теплового агенту

Рисунок 3.21 – Кінетика фільтраційного сушіння шлаку теплових електростанцій

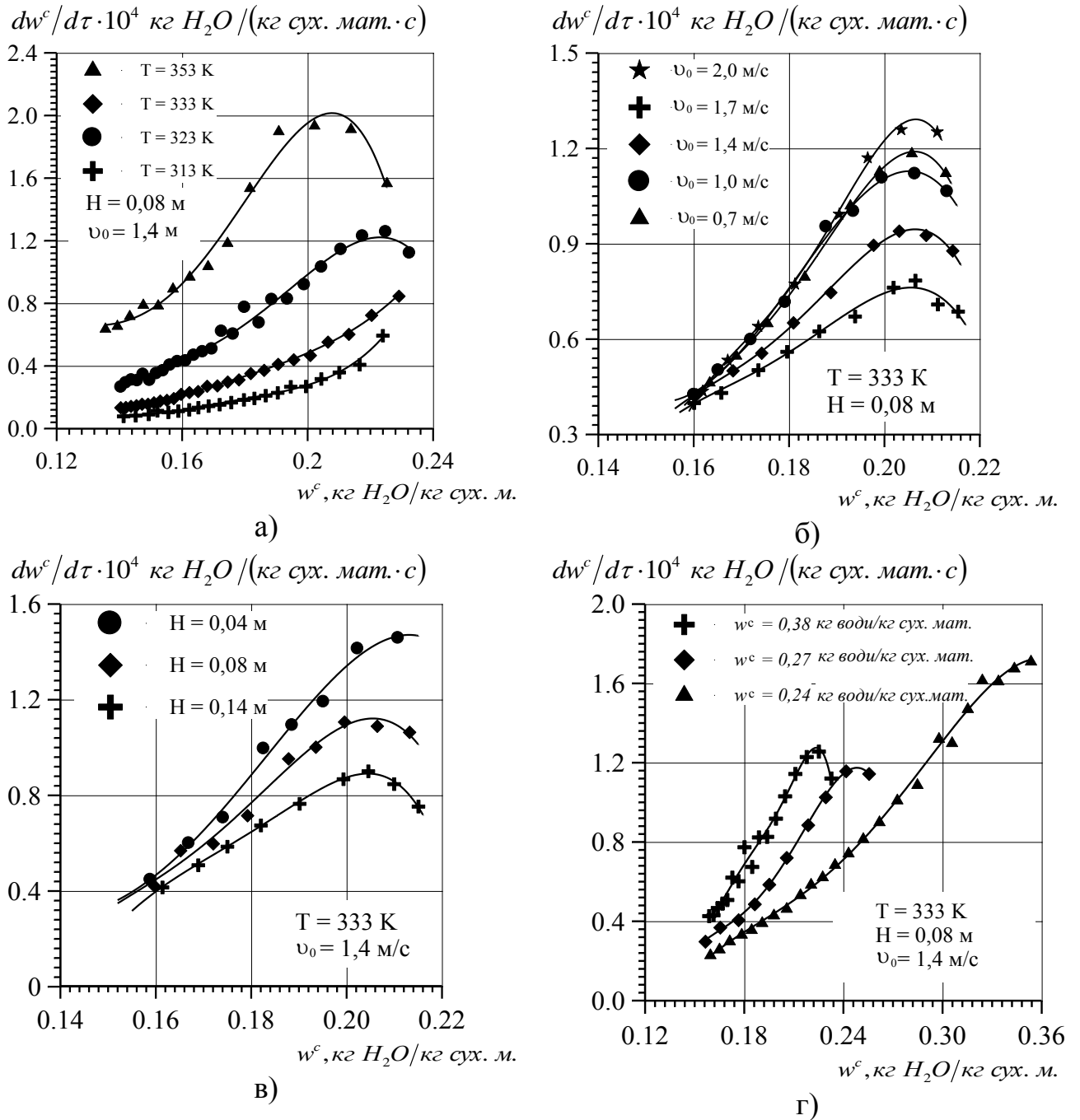
Збільшення температури теплового агенту понад 373 К недоцільно внаслідок зростання втрат теплової енергії під час її транспортування і відповідно температура теплового агенту на виході із стаціонарного шару шлаку також зростає, а його насичення парами вологи зростають незначно. Експериментально встановлено, що зростання висоти стаціонарного шару з 0,04 до 0,08 м (у 2 рази) приводить до збільшення часу висушування з 420 с до 540 с (в 1,3 рази), збільшення висоти шару до 0,12 м (у 3 рази) в порівнянні з найменшою висотою приводить до зростання часу висушування з 420 с до 645 с, тобто в 1,5, а шар вистою 0,16 м висушується уже 740 с. Тобто спостерігається нелінійна залежність росту часу висушування з ростом

висоти стаціонарного шару шлаку. Однак, з ростом висоти шару зростають втрати тиску на фільтрування теплового агенту, і втрата теплової енергії внаслідок нагрівання верхніх шарів шлаку до вищих температур. Тому вибір товщини стаціонарного шару необхідно вирішувати комплексно з врахуванням необхідної продуктивності, потужності і універсальної характеристики вентилятора що забезпечує фільтрування теплового агенту. Швидкість фільтрування теплового агенту також впливає на інтенсивність тепломасообмінну у стаціонарному шарі вологого шлаку під час фільтраційного сушіння. Як видно із рис. 3.21 в збільшення швидкості фільтрування теплового агенту з 0,6 м/с до 2,0 м/с (у 3,3 рази) привело до скорочення часу сушіння з 825 с до 380 с, тобто майже у 2,2 рази.

Важливою характеристикою висушування вологих матеріалів є зміна інтенсивності випаровування вологи залежно від зміни його вологовмісту, бо саме ця характеристика визначає енергетичні затрати на процес та продуктивність сушильного обладнання. Тому на рис. 3.22 наведені результати швидкості фільтраційного сушіння зерна пшениці у вигляді  $dw^c/d\tau = f(w^c)$ . Як бачимо з рис. 3.22а швидкість фільтраційного сушіння зростає із ростом температури теплового агента. Ріст температури теплового агенту приводить до зростання його сушильного потенціалу, температури зерна і тиску насиченої пари у порах пшениці, коефіцієнтів внутрішньої дифузії вологи із внутрішнього об'єму до поверхні випаровування, що відповідно приводить до інтенсифікації процесу сушіння.

За температур 333 і 353 К спостерігається незначний короткочасний період прогрівання зернини внаслідок початкової різниці температури зерна і теплового агенту. За нижчих температур теплового агенту рис. 3.22а цього періоду не спостерігається. На рис. 3.22б наведено вплив швидкості фільтрування теплового агенту на швидкість фільтраційного сушіння. З ростом швидкості фільтрування теплового агенту інтенсивність сушіння також зростає. Це пояснюється тим, що ріст швидкості фільтрування теплового агенту впливає з однієї сторони на товщину пограничного шару, а

з іншої – в стаціонарний шар із тепловим агентом вноситься більша кількість теплоти.



а) різної температури теплового агенту; б) різної швидкості фільтрування теплового агенту; в) різних висот стаціонарного шару; г) різного початкового вологовмісту

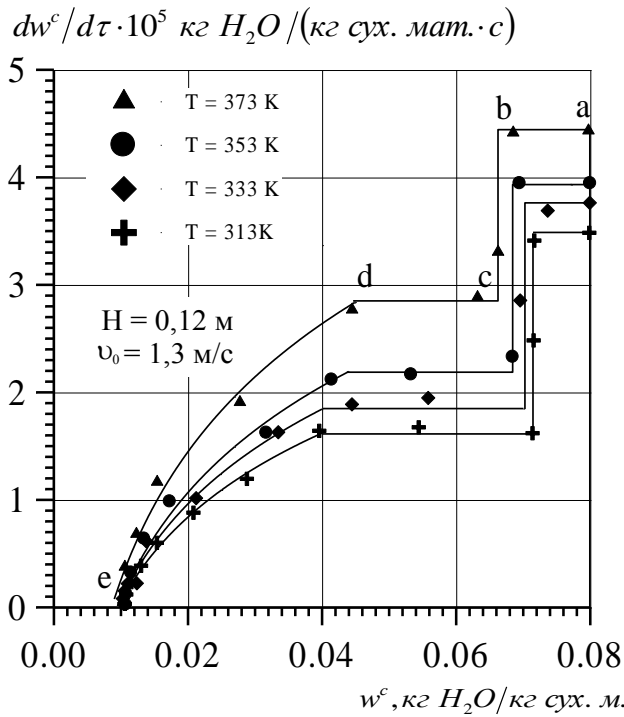
Рисунок 3.22 – Швидкість фільтраційного сушіння зерна пшениці залежно від його вологовмісту

Для всіх швидкостей фільтрування теплового агенту спостерігається короткочасний період прогрівання зернин пшениці. Збільшення висоти шару

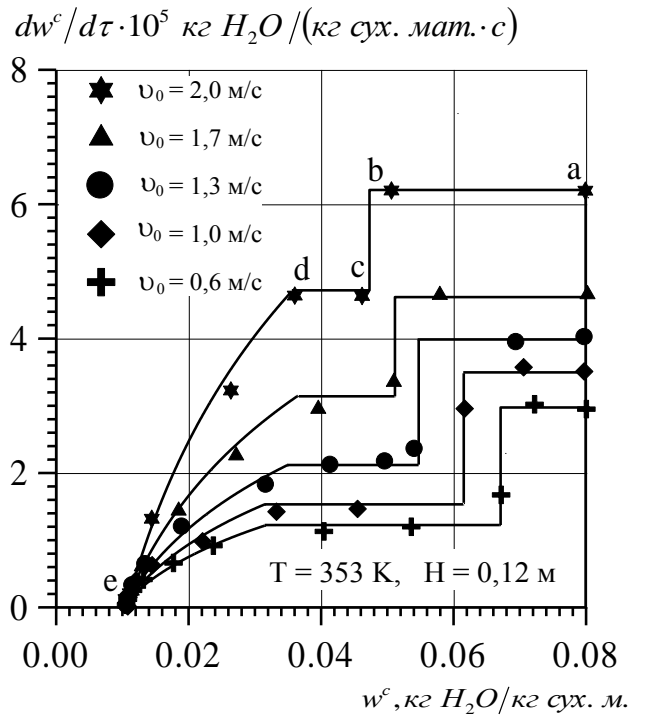
вологого зерна пшениці (рис. 3.22в) приводить до зменшення швидкості сушіння за однакової швидкості фільтрування теплового агенту і його температури. Це пояснюється тим, що вологовміст матеріалу визначали ваговим методом, внаслідок цього за однакової кількості залишкової вологи в шарі маса сухого матеріалу була тим більшою, чим вища висота шару. Період прогрівання зерна пшениці відсутній лише для шару висотою 0,04 м, внаслідок незначних його розмірів. Початковий вологовміст зерна пшениці також впливає на інтенсивність випаровування вологи (рис. 3.22г). Зростання початкового вологовмісту приводить на початку процесу фільтраційного сушіння до зростання швидкості випаровування вологи внаслідок значної її кількості у поверхневих шарах зернини із подальшим зменшенням.

На рис. 3.23 наведено залежність швидкості фільтраційного сушіння шлаку теплових електростанцій від зміни вологовмісту. Характер цих залежностей аналогічний як і для зерна пшениці. Однак, на кривих присутня лінійна ділянка «а – б», яка характеризує незначне механічне витіснення поверхневої вологи із міжзернового простору внаслідок фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар шлаку. Крива «с – d» характеризує період повного насичення теплового агента вологою, інтенсивність видалення вологи в цьому випадку визначається сушильним потенціалом теплового агента, і як видно з шару за одиницю часу виділяється однакова її кількість.

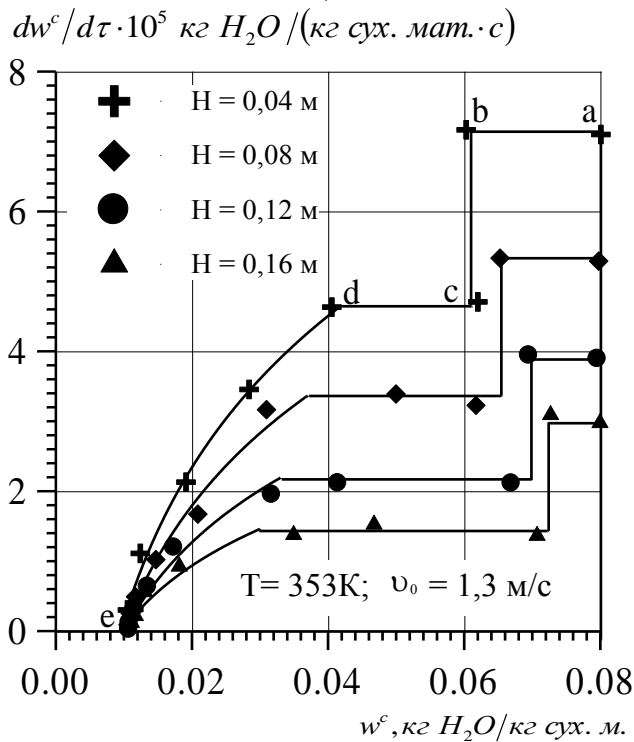
Однак, тривалість періоду повного насичення теплового агенту вологою і кількість вологи, що видалається із стаціонарного шару, як і для зерна пшениці залежить від висоти шару, температури і швидкості фільтрування теплового агенту. Крива «d – e» характеризує період часткового насичення теплового агенту, коли фронт масообміну досягає до перфорованої перегородки. Внаслідок того, що кількість вологого матеріалу в процесі висушування зменшується, відповідно і інтенсивність процесу також зменшується.



а)



б)



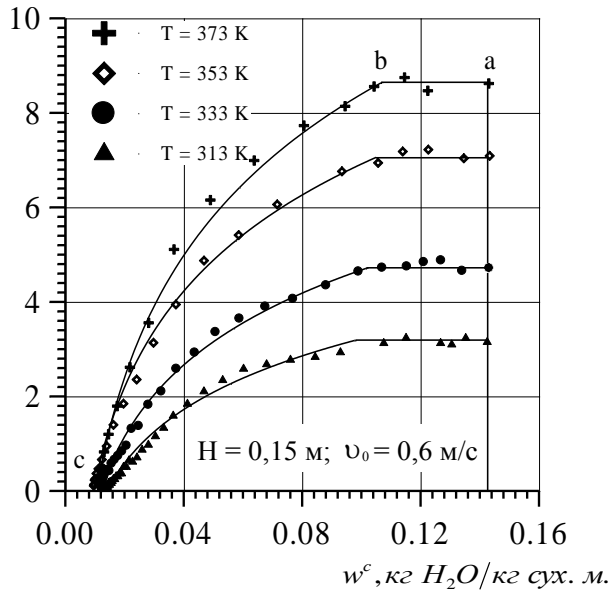
в)

- а) різної температури теплового агента;
- б) різної швидкості фільтрування теплового агента;
- в) різних висот стаціонарного шару

Рисунок 3.23 – Швидкість фільтраційного сушіння шлаку теплових електростанцій залежно від його вологовмісту

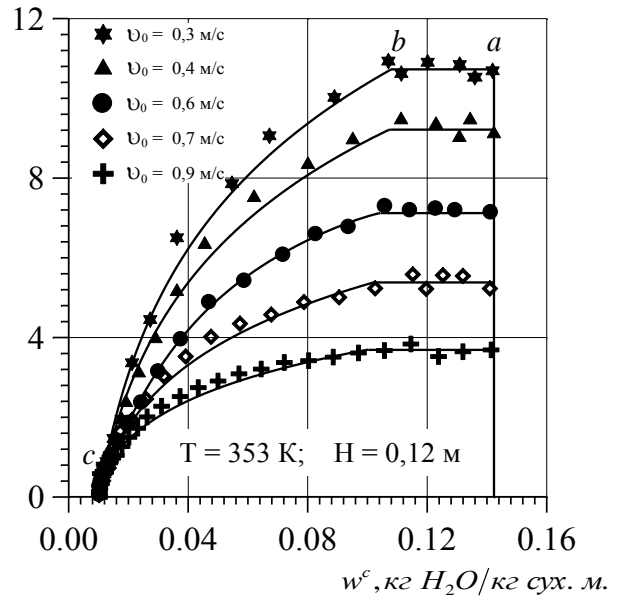
На рис. 3.24 наведено залежність швидкості фільтраційного сушіння сирцевих гранул шлакового гравію від зміни його вологовмісту.

$$dw^c/d\tau \cdot 10^5 \text{ кг } H_2O / (\text{кг сух. мат.} \cdot \text{с})$$



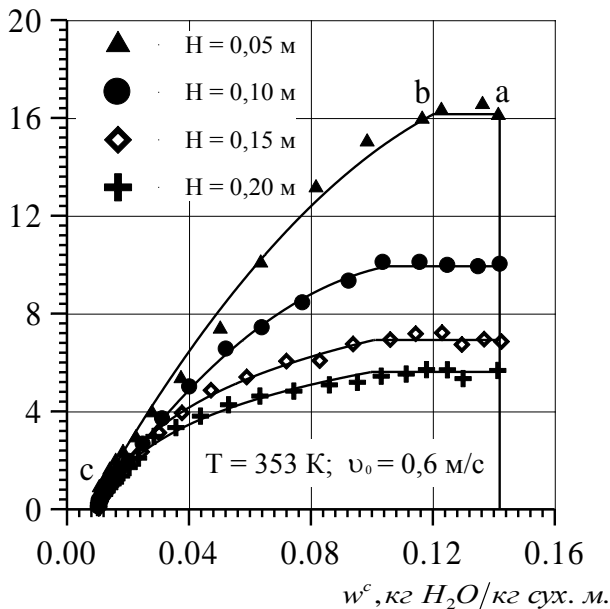
а)

$$dw^c/d\tau \cdot 10^5 \text{ кг } H_2O / (\text{кг сух. мат.} \cdot \text{с})$$



б)

$$dw^c/d\tau \cdot 10^5 \text{ кг } H_2O / (\text{кг сух. мат.} \cdot \text{с})$$



в)

а) різної температури теплового агенту;

б) різної швидкості фільтрування теплового агенту;

в) різних висот стаціонарного шару

Рисунок 3.24 – Швидкість фільтраційного сушіння сирцевих гранул шлакового гравію залежно від його вологовмісту

Аналіз рис. 3.24 показує, що вплив висоти стаціонарного шару сирцевих гранул, температура і швидкість фільтрування теплового агенту має аналогічний вплив, що й для зерна пшениці і шлаку теплових електростанцій. Однак, інтенсивність у кожному випадку визначається структурною будовою вологого матеріалу, початковим вологовмістом і енергією зв'язку води із скелетом твердого матеріалу.

Підсумовуючи вищесказане та на основі аналізу результатів кінетики фільтраційного сушіння зерна пшениці з врахуванням практичного досвіду зерносушильних підприємств для забезпечення високої якості і відповідно

високої ефективності процесу можна рекомендувати наступні технологічні параметри фільтраційного сушіння зерна пшениці:

- температура теплового агенту не повинна перевищувати 323 К (60°C);
- швидкість фільтрування теплового агенту повинна становити 1,2–1,4 м/с;
- висоту стаціонарного шару зерна пшениці необхідно вибирати виходячи із необхідної продуктивності та універсальної характеристики вентилятора.

Однак, зростання товщини стаціонарного шару зерна пшениці понад 200 мм призводить до зайвого перегріву верхніх шарів пшениці, і відповідно до непродуктивних втрат теплової енергії. За товщини стаціонарного шару зерна пшениці менше 110 мм насичення парами вологи теплового агенту зменшується, що також призводить до непродуктивних втрат теплової енергії. Тому висоту стаціонарного шару зерна пшениці доцільно обирати в межах 160–180 мм.

Щодо висушування шлаку теплових електростанцій то раціональними технологічними параметрами процесу фільтраційного сушіння необхідно вважати:

- висота стаціонарного шару шлаку 0,12 – 0,14 м;
- швидкість фільтрування теплового агенту 1,5 – 2,0 м/с;
- температура теплового агенту 353 – 373 К (80 – 100°C).

Враховуючи те, що шлак теплових електростанцій не є термолабільним матеріалом, його волога в основному є вільною для його висушування можна використовувати безпосередньо пічні газу розбавивши їх до заданої температури повітрям, вказані технологічні режими забезпечать високу продуктивність за мінімально можливих енергетичних затрат на процес висушування.

Враховуючи те, що у сирцевих гранулах волога осмотично і адсорбційно зв'язана, а канали між гранулами у стаціонарному шарі є значно більшими, ніж у шарі пшениці чи шлаку їх висушування необхідно проводити значно м'якших умов. Аналіз енергетичних затрат під час



висушування сирцевих гранул на лабораторній установці наведеній у другому розділі показав, що найменші енергетичні затрати будуть у випадку коли висота шару становила 0,2 м, температура теплового агенту 353 К (80°C), а швидкість його фільтрування 0,6 м/с. Тому ці технологічні параметри в першому наближенні можна рекомендувати для практичного використання у промисловому виробництві.

### **Висновки до третього розділу**

1. Експериментально досліджено гідродинаміку фільтрування теплового агенту крізь стаціонарний шар досліджуваних матеріалів та запропоновано критеріальні рівняння (3.6), (3.7) і (3.8), які дають змогу прогнозувати втрати тиску в стаціонарному шарі й відповідно енергетичні затрати на процес фільтраційного сушіння.
2. Експериментально визначено коефіцієнти тепловіддачі для сухих і вологих досліджуваних матеріалів залежно від швидкості руху теплового агенту, які представлені у формі критеріальних рівнянь (3.19) – (3.24).
3. Експериментально визначено коефіцієнти масовіддачі для досліджуваних матеріалів залежно від швидкості руху теплового агенту, та запропоновано критеріальні рівняння для їх визначення (3.29) і (3.31).
4. Аналітично описано внутрішньодифузійний процес випаровування вологи із зерна пшениці та сирцевих гранул шлакового гравію під час фільтраційного сушіння та експериментально визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії вологи залежно від початкового вологовмісту і температури, отримано залежність для його визначення (3.39), (3.40), (3.41) і (3.47).
5. Запропоновано раціональні параметри висушування досліджуваних матеріалів.

Основні результати опубліковані в [245, 246, 247, 248, 249, 250, 351, 252, 253].

**РОЗДІЛ 4****ЗОВНІШНЬОДИФУЗІЙНИЙ МЕХАНІЗМ МАСООБМІНУ У СИСТЕМІ  
ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА. РОЗЧИНЕННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ****4.1 Постановка проблеми. Визначення коефіцієнта масовіддачі за  
різних гідродинамічних умов процесу розчинення**

До одного з найбільш поширених масообмінних процесів за участі твердої фази належить розчинення твердих тіл, тобто масообмін у системі тверде тіло – рідина. Як видно з аналізу літературних джерел, цій проблемі присвячено ряд досліджень, які стосуються матеріальних потоків та визначення витрати одного із компонентів, встановлення рівноважної концентрації твердої фази у воді у залежності від температури та інших рідинах органічного та неорганічного походження, встановлення кінетичних закономірностей, головно визначення коефіцієнта масовіддачі та узагальнення експериментальних результатів на основі теорії узагальнених перемінних у виді критеріальних залежностей.

У дисертаційній роботі проаналізовано складні процеси розчинення, кожен із яких має свої особливості. Ці особливості полягають у необхідності використання певних залежностей для визначення коефіцієнта масовіддачі, причому для розглядуваних процесів ці коефіцієнти оцінюються по різному у залежності від гідродинамічної обстановки. Нижче подано методи визначення коефіцієнта масовіддачі за різних гідродинамічних ситуацій, які використано для конкретних процесів розчинення.

У дисертаційній роботі звернено увагу на той факт, що під час розчинення змінюється густина розчину, а, отже, змінюється об'єм рідкої фази, що приводить до зміни матеріальних потоків, особливо за значних концентрацій. Цього факту не враховано у дослідженнях інших авторів.

Досліджено розчинення полідисперсної суміш ансамблю твердих частинок, що також ігнорується дослідниками даного процесу. Під час розчинення у періодичних умовах змінюється рушійна сила процесу, на що звернуто нами увагу. Досліджено процес розчинення у рухомому шарі дисперсного матеріалу та визначено зміну параметрів системи у часі та по висоті апарату. Складено математичну модель даного процесу та наведено її розв'язок. Як відомо, нестационарні процеси, які визначають зміну певних параметрів у часі, належать до найбільш складних, а особливо, коли у цих процесах приймає участь зміна лінійних параметрів системи. Нами розглянуто складний нестационарний процес розчинення шару твердих частинок та визначено концентраційні профілі у залежності від висоти та часу.

#### **4.1.1. Визначення коефіцієнта масовіддачі на основі використання теорії узагальнених перемінних**

Фізичне розчинення твердих тіл представляє собою поверхневу взаємодію твердого тіла з рідким розчинником, внаслідок якої молекули твердого тіла переходять у розчин. Мономолекулярний шар рідини, що безпосередньо примикає до поверхні твердого тіла, збагачується твердим компонентом, концентрація якого у цьому шарі є для даної речовини максимальною і називається концентрацією насичення  $C_s$ . Концентрація насичення для даної температури є рівноважною для даної системи і виражає рівновагу у одиницях способу вираження концентрацій та відповідає загальному принципу вираження концентрацій через термодинамічні потенціали  $\mu$  у твердій та рідкій фазах

$$\mu_m = \mu_p, \quad (4.1)$$

де  $\mu_m$  – хімічний потенціал речовини у твердій фазі;

$\mu_p$  – хімічний потенціал речовини у рідкій фазі.

З поверхневого шару розчинена речовина відводиться молекулярною або конвективною дифузією в основний об'єм рідини, у якому концентрація компонента, що розчиняється, становить змінну величину  $C$ . Швидкість переходу компонента з поверхні твердого тіла до об'єму рідини визначається згідно рівняння масовіддачі [1]

$$\frac{dM}{dt} = \beta \cdot F(C_s - C), \quad (4.2)$$

де  $M$  – маса розчиненої речовини, кг;

$F$  – площа поверхні розчинення, м<sup>2</sup>;

$t$  – час, с;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі, м/с.

Застосування зовнішніх факторів до системи може привести до зміни величини коефіцієнта масовіддачі, який згідно теорії Нернста залежить від величини дифузійного пограничного шару  $\delta$ , у якому концентрація розчиненої речовини змінюється від концентрації насичення  $C_s$  до концентрації в основній масі рідини  $C$ . Згідно з цією теорією коефіцієнт масовіддачі дорівнює [2]

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (4.3)$$

де  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії розчиненої речовини у воді, м<sup>2</sup>/с.

Якщо коефіцієнт молекулярної дифузії розчиненої речовини для умов проведення процесу є величиною постійною, то товщина дифузійного пограничного шару  $\delta$  залежить від гідродинаміки, тобто від інтенсивності перемішування даної системи. У дисертаційній роботі використано різні методи перемішування середовища, а саме:

- обтікання твердих частинок рухомим лінійним потоком;
- проведення процесу у зваженому стані твердих частинок;
- перемішування середовища механічними перемішувачими засобами;
- перемішування інертним газом;

- вакуумування системи.

У випадку розчинення під час обтікання твердих частинок рухомих лінійним потоком аналітично оцінено товщину дифузійного пограничного шару  $\delta$  і на цій основі запропоновано критеріальне рівняння, яке враховує гідродинаміку та фізико-хімічні характеристики системи [4]:

$$Sh = (0,8 - 0,95) \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sc}, \quad (4.4)$$

де  $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$  – число Шервуда;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$  – число Рейнольдса;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості; м<sup>2</sup>/с;

$w$  – лінійна швидкість обтікання, м/с;

$d$  – лінійний розмір твердих частинок.

Згідно другого методу перемішування – проведення процесу у зваженому стані твердих частинок (розділ 2 дисертації) – гідродинаміка визначається відносною швидкістю переміщення твердої та рідкої фаз і у безрозмірній формі гідродинаміка визначається числом Архімеда. Для значного діапазону чисел Архімеда коефіцієнт масовіддачі може бути визначений із наступної залежності [4]:

$$Sh = 0,28 \sqrt[3]{Sc \cdot Ar}, \quad (4.5)$$

де  $Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\rho_s - \rho}{\rho}$  – число Архімеда;

$\rho_s$  – густина твердої фази, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho$  – густина рідкої фази, кг/м<sup>3</sup>.

Під час перемішування середовища механічними перемішуючими засобами гідродинаміка у апараті визначається модифікованим числом Рейнольдса  $Re_m$ , а рівняння для визначення коефіцієнта масовіддачі

отримують різні значення з уваги на те, що існують різні типи механічних мішалок. У загальному критеріальне рівняння, що визначає коефіцієнт масовіддачі записується [4]:

$$Sh = A \cdot Re_M^n \cdot Sc^p \left( \frac{d}{d_M} \right), \quad (4.6)$$

де  $Re_M = \frac{n \cdot d^2}{\nu}$  – число Рейнольдса для перемішування;

$d, d_M$  – лінійний розмір твердих частинок та перемішуючого пристрою, м;

$n$  – число обертів перемішуючого пристрою, 1/с.

Наведені вище критеріальні рівняння є загальноприйнятими і використані нами для тих випадків, проведення яких відповідає даним умовам і відповідним рівнянням, що уможливають визначення коефіцієнта масовіддачі. Використання узагальнених перемінних дозволяє представляти рішення диференціальних рівнянь у компактному вигляді і є одним з найбільш поширених методів узагальнення експериментальних даних. Для деяких випадків перевірка даного рівняння проводилась на основі теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі. Це визначення можливе лише для умов, коли в апараті реалізується ізотропна турбулентність. Теоретично одержане рівняння для визначення коефіцієнта масовіддачі має вид [129]:

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \cdot \nu)^{0,25} \cdot Sc^{-0,75}, \quad (4.7)$$

де  $\varepsilon_0$  – питома енергія, що подається до рідини з метою перемішування, Вт/кг.

#### **4.1.2. Гідродинаміка рідини, що перемішується газом. Пульсаційна компонента швидкості**

Збільшення коефіцієнта масовіддачі пов'язане з гідродинамікою та визначенням швидкості обтікання твердих частинок рідинним потоком. Складна картина руху рідини спостерігається під час перемішування рідини

газовим потоком. При цьому енергія від газового потоку передається до рідини, що викликає її переміщення, причому вони носять неоднаковий пульсаційний характер, який може бути охарактеризований гіпотетичною пульсаційною компонентою швидкості.

Існують різні методи оцінки пульсаційної компоненти швидкості і до цього часу немає надійного методу її визначення. Нами визначення пульсаційної компоненти швидкості базується на основі енергії, що передається від газу до рідини [254]. Згідно теорії Ландау питому енергію, що відповідає швидкості дисипації енергії  $\varepsilon$  у рідині  $\varepsilon$ , можна оцінити наступним виразом

$$\varepsilon \approx \frac{v_f^3}{L}, \quad (4.8)$$

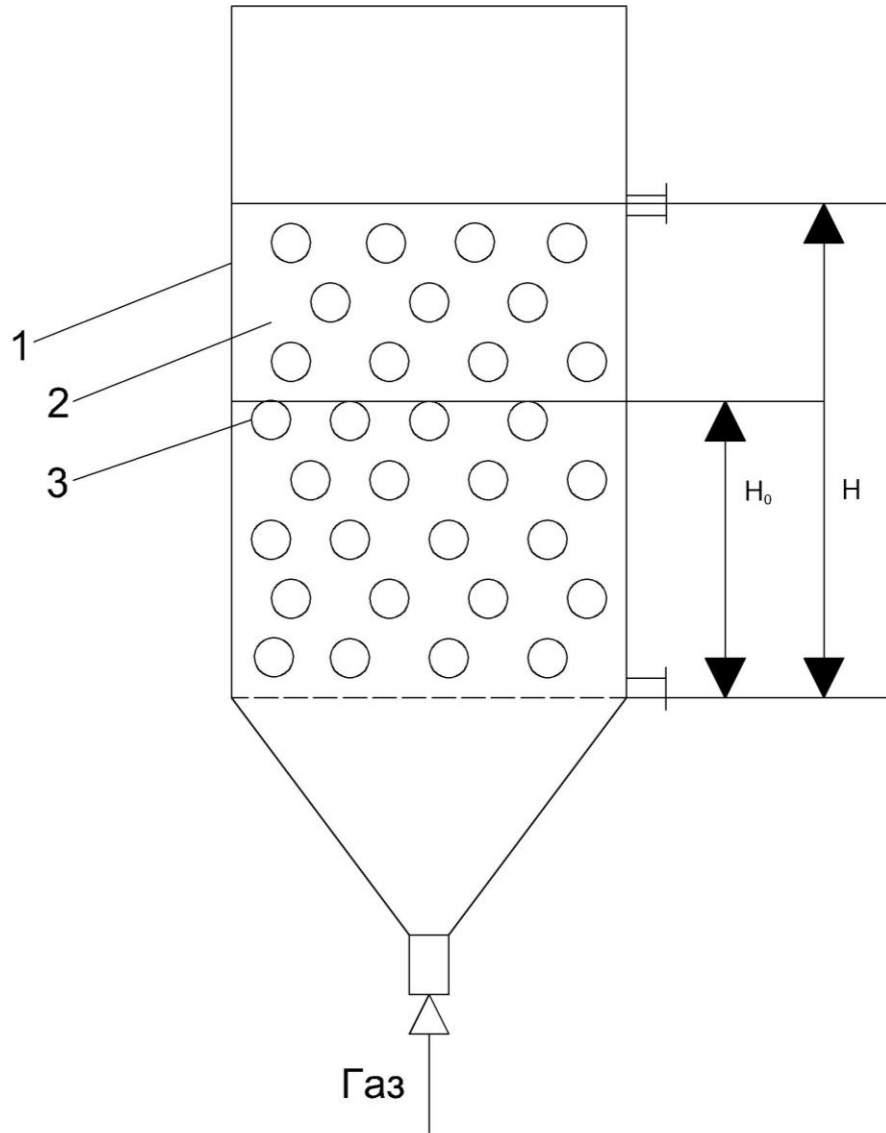
де  $v_f$  – пульсаційна компонента швидкості, м/с;

$L$  – масштаб пульсацій.  $L$  відповідає геометричній характеристиці даної системи.

З залежності (4.8) визначається пульсаційна компонента швидкості

$$v_f \approx \sqrt[3]{\varepsilon \cdot L}. \quad (4.9)$$

З метою визначення питомої енергії  $\varepsilon$  для умов дослідів представимо принципальну схему гідродинаміки під час перемішування рідини газовим потоком [256]. В апараті знаходиться об'єм рідини висотою  $H_0$ . За витрати газу  $V_g$  рівень газорідинної суміші збільшиться до висоти  $H$ . Тиск газу на вході у рідину становить  $P_1$ , на виході з рідини –  $P_2$ . Швидкість газу на вході у рідину становить  $w_{g1}$ , на виході з рідини –  $w_{g2}$ .



1 – апарат; 2 – рідина; 3 – бульбашки газу;  $H_0$  – об'єм рідини до подачі газу;  $H$  – висота газо-рідинної емульсії

Рисунок 4.1 – Принципіальна схема апарата для оцінки гідродинаміки під час перемішування рідини газовим потоком:

Використання рівняння енергетичного балансу Бернуллі

$$\frac{P_1}{\rho_g \cdot g} + \frac{w_1^2}{2g} + H_0 = \frac{P_2}{\rho_g \cdot g} + \frac{w_2^2}{2g} + H + h_{em} \quad (4.10)$$

дозволяє знайти втрату напору  $\Delta P = P_2 - P_1$ , яка безпосередньо пов'язана з енергією, що передається рідині. Ця величина  $E$  дорівнює

$$E = \Delta P \cdot V_g. \quad (4.11)$$



Виразивши об'ємну витрату через швидкість газу, площу поперечного перерізу апарату та втрату тиску через статичний напір, величина енергії дорівнює

$$E = \rho \cdot g \cdot H \cdot w \cdot F. \quad (4.12)$$

Враховуючи, що маса рідини у апараті дорівнює

$$M = \rho \cdot F \cdot H,$$

питома енергія дисипації енергії буде рівною

$$\varepsilon = w \cdot g. \quad (4.13)$$

Відповідно пульсаційна компонента швидкості  $v_f$  може бути записана

$$v_f \approx \sqrt[3]{w \cdot g \cdot L}. \quad (4.14)$$

З врахуванням того, що масштаб турбулентних пульсацій визначається розмірами апарату, де відбувається масообмін, і ці пульсації передають енергію від максимальних значень довжин вихорів до мінімальних, де енергія дисипується у теплову, за лінійний масштаб вибрано діаметр апарату  $L$ . Відповідно число Рейнольдса, яке матиме модифікований вид, запишеться [254].

$$\text{Re}_M = \frac{\sqrt[3]{w \cdot g \cdot L \cdot d}}{\nu}, \quad (4.15)$$

де  $d$  – характерний лінійний розмір, що є діаметром твердих частинок, м.

У дисертаційній роботі проаналізовано складні випадки розчинення на відміну від ідеалізованих випадків, які найбільш часто зустрічаються у дослідженнях. До цих досліджень належить аналіз процесу за умови врахування зміни об'єму розчину під час розчинення, розчинення полідисперсних сумішей твердої фази за умови перемінної рушійної сили, розчинення у нерухомому шарі твердої речовини, характеристика нестационарності під час розчинення у нерухомому шарі твердої речовини. Не зважаючи на різні аспекти розчинення, спільним для усіх розглядуваних

випадків є характеристика інтенсивності масообмінного процесу розчинення, що визначається коефіцієнтом масовіддачі. Ці значення проаналізовано вище і використовувалися під час дослідження складних процесів розчинення.

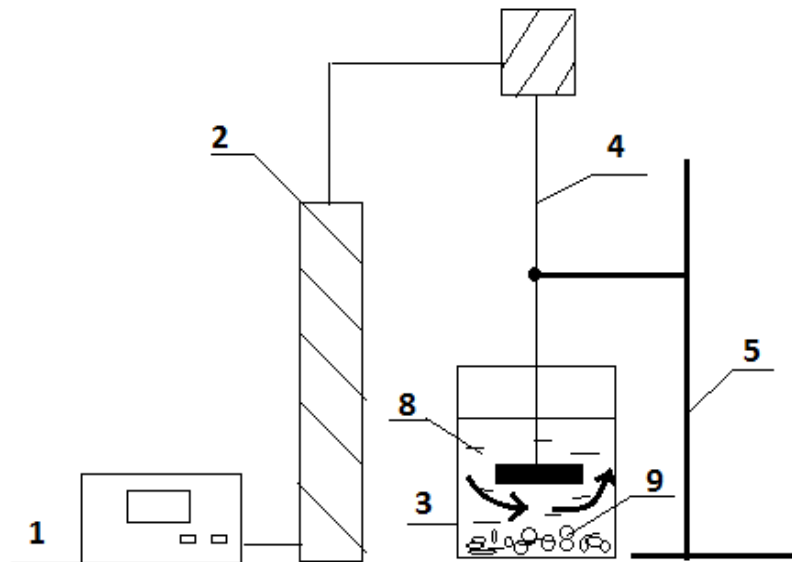
#### **4.2. Аналіз процесу розчинення за умови зміни об'єму розчину у періодичних процесах**

Розчинення твердих речовин у промисловості реалізується різними методами: розчинення в апараті з механічним чи пневматичним перемішуванням, в апаратах з псевдозрідженим шаром зернистого матеріалу, у шнекових розчинниках та апаратах з нерухомим та рухомим шаром твердої фази [1]. Найбільш широке застосування розчинення знаходить у галургічній промисловості [2], де розчиненню підлягають природні солі з метою одержання різних продуктів, основна доля яких припадає на мінеральні калійні добрива. Процеси розчинення у залежності від обсягів виробництва можуть проводитись неперервно або періодично. Неперервні процеси стосуються, як правило, крупнотонажних виробництв. Для ряду підприємств, які є малотоннажними, найбільш часто розчинення відбувається періодично. До цих виробництв належать хімічні, харчові, фармацевтичні виробництва. Наведені у літературі математичні моделі розчинення стосуються стаціонарних або квазістаціонарних процесів, під час розгляду яких не враховуються ряд аспектів, які суттєво впливають на процес. Один з таких аспектів і недоліків математичних моделей полягає у тому, що не враховується зміна об'єму розчину у процесі розчинення твердих речовин. Ця зміна приводить до видозміни матеріального балансу системи. Особливо цей вплив спостерігається за високих концентрацій речовини у розчині, що має місце на кінцевих стадіях розчинення. Нами проаналізовано даний процес на прикладі розчинення калій хлориду у воді. Даний процес використовується з метою одержання калійного добрива, або його комбінації

з іншими добривами. Очевидно, що у технологічному процесі концентрація солі повинна бути великою і наближатись до концентрації насичення.

#### 4.2.1. Експериментальне дослідження періодичного процесу розчинення

Експерименти щодо встановлення кінетичних закономірностей розчинення частинок калію хлориду проводили в апараті з мішалкою за умови таких швидкостей обертання мішалки, які забезпечують зважений стан частинок [255]. Схема експериментальної установки наведена на рис.4.2.



- 1 – персональний комп'ютер (цифровий контролер числа обертів мішалки);  
 2 – двигун мішалки; 3 – ємність з розчином солі; 4 –лопатева мішалка;  
 5 – штатив; 6 – тверда фаза

Рисунок 4.2 – Експериментальна установка для дослідження кінетики розчинення

Для здійснення процесу розчинення у циліндричну ємність поміщали  $W=1,0$  дм<sup>3</sup> дистильованої води з початковою концентрацією солі  $C_0=0$ . В

апарат засипалась попередньо підготовлена та розсіяна фракція калію хлориду. Середній розмір фракції становив  $d_q = (3 \pm 0,2)$  мм. Це значення використовувалось під час розрахунку процесу розчинення. Наважка твердої фази становила  $M_0 = 300$  г, що відповідало концентрації повного розчинення приблизно рівній концентрації насичення.

Перемішування розчину здійснювали лопатевою мішалкою ( $d_M = 0,05$  м і  $h = 0,02$  м). Кількість обертів мішалки встановлювалась регулятором та змінювалась у границях ( $n = 200 - 500$  об/хв). Обертання мішалки здійснювали електродвигуном, число обертів визначалось тахометром. Дане число обертів забезпечувало достатній контакт твердих частинок з рідиною. Розчинення проводилось за температури  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Після встановлення заданого числа обертів засипалась наважка солі та включався секундомір. Через певні проміжки часу відбирались проби та аналізувалась на вміст розчиненої солі. Аналіз проводився визначенням концентрації іонів хлору аргентометричним методом. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації калію хлориду у розчині з часом  $C = f(\tau)$ , які представлена на рис. 4.3.

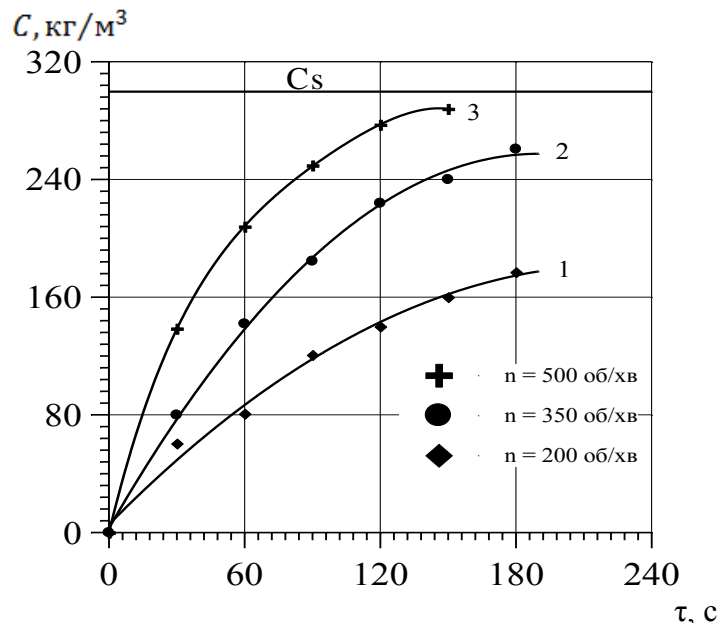


Рисунок 4.3 – Залежність зміни концентрації калію хлориду  $C$  від часу розчинення  $\tau$  за чисел обертів  $n$  ( 1/хв.): 1 – 200; 2 – 350; 3 – 500

Дослідження процесу розчинення та інтерпретація дослідних даних вимагає встановлення ряду параметрів. До них належить концентрація насичення  $C_S$ , значення якої у широкому інтервалі температур визначаються залежністю [83]:

$$C_S = 256,0 + 2,28355t - 4,8538 t^2 \quad (4.16)$$

Для температури дослідів  $20^\circ\text{C}$  концентрація насичення буде рівною

$$C_S = 256,0 + 45,671 - 1,942 = 299,73 \text{ кг/м}^3. \quad (4.17)$$

Другим важливим параметром є залежність зміни густини розчину  $\rho$  від концентрації калію хлориду  $C$ :  $\rho = f(C)$ . Ці дані наведено у [265]. На рис.2 представлено їх графічну інтерпретацію.

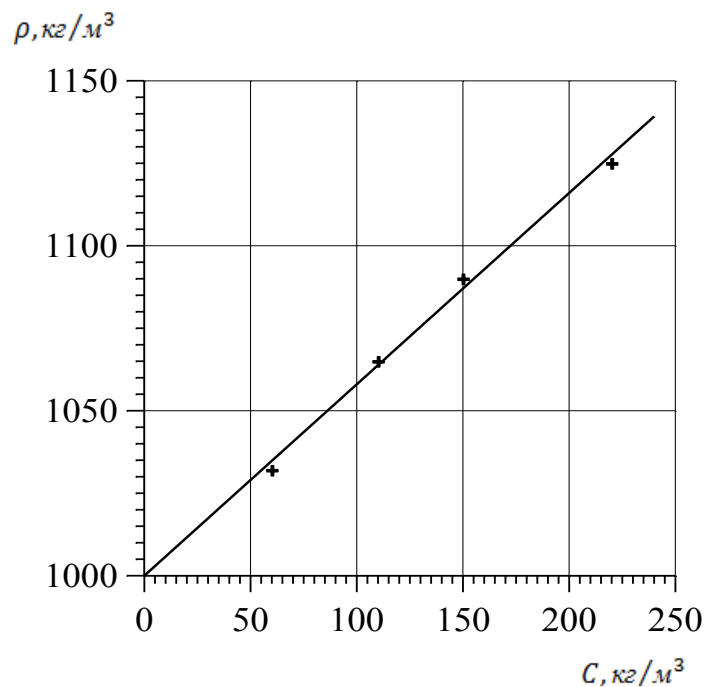


Рисунок 4.4 – Залежність густини розчину калію хлориду  $\rho$  від концентрації  $C$

Як видно з рис.4.4, ця залежність є прямолінійною, що характерно і для інших систем, яка відповідає рівнянню прямої лінії

$$\rho = \rho_0 + aC, \quad (4.18)$$

де  $\rho_0$  – густина чистого розчинника за даної температури;  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності.

Таким чином, для розчину калій хлориду залежність густини розчину від його концентрації буде рівною [255].

$$\rho = 1000 + 0,58 C. \quad (4.19)$$

#### 4.2.2 Теоретичний аналіз процесу розчинення

Теоретичний аналіз розчинення стосується однієї із закономірностей масообмінного процесу, а саме закону збереження, який лежить в основі складання матеріального балансу. Матеріальний баланс є основною складовою дослідження будь-якого масообмінного процесу, оскільки його складання дозволяє визначити матеріальні потоки речовин. Одержані експериментальні дані будуть розглянуті з позиції як постійності об'єму реакційної суміші, так і його змінності внаслідок зміни густини розчину. Аналіз процесу передбачає, що у вихідному розчиннику речовина, що підлягає розчиненню, відсутня і початкова концентрація компоненту дорівнює нулю. Інтенсивне перемішування переводить тверді частинки у зважений стан, який досягається за числа обертів  $n = 500$  1/хв.. Процес протікає у часі, а маса твердої фази та її маса у розчині будуть незмінні. Рівняння матеріального балансу має вигляд:

$$M_0 - M = W \cdot C, \quad (4.20)$$

де  $M_0$ ,  $M$  – початкова та біжуча маса твердої фази у будь-який момент часу, кг;

$C$  – текуча концентрація калію хлориду у розчині у цей же момент часу, кг/м<sup>3</sup>.

Ввівши позначення  $y = \frac{M}{M_0}$ ;  $C_{\max} = \frac{M_0}{W}$ , рівняння (4.20) запишеться

$$C_{\max}(1-y) = C. \quad (4.21)$$

Рівняння (4.21) дає можливість знайти залежність між нерозчинною часткою твердої фази  $y$  та концентрацією компонента у рідині  $C$ . Значення  $C_{\max}$  для умов досліду складає  $300 \text{ кг/м}^3$ . Ці дані наведено у таблиці 4.1 та на рис.4.5, крива 1.

Таблиця 4.1 – Залежність між концентраціями у твердій фазі та розчині

$C, \text{кг/м}^3$	50	100	150	200	250	300
$y$	0,833	0,677	0,5	0,333	0,167	0

Недоліком балансового рівняння (4.21) полягає в тому, що воно не враховує зміну об'єму рідинної фази під час розчинення твердої речовини у зв'язку із збільшенням густини рідини. Рівняння матеріального балансу зі змінним об'ємом базується на наступних співвідношеннях

$$\begin{aligned} W \cdot \rho - W_0 \cdot \rho_0 &= M_0 - M \\ W \cdot C &= M_0 - M \end{aligned} \quad (4.22)$$

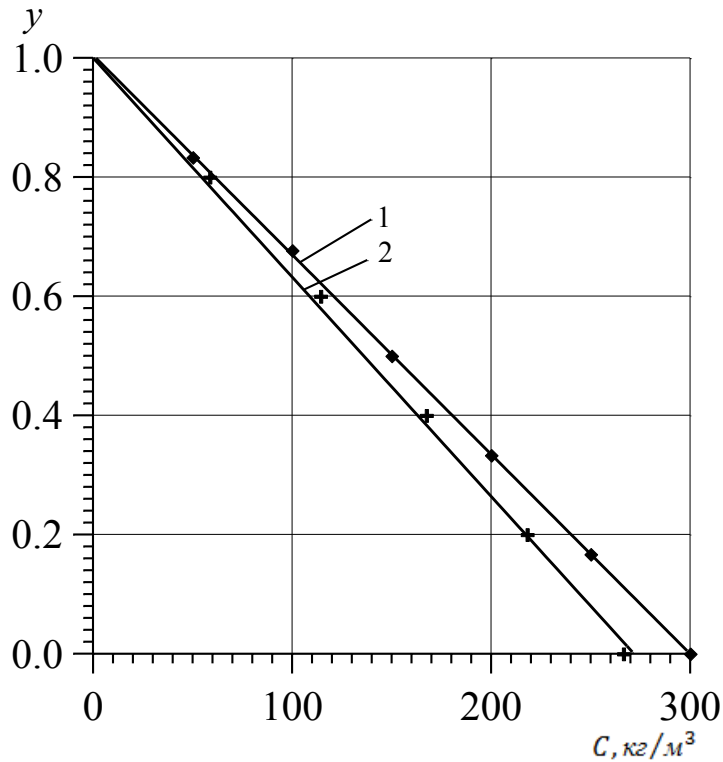
Сумісне рішення рівнянь (4.22) та (4.18) дозволяє встановити величини  $W$  та  $C$  у залежності від відносної частки твердої фази, що не розчинилась [255, 259]

$$\begin{aligned} W &= W_0 \frac{\rho_0}{\rho_0 - C(1-a)} \\ C &= C_{\max} \frac{1-y}{1 + (1-a) \frac{C_{\max}}{\rho_0} (1-y)} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Нами виконано теоретичний розрахунок концентрації калію хлориду згідно залежності (4.23) і результати розрахунку наведено у таблиці 4.2 та на рис.4.5, крива 2.

Таблиця 4.2 – Залежність між концентраціями у твердій фазі та розчині згідно залежності (4.23)

$y$	0,8	0,6	0,4	0,2	0
$C, \text{кг/м}^3$	58,53	114,24	167,35	218,02	266,43



1 – розрахунок згідно лінійного балансового рівняння (4.21);

2 – розрахунок згідно нелінійного балансового рівняння (4.23) [259]

Рисунок 4.5 – Залежність між ступенем розчинення твердої фази  $y$  та концентрацією у розчині калію хлориду  $C$  під час періодичного розчинення

Аналіз графічної залежності показує неспівпадіння результатів розрахунків за лінійним рівнянням (4.21), згідно якого густина рідинного середовища та його об'єм приймаються постійними, та нелінійним (4.23). Найбільше відхилення спостерігається в області високих концентрацій. Враховуючи, що метою розчинення є досягнення найвищих концентрацій, які наближаються до рівноважних концентрацій, що дорівнюють розчинності твердих тіл, ця обставина повинна братись до уваги. Наприклад, для ступеня розчинення 0,9 (значення  $y$  дорівнює 0,1) концентрація згідно нелінійного



рівняння складає  $240 \text{ кг/м}^3$ , а за лінійним рівнянням  $270 \text{ кг/м}^3$ . Похибка при цьому становить 12,5%.

### **4.3. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили**

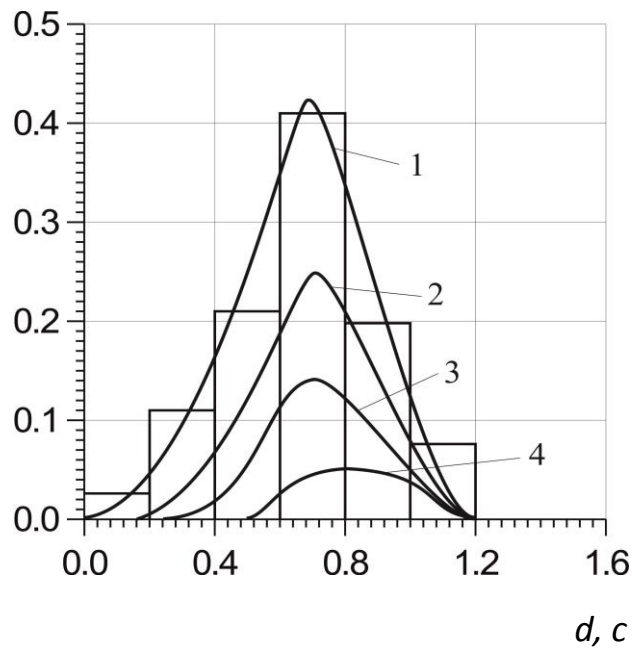
Наведені у літературних джерелах дані щодо розчинення стосуються окремих твердих частинок або ансамблю монодисперсної твердої фази. Природні солі представляють полідисперсні суміші, які перед використанням підлягають розчиненню.

Розрахунок апаратів–розчинників у випадку полідисперсної суміші є значно складнішим у порівнянні до монодисперсної суміші, тому цій проблемі у літературі приділено недостатньо уваги. У даному випадку необхідно враховувати ряд моментів, що впливають на швидкість розчинення. Процес розчинення супроводжується зменшенням лінійних розмірів твердої фази, що впливає на коефіцієнт масовіддачі. Крім цього, представляє інтерес розчинення у газорідинному потоці, в якому інертна газова фаза виконує роль інтенсифікатора масообмінного процесу. Газова фаза змінює густину середовища, тому що процес протікає у газорідинному середовищі, густина якого є меншою від густини рідини. Під час розчинення в апаратах періодичної дії та промотечійних суттєво змінюється концентрація розчиненої речовини, що у значній мірі впливає на рушійну силу процесу, яка є різницею концентрації насичення та концентрації компонента у рідині, змінюючи при цьому швидкість розчинення.

Мета даного дослідження полягає у встановленні кінетичних параметрів розчинення полідисперсної твердої фази у газорідинному потоці на прикладі розчинення калію сульфату та порівняння розрахункових значень концентрацій, одержаних графічним рішенням рівнянь кінетики та матеріального балансу, з даними експерименту.

**Експериментальне дослідження.** Експериментальне дослідження проводилось у реакторі–розчиннику з перемішуванням полідисперсної системи твердих частинок калію сульфату газовою фазою, що приводила ці частинки у зважений стан. Експериментальні дослідження ставили завдання визначення концентрації калію сульфату у рідині. З цією метою через певні проміжки часу відбирались проби розчину та аналізувались на вміст розчиненої солі. Ці дані будуть наведені нижче з метою їх порівняння з розрахунковими величинами, що одержані на основі теоретичних рішень кінетичного рівняння та матеріального балансу системи з використанням графічного методу обчислень.

$$F(d)$$



1 – початковий розмір, 2 – зменшення розміру частинок на величину  $\Delta=0,1$ см; 3 –  $\Delta=0,2$ см; 4 –  $\Delta=0,4$ см

Рисунок 4.6 – Функція розподілу частинок за їх діаметром  $d$

Нами визначено експериментально коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  для системи калію сульфат – вода за умови перебування твердих частинок у зваженому стані, використовуючи одинарні частинки. Визначені значення підтвердили незалежність коефіцієнта масовіддачі від діаметра частинок, що відповідає критеріальній залежності, наведеній у [4]. Одержана величина

коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  дорівнювала  $(0,77 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$  м/с. Аналогічне значення наведено у [257]. Ці значення були використані під час теоретичного розрахунку розчинення полідисперсної суміші за змінної величини рушійної сили. Розчинення проводилось за температури  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  у дистильованій воді за витрати газової фази  $V_G \sim 1 \cdot 10^4$  м<sup>3</sup>/с. Наважка твердої фази становила 0,1 кг. Попередньо розсіюванням встановлювався гранулометричний склад, функція розподілу якого  $F(d) = f(d)$  наведена на рис.4.6.

#### 4.3.1. Теоретичний аналіз розчинення полідисперсної суміші

В основі теоретичного опису процесу розчинення та його аналізу лежать рівняння матеріального балансу за умови, що початкова концентрація компоненту твердої фази у рідині дорівнює нулю:

$$M_0 - M = WC, \quad (4.24)$$

де  $M_0$ ,  $M$  – початкова та текуча маса твердої фази у момент часу  $t$ ;

$W$  – об'єм рідинної фази;

$C$  – концентрація солі у рідинній фазі у момент часу розчинення  $t$ .

Кінетичне рівняння для даного випадку має вид:

$$-\frac{dM}{dt} = \beta F(C_s - C), \quad (4.25)$$

де  $F$  – змінна поверхня твердої фази під час розчинення;

$C_s$  – концентрація насичення солі у воді;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі.

Рівняння (4.25) містить чотири змінні величини: маса твердої фази, змінна поверхня розчинення, концентрація розчинного компонента у рідкій фазі та час розчинення. Деякі з величин можуть бути замінені іншими величинами. Так, масу твердої фази можна виразити через лінійні розміри частинок, що розчиняються. У даному дослідженні приймається, що тверді

частинки мають кулясту форму і величини маси  $M$  та поверхні розчинення  $F$  можуть бути визначені

$$M = N \cdot \rho_s \cdot \frac{\pi d^3}{6}; \quad F = N \cdot \pi \cdot d^2, \quad (4.26)$$

де  $N$  – число частинок;

$d$  – діаметр частинок;

$\rho_s$  – густина твердої фази.

Підстановка значень (4.26) у рівняння кінетики дозволяє записати рівняння кінетики у виді [257]

$$-\frac{d(d)}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s}(C_s - C). \quad (4.27)$$

Рівняння матеріального балансу (4.24) може бути записане у виді, що дозволяє виразити біжучу концентрацію  $C$  через параметри твердої фази [257]

$$\frac{M_0}{W} \left( 1 - \frac{M}{M_0} \right) = C,$$

або значення концентрації компонента у рідкій фазі буде мати вид

$$C = C_{\max}(1 - y), \quad (4.28)$$

$$\text{де } y = \frac{M}{M_0}; \quad C_{\max} = \frac{M_0}{W}.$$

$y$  – відносна масова частка нерозчинної твердої фази;

Рівняння (4.28) представляє собою рівняння ліній робочих концентрацій і залежність між концентраціями у двох фазах носить прямолінійний характер, що відповідає загальним положенням теорії масообмінних процесів.

$C_{\max}$  – максимально можлива концентрація розчинної речовини. Очевидно, що у розчині  $C_{\max} \leq C_s$ .

Позначивши різницю початкових та біжучих розмірів частинок твердої фази  $\Delta = d_0 - d$ , кінетичне рівняння (4.27) з врахуванням рівняння ліній робочих концентрацій (4.28) прийме вид [257]

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s} [C_s - C_{\max}(1 - y)]. \quad (4.29)$$

У рівнянні (4.29) змінними є три величини  $\Delta, y, t$ , тому рішення цього рівняння одержано нами графічним методом.

На рис 4.6 функція розподілу  $I$  зображає розподіл частинок у початковий момент часу, коли діаметр кожної фракції відповідає середньому початковому діаметру  $d_0$ . Площа під кривою  $I$  помножена на відповідний масштаб буде рівною 1. З врахуванням умови незалежності коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  від розмірів частинок  $d$  згідно із залежністю (4.5)

$$Sh = 0,28\sqrt[3]{Sc \cdot Ar},$$

де  $Sh, Ar$  – числа Шервуда та Архімеда.

Зменшення розмірів твердих частинок за певний проміжок часу  $t$  на величину  $\Delta$  буде однаковим для усіх розмірів твердої фази, тому що коефіцієнт масовіддачі згідно вищенаведеної залежності не залежить від розмірів твердої фази. При цьому частинки з розміром меншим за  $\Delta$  щезнуть. Маса усіх частинок, що залишились у даний момент часу  $t$ , зменшиться на величину  $\Delta M$ . Відносна частка маси твердої фази, що залишилась нерозчинною буде рівною

$$\frac{M_0 - \Delta M}{M_0}.$$

Використовуючи значення (4.26), які виражають масу твердої фази через лінійні розміри системи, зменшення розмірів твердої фази буде відбуватись згідно кубічної залежності, що може бути представлено наступним чином [269]

$$\left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0}\right)^3. \quad (4.30)$$

На рис. 4.6 під функцією розподілу вихідної суміші твердої фази побудовано функції розподілу для трьох значень  $\Delta$ , які означають розподіл нових фаз твердих частинок. Площі під кривими розподілу 2, 3, 4 чисельно дорівнюють масовим часткам твердої фази, яка залишилась після зменшення діаметру частинок на відповідну величину  $\Delta$ . Величина масової частки твердої фази  $y$  визначалась згідно залежності

$$y = \int_{\Delta}^{d_{\max}} \left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0}\right)^3 F(d_0) d(d_0). \quad (4.31)$$

Рівняння (4.31) являється характеристичною функцією, тому що вона у повній мірі визначається початковим розподіленням частинок за їх розмірами  $F(d_0)$ . Характеристичну функцію представлено нами у виді залежності частки розчиненої солі  $(1 - y)$  від безрозмірного симплексу  $x$

$$(1 - y) = f(x), \quad (4.32)$$

$$\text{де } x = \frac{\Delta}{d_{0\max}}.$$

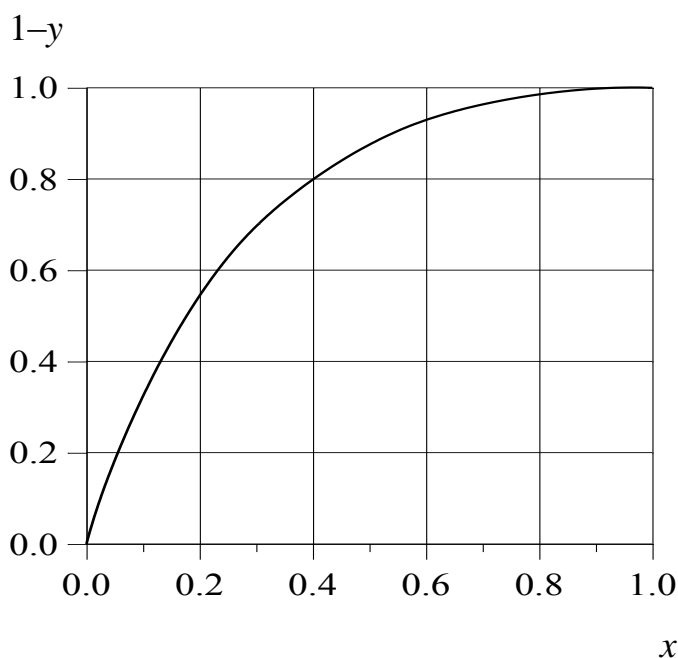


Рисунок 4.7 – Характеристична функція для полідисперсної суміші частинок калію сульфату

Таке представлення дозволяє подати параметри процесу у безрозмірній формі. Значення  $d_{0\max}$  означає діаметр кулястих частинок, яким відповідає максимум на кривій функції розкладу.

На рис.4.7 представлено характеристичну функцію у виді кривої, що відображає частку калію сульфату, яка розчинилась у залежності від безрозмірного симплексу  $x$ .

Метою дослідження є встановлення залежності зміни маси твердих частинок у з часом розчинення  $t$  [257]

$$y = f(t).$$

З цією метою використовувалась залежність (4.29), яку можна представити наступним диференціальним рівнянням кінетики розчинення полідисперсної суміші [257,269]

$$d\left(\frac{\Delta}{d_{0\max}}\right) = \frac{2\beta C_s}{\rho_s d_{0\max}} \left[1 - \frac{C_{\max}}{C_s}(1-y)\right] dt. \quad (4.33)$$

Вводимо безрозмірні комплекси

$$\tau = \frac{2 \cdot \beta \cdot C_s}{\rho_s \cdot d_{0\max}} \cdot t - \text{безрозмірний час};$$

$$x = \frac{\Delta}{d_{0\max}} - \text{безрозмірний геометричний параметр};$$

$$\omega = \frac{C_{\max}}{C_s} - \text{безрозмірна концентрація}.$$

Рівняння (4.33) запишеться у виді

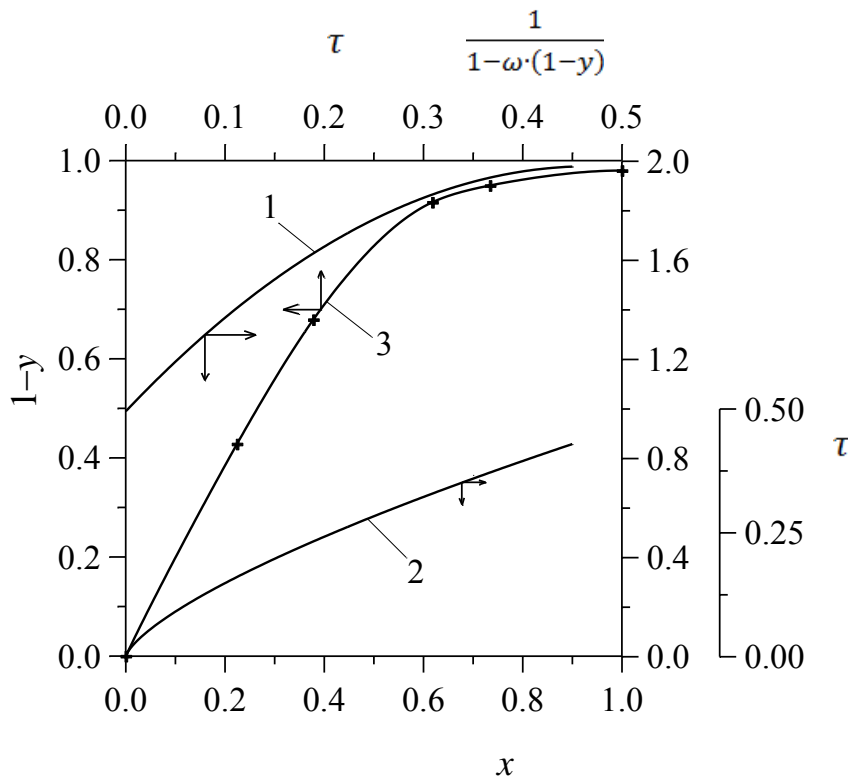
$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - \omega(1-y). \quad (4.34)$$

Досягнення ступеня розчинення  $y$  може бути здійснене за певний час розчинення, який представляє собою інтеграл, значення якого представлено формулою (4.35).

$$\tau = \int \frac{dx}{1 - \omega(1-y)} \quad (4.35)$$

Експериментальна перевірка даного складного методу розрахунку розчинення полідисперсної суміші проводилась на прикладі розчинення  $M_0 = 100$  г калію сульфату в об'ємі рідини  $W = 1,7$  л, що становить величину  $\omega = 0,5$ . Процес проводився за умови перемішування середовища повітрям і відповідав умовам зваженого стану усіх частинок.

Використовуючи значення характеристичної функції (рис. 4.7), вичислюємо значення підінтегральної функції у залежності (4.35) та представляємо її графічно на рис. 4.8 (крива 1). На цей же графік наносимо величину безрозмірного часу  $\tau$  у залежності від величини  $x$  (крива 2). Отже ми одержали графічно значення  $y = f(x)$  та  $x = f(\tau)$  для полідисперсної суміші, використовуючи які знаходимо необхідну залежність  $y = f(\tau)$ .



крива 1 – залежність підінтегральної функції (9) від  $x$ ; 2 – значення

$\tau = f(x)$ ; 3 – значення  $(1-y) = f(x)$  [257]

Рисунок 4.8 – Графічне інтегрування рівняння кінетики розчинення полідисперсної суміші (6)

Розрахункове значення  $y = f(\tau)$  наведено на рис.4.7 у вигляді суцільної лінії (крива 2). На цю криву нанесено експериментально встановлені



значення  $u$ , визначені на основі відбирання проб та визначення концентрації солі у відібраній пробі (точки). Як видно, спостерігається задовільне співпадіння розрахункових та дослідних величин.

#### 4.4 Фізичне розчинення полідисперсної суміші бензойної кислоти

**Постановка проблеми.** Бензойна кислота ( $C_6H_5COOH$ ) представляє собою за агрегатним станом тверді кристали різної форми, яка знаходить широке застосування у різних галузях хімічної та харчової промисловості, а також у медицині. Бензойна кислота використовується у виробництві капролактаму, віскози, барвників (аніліновий синій, антрахінонові барвники), у медицині як протимікробні та фунгіцидні препарати. Як консерванти у харчовій промисловості використовується бензойна кислота та її солі – бензоати натрію, калію, кальцію та інші [259–264]. У більшості випадків використання бензойної кислоти можливе після її розчинення у воді, що є першою стадією у технологічному процесі. Процеси фізичного розчинення досить добре висвітлені у літературі 4. Основна увага приділяється визначенню коефіцієнта масовіддачі та його представленню у виді критеріальних рівнянь. Усі визначення та розрахунки базуються на використанні монодисперсної фази, тобто суміші частинок однакового діаметра. У дійсності розчиненню підлягає полідисперсна система, яка є реальною і у той же час значно ускладнює математичне моделювання процесу розчинення полідисперсної суміші.

Метою дослідження було експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі, його порівняння з теоретичними залежностями на основі локальної ізотропної турбулентності та аналіз розчинення полідисперсної суміші частинок бензойної кислоти за умови постійної рушійної сили.

Експериментальна частина даної роботи полягала у визначенні коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  та концентрації розчину бензойної кислоти під час розчинення полідисперсної суміші її частинок.

Експерименти проводились в апараті з пневматичним перемішуванням системи тверде тіло – рідина в умовах повного псевдозрідження усіх частинок. На рис.4.9 представлено апарат–розчинник, у який заливався 1 дм<sup>3</sup> дистильованої води та подавалось повітря з витратою  $V_C = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с. Така витрата відповідає інтенсивному перемішуванню та приведенню частинок у зважений стан. Враховуючи, що діаметр апарата становив 0,1 м, швидкість руху повітря, віднесена до площі поперечного січення апарату становила  $v_C = 0,0133$  м/с.

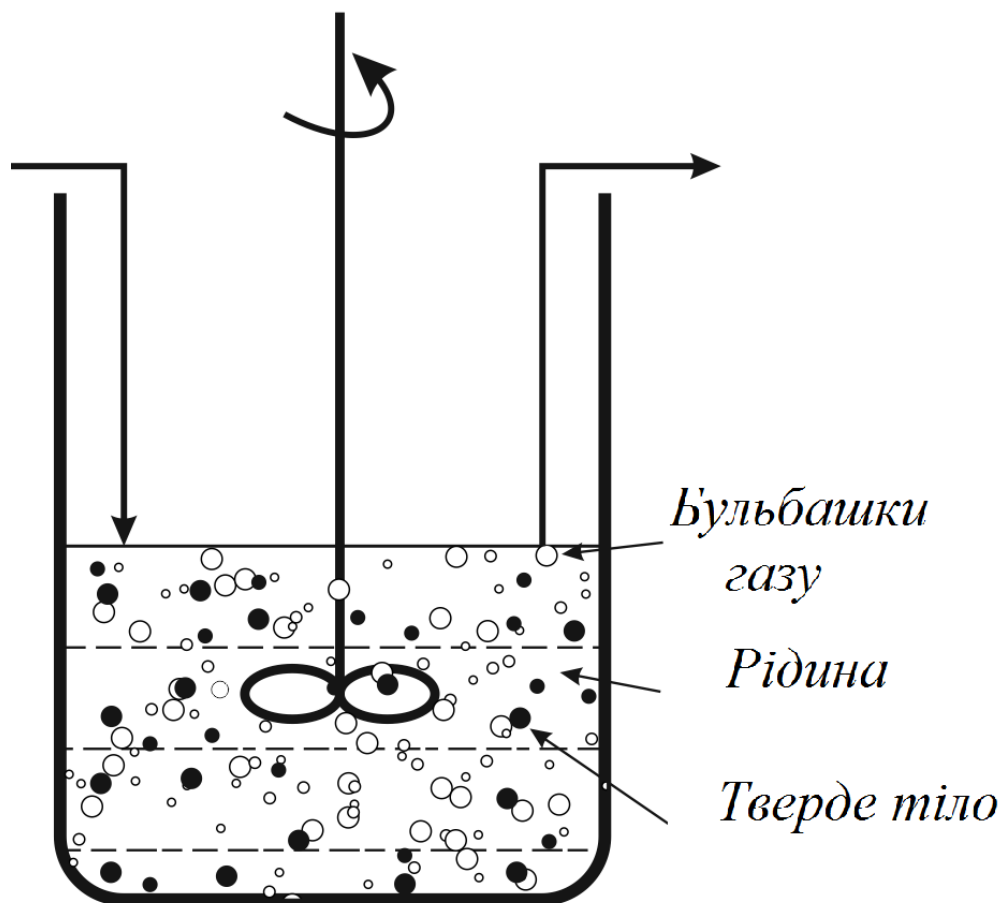


Рисунок 4.9 – Апарат–розчинник полідисперсної твердої фази

Експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  полягало у розчиненні окремих частинок бензойної кислоти у газорідинному

середовищі. Досліди проводились за температури  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Визначення коефіцієнта масовіддачі базувалось на визначенні втрати маси частинки бензойної кислоти у воді за певний проміжок часу розчинення. Рушійна сила процесу у даному випадку буде визначатись лише концентрацією насичення, тому що концентрація кислоти практично дорівнює нулю. Експериментальне значення коефіцієнта масовіддачі визначалось згідно рівняння[4].

$$\beta = \frac{\Delta M}{F C_s \Delta t}, \quad (4.36)$$

де  $\Delta M$  – маса частинки, що розчинилась за час  $\Delta t$ ;

$F$  – площа поверхні розчинення;

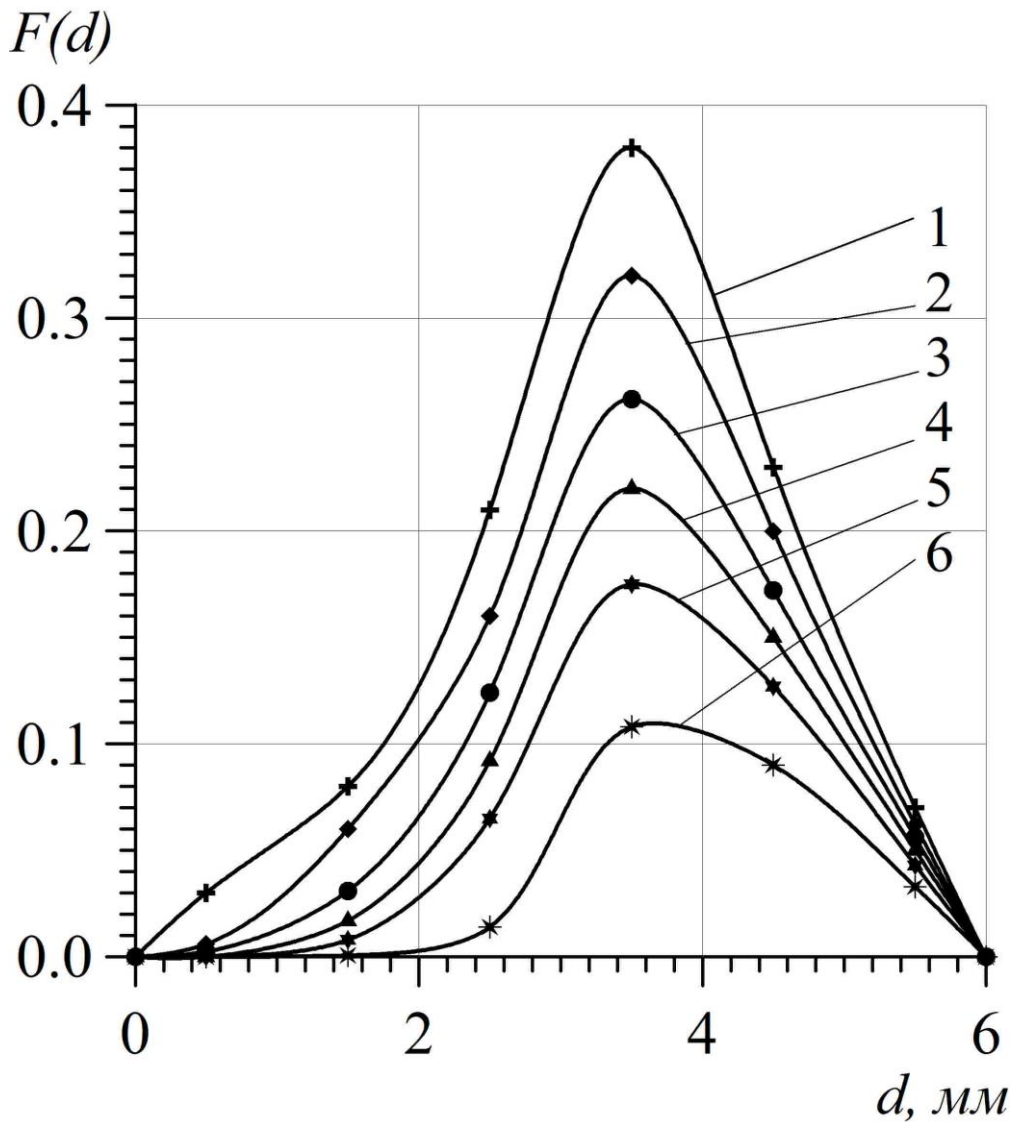
$C_s$  – концентрація насичення бензойної кислоти;  $C_s = 2,9 \text{ кг/м}^3$ .

Розчинення частинок різного діаметра дозволило встановити, що коефіцієнти масовіддачі для частинок різних діаметрів практично не відрізняються, а їх усереднене значення може бути прийнятим  $\beta = 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ .

Пресуванням одержувались частинки бензойної кислоти, які у подальшому підлягали подрібненню та одержанню полідисперсних частинок з формою, наближеною до кулястої. Було відібрано частинки, діаметр яких менший за 6 мм, та відважено 100 г полідисперсної суміші. Ситовий розподіл дозволив встановити функцію розподілу цієї суміші у залежності від середнього діаметра даної фракції. Функцію розподілу  $F(d)$  подано у масових частках, що на кривій функції розподілу площу під кривою дає можливість прирівняти одиниці. Нижче подається одержаний нами розподіл

Фракція частинок, мм	0=1	1=2	2=3	3=4	4=5	5=6
Функція розподілу $F(d)$	0,03	0,08	0,21	0,38	0,23	0,07
масові частки						

Графічно даний початковий розподіл зображено на рис.4.10, крива 1.



1 – початковий розмір, 2 – зменшення розміру частинок на величину  $\Delta=0,2$ мм; 3 –  $\Delta=0,4$ мм; 4 –  $\Delta=0,6$ мм; 5 –  $\Delta=0,8$ мм; 6 –  $\Delta=1,2$ мм

Рисунок 4.10 – Функція розподілу частинок за їх діаметром  $d$

Розчинення полідисперсної суміші відбувалось у апараті, у який заливалося  $1 \text{ дм}^3$  дистильованої води, подавалось повітря з витратою  $V_C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ . Після встановлення стаціонарного режиму вносились наважка  $5 \text{ г}$  полідисперсної суміші бензойної кислоти з одночасним включенням секундоміру. Через певні проміжки часу відбирались проби на аналіз у них концентрації кислоти. Результати аналізу представлено нижче на рис. 4.10 у виді залежності зміни концентрації бензойної кислоти з часом з метою

порівняння експериментальних даних з теоретичними, розрахованими згідно з теорією масообміну.

**Теоретичний аналіз.** Теоретичний аналіз для даного випадку розчинення полягає у встановленні двох аспектів. Перший аспект полягає у теоретичному визначенні коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  та порівняння його з експериментально визначеним. Теоретично визначити коефіцієнт масовіддачі можна на основі теорії узагальнених перемінних, а також на основі локальної ізотропної турбуленції.

У першому випадку встановлено, що знаходження частинок у зваженому стані не впливає на залежність коефіцієнта масовіддачі від розміру частинок, а гідродинамічну ситуацію можна описати числом Архімеда [4]

$$Sh = 0,28 \sqrt[3]{Sc} \sqrt[3]{Ar}, \quad (4.37)$$

де  $Sh = \frac{\beta d}{D}$  – число Шервуда;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \frac{\rho_s - \rho}{\rho}$  – число Архімеда;

$d$  – діаметр частинок;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії бензойної кислоти у воді за температури 20<sup>0</sup>С;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості води;

$\rho_s, \rho$  – густина бензойної кислоти та води.

Одержані величини чисел  $Ar = 21\ 190$ ;  $Sc = 869,6$ ;  $Sh = 72,28$  дозволили визначити коефіцієнт масовіддачі, який дорівнює

$$\beta = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

Другим методом встановлення величини коефіцієнта масовіддачі є метод, що одержав назву теорії локальної ізотропної турбуленції, в основі якої лежать роботи А. Колмогорова. Турбулентність визначає гідродинамічну

ситуацію у системі і у найбільшій мірі впливає на масообмін та на коефіцієнт масовіддачі [254]. Порівнюючи ізотропну турбулентність в апаратах з механічним перемішуванням та з пневматичним можна стверджувати, що під час пневматичного перемішування досягнути ізотропної турбулентності імовірніше зав рахунок рівномірного розподілення газової фази по поперечному січенні апарату. Механічне перемішування створює нерівномірні пульсації рідинної фази на різних відстанях від перемішуючого пристрою. Теоретична залежність для визначення коефіцієнта масовіддачі має вид [129]

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \nu)^{0,25} Sc^{-0,75}, \quad (4.38)$$

де  $\varepsilon_0 = \frac{N}{W \rho}$  – питома енергія дисипації у рідині;

$N = V_C \Delta P$  – енергія, що вводиться до рідини за одиницю часу;

$W$  – об'єм рідини.

Обчислене за залежністю (4.38) значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta = 3,13 \cdot 10^{-5}$  м/с. Розходження між двома теоретичними значеннями коефіцієнта масовіддачі складає 19 %. Значення  $\beta$ , визначене за залежністю (4.37) є більш близьким до експериментального значення. Враховуючи, що теоретичне значення визначається для частинок кулястої форми, тоді як дійсні частинки дещо відхиляються від кулястої форми, тому у розрахунках використано експериментально визначене значення  $\beta$ .

**Теоретичний аналіз розчинення полідисперсної суміші [258].** В основі теоретичного опису процесу розчинення та його аналізу лежать рівняння матеріального балансу :

$$M_0 - M = W C, \quad (4.39)$$

де  $M_0$ ,  $M$  – початкова та текуча маса твердої фази у момент часу  $t$  ;

$W$  – об'єм рідинної фази;

$C$  – концентрація солі у рідинній фазі.

Кінетичне рівняння для кожної частинки у диференціальній формі має вид:

$$-\frac{dM}{dt} = \beta F(C_s - C), \quad (4.40)$$

$F$  – змінна поверхня твердої фази під час розчинення;

$C_s$  – концентрація насичення солі у воді;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі.

Рівняння (4.40) містить чотири змінні величини:  $M$ ,  $t$ ,  $F$ ,  $C$ . Маса можна виразити через лінійні розміри системи. Для твердих частинок кулястої форми величини  $M$  та  $F$  можуть бути визначені через діаметр

$$M = N\rho_s \frac{\pi d^3}{6}; \quad F = N\pi d^2, \quad (4.41)$$

де  $N$  – число частинок;

$d$  – їх діаметр.

Підстановка значень (4.41) у рівняння кінетики (4.40) дозволяє записати рівняння кінетики у виді [258]

$$-\frac{d(d)}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s}(C_s - C). \quad (4.42)$$

Рівняння матеріального балансу може бути записане у виді, що дозволяє виразити біжучу концентрацію  $C$  через параметри твердої фази

$$C = C_{\max}(1 - y), \quad (4.43)$$

$$\text{де } y = \frac{M}{M_0}; \quad C_{\max} = \frac{M_0}{W}.$$

Позначивши зміну розміру частинок через  $\Delta = d_0 - d$ , кінетичне рівняння (4.42) прийме вигляд

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s}[C_s - C_{\max}(1 - y)]. \quad (4.44)$$

У рівнянні (4.44) змінними є три величини  $\Delta$ ,  $y$ ,  $t$ , тобто, крім часу та лінійних розмірів частинок, змінною є концентрація, яка у рівнянні

масовіддачі виражає змінну рушійну силу. Рішення цього рівняння може бути одержано графічним методом з використанням функції розподілу.

На рис.4.10 функція розподілу  $I$  зображує розподіл частинок у початковий момент часу, коли діаметр кожної фракції відповідає початковому діаметру  $d_0$ . Площа під кривою  $I$  помножена на відповідний масштаб буде рівною 1, тобто масова частка всіх частинок дорівнює 1. З врахуванням умови незалежності коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  від розмірів частинок згідно із залежністю (2) зменшення розмірів твердих частинок за певний проміжок часу  $t$  на величину  $\Delta$  буде однаковим для усіх розмірів твердої фази. При цьому частинки з розміром меншим за  $\Delta$  щезнуть. Маса усіх частинок, що залишились у даний момент часу  $t$ , зменшиться на величину пропорційну розмірам частинок у третій степені

$$\left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0}\right)^3.$$

Функція розподілу для будь-якого значення діаметра частинок буде рівною

$$F(d_i) = F(d_0) \left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0}\right)^3 \quad (4.45)$$

На рис.4.10, крім початкової функції розподілу (крива 1), побудовано функції розподілу для п'яти значень  $\Delta$ . Площі під кривими розподілу 2, 3, 4, 5 та 6 чисельно дорівнюють масовим часткам твердої фази, яка залишилась після розчинення та зменшення діаметру частинок на відповідну величину  $\Delta$ . Величина масової частки твердої фази у визначалась згідно залежності

$$y = \int_{\Delta}^{d_{\max}} \left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0}\right)^3 F(d_0) d(d_0) \quad (4.46)$$

Рівняння (4.46) являється характеристичною функцією, тому що вона у повній мірі визначається початковим розподіленням частинок за їх розмірами  $F(d_0)$ . Характеристичну функцію представлено нами у виді



залежності  $(1 - y) = f(\gamma)$ , де  $\gamma = \frac{\Delta}{d_{0\max}}$ . Таке представлення дозволяє подати параметри процесу у безрозмірній формі. Значення  $d_{0\max}$  означає діаметр кулястих частинок, яким відповідає максимум на кривій функції розкладу. На рис.4.11 представлено характеристичну функцію у виді кривої, що відображає частку бензойної кислоти, яка розчинилась, у залежності від безрозмірного симплексу  $\gamma$ .

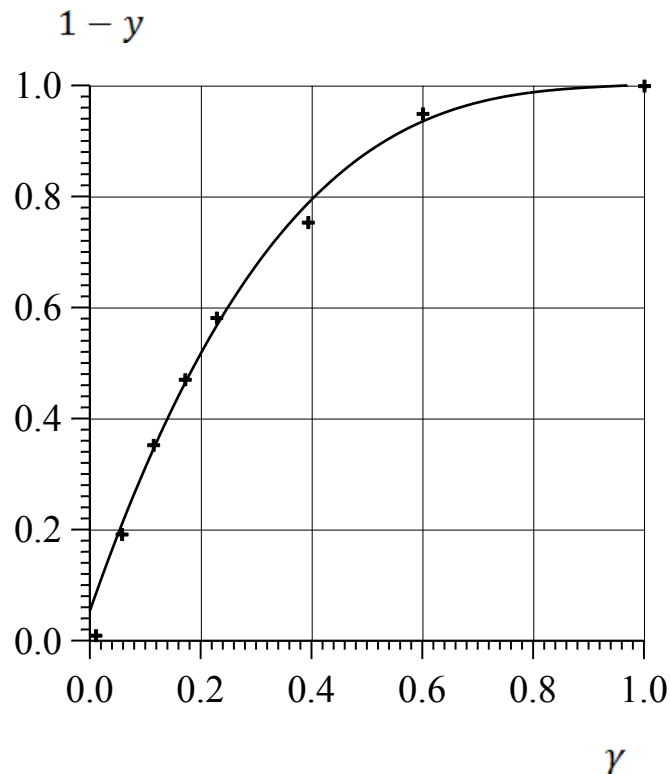


Рисунок 4.11 – Характеристична функція  $1 - y = f(\gamma)$  для полідисперсної суміші бензойної кислоти під час її розчинення [258]

Метою роботи є встановлення залежності  $y = f(t)$ , тобто зміни маси полідисперсної суміші частинок у часі. Встановлення цієї залежності можливе через використання кінетичного рівняння (4.44), яке можна представити наступним диференціальним рівнянням

$$d\left(\frac{\Delta}{d_{0\max}}\right) = \frac{2\beta C_s}{\rho_s d_{0\max}} \left[ 1 - \frac{C_{\max}}{C_s} (1 - y) \right] dt. \quad (4.47)$$

Ввівши безрозмірні комплекси

$$\tau = \frac{2\beta C_s}{\rho_s d_{0\max}} t; \quad \gamma = \frac{\Delta}{d_{0\max}}; \quad \omega = \frac{C_{\max}}{C_s},$$

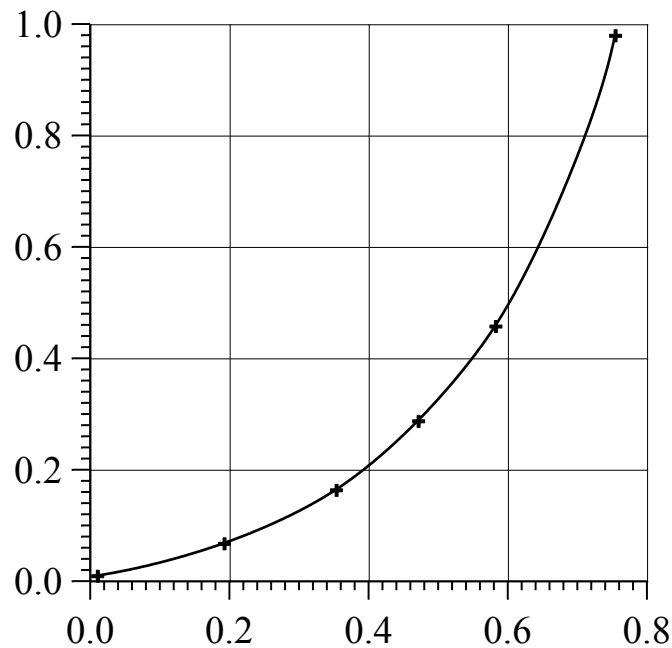
рівняння (4.47) запишеться у безрозмірному вигляді

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - \omega(1 - y),$$

з якого можна визначити час розчинення  $\tau$ , за якого досягається величина ступеня розчинення  $(1 - y)$ .

$$\tau = \int \frac{dx}{1 - \omega(1 - y)} \quad (4.48)$$

$\tau$



$\gamma$

Рисунок 4.12 – Залежність безрозмірного часу  $\tau$  від відносного розміру частинок  $\gamma$

Нами проводилось розчинення полідисперсної суміші  $M_0 = 10$  г в об'ємі рідини  $W = 4,0$  м<sup>3</sup>, що становить величину  $\omega = 0,862$ .

Використовуючи значення характеристичної функції (рис.4.11) вчислюємо підінтегральну функцію у залежності (4.48) для значень  $(1 - y)$

та знаходимо величину безрозмірного часу  $\tau$  у залежності від величини  $\gamma$  і представляємо її графічно (рис.4.12).

Графічно одержано значення характеристичної функції  $(1 - y) = f(\gamma)$  та значення  $\gamma = f(\tau)$  для полідисперсної суміші, використовуючи які знаходимо необхідну залежність  $(1 - y) = f(\tau)$ . Розрахункове значення  $(1 - y) = f(\tau)$  наведено на рис.4.13.

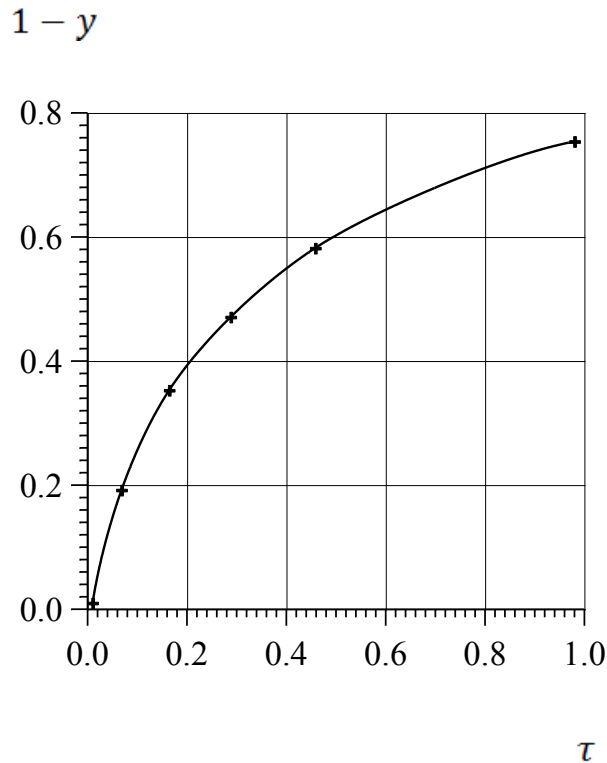


Рисунок 4.13 – Залежність ступеня розчинення  $(1 - y)$  від безрозмірного часу  $\tau$

У роботі виконано порівняння теоретично розрахованих значень концентрацій бензойної кислоти з експериментальними. Теоретичне значення  $C_{it}$  розраховувалось для даного безрозмірного часу  $\tau_i$  як  $\frac{(1 - y)M_0}{W} = C_{it}$ . Використовуючи безрозмірний комплекс  $\tau$  можемо визначити реальний час для даних величин  $C_{it}$

$$t = \frac{\rho_s d_{0\max} \tau}{2\beta C_s}$$

На рис.4.14 нанесено теоретично пораховані величини концентрацій у залежності від часу у виді кривої. На цьому рисунку точками представлено експериментальні значення концентрацій бензойної кислоти у відібраних пробах ( точки). Як видно, спостерігається задовільне співпадіння розрахункових та дослідних величин. [269]

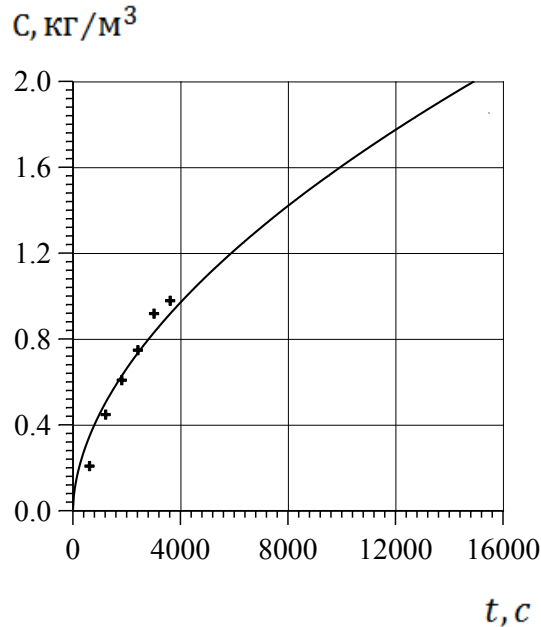


Рисунок 4.14 – Порівняння теоретично розрахованих значень концентрацій бензойної кислоти ( крива ) з експериментально встановленими ( точки)

Розчинення полідисперсних сумішей та їх теоретичний аналіз можуть бути застосовані у природоохоронних технологіях з метою їх знешкодження через розчинення та перевід у розчинну форму [272].

#### **4.5 Неперервний прямотечійний процес розчинення бензойної кислоти у шарі. Розрахунок концентрації**

Процеси розчинення знаходять широке застосування у хімічній, харчовій, природоохоронній технологіях. Розчинення представляє собою процес переходу твердої фази до розчинника і може супроводжуватись повним зникненням твердої фази, якщо тверда речовина не включає

нерозчинних домішок. Розчинення є складним процесом і може протікати у дифузійній, кінетичній чи змішаній області. Розчинником може бути вода чи водні розчини кислот, лугів та солей.

Бензойна кислота ( $C_6H_5COOH$ ) представляє собою за агрегатним станом тверді кристали різної форми, яка знаходить широке застосування у різних галузях хімічної та харчової промисловості, а також у медицині [261,262]. У більшості випадків використання бензойної кислоти можливе після її розчинення у воді, що є першою стадією у технологічному процесі. Процеси фізичного розчинення досить добре висвітлені у науковій літературі. Основна увага приділяється визначенню коефіцієнта масовіддачі та його представленню у виді критеріальних рівнянь. Бензойна кислота є вихідною речовиною для одержання багатьох продуктів, більшість яких одержується через її розчинення у різних розчинниках. Як правило, процес розчинення розглядається у двох аспектах: дослідженні розчинності та кінетиці даного процесу з аналізом методів інтенсифікації.

Проблемі розчинення твердих речовин монодисперсного та полідисперсного складу присвячено розділи у [4]. Значна увага процесу розчинення приділяється у галузгійних технологіях, для яких першою та основною стадією завжди є розчинення, після чого проходять інші стадії, необхідні для одержання добрива певного складу, в основному калійного [77, 83]. Проведення процесу в апаратах періодичної дії створює нестационарні аспекти, тобто процес описується не лише просторовими координатами, але і залежить від часу проведення [100]. В експериментальних роботах основна увага під час дослідження кінетики приділяється визначенню коефіцієнта масовіддачі. Цій проблемі присвячено ряд робіт. З аналізу джерел літератури слідує, що процес розчинення займає важливе місце у технологічних процесах. Існують різні аспекти проведення цього процесу, що вимагає нових підходів до його розрахунку. Серед таких методів є проведення розчинення у шарі твердого матеріалу, що дозволяє проводити процес неперервно.

Метою даного дослідження було проведення експериментального та теоретичного дослідження неперервного розчинення бензойної кислоти дистильованою водою за їх проточного переміщення у вертикальному апараті–розчиннику. Використання цього методу дозволяє одержувати чистий розчин внаслідок фільтрування рідини через шар зернистого матеріалу.

Методика проведення експериментального дослідження полягала у наступному. Вертикальний скляний колонний апарат 1 висотою 0,6 м та діаметром 0,01 м заповнювався частинками бензойної кислоти (рис.4.15). Середній розмір частинок становив  $3 \pm 0,2$  мм. У нижній частині апарату кріпилась перфорована решітка 2. Висота шару бензойної кислоти дорівнювала 0,5 м і була поділена на кожні 0,1 м, де проводився відбір проб рідини на аналіз. Концентрація бензойної кислоти визначалась титруванням. Вода в апарат подавалась зверху неперервно. Тверда фаза подавалась зверху так, щоб шар твердих частинок становив 0,5 м. За даних умов, коли у верхній частині діаметр частинок має постійне початкове значення і розмір частинок зменшується по мірі їх просування вниз, створюючи постійні умови у кожному поперечному січненні, через що концентрація кислоти у цьому перерізі залишатиметься постійною. Дані експериментального дослідження подано на рис.2 у виді точок для певних висот шару.

Завданням теоретичного аналізу є встановлення залежності між концентрацією розчину  $C$  та висотою розчинення  $h$ . Концентрація розчину та об'єм твердої фази поєднані між собою рівнянням матеріального балансу системи.

Аналіз даного процесу базується на рівнянні матеріального балансу системи та рівнянні кінетики. Рівняння матеріального балансу для будь-якого поперечного перерізу має вигляд [267]

$$M_0 - M = W(C_1 - C_n), \quad (4.49)$$

де  $M_0$  – початкова масова витрата твердої фази;

$M$  – масова витрата твердої фази у певному поперечному перерізі;

$W$  – об’ємна витрата рідини;

$C_1$  – концентрація бензойної кислоти у певному поперечному перерізі;

$C_n$  – початкова концентрація бензойної кислоти;  $C_n = 0$ .

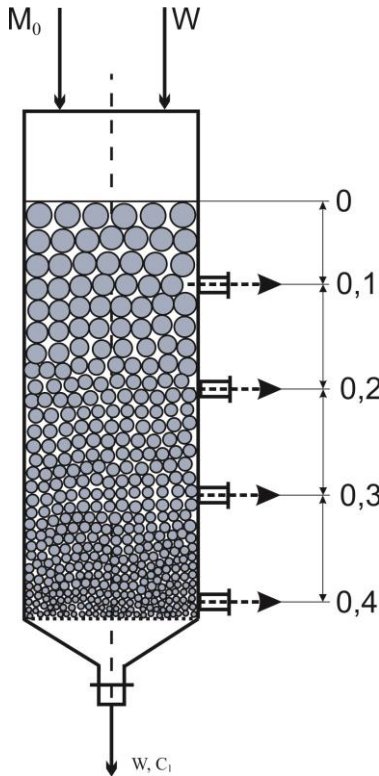


Рисунок 4.15 – Схема процесу розчинення бензойної кислоти у рухомому шарі

частинка омивається

потоком рідини для умови  $1 < Re < 3000$  [4], може бути визначена з критеріальної залежності

$$Sh = 0,8\sqrt{Sc} \sqrt{Re}, \quad (4.52)$$

де  $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$  – число Шервуда;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$Re = \frac{wd}{\nu}$  – число Рейнольдса;

Рівняння (4.49) представимо у вигляді

$$\alpha(1 - \phi^3) = C_1, \quad (4.50)$$

де  $\alpha = \frac{M_0}{W}$ ;  $\phi^3 = \frac{M}{M_0} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^3$ ;

$d$  – діаметр частинки;

$d_0$  – початковий діаметр частинки.

Кінетичне рівняння для частинки діаметра  $d$  записується [4]

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot F_1 \cdot (C_s - C_1), \quad (4.51)$$

де  $\tau$  – час;

$F_1 = \pi d^2$  – поверхня 1 частинки;

$C_s$  – концентрація насичення бензойної кислоти у воді; за температури  $20^\circ\text{C}$   $C_s = 2,9 \text{ кг/м}^3$ ;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі.

Значення  $\beta$  для умов дослідів, коли тверда нерухома

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії бензойної кислоти у воді;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості;

$w$  – швидкість обтікання частинок.

Згідно рівняння (4.52) залежність коефіцієнта масовіддачі може бути представлена як функція діаметра частинок за умови, що гідродинамічні та фізичні параметри для даного дослідження є постійними

$$\beta \sim \frac{A}{d^{0.5}}. \quad (4.53)$$

Виразивши масу та поверхню у рівнянні (4.51) через лінійні розміри, кінетику розчинення можна записати

$$-\frac{1}{2}\rho_s \frac{d(d)}{d\tau} = \frac{A}{d^{0.5}}(C_s - C_1) \quad (4.54)$$

З метою спрощення рівняння (4.54) введено безрозмірний час  $T = \frac{A \cdot \tau}{d_0^{3/2}}$ .

Використовуючи безрозмірний діаметр  $\varphi$  та з врахуванням рівняння матеріального балансу (4.49), одержуємо наступне диференціальне рівняння

$$-\frac{d(\varphi^{3/2})}{dT} = \frac{2[C_s - \alpha(1 - \varphi^3)]}{\rho_s}. \quad (4.55)$$

Дане рівняння описує нестационарний процес розчинення, тому що є зміна параметру процесу в часі. У дійсності неперервний процес розчинення у шарі зернистого матеріалу характеризується постійною концентрацією речовини для кожного поперечного перерізу і зміною концентрації компонента по висоті  $h$  апарата. З цією метою виразимо час у кінетичному рівнянні за допомогою лінійної швидкості частинок  $\nu$  через зміну висоти  $h$  з часом  $\tau$

$$d\tau = \frac{dh}{\nu}, \quad (4.56)$$



а лінійна швидкість переміщення частинок є рівною

$$v = \frac{M_0}{\rho_s \cdot S \cdot (1 - \varepsilon)} \varphi_0^3. \quad (4.57)$$

З врахуванням (4.56) та після підстановки значення (4.57) у диференціальне рівняння (4.55), одержуємо [267]

$$-\frac{d(\varphi^{3/2})}{dh} = \frac{2 \cdot \alpha \cdot A}{\rho_s \cdot v \cdot d_0^{3/2}} (a^3 + \varphi^3), \quad (4.58)$$

де  $a^3 = \frac{C_s}{\alpha} - 1$ .

Після інтегрування одержується розв'язок рівняння (4.58)

$$\arctg \frac{1}{a^{3/2}} - \arctg \frac{\varphi^{3/2}}{a^{3/2}} = \frac{2\alpha \cdot A \cdot a^{3/2}}{\rho_s \cdot v \cdot d_0^{3/2}} h. \quad (4.59)$$

Для даного процесу неперервного проточного розчинення бензойної кислоти параметри системи, що входять у розв'язок (4.59), мали наступні значення:

$$\alpha = \frac{M_0}{W} = 0,1312; \quad a = \sqrt[3]{\frac{2,9}{0,1312} - 1} = 2,806;$$

$$v = \frac{8 \cdot 10^{-6}}{1270 \cdot 0,785 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,38)} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

Алгоритм рішення задачі був наступним. Рівняння (4.59) після підстановки відомих величин може бути записане

$$0,2094 - \arctg \frac{\varphi^{3/2}}{a^{3/2}} = 0,508h. \quad (4.60)$$

Теоретичний розрахунок неперервного проточного розчинення для 4-х висот згідно залежності (4.60) наведено нижче:

$h$ , м	0,1	0,2	0,3	0,4
$\varphi$	0,827	0,5067	0,2679	0,0302
$C_I, \text{кг/м}^3$	0,0568	0,09752	0,1220	0,1311

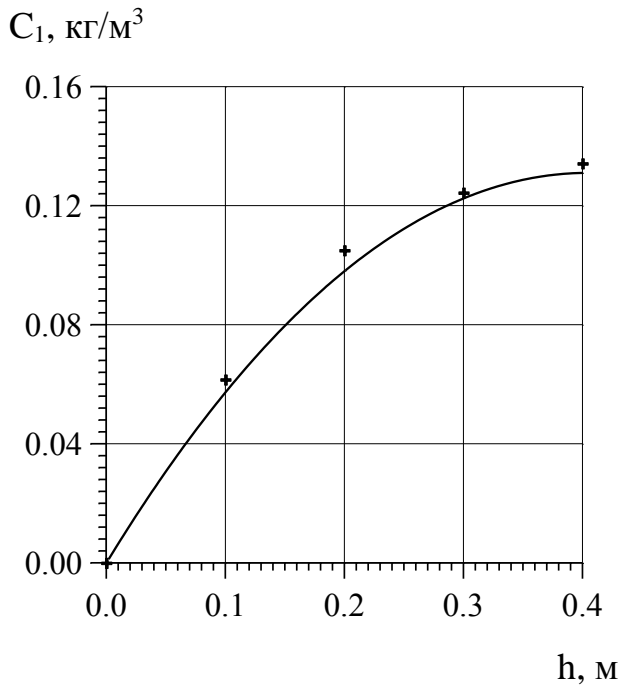


Рисунок 4.16 – Порівняння теоретичних (суцільна лінія) та експериментальних (точки) результатів неперервного прямотечійного розчинення бензойної кислоти у воді

Ці значення нанесено на рис. 4.16 у вигляді залежності концентрації від висоти (суцільна лінія) та порівняно їх з дослідними даними, які представляють собою середньо арифметичні значення із трьох замірів. Одержане задовільне співпадіння розрахункових та експериментальних величин свідчить про можливість використання теоретичної моделі для розрахунку висот апаратів розчинення у випадку прямотечійного неперервного руху твердо фазного та рідинного потоків.

#### 4.6 Розчинення нерухомого шару зернистого матеріалу за умови нестационарності процесу

**Постановка проблеми.** Розчинення твердих речовин у промисловості реалізується різними методами: розчинення в апараті з механічним чи пневматичним перемішуванням, в апаратах з псевдозрідженим шаром зернистого матеріалу, у шнекових розчинниках та апаратах з нерухомим та рухомим шаром твердої фази [4]. Останній метод називається розчиненням у стаціонарному шарі, крізь який фільтрується рідка фаза. Розчинення твердих

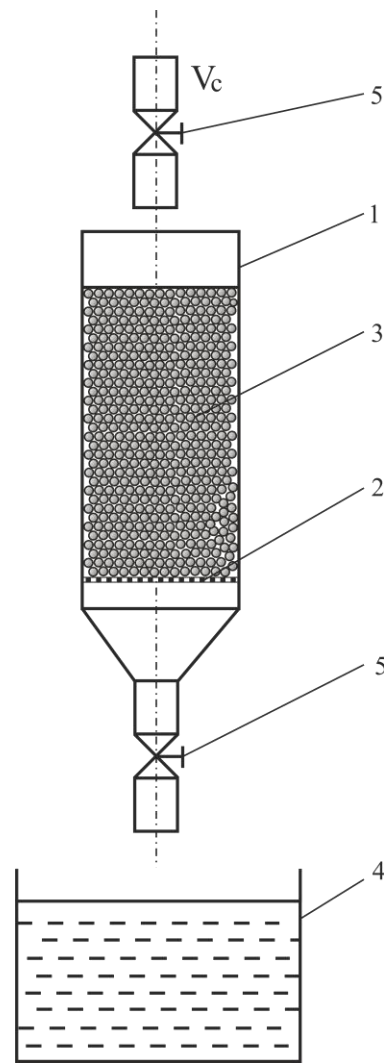
речовин методом фільтрування через шар зернистого матеріалу реалізується у природному середовищі під час атмосферних опадів у виді дощу та танення снігового покриву. Вода з розчиненими у ній солями збирається у підземних сховищах і використовується для потреб водопостачання населення [2].

Наведені у літературі математичні моделі розчинення стосуються стаціонарних або квазістаціонарних процесів у шарі зернистого матеріалу. У дійсності початкова стадія розчинення завжди є нестаціонарною і характер зміни розмірів частинок по висоті не відповідає стаціонарному процесу розчинення.

**Експериментальна установка та методика експерименту.** Досліди у шарі проводились у скляній колонці 1, яка у нижній частині містить решітку 2, на яку засипалась фракція солі натрію хлориду +2,5–3,5 мм (рис. 4.17). Дистильована вода подавалась зверху і її витрата регулювалась кранами 5.

Після проходження колонки рідина збиралась у мірному стакані 4. За висотою шару можна спостерігати за міліметровою шкалою, що нанесена на колонку. Діаметр колонки складав  $1 \cdot 10^{-2}$  м; початкова висота шару дорівнювала  $5 \cdot 10^{-2}$  м, тобто лінійні співвідношення діаметрів та висоти з гідродинамічної точки зору витримувались. Температура проведення дослідів становила  $20 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ .

У першій серії дослідів [259] експериментально визначався коефіцієнт масовіддачі під час розчинення твердої речовини у стаціонарному шарі та проводилось його порівняння з теоретичним значенням, які визначались згідно критеріальних рівнянь.



1 – скляна колонка; 2 – решітка; 3 – шар солі; 4 – мірний циліндр;  
5 – регулювальні крани

Рисунок 4.17 – Схема дослідної установки

Швидкість руху рідини, віднесена до всієї площі поперечного січення колонки (фіктивна швидкість) складала  $w_o=0,005$  м/с, відповідно у шарі зернистого матеріалу за його порозності  $\varepsilon=0,4$  швидкість дорівнювала  $w=0,0125$  м/с. Дослідження проводились лише на початкових стадіях розчинення, щоб діаметр частинок за час розчинення змінювався незначно. Цей час нами оцінено у 100 с. За цей час у мірний циліндр набиралось 40 мл рідини, об'єм якої був достатній для визначення концентрації солі.

**Аналіз дослідних результатів.** У відібраній пробі концентрація  $NaCl$  становила  $41,65$  кг/м<sup>3</sup>. З метою визначення експериментального значення

коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  в умовах розчинення шару зернистого матеріалу виділимо на певній висоті шару  $h$  елементарну висоту  $dh$ , на якій концентрація змінюється від  $c$  до  $c + \frac{dc}{dh}dh$ . Для даного елемента шару рівняння масовіддачі має вид [270]

$$V_c \frac{dc}{dh} dh = \beta S dh \sigma (c_s - c). \quad (4.61)$$

де  $V_c$  – об’ємна витрата рідини, м<sup>3</sup>/с;

$S$  – площа поперечного перерізу апарату, м<sup>2</sup>;

$\sigma$  – питома поверхня твердої фази, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$c_s$  – концентрація насичення, кг/м<sup>3</sup>.

Інтегрування рівняння (4.49) приводить до результату

$$\ln \frac{c_s}{c_s - c_k} = \beta \frac{SH\sigma}{V_c}, \quad (4.62)$$

де  $c_k$  – кінцева концентрація солі.

Визначене згідно рівняння (4.62) значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  на основі експериментальних даних дорівнює  $1,34 \cdot 10^{-5}$  м/с.

Визначене нами експериментальне значення порівнювалось з теоретичним, яке одержано для закріплених одинарних частинок, що омивались рухомим потоком рідини. Критеріальна залежність має вид:

$$Sh = 0,8 \sqrt{\text{Re}} \sqrt[3]{Sc}, \quad (4.63)$$

де  $Sh = \frac{\beta d}{D}$  – число Шервуда;

$\text{Re} = \frac{wd}{\nu}$  – число Рейнольдса;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шмідта;

$w$  – швидкість руху рідини, м/с;

$\nu$  – кінематична в’язкість рідини, м<sup>2</sup>/с;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії  $NaCl$  у воді,  $m^2/c$ .

Визначена за залежністю (4.63) величина коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  для умов досліду ( швидкості руху рідини, температури, діаметра частинок) дозволила встановити, що теоретичне значення  $\beta$  дорівнює  $2,12 \cdot 10^{-5}$  м/с.

Порівняння експериментального значення з теоретично розрахованим показує, що теоретична величина є більшою за експериментальну, хоч вони є одного порядку. Ця різниця викликана тим, що частинки, які знаходяться у шарі, контактують одна з одною і ця поверхня не приймає участі у масообміні. Крім цього, формула (4.63) одержана для одинарних частинок кулястої форми, що не справджується для частинок натрій хлориду, форма яких відрізняється від кулястої.

**Нестаціонарність процесу розчинення.** Під час стаціонарного розчинення твердої фази у шарі тверда фаза зменшується у своїх розмірах від місця її вводу до вивантаження з апарату, причому в ідеальних випадках до повного розчинення частинок. Нестаціонарність проявляється на початкових стадіях під час пуску апарату. Вона триватиме до тих пір, поки частинки з верхнього шару не досягнуть зони вивантаження. Цей процес характеризується зростанням діаметру частинок зверху донизу, на відміну від стаціонарного стану, де розміри зменшуються. Фізично цей процес пояснюється тим, що верхній шар контактує з свіжим розчинником і рушійна сила процесу є найбільшою. Підтвердженням цьому є представлений нижче розрахунок нестаціонарного розчинення [270].

Розбиваємо висоту  $H$  на окремі шари, кожен з яких дорівнює початковому діаметру частинок солі  $\Delta h = d_0$ . Початковою умовою є нульова концентрація рідини, що поступає на верхній шар зернистого матеріалу. Рівняння кінетики розчинення верхнього шару має вид:

$$-\frac{d(d)}{d\tau} = \frac{2\beta}{\rho_s} c_s, \quad (4.64)$$

де  $\tau$  – час, с.

Поділимо ліву і праву частину рівняння на початковий діаметр  $d_0$  і позначимо  $\frac{d}{d_0} = \varphi$ , що представляє собою долю нерозчиненої твердої частинки. Рівняння (4.64) прийме вид

$$-\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{2\beta}{d_0\rho_s} c_s. \quad (4.65)$$

Інтегрування рівняння (4.65) дає результат

$$1 - \varphi = \frac{2\beta}{d_0\rho_s} c_s \tau. \quad (4.66)$$

Повне розчинення частинки діаметром  $d_0$  означає, що  $\tau = T_s$ , а для шару – зникнення верхнього шару частинок

$$T_s = \frac{d_0\rho_s}{2\beta c_s}. \quad (4.67)$$

Визначений нами час повного розчинення верхнього шару частинок згідно рівняння (4.67) становив 322 с. Початкова маса частинок першого шару  $M_0$  може бути визначена

$$M_{10} = SH(1 - \varepsilon)\rho_s. \quad (4.68)$$

Поділивши масу на об'єм рідини, що контактує з першим шаром, визначаємо середню концентрацію, що покидає перший шар і є початковою концентрацією для другого шару  $c_1$ . Для будь-якого  $i$ -того шару, який є кратним  $d_0$  час його повного розчинення  $\tau_i$  буде більшим за  $T_s$  через зменшення рушійної сили процесу

$$\tau_i = \frac{d_0\rho_s}{2\beta(c_s - c_{i-1})}. \quad (4.69)$$

Якщо розрахунок розчинення ведеться на певний час, то усі обчислення слід проводити за цей час. Наприклад, подані нами розрахунки стосуються часу повного розчинення верхнього шару, для якого рушійна

сила є максимальною. Відповідно доля нерозчинної твердої фази у  $i$ -тому шарі буде рівною

$$1 - \varphi_i = \frac{2\beta}{d_0 \rho_s} (c_s - c_{i-1}) T_s \quad (4.70)$$

Маса розчиненої речовини у  $i$ -тому шарі буде рівною

$$M_i = SH(1 - \varepsilon) \rho_s (1 - \varphi_i), \quad (4.71)$$

а концентрація рідини у цьому шарі дорівнює

$$c_i = c_{i-1} + \frac{M_i}{V}. \quad (4.72)$$

На рис.4.18 представлено залежність відносного діаметра твердих частинок від висоти шару. Відлік висоти  $h$  ведеться зверху апарату. Дані розрахунку наведено для часу повного розчинення верхнього шару, який для умов досліду складає 322 с.

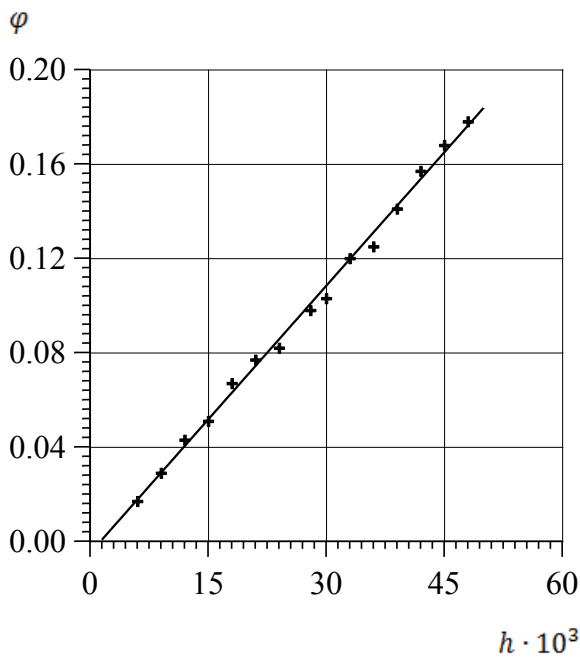


Рисунок 4.18 – Зміна відносного діаметра  $\varphi$  у залежності від висоти  $h$

Розчинення твердих речовин у стаціонарному шарі супроводжується нестаціонарними процесами, які можливо встановити на основі кінетичних залежностей та рівнянь матеріального балансу (4.66) – (4.71), а кінетичні коефіцієнти можуть бути оцінені критеріальними рівняннями.



#### **4.7 Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням**

**Постановка проблеми.** Процеси фізичного розчинення твердих тіл широко використовуються у хімічній, харчовій, гідрометалургійній, фармацевтичній та інших галузях промисловості. Вони виступають, як правило, першою стадією технологічних процесів. Зважаючи на значні обсяги виробництва (наприклад виробництво калійних мінеральних добрив), апарати для їх проведення є доволі громіздкими, а процес розчинення вимагає значних капітальних та енергетичних затрат. Зменшення затрат пов'язане з інтенсифікацією процесу розчинення. Існує безліч шляхів інтенсифікації даного процесу: механічне та пневматичне перемішування, створення псевдозрідженого шару, пульсаційний рух рідини, кавітація та ультразвук, іскрові розряди [4].

У дисертаційній роботі досліджувався метод інтенсифікації розчинення за допомогою введення до системи тверде тіло – рідина інертної газової фази. Газова фаза відіграє двояку роль у процесі розчинення. Вона перемішує рідину, за рахунок чого відбувається зменшення пограничного дифузійного шару, та, контактуючи короткий час з твердою частинкою, ізолює частинку від рідини і після ізоляції рідина з об'єму середовища з низькою концентрацією контактує з твердою фазою, створюючи високі градієнти концентрацій [266, 268].

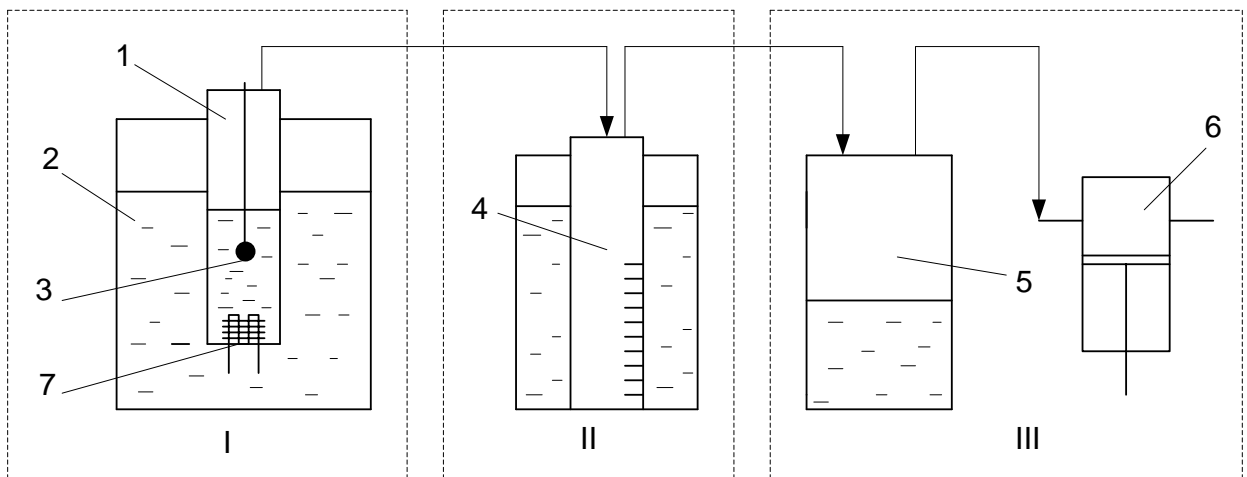
Більшість із методів інтенсифікації характеризується високими енергозатратами, тому нами досліджено метод інтенсифікації за рахунок вакуумування системи. Цей метод супроводжується кипінням рідини та пароутворенням.

Як відомо, зародження і ріст парових (газових) бульбашок протікає значно інтенсивніше у випадку гетерогенного зародкоутворення, тобто він проходить на поверхні твердої частинки і на стінках апарату [1].

Метою роботи було дослідження розчинення твердих частинок кулястої форми під час вакуумування системи, визначення коефіцієнта масовіддачі, представлення результатів дослідження в узагальнених перемінних та порівняння різних методів у інтерпретації експериментальних досліджень.

Теоретичні передбачення ролі вакуумування системи та впливу на масообмін можна окреслити наступним чином [271]:

- 1) інтенсивне перемішування рідини паровою фазою, що генерується вакуумуванням системи;
- 2) зародження та ріст парових бульбашок на поверхні розчинної твердої фази, руйнування пограничного дифузійного шару та створення нестационарних умов розчинення, що характеризується високими коефіцієнтами масовіддачі;
- 3) часткова ізоляція твердої поверхні під час інтенсивного пароутворення;
- 4) зростання концентрації розчиненої речовини за рахунок випаровування частини розчинника.



1 – розчинник, 2 – термостат, 3 – тверда частинка, 4–конденсатор–вимірник, 5 – буферна ємкість, 6 – вакуум–насос, 7 – додатковий нагрів

Рисунок 4.19 – Схема експериментальної установки

Схема експериментальної установки та методика експерименту. Експериментальна установка (рис.4.19) складається із наступних модулів: I–зона розчинення, II–зона заміру об'єму випареної води, III–зона організації вакуумування.

Методика дослідження полягала у наступному. За допомогою вакуум–насоса у системі встановлювалося необхідне розрідження, яке відповідало певній температурі кипіння води. Така ж температура підтримувалася і у термостаті. Витрата випареної води фіксувалася у конденсаторі–вимірнику 4. Закріплений на металевому стержні зразок 3 опускався у киплячу рідину та фіксувався час розчинення. Одночасно замірялась кількість сконденсованої пари за час розчинення  $\tau$  (с). За різницею ваги твердої частинки визначалася втрата маси  $\Delta M$  (кг) і згідно рівняння масовіддачі визначалося експериментальне значення коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  (м/с) [4]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot C_s \cdot \Delta \tau} , \quad (4.73)$$

де  $F$  – площа поверхні твердої частинки, м<sup>2</sup>;

$C_s$  – концентрація насичення даної речовини, кг/м<sup>3</sup>.

На рис.4.20 представлені дослідні результати щодо розчинення частинок кулястої форми у виді залежності коефіцієнту масовіддачі  $\beta$  від абсолютного тиску у системі  $\Delta P_{абс}$ .

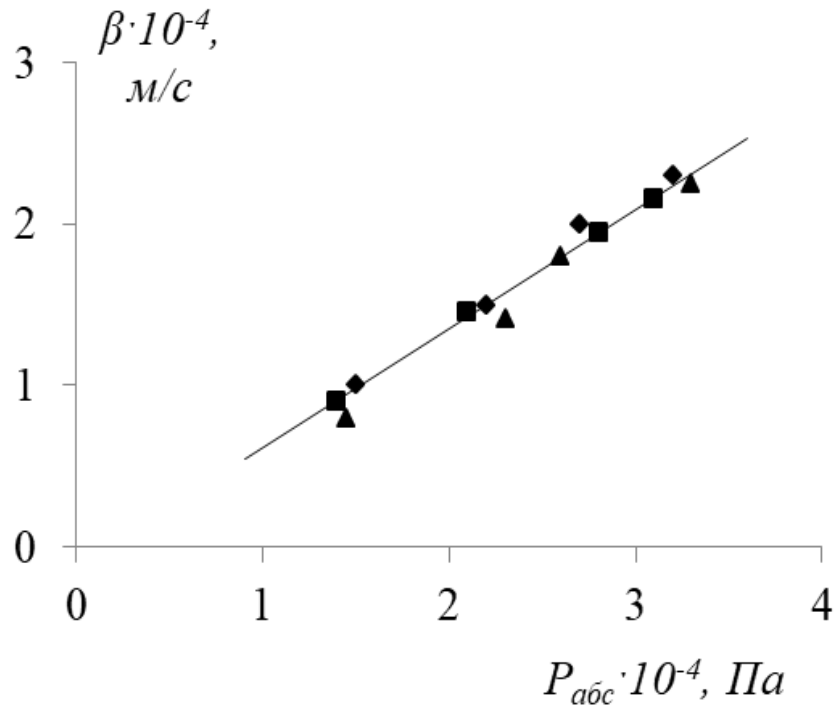


Рисунок 4.20 – Залежність коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  від величини абсолютного (залишкового) тиску у системі

Величині абсолютного тиску у системі відповідає певна температура кипіння рідини. Меншим значенням абсолютного тиску у реакторі відповідає нижча температура кипіння, що зменшувало концентрацію насичення  $C_s$ .

Одержані нами результати корелюються з аналогічними коефіцієнтами, одержаними під час розчинення у вакуумованій системі натрій хлориду та природного гіпсу [4].

Оцінка результатів досліджень з погляду зовнішніх ефектів інтенсифікації базується на двох підходах. Перший підхід визначає швидкість пульсаційного руху рідини під час барботування через рідину газової фази і описується критеріальним рівнянням:

$$Sh = 0,224Re_*^{0,65}Sc^{0,33} \quad (4.74)$$

В основі другого підходу використовується метод, оснований на залежності коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  від величини питомої енергії дисипації  $\varepsilon_0$  згідно залежності:

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \nu)^{1/4} Sc^{-3/4} \quad (4.75)$$

У залежностях (4.62) і (4.63)

$Sh = \beta d / D$  – число Шервуда;

$Sc = \nu / D$  – число Шмідта;

$Re_* = \sqrt[3]{w_n \cdot g \cdot L} \cdot \frac{d}{\nu}$  – модифіковане число Рейнольдса.

Порівняння експериментальних значень коефіцієнта масовіддачі під час розчинення в умовах вакуумування системи показали, що одержані нами результати та дані роботи [5] є вищими у порівнянні із залежностями (4.62) і (4.63), що свідчить про неадекватний опис масообміну з вакуумуванням системи. Дане узагальнення використовує лише зовнішній вплив перемішування, що зменшує товщину пограничного дифузійного шару.

Парова фаза зароджується і росте до відривного діаметра на твердій частинці. Вона безпосередньо впливає на пограничний дифузійний шар. Відриваючись, бульбашка пари забирає із собою рідину, багату розчинною твердою фазою. На їх місце приходить чистий розчинник, що значно збільшує рушійну силу процесу.

Досліджений нами процес дифузійно–контрольованої хімічної взаємодії з виділенням газової фази (хімічне кипіння) дасть змогу представити дослідні результати для багатьох систем критеріальним рівнянням [4]:

$$Sc = 55\sqrt{Re_{**}}, \quad (4.76)$$

у якому в числа  $Sh$  і  $Re_{**}$  входить як характеристичний лінійний розмір діаметр газових бульбашок, який еквівалентний лінійному масштабу капілярно–гравітаційної взаємодії:

$$l^* = \left[ \frac{\sigma}{g(\rho_p - \rho_r)} \right]^{0.5} \quad (4.77)$$

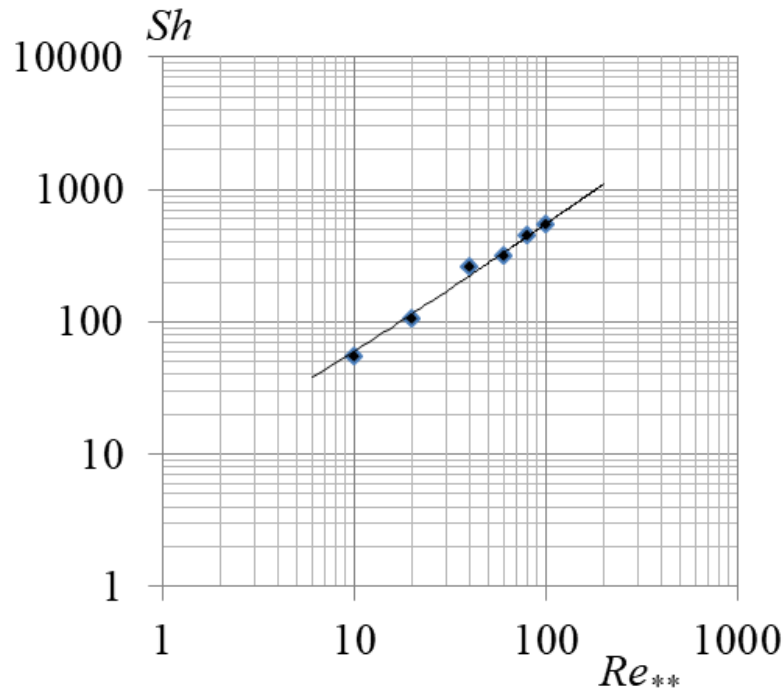


Рисунок 4.21 – Залежність числа  $Sh$  числа  $Re_{**}$  процесу хімічного розчинення під час вакуумування системи

На рис.4.21 представлено результати досліджень у формі залежності (4.76), що підтверджує аналогію розчинення в умовах вакуумування з хімічним кипінням.

Експериментальними дослідженнями встановлено значну інтенсифікацію фізичного розчинення твердих тіл в умовах вакуумування системи за рахунок парових бульбашок розчинника, які утворюються на поверхні частинок і безпосередньо впливають на пограничний дифузійний шар. Експериментальні результати узагальнені критеріальною залежністю, що узгоджується із хімічним кипінням [271].

### Висновки до четвертого розділу

1. Представлено та проаналізовано узагальнення коефіцієнтів масовіддачі у залежності від гідродинамічної обстановки для зовнішньо дифузійних процесів, що є характерним для розчинення твердих тіл.

2. На прикладі розчинення калій хлориду у періодичних умовах експериментально встановлено зміну об'єму рідкого середовища зі зміною концентрації солі та наведено теоретичний розрахунок об'єму та концентрації (4.23). Цим дослідженням підтверджено, що ідеалізовані процеси не завжди адекватно описують процес розчинення.

3. Теоретично та експериментально виконано дослідження розчинення полідисперсних сумішей на прикладі розчинення калій сульфату та бензойної кислоти, які відрізняються концентрацією насичення, у апараті періодичної дії за умови зміни рушійної сили. Представлено функцію розподілу частинок за їх діаметрами (рис.4.6 та 4.10) та показано зміну функції з часом розчинення. Введено характеристичну функцію у виді залежності масової частки розчинної солі від безрозмірного лінійного геометричного симплексу (4.32 та 4.36).

4. Використано метод графічного інтегрування з метою визначення масової розчинної частки солі та бензойної кислоти під час теоретичного аналізу розчинення полідисперсної суміші у залежності від безрозмірного часу (рис.4.8, 4.12 та 4.13). Спостерігається задовільне співпадіння розрахункових та дослідних значень концентрацій (рис.4.14).

5. Експериментально досліджено неперервне прямотечійне розчинення шару бензойної кислоти у вертикальному апараті та визначено концентрації на певних висотах шару. Складено математичну модель процесу розчинення та наведено її узагальнений розв'язок (4.59) та розв'язок для даної системи (4.60). Представлено теоретичний алгоритм розрахунку концентрацій та безрозмірного діаметра. Співставлення розрахункових та експериментальних концентраційних результатів показало задовільне їх спів падіння (рис.4.16).

6. Розчинення твердих речовин у стаціонарному шарі зернистого матеріалу супроводжується нестационарними явищами, які ускладнюють розрахунок розчинення. Подано кінетичні закономірності (4.66) та рівняння матеріального балансу (4.61–4.62), на основі яких проведено теоретичні розрахунки відносного розміру частинок  $\phi$ , які порівняно з експериментальними результатами (рис.4.18).

7. Експериментальними дослідженнями встановлено значну інтенсифікацію фізичного розчинення твердих тіл в умовах вакуумування системи за рахунок парових бульбашок розчинника, які утворюються на поверхні частинок і безпосередньо впливають на пограничний дифузійний шар. Експериментальні результати (рис.4.20) узагальнені критеріальною залежністю, що узгоджується із хімічним кипінням (рис.4.21).

Матеріали даного розділу висвітлено у публікаціях 257, 258, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272.



**РОЗДІЛ 5****ПРОЦЕСИ ЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ З  
ПОРИСТИХ ТІЛ****5.1 Постановка проблеми та характеристика поставлених задач**

Розглядувані у даному розділі проблема екстрагування компонентів з пористих тіл широко використовується у хімічній, харчовій, фармацевтичній, гідрометалургій промисловості, тому увага до цих процесів знаходить своє відображення у ряді наукових публікацій, що представлено у літературному огляді останніх років. Дана проблема є актуальною в екологічному плані, коли очищенню від неорганічних та органічних забруднювачів підлягають значні масиви ґрунту. Ґрунт представляє собою тверді пористі частинки, у порах якого можуть бути як рідкі забруднювачі (наприклад, нафта та її похідні), так і твердо фазні речовини (пестициди, важкі метали, солі).

Можуть бути виділені наступні особливості екстрагування з пористих тіл. Діаметр пор твердої фази є настільки незначним, що масоперенесення у порах проходить лише за рахунок молекулярної дифузії. Масоперенесення у порах може відбуватись лише у рідкій фазі, що заповнює пори. Якщо у порах знаходиться компонент, який підлягає екстрагуванню, у твердій фазі, то підбирається екстрагент, який здатний розчинити цей компонент і у подальшому переміщати його до зовнішньої поверхні твердої частинки за рахунок різниці концентрацій.

Аналіз процесів екстрагування проводився на основі закону Фіка, який дозволяє визначити масовий потік як функцію градієнта концентрації [1]

$$\frac{dM}{dt} = -D^* \cdot F \frac{dC_s}{dn}, \quad (5.1)$$

де  $M$  – маса екстрагованого компонента;

$t$  – час;

$F$  – площа ізоконцентраційної поверхні;

$\frac{dC_s}{dn}$  – градієнт концентрацій;

$D^*$  – коефіцієнт молекулярної дифузії у порах твердої фази.

Значення цього коефіцієнта відрізняється від коефіцієнта молекулярної дифузії у рідині, який є константою і його значення наведено у довідниках. Це значення є меншим за коефіцієнт молекулярної дифузії у рідині через звивистий характер пор, їх неоднорідність, переплетення окремих каналів, контакт дифундуючих молекул зі стінками пор тощо. З метою розрізнення цих коефіцієнтів коефіцієнт молекулярної дифузії у порах твердої фази будемо позначати  $D^*$ .

Крім закону Фіка аналіз процесу екстрагування є неможливий без використання диференціального рівняння молекулярної дифузії [1]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (5.2)$$

де  $x, y, z$  – координати системи.

Під час аналізу процесів екстрагування нами прийнято, що частинки мають кулясту форму і диференціальне рівняння буде записуватись у сферичній системі координат.

## **5.2. Екстрагування цільових компонентів з твердої фази форми неограниченої пластини**

### **5.2.1. Теоретичні аспекти екстрагування розчинних цільових компонентів з твердої фази форми неограниченої пластини**

Теоретичні аспекти екстрагування дають можливість установити рішення, згідно яких на основі експериментальних досліджень можуть бути

визначені кінетичні коефіцієнти, а саме коефіцієнти внутрішньої дифузії. Знання цих коефіцієнтів дозволяє проектувати екстракційну апаратуру та намітити методи інтенсифікації даного процесу.

У даному дослідженні теоретично визначався розподіл концентрацій всередині твердого тіла, його середня концентрація та концентрація у рідинній фазі. Тверде пористе тіло складається з інертної частини та капілярів. Виділити окремий капіляр з цього тіла є трудною задачею, тому нами проведено теоретичний аналіз для двох форм тіл, які найбільш часто зустрічаються у практиці. До них належить неограничена пластина (імітує, наприклад, процес екстрагування цукру з бурякової стружки) та частинки кулястої форми, до яких належать частинки дисперсної фази, що своєю формою наближаються до кулі. І у першому, і у другому випадках екстрагована речовина дифундує по капілярах з середини твердої фази до її зовнішньої поверхні і у подальшому переходить у рідку фазу. Процеси екстрагування з твердої фази за допомогою дифузії є аналогами процесів теплопровідності твердих тіл і рішення цих процесів є подібними, що підтверджує лану аналогію. Наука про процеси хімічної технології використовує теорію узагальнених перемінних, тому нами під час аналізу використовувались безрозмірні величини – симплекси і комплекси.

Розглянемо задачу на теоретичне визначення концентрацій під час екстрагування з неограниченої пластини, ширина і довжина якої можуть бути прийняті значно більшими за її товщину. Це означає, що зміна концентрації  $C$  проходить лише по одній координаті, наприклад,  $x$ , а по інших координатах цієї зміни не відбувається. Під час екстрагування збільшується концентрація цільового компонента у рідкій фазі за рахунок конвективного перенесення маси з поверхні твердої фази до об'єму рідини. Цей процес математично описується рівнянням масовіддачі, а сама задача внаслідок цього відноситься до граничних умов третього роду.

Сформулюємо математичну задачу для неограниченої пластини. Диференціальне рівняння дифузії записується для одномірного концентраційного поля і воно має вид (рис.5.1):

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = D^* \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} \quad (\tau > 0, -R < x < +R) \quad (5.3)$$

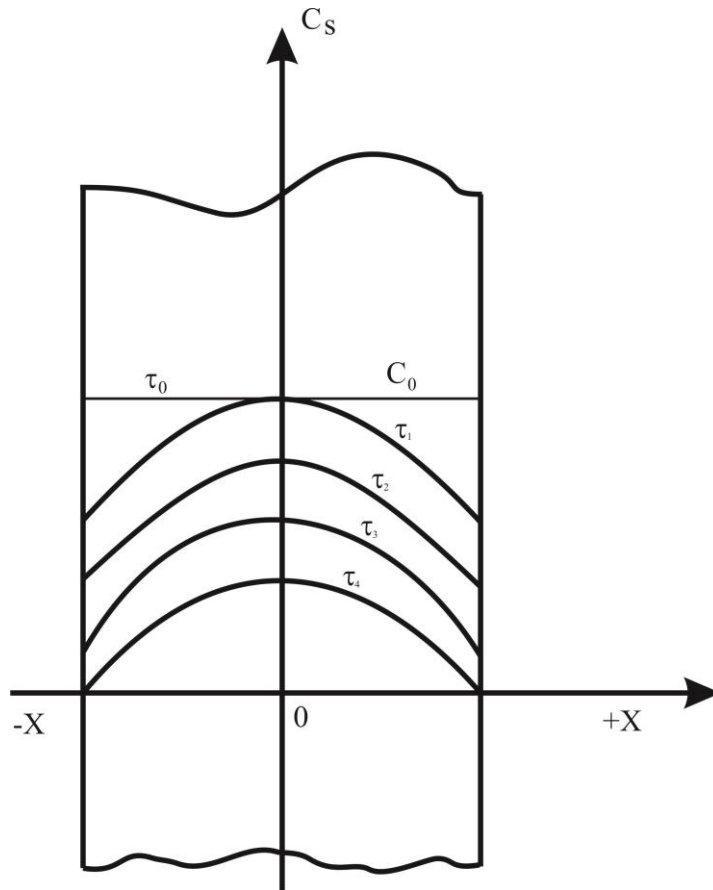


Рисунок 5.1 – Розподіл концентрацій компонента у неограниченій пластині за умови симетричного розподілу концентрацій та ізотропної системи пор

Початкова умова

$$C_s(x, \tau = 0) = C_0 \quad (5.4)$$

Гранична умова, що визначає рівність масових потоків на границі тверде тіло – рідина

$$-D^* \left( \frac{\partial C_s}{\partial x} \right)_{x=R} = \beta [C_{sn} - \alpha(C_0 - \bar{C}_s)] \quad (5.5)$$

Умова симетрії зміни концентрацій відносно центральної вісі пластини

$$\left( \frac{\partial C_s}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (5.6)$$

У залежностях (5.3) – (5.6)

$C_s$  – біжуча концентрація у твердій фазі;

$C_{sn}$  – концентрація на поверхні твердої фази;

$\bar{C}_s$  – середня концентрація у твердій фазі;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;

$\alpha$  – співвідношення об'ємів порового простору твердої фази та рідини ( визначення параметра  $\alpha$  буде подано у експериментальній частині).

Використаємо безрозмірні параметри:

$\varphi = \frac{x}{R}$  – безрозмірна віддаль;

$Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$  – число Фур'є (безрозмірний час);

$Bi = \frac{\beta R}{D^*}$  – число Біо.

Число Біо є мірою співвідношення зовнішньо дифузійного потоку та внутрішньо дифузійного.

Використання безрозмірних параметрів дозволяє записати дану задачу у наступному виді:

$$\frac{\partial C_s}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_s}{\partial \varphi^2} \quad (5.7)$$

$$C_s(\varphi, Fo = 0) = C_0; \quad (5.8)$$

$$-\left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = Bi [C_{sn} - \alpha(C_0 - \bar{C}_s)]; \quad (5.9)$$

$$\left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0. \quad (5.10)$$

Рішення даної задачі (5.7) – (5.9), записаної у диференціальній формі, проводимо методом, оснований на перетвореннях Лапласа [277]. Записуємо рівняння (5.7) – (5.9) у зображеннях. Диференціальне рівняння (5.7) запишеться в

$$C_{SL}(\varphi, s) - \frac{C_0}{s} = Bch\sqrt{s}\varphi. \quad (5.11)$$

Середнє значення по неограниченій пластині у зображеннях запишеться

$$\bar{C}_{SL} = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} C_{SL} \cdot d\varphi = \frac{C_0}{s} + B \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}}. \quad (5.12)$$

Концентрація на границі у зображеннях

$$C_{SnL}(1, s) - \frac{C_0}{s} = Bch\sqrt{s} \quad (5.13)$$

Умова симетрії (5.10) у зображеннях

$$\left( \frac{\partial C_{SL}}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = Bsh\sqrt{s} \cdot \sqrt{s} \quad (5.14)$$

Гранична умова (5.10) у зображеннях має вид:

$$-\left( \frac{\partial C_{SL}}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = Bi \left( \frac{C_0}{s} + Bch\sqrt{s} + B\alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right). \quad (5.15)$$

Використовуючи зображення (5.14), з останнього рівняння (5.15) визначаємо постійну  $B$

$$B = \frac{-Bi \cdot C_0}{s \left[ Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} \right]}. \quad (5.16)$$

Рішення задачі у зображеннях матиме вид

$$\frac{\frac{C_0}{s} - C_{sL}}{C_0} = \frac{Bi \cdot ch\sqrt{s} \cdot \varphi}{s \left[ Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} \right]}. \quad (5.17)$$

Права частина рівності (5.17) є відношення двох узагальнених поліномів відносно  $s$ : чисельника  $\Phi(s)$  та знаменника  $\psi(s)$ , причому знаменник  $\psi(s)$  не має постійної величини, тому що за дужками знаходиться параметр  $s$ . Це означає, що умови теореми розкладу дотримані. У цьому випадку теорема розкладу записується [277]

$$L^{-1} \left[ \frac{\Phi(s)}{\psi(s)} \right] = \sum_{n=1}^n \frac{\Phi(s_n)}{\psi'(s_n)} e^{s_n \tau}. \quad (5.18)$$

$S_n$  – корені полінома  $\psi(s)$ .

Знаходимо корені функції  $\psi(s)$ . З цією метою прирівнюємо її до нуля і одержуємо:

1) простий корінь  $s = 0$ ;

2) безмежна кількість коренів  $Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} = 0$ .

З метою визначення коренів замінимо гіперболічні функції тригонометричними та параметр  $s$  на корінь рівняння  $\mu$

$$\sqrt{s} = i\mu; \quad s = -\mu^2.$$

$$chi\mu = \cos \mu; \quad shi\mu = i \sin \mu.$$

Підставивши ці значення в поліном знаменника, одержуємо вираз для визначення значення коренів характеристичного рівняння:

$$ctg \mu = \frac{\mu}{Bi} - \frac{\alpha}{\mu}. \quad (5.19)$$

Відмітимо, що у процесах екстракції за інтенсивного перемішування середовища числа Біо мають високі значення. Під час визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії використовують перший корінь характеристичного

рівняння (5.19), який має найменше значення. Отже, значення  $\frac{\mu}{Bi} \rightarrow 0$ .

Наприклад, для  $\alpha = 0,5$  значення кореня  $\mu$  приблизно дорівнює 0,04.

Величина  $\frac{\alpha}{\mu} = -12,5$ . Значення  $\operatorname{ctg} \mu = 12,484$ . Відносна похибка обчислення

складає 0,128%.

Знаходимо похідну знаменника у рівнянні (5.17):

$$\psi'(s) = \left[ Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} \right] + s \left[ Bi \left( \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s} + \alpha \frac{\frac{1}{2} ch\sqrt{s} - \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s}}{s} \right) + \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s} + \frac{1}{2} ch\sqrt{s} \right] \quad (5.20)$$

Для нульового кореня підставляємо значення  $s = 0$  у вираз (5.20) і визначаємо  $\psi'(s=0)$

$$\psi'(s=0) = Bi(1 + \alpha). \quad (5.21)$$

Значення  $\Phi(0) = Bi$ .

Отже, для нульового кореня

$$\frac{\Phi(0)}{\psi'(0)} = \frac{1}{1 + \alpha}. \quad (5.22)$$

Для безмежної кількості коренів  $\frac{\Phi(s_n)}{\psi'(s_n)}$  можна записати

$$\frac{\Phi(s_n)}{\psi'(s_n)} = \frac{2Bi \cos \mu_n \varphi}{Bi \left[ -\mu \sin \mu + \alpha \left( \cos \mu - \frac{\sin \mu}{\mu} \right) \right] - \mu \sin \mu - \mu^2 \cos \mu}. \quad (5.23)$$

Якщо перейти від тригонометричних функцій до алгебраїчних, рішення цієї задачі для неограниченої пластини (5.18) запишеться у вигляді:



$$\frac{C_0 - C_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \left( \alpha - \frac{\mu^2}{Bi} \right) \frac{\cos \mu \varphi}{\cos \mu} e^{-\mu^2 Fo}}{\left( \frac{\mu^2}{Bi} - \alpha \right)^2 + \mu^2 \left( \frac{1}{Bi} + 1 \right) + \alpha}. \quad (5.24)$$

Одержане рішення (5.24) дозволяє встановити концентрацію у твердій фазі  $C_s$  на довільній товщині пластини  $\varphi$ . Очевидно, що скористатись рішенням (5.24) трудно. У той же час більш важливим є значення середньої по товщині пластини концентрації  $\bar{C}_s$ . У зображеннях середня концентрація записується рівнянням (5.12), а рішення у зображеннях матиме вид

$$\frac{\frac{C_0}{s} - \bar{C}_{sL}}{C_0} = \frac{Bi \cdot \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}}}{s \left[ Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} \right]}. \quad (5.25)$$

Рішення рівняння (5.25) аналогічне до рішення рівняння (5.17). У тригонометричних функціях нульовий корінь дорівнює (5.22), а множина коренів  $\mu$  буде рівна

$$\frac{\Phi(s_n)}{\Psi'(s_n)} = \frac{2Bi \frac{\sin \mu}{\mu}}{Bi \left[ -\mu \sin \mu + \alpha \left( \cos \mu - \frac{\sin \mu}{\mu} \right) \right] - \mu \sin \mu - \mu^2 \cos \mu}. \quad (5.26)$$

Перехід від тригонометричних функцій до алгебраїчних дозволяє одержати наступне рішення

$$\frac{C_0 - \bar{C}_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left( \frac{\mu^2}{Bi} - \alpha \right)^2 + \mu^2 \left( \frac{1}{Bi} + 1 \right) + \alpha} e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.27)$$

Під час проведення експериментальних досліджень з екстрагування компоненту з пористих частинок визначається концентрація у рідкій фазі  $C$ , особливо для періодичних процесів, коли ця концентрація зростає,

відповідно зменшуючи концентрацію у твердій фазі. У зображеннях задача для концентрації у рідкій фазі має вид

$$\frac{\frac{C_0}{s} - C_L}{C_0} = \frac{Bi \cdot ch\sqrt{s} + \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}}{s \left[ Bi \left( ch\sqrt{s} + \alpha \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} \right) + \sqrt{s} sh\sqrt{s} \right]}$$

Використовуючи теорему розкладу, рішення цієї задачі у тригонометричній формі може бути представлено у виді:

$$\frac{\Phi(s_n)}{\Psi'(s_n)} = \frac{2Bi \cos \mu - 2\mu \sin \mu}{Bi \left[ -\mu \sin \mu + \alpha \left( \cos \mu - \frac{\sin \mu}{\mu} \right) \right] - \mu \sin \mu - \mu^2 \cos \mu}. \quad (5.28)$$

Використовуючи характеристичне рівняння (5.19), переводимо рішення (5.29) з тригонометричної форми до алгебраїчної

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha}{\left( \frac{\mu^2}{Bi} - \alpha \right)^2 + \mu^2 \left( \frac{1}{Bi} + 1 \right) + \alpha} e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.29)$$

Одержані рішення (5.24), (5.27), (5.29) представляють процеси для різних можливих випадків екстрагування з частинок, які можна віднести до пластин неограничених розмірів.

### 5.2.2. Експериментальне підтвердження теоретичного рішення

З метою експериментального дослідження процесу екстрагування розчинного у твердій фазі корисного компоненту вирізалась пластинка з цукрового буряка. Форма пластинки імітує стружку цукрового буряка, з якого у промислових умовах проводиться екстрагування цукру. Вирізалась пластинка буряка розміром 5x5x2 см. Бокові поверхні були ізольовані, відкритими залишались дві поверхні, кожна з яких мала поверхню 25 см<sup>2</sup>. Загальний об'єм пластинки становив 50 см<sup>3</sup>. Концентрація цукру у пластині

становила 0,18 мас. часток. Таку величину можна вважати і пористістю твердої фази. Об'єм пор пластинки був рівний

$$V_{\text{пор}} = 18,5 \text{ см}^3.$$

Частинка поміщалась у посудину з дистильованою водою нагрітою до температури 60°C, що відповідала технологічним умовам проведення процесу екстрагування. Теоретичне рішення передбачає використання параметру  $\alpha$ , який є відношенням об'єму пор до об'єму рідини. Об'єм рідини  $W$  у дослідах був рівний 1 дм<sup>3</sup>.

$$\alpha = \frac{V_{\text{пор}}}{W} = \frac{0,0185}{0,5} = 0,037.$$

Для великих чисел  $Fo$ , які зростають з часом, та значенням кореня характеристичного рівняння  $\mu$ , який у експоненті є у квадраті, досить обмежитись першим коренем  $\mu_1$ . Ця особливість використовується з метою визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії, тому що у напівлогарифмічних координатах рівняння (5.24), (5.27), (5.30) дають пряму лінію.

Проведення процесу екстрагування проводилось у інтенсивних гідродинамічних умовах, за яких число Біо має високі значення і ці величини, у яких Біо знаходиться у знаменнику, прямують до нуля і цими величинами під час аналізу теоретичних процесів та використання експериментальних результатів можна знехтувати. Цю властивість було використано з метою визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії з використанням рівняння (5.29) та на основі експериментальних даних. Згідно рівняння (5.19) визначався перший корінь характеристичного рівняння  $\mu_1$ , тому що за великих значень часу, що у безрозмірній формі представляється числом Фур'є, іншими членами суми можна знехтувати. З врахуванням зазначених вище допущень рівняння (5.30) запишеться

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha}{(-\alpha)^2 + \mu^2 + \alpha} e^{-\mu^2 Fo}.$$

У напівлогарифмічній системі координат дане рівняння приймає вид

$$\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha+1} - \frac{C}{C_0}\right) = \ln\frac{2\alpha}{\mu_1^2 + \alpha + \alpha^2} - \mu_1^2 \cdot Fo \quad (5.30)$$

Експериментальні дані одержані аналізом рідини та визначенням концентрації цукру наведено на рис. 5.2.

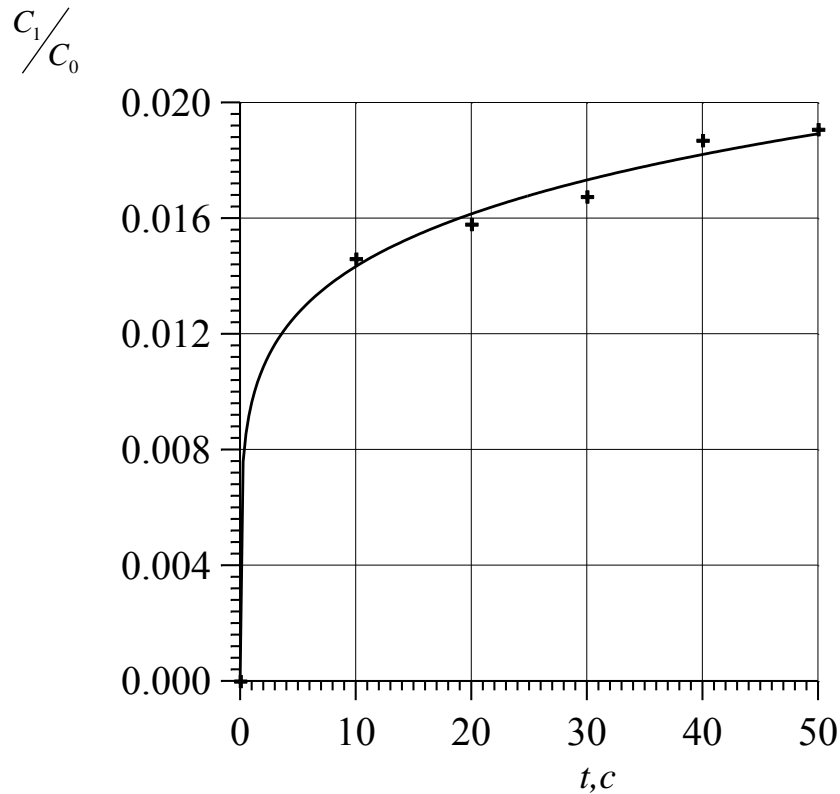


Рисунок 5.2 – Зміна відносної концентрації цукру у рідкій фазі під час екстрагування з плоскої неограниченої пластини у часі (наведено середньо арифметичне значення з трьох дослідів; середньоарифметична похибка не перевищує 6,8%)

Наведена відносна концентрація цукру у рідині представляє собою дійсну концентрацію у рідині  $C$  до початкової концентрації цукру у твердій фазі  $C_0$ . Максимальна концентрація цукру у рідині відповідає рівноважній концентрації  $C_P$  і дорівнює концентрації у твердій фазі, тобто вирівнювання концентрацій буде рівноважною концентрацією. Використання відносної концентрації вигідне тим, що така величина є присутня у теоретичному рішенні (5.29), яке використовується для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії цукру у твердій фазі.

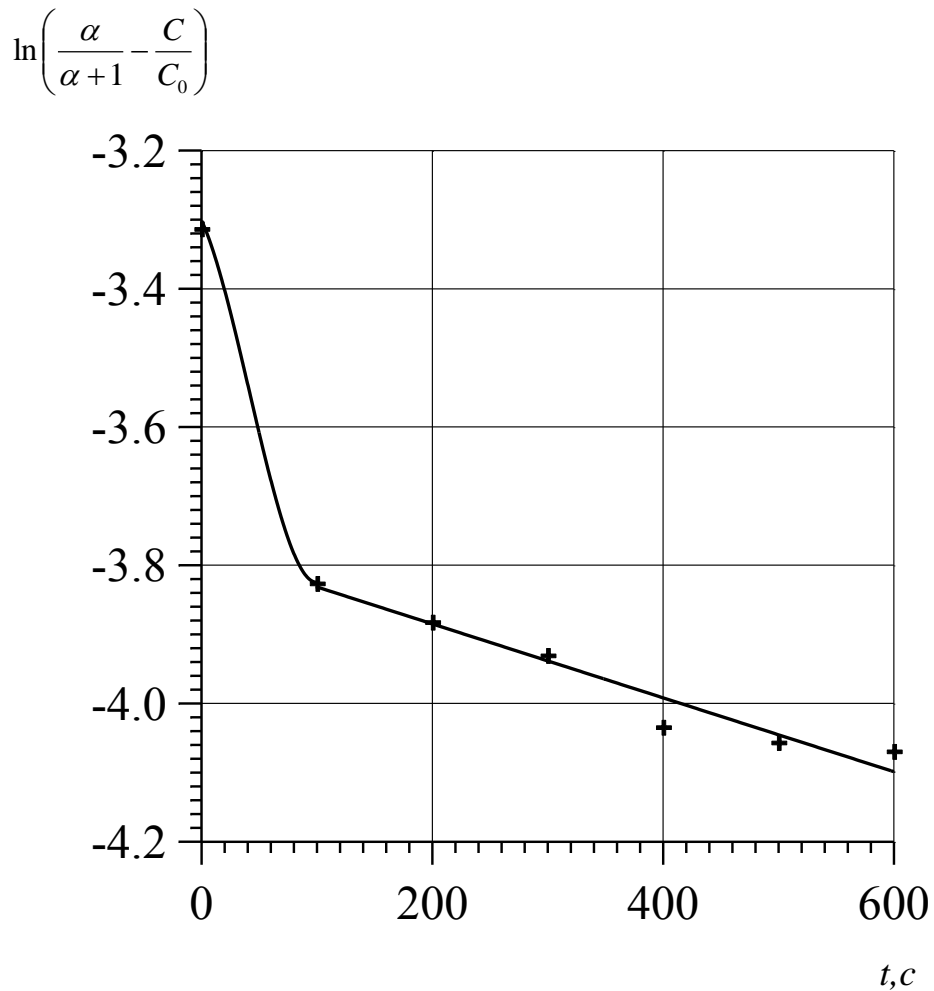


Рисунок 5.3 – Залежність  $\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha+1} - \frac{C}{C_0}\right)$  від часу екстрагування  $t$

На рис.5.3 наведено значення лівої частини рівняння (5.30) у залежності від часу екстрагування. Як видно з графіка, виділяється дві області. На початку екстрагування залежність є криволінійною. Це означає, що використовувати лише один член суми є невірним. Для незначного часу екстрагування необхідно враховувати інші корені характеристичного рівняння. У другому інтервалі часу  $t > 400$  с спостерігається прямолінійна залежність і для цієї області може бути застосоване рівняння кінетики з першим коренем характеристичного рівняння.

Точка, що відповідає часу екстрагування рівному нулю, на вісі ординат відповідає концентрації у рідкій фазі  $C = 0$  і значенню параметру  $\frac{\alpha}{\alpha+1} = 0,0364$ . Відповідно, натуральний логарифм цієї величини дорівнює  $-3,313$ . Саме з цієї точки починається крива на рис. 5.3.

Визначене значення тангенса кута нахилу  $\chi$  даної залежності дозволило встановити його величину  $tg \chi = 5,72 \cdot 10^{-4}$ . Значення тангенса відповідає наступному виразу

$$tg \chi = \mu_1^2 \cdot \frac{D^*}{R^2}.$$

З даної залежності визначаємо коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D^*$

$$D^* = \frac{5,72 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{2,4674} = 2,318 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$$

Враховуючи температуру екстрагування, високе значення коефіцієнта внутрішньої дифузії  $D^*$  відповідає умовам проведення процесу та корелюється з даними наведеними у літературі.

### 5.3 Аналітичне рішення задачі кінетики для умов екстрагування розчинної фази з пористих частинок кулястої форми

Як було сказано вище, процес екстрагування проводиться в умовах, які визначаються закономірностями внутрішньо дифузійного процесу. Даний процес характеризує ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D^*$ , значення якого встановлюються на основі математичної моделі процесу та експериментальних даних. Задача формулюється на основі диференціального рівняння молекулярної дифузії з початковими та граничними умовами для твердої фази. Диференціального рівняння для частинок кулястої форми має вид [2]

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = D^* \left( \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right). \quad (5.31)$$

Початкова умова

$$C_s(r, \tau = 0) = C_{s0} \quad (5.32)$$

Гранична умова

$$-D^* \left( \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta [C_{sn} - \alpha (C_0 - \bar{C}_s)] \quad (5.33)$$

Умова симетрії розподілу концентрації у твердому тілі кулястої форми

$$\left( \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (5.34)$$

Введемо безрозмірні параметри, які використовуються під час аналізу масообмінних процесів

$\varphi = \frac{r}{R}$  – безрозмірний радіус – симплекс;

$Fo = \frac{D^* \cdot \tau}{R^2}$  – безрозмірний комплекс – дифузійне число Фур'є ;

$Bi = \frac{\beta \cdot R}{D^*}$  – безрозмірний комплекс – дифузійне число Біо;

$R$  – радіус частинки;

$\tau$  – час екстрагування.

У безрозмірних параметрах диференціальне рівняння молекулярної дифузії (5.31) запишеться

$$\frac{\partial C_s}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_s}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} . \quad (5.35)$$

Початкова умова

$$C_s(\varphi, 0) = C_0. \quad (5.36)$$

Гранична умова у безрозмірних параметрах

$$Bi \left[ C_s(\varphi=1) - \alpha \left( C_0 - \bar{C}_s \right) \right] + \left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = 0. \quad (5.37)$$

Умова симетрії у частинках кулястої форми

$$\left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0. \quad (5.38)$$

Рішення системи (5.35) – (5.38) проводимо операційним методом, оснований на перетворенні Лапласа. Застосувавши перетворення Лапласа до диференціального рівняння (5.35), запишемо його зображення [277]:

$$C_{SL}(\varphi, s) - \frac{C_0}{s} = B \frac{sh\sqrt{s} \cdot \varphi}{\varphi}. \quad (5.39)$$

Запишемо зображення для інших важливих концентрацій

Для концентрації на поверхні твердої частинки ( $\varphi = 1$ )

$$C_{SL}(1, s) - \frac{C_0}{s} = B \cdot sh\sqrt{s}. \quad (5.40)$$

Середнє значення концентрації у твердому тілі кулястої форми визначається

$$\bar{C}_s = 3 \int_0^1 \varphi^2 \cdot C_s(\varphi, \tau) \cdot d\varphi, \quad (5.41)$$

а його зображення має вид

$$\bar{C}_{SL}(s) - \frac{C_0}{s} = 3B \left( \frac{ch\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - \frac{sh\sqrt{s}}{s} \right). \quad (5.42)$$

Гradient концентрації  $\left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1}$  у зображеннях запишеться

$$\left[ \frac{\partial [C_{SL}(\varphi, s)]}{\partial \varphi} \right]_{\varphi=1} = B(\sqrt{s}sch\sqrt{s} - sh\sqrt{s}) \quad (5.43)$$

Гранична умова у зображеннях по Лапласу має вид:

$$Bi \left[ \frac{C_0}{s} + B \cdot sh\sqrt{s} - \alpha \left[ \frac{C_0}{s} - \frac{C_0}{s} - 3B \left( \frac{ch\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - \frac{sh\sqrt{s}}{s} \right) \right] \right] + B(\sqrt{s}sch\sqrt{s} - sh\sqrt{s}) = 0.$$

З поданої граничної умови визначаємо коефіцієнт  $B$

$$B = \frac{Bi \cdot C_0}{s \left[ \sqrt{s}sch\sqrt{s} - \alpha \left[ 3Bi \left( \frac{ch\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - \frac{sh\sqrt{s}}{s} \right) \right] \right] + (Bi - 1)sh\sqrt{s}}.$$



Підставляємо значення  $B$  з (5.44) у зображення диференціального рівняння (5.39) та приводимо його до узагальнених поліномів

$$C_{SL}(1,s) - \frac{C_0}{s} = \frac{Bi \cdot C_0 \frac{sh\sqrt{s} \cdot \varphi}{\sqrt{s} \cdot \varphi}}{s \left[ 3\alpha Bi \left( \frac{ch\sqrt{s}}{s} - \frac{sh\sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \right) - (Bi-1) \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - ch\sqrt{s} \right]}. \quad (5.44)$$

Чисельник і знаменник рівняння (5.44) є узагальненими перемінними відносно  $s$ . Прирівнюємо знаменник до нуля і одержимо:

1)  $s=0$  – нульовий корінь;

$$2) \text{ множину коренів } \left[ 3\alpha Bi \left( \frac{ch\sqrt{s}}{s} - \frac{sh\sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \right) - (Bi-1) \frac{sh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - ch\sqrt{s} \right] = 0.$$

Прийmemo позначення

$$\sqrt{s} = i\mu; \quad s = -\mu^2.$$

$$ch i\mu = \cos \mu; \quad sh i\mu = i \sin \mu.$$

Визначаємо корінь характеристичного рівняння. Проводимо необхідні перетворення

$$3\alpha Bi \left( 1 - \frac{tg \mu}{\mu} \right) - (Bi-1) + \mu^2 = 0.$$

Характеристичне рівняння запишемо у виді:

$$\frac{tg \mu}{\mu} = \frac{3\alpha Bi - Bi + 1}{3\alpha Bi} + \frac{\mu^2}{3\alpha Bi}. \quad (5.45)$$

Рішення рівняння (5.43) є аналогічним рішенням диференціального рівняння (5.25) для неограниченої пластини, тому воно має вид [273]

$$\frac{C_0 - C_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \left( 3\alpha - \frac{\mu^2}{Bi} \right)}{\left( 3\alpha - \frac{\mu^2}{Bi} \right)^2 + \mu^2 \left( 1 - \frac{1}{Bi} \right) + 9\alpha} \cdot \frac{\sin \mu \varphi}{\varphi \sin \mu} \cdot e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.46)$$

Очевидно, що для визначення кінетики найважливішим є середня концентрація по зерну кулястої форми. Аналітичне рішення для визначення середньої концентрації для ізотропних тіл кулястої форми має вид:

$$\frac{C_0 - \bar{C}_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\left(3\alpha - \frac{\mu^2}{Bi}\right)^2 + \mu^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9\alpha} \cdot e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.47)$$

#### 5.4 Часткові рішення задач кінетики для умов екстрагування розчинної фази з пористих частинок кулястої форми

Рішення (5.46), (5.47) є загальними рішеннями, що враховують різні аспекти масо переносу. У практиці процесів екстрагування можливі різні випадки, які дозволяють спростити кінетичні рівняння. Процес екстрагування визначається умовами як внутрішньої, так і зовнішньої дифузії. Їх співвідношення оцінюється критерієм Біо. Якщо під час екстрагування система тверде тіло – рідина система інтенсивно перемішується, тоді знімається зовнішньо дифузійний опір, коефіцієнт масовіддачі має великі значення. У той же час коефіцієнт внутрішньої дифузії залишається незмінним. Число Біо зростає і його значення можуть прямувати до безмежності ( $Bi \rightarrow \infty$ ). Такі випадки є гай більш частими, тому що проведення процесу відбувається найбільш інтенсивно. Корені характеристичного рівняння у даному випадку визначаються рівнянням

$$ctg \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3Bi}. \quad (5.48)$$

Рівняння кінетики (5.46) для частинок кулястої форми за значень  $Bi \rightarrow \infty$  має вид

$$\frac{C_0 - C_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha}{9\alpha^2 + \mu^2 + 9\alpha} \cdot e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.49)$$

Середнє значення концентрації по зерну дорівнює

$$\frac{C_0 - C_s}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha}{9\alpha^2 + \mu^2 + 9\alpha} \cdot e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.50)$$

Розглянемо ще один випадок екстрагування, який можна віднести до часткових випадків від загального рішення кінетики екстрагування, які розглянуто вище. Цей випадок передбачає постійність концентрації у рідкій фазі, коли екстрагування відбувається великим об'ємом екстрагента. Такі випадки мають місце, наприклад, у природоохоронних технологіях, під час проведення яких тверда фаза контактує з великим об'ємом води. Використання великого об'єму дозволяє отримувати низькі концентрації рідкої фази, які дозволяють згідно санітарних норм скидати у природні водойми. Крім цього, даний метод найбільш часто використовується у експериментальних дослідженнях з метою визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії. Цей метод використовувався і у дослідженнях автора. Даний частковий випадок використовує диференціальне рівняння молекулярної дифузії записане для частинок кулястої форми (5.31), з початковою умовою (5.32) та умовою симетрії (5.34). Змінюється лише гранична умова, яка передбачає постійність концентрації у рідині та рівності цієї концентрації на границі розділу фаз. Очевидно, що інтенсивне перемішування означає, що число Біо дорівнює безконечності. Дана задача з використанням безрозмірних параметрів записується

$$\frac{\partial C_s}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_s}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \quad C_s(\varphi, 0) = C_0. \quad (5.51)$$

$$C_s(\varphi = 1, Fo) = 0$$

$$\left( \frac{\partial C_s}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0.$$

Проведене рішення системи (5.51) на основі перетворень Лапласа дозволяє встановити зміну біжучої концентрації у твердій фазі у часі

$$\frac{C_0 - C_s}{C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1} \frac{\sin \mu \varphi}{\mu \varphi} e^{-\mu^2 Fo}. \quad (5.52)$$

Більш важливим є визначення середньої по зерну концентрації, яка показує, чи з достатньою ступіню екстрагування проведено процес. Це значення має вид [276]

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo}, \quad (5.53)$$

де у залежності (5.53)  $n$  – числовий ряд.

Останню залежність найбільш часто використовують з метою визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії.

#### 5.4.1 Експериментальне визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії

У експериментальній частині досліджувався процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну. Розчинником служила дистильована вода. Екстрагування проводилось періодичним методом під час інтенсивного перемішування системи тверде тіло – рідина. У скляний реактор заливалась дистильована вода у кількості 1 дм<sup>3</sup> нагріта до температури 25°C. За такої температури проводився процес екстрагування і вона підтримувалась термостатуванням. Тверді частинки за формою наближались до кулястих і їх середній діаметр становив  $(8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованого розчину протягом 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині було встановлено, що концентрація купрум сульфату у поровому просторі твердої фази становить 80 кг/м<sup>3</sup>. Попередніми дослідями встановлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше

об/хв., процес екстрагування повністю визначається внутрішньо дифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо  $Bi > 50$  [3].

Після заповнення реактора водою включалась лопатева мішалка і встановлювалось необхідне число обертів. Засипалась наважка твердої фази та включався секундомір, який визначав час екстрагування. В колбу з аналізованим розчином додавали 10 мл 1 М розчину  $H_2SO_4$ , 10 мл суміші  $KJ + KSCN$  і титрували розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення в ясно-жовте. Потім додавали 5 мл розчину крохмалю і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення у бузкове (рожево-білий колір осаду  $CuCSN$ ).

Записували об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховували кількість міді (II) в розчині. Визначені експериментально значення концентрацій міді сульфату у рідинній фазі  $C$  у залежності від часу проведення процесу екстрагування  $\tau$  представлено на рис.5.4.

## **5.5 Матеріальний баланс, рівновага та кінетика екстрагування розчинних компонентів з пористих частинок (на прикладі екстрагування міді сульфату з пористих частинок)**

### **5.5.1. Експериментальна частина**

Процеси екстрагування з твердих матеріалів широко застосовуються у хімічній, харчовій, фармацевтичній, гідрометалургійній та інших галузях промисловості [72, 73, 74] . Прикладом можуть служити екстрагування алюміній оксиду з алюмінатних спеків у гідрометалургійних виробництвах, цукру з цукрової сировини на цукрових заводах, лікарських препаратів з рослинної сировини на фармацевтичних підприємствах [164, 165], екстрагування корисних компонентів з деревини тощо. Значна увага екстрагуванню приділяється в охороні навколишнього середовища під час

вилучення забруднень з твердої фази: забрудненого ґрунту, твердих побутових відходів, твердих відходів з очисних споруд стічних вод. Прикладом може служити очищення земельних ресурсів від нафтових забруднень, важких металів, пестицидів та гербіцидів [76].

Дослідження процесу екстрагування з твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей, вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури [5,6]. Екстрагування рідкого компонента з пористої фази виявляє ще один вид закономірності встановлення рівноваги. Для процесів, у яких відсутні сорбційні явища, рівновага визначається рівністю концентрацій у рідкій фазі та у рідині, що знаходиться у капілярах твердого тіла. Якщо концентрацію компонента рідини у порах твердої фази позначити через  $C_S$ , а концентрацію цього ж компонента у рідкій фазі через  $C$ , то стан рівноваги запишеться

$$C_S = C. \quad (5.54)$$

Для багатьох випадків проведення екстрагування залежність (5.54) є достатньою для математичного моделювання цього процесу, особливо для неорганічних сполук.

Даний процес проводиться як періодично, так і неперервно. У природоохоронних технологіях, фармації більш розповсюджені періодичні процеси, що пов'язано як з незначними кількостями твердої фази, так і довго тривалістю процесу екстрагування. Нами досліджувався процес екстрагування міді сульфату з інертної твердої фази, що має фізичні властивості наближені до ґрунтового середовища.

Метою даного дослідження було встановлення статичних (рівновага і матеріальний баланс) та кінетичних закономірностей процесу екстрагування міді сульфату з твердої фази у періодичних умовах за максимальної інтенсифікації даного процесу механічним перемішуванням середовища. Максимальна інтенсифікація даного процесу означає зняття зовнішнього опору під час виходу компоненту з частинки та його рівномірний розподіл у

рідкій фазі. Це дозволяло прийняти умови на зовнішній поверхні твердої частинки незмінними, а граничну умову у математичній моделі прийняти постійною. Теорія даного екстрагування розглянута у розділі 5.4.

У експериментальній частині досліджувався процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну за допомогою екстрагента – дистильованої води. Процес екстрагування проводився у періодичних умовах під час механічного перемішування системи тверде тіло – рідина за різних чисел обертів перемішуючого пристрою. У скляний реактор заливалась дистильована вода у кількості 1 дм<sup>3</sup> нагріта до температури 25°C. За такої температури проводився процес екстрагування, а температура підтримувалась термостатуванням системи. Тверді частинки геометричною формою наближались до кулястих, тому прийнято диференціальне рівняння внутрішньодифузійного процесу перенесення маси записувати для тіл кулястої форми. Середньо статистичний діаметр частинок становив  $(8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованого розчину протягом 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині було встановлено, що концентрація у поровому просторі твердої фази становить 120,1 кг/м<sup>3</sup>. Дослідами установлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше об/хв., процес екстрагування повністю визначається внутрішньо дифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо, що є мірою співвідношення між зовнішньо дифузійним процесом і внутрішньо дифузійним і за його значенням оцінюють область проведення процесу,  $Bi > 50$  [5].

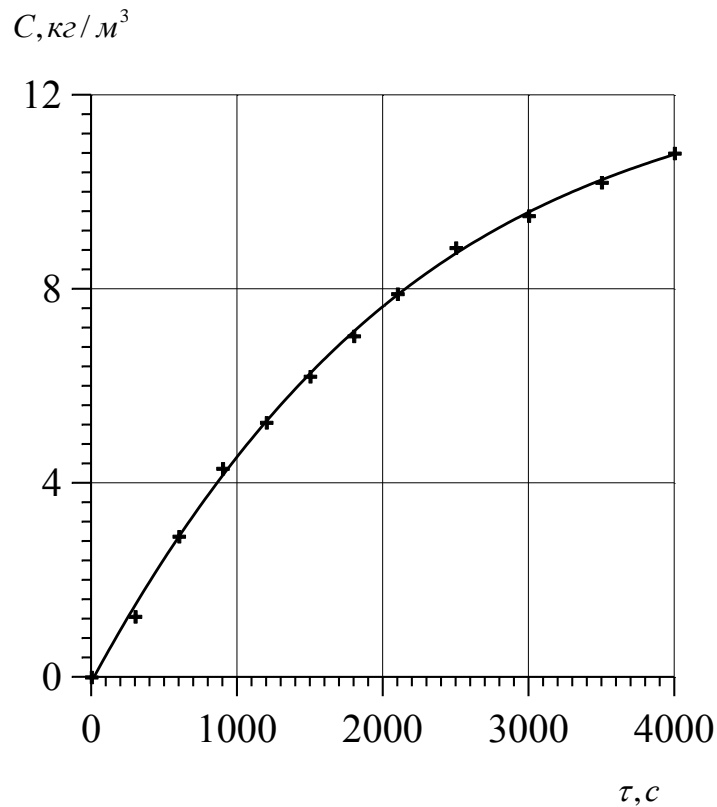


Рисунок 5.4 – Зміна концентрації екстрагованої речовини  $C$  у рідинній фазі у залежності від часу екстрагування  $\tau$  за чисел обертів  $n$  (1/хв.): 1 – 300; 2 – 500; 3 – 600

Після заповнення реактора водою включалась лопатева мішалка і встановлювалось необхідне число обертів, яке підтримувалось протягом усього дослідження. Засипалась наважка твердої фази та включався секундомір, згідно якого визначався час екстрагування. Через певні проміжки часу відбирались проби рідини. Визначені експериментально значення концентрацій міді сульфату у рідинній фазі  $C$  у залежності від часу проведення процесу екстрагування  $\tau$  та різних чисел обертів представлено на рис.5.2.



### 5.5.2. Матеріальний баланс системи та визначення рівноважної концентрації

Проведення процесу визначається умовами, що належать до матеріальних та кінетичних розрахунків. Для періодичного (замкнутого) процесу рівняння матеріального балансу для системи тверда фаза – рідина за умови початкової концентрації міді сульфату у рідинній фазі  $C = 0$  записується

$$V(C_{s0} - \bar{C}_s) = W \cdot C, \quad (5.55)$$

де  $V$  – об'єм порового простору у даній наважці твердої фази;

$W$  – об'єм рідинної фази;

$C_{s0}$ ,  $\bar{C}_s$  – початкова та біжуча середня об'ємна концентрація екстрагованої речовини у твердій фазі.

У стані рівноваги концентрації екстрагованої речовини у порах та об'ємі рідини вирівнюються  $C_s = C = C_p$

$$V(C_{s0} - C_p) = W \cdot C_p. \quad (5.56)$$

З рівняння (5.56) може бути визначена рівноважна концентрація  $C_p$

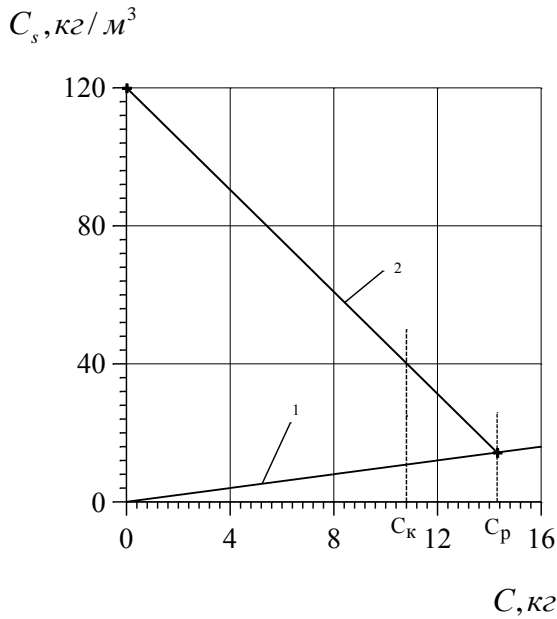
$$C_p = \frac{V}{V + W} C_{s0}. \quad (5.57)$$

Пористість частинок твердої фази становила 0,37, відповідно об'єм пор  $V = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Аналітично визначена рівноважна концентрація дорівнює

$$C_p = \frac{1,35 \cdot 10^{-4}}{1,35 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3}} 120 = 14,3 \text{ кг/м}^3.$$

На діаграмі  $C = f(C_s)$ , з'єднавши початкові значення з рівноважними, одержуємо робочу лінію для даного періодичного процесу (рис.5.5).

Рівноважна концентрація представляє максимально можливе екстрагування з твердої фази.



1 – діагональ; 2 – робоча лінія

Рисунок 5.5 – Концентраційний графік екстрагування міді сульфату у періодичних умовах

### 5.5.3 Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії на основі експерименту та теоретичних залежностей

Метою дослідження є визначення кінетичних закономірностей екстрагування, які служать для розрахунку екстракційної апаратури. З цією метою використовувалось теоретичне рішення (5.53), яке відповідало умовам експерименту. Відсутність зовнішньої дифузії, що підтверджується незалежністю зміни концентрації від числа обертів (рис.5.4) дозволяє прийняти граничні умови першого роду, що спрощує кінцевий результат теоретичного розв'язку [1]

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo}.$$

У даній залежності  $n$  – числовий ряд;  $Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$  – число Фур'є, що представляє час у безрозмірній формі і у яке входить ефективний коефіцієнт дифузії.

Рішення (5.53) представляє зміну концентрації у часі всередині твердого тіла, причому значення  $\bar{C}_s$  є середніми по частинці. В

експериментальній частині роботи нами визначались концентрації не у твердій фазі, що виконати важко, а у рідинній фазі, де відбирались проби і аналітично визначалась концентрація міді сульфату. Ці дані представлено на рис.5.2. Перехід до концентрацій у рідинній фазі з концентрацій у твердій фазі виконувався за допомогою матеріального балансу системи.

Позначимо відношення  $V/W = b$ . З рівняння (5.55) визначаємо концентрацію  $C_s$  та  $C_0$

$$C_s = C_0 - \frac{1}{b} C; \quad C_0 = \frac{b+1}{b} C_p. \quad (5.58)$$

Величина  $C_s/C_0$  згідно залежностей (5.58) буде рівною

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = 1 - \frac{C}{(b+1)C_p}. \quad (5.59)$$

З врахуванням залежності (5.59) рівняння (5.53) може бути записане

$$\frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo}. \quad (5.60)$$

За великого часу екстрагування  $\tau$  і відповідно великих значень чисел Фур'є можна обмежитись першим членом суми у рівнянні (5.60), яке прийме вид

$$\frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Fo}. \quad (5.61)$$

Рівняння (5.61), записане у логарифмічній формі, дозволяє на основі експериментальних даних визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії. Даний метод широко використовується у процесах тепло- і масообміну [1,2].

Представивши рівняння (5.61) у логарифмічній формі, одержуємо

$$\ln\left(1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 Fo, \quad (5.62)$$

Для великих чисел Фур'є одержується пряmolінійна залежність між  $\ln\left(1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p}\right)$  та часом  $\tau$ . Ці дані наведено на графіку (рис.5.4) тільки для числа обертів  $n = 600$  1/хв. , яке відповідає виключно внутрішньо дифузійному процесу, який є лімітуючою стадією.

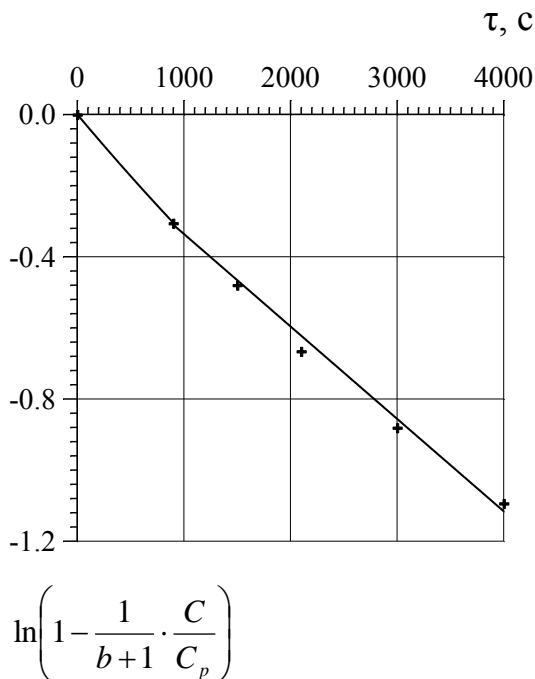


Рисунок 5.6 – Залежність

$$\ln\left(1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p}\right) = f(\tau)$$

Як видно з рис.5.6, на графіку за часу  $\tau$  більшого за 1000с спостерігається пряmolінійна залежність, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $tg\alpha = \pi^2 \cdot D^*/R^2$ .

Для наших даних значення  $tg\alpha = 2,755 \cdot 10^{-4}$ . Відповідно значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії буде рівним  $D^* = 4,47 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Одержане нами значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії на порядок є меншим від коефіцієнта дифузії у воді та корелюється з аналогічними коефіцієнтами у процесах екстрагування з твердої фази.

#### **5.5.4 Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії за умови зміни концентрації цільового компонента у рідкій фазі**

Дослідження процесу екстрагування з твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей, вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури. Даний процес проводиться як періодично, так і неперервно. У природоохоронних технологіях, фармації більш розповсюджені періодичні процеси, що пов'язано з незначними кількостями твердої фази. Нами досліджувався процес екстрагування міді сульфату з твердої фази, яка має властивості наближені до ґрунтового середовища.

До особливостей даного дослідження слід віднести той факт, що необхідно враховувати зміну концентрації цільового компонента у рідкій фазі. Разом з тим, процес проводився за умов великих чисел Біо і це дало змогу виключити даний параметр з теоретичного розрахунку.

Швидкість екстрагування в основному лімітується внутрішньою дифузією, яка характеризується низькими значеннями коефіцієнтів внутрішньої дифузійного перенесення. Значення цих коефіцієнтів визначається не лише фізичними характеристиками компоненту і розчинника, але і залежить від структури та будови скелету твердої фази, з якої відбувається екстрагування забруднювача. Визначення кінетичного коефіцієнту носить індивідуальний характер і вимагає проведення експериментальних досліджень, на основі яких визначається коефіцієнт внутрішньої дифузії, використовуючи при цьому теоретичні моделі даного процесу.

Аналіз літературних джерел вказує на важливість процесу екстрагування для різних технологій виробництва продуктів та в охороні навколишнього середовища, складність математичного опису, різні кінетичні коефіцієнти, які залежать від структури твердої фази та характеристик

екстрагованої речовини. Це вимагає теоретичного та експериментального дослідження для кожної системи.

Метою даного дослідження було встановлення статичних та кінетичних закономірностей процесу екстрагування міді сульфату з твердої фази у періодичних умовах за максимальної інтенсифікації даного процесу механічним перемішуванням середовища та за умови зміни концентрації компонента у рідкій фазі.

У експериментальній частині досліджувався процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну. Розчинником служила дистильована вода. Екстрагування проводилось періодичним методом під час інтенсивного перемішування системи тверде тіло – рідина. У скляний реактор заливалась дистильована вода у кількості 1 дм<sup>3</sup> нагріта до температури 25°C. За такої температури проводився процес екстрагування і вона підтримувалась термостатуванням. Тверді частинки за формою наближались до кулястих і їх середній діаметр становив  $(8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованого розчину протягом 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині було встановлено, що концентрація купрум сульфату у поровому просторі твердої фази становить 80 кг/м<sup>3</sup>. Попередніми дослідями встановлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше об/хв., процес екстрагування повністю визначається внутрішньо дифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо  $Bi > 50$  [2].

Після заповнення реактора водою включалась лопатева мішалка і встановлювалось необхідне число обертів. Засипалась наважка твердої фази та включався секундомір, який визначав час екстрагування. В колбу з аналізованим розчином додавали 10 мл 1 М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 мл суміші KJ + KSCN і негайно титрували розчином тіосульфату натрію до переходу жовто–коричневого забарвлення в ясно–жовте. Потім додавали 5 мл розчину крохмалю і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення у бузкове (рожево–білий колір осаду CuCSN).

Записували об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховували кількість міді (II) в розчині.

Визначені експериментально значення концентрацій міді сульфату у рідинній фазі  $C$  у залежності від часу проведення процесу екстрагування  $\tau$  представлено на рис.1. Ці дані одержані на основі трьох експериментальних досліджень, визначенні середньо арифметичної величини. Середньо квадратична похибка під час визначення середнього значення не перевищувала 3,5%.

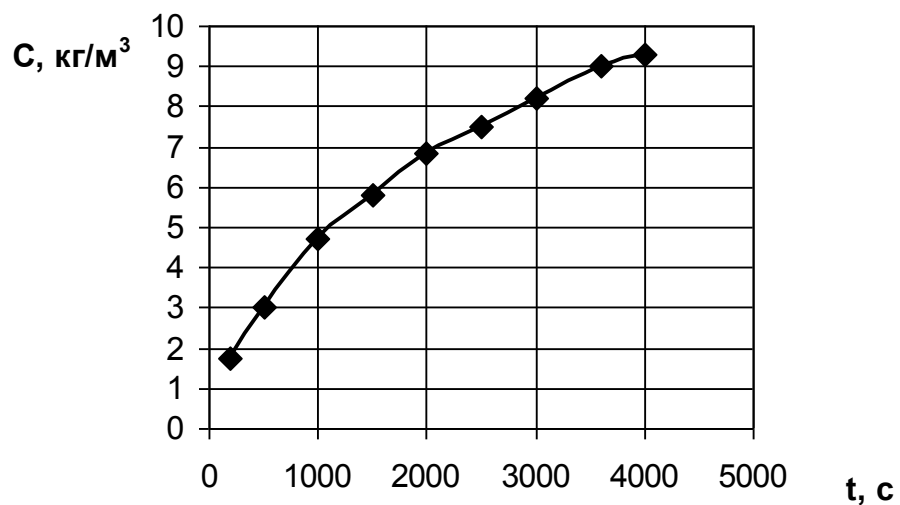


Рисунок 5.7 – Зміна концентрації екстрагованої речовини  $C$  у рідинній фазі у залежності від часу екстрагування  $\tau$  за умови внутрішньо дифузійного процесу

**Теоретичний аналіз процесу екстрагування.** Математично дана задача формулюється у виді диференціального рівняння молекулярної дифузії (5.31) з початковими та граничними умовами (5.32) – (5.34). У безрозмірній формі система представлена рівняннями (5.35) – (5.38).

Рішення даної системи з врахуванням того, що число Біо є великим має вид (5.50)

$$\frac{C_0 - \bar{C}_a}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)} e^{-\mu_n^2 \cdot Fo},$$

У даному рішенні прийнято позначення:

$\bar{C}_a$  – середня концентрація компонента у твердій фазі у момент часу  $\tau$ ;

$C_s, C_0$  – концентрація компонента на поверхні частинки та початкова концентрація у твердій фазі;

$R$  – радіус частинок;

$r$  – поточний радіус;

$\tau$  – час;

$D^*$  – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії;

$Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$  – число Фур'є;

$\mu$  – корені характеристичного рівняння;

$\alpha$  – параметр, визначається умовами матеріального балансу для замкнутого періодичного процесу

$$V(C_0 - \bar{C}_a) = W(C_1 - C_{1n}) \quad (5.62)$$

$$\alpha = \frac{V}{W}. \quad (5.63)$$

У рівняннях (5.62) – (5.63)

$V$  – об'єм пор у твердій фазі, які заповнені компонентом – забруднювачем;

$W$  – об'єм рідинної фази;

$C_1$  – поточна концентрація компонента у рідинній фазі;

$C_{1n}$  – початкова концентрація компонента у рідинній фазі;  $C_{1n} = 0$ .

З врахуванням умови початкової концентрації компонента у рідинній фазі  $C_{1n} = 0$  рівняння (5.62) прийме вид

$$\alpha(C_0 - \bar{C}_a) = C_1. \quad (5.64)$$

Рішенням системи (5.35) – (5.38) з врахуванням матеріального балансу (5.62) – (5.64) будуть залежності

$$C_a = f(r, \tau); \quad C_1 = f(\tau). \quad (5.65)$$

Визначення текучої концентрації у твердій фазі  $C_a$  не представляє практичного інтересу та її визначення зв'язане зі значними труднощами,



тому визначається середня по зерну концентрація  $\bar{C}_a$ , яка визначається згідно рівняння для частинок кулястої форми

$$\bar{C}_a = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot C_a(r, \tau) dr. \quad (5.66)$$

Аналітичне рішення даної задачі за умови інтенсивного перемішування, при якому дифузійне число Біо ( $Bi$ ) є великим ( $Bi > 50$ ), для частинок кулястої форми має вигляд (5.50). Залежність (5.50) описує процес екстрагування, який лімітується умовами внутрішньої дифузії. В експериментальних дослідженнях визначенню підлягала концентрація компонента у рідинній фазі, тому з врахуванням рівняння матеріального балансу рівняння (5.50) трансформувалась у рівняння, яке встановлює теоретичну залежність між концентраціями у рідині та часом екстрагування. Дана залежність має вигляд:

$$\frac{C_l}{C_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \cdot \alpha}{\mu_n^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)} e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}. \quad (5.67)$$

Значення параметра  $\alpha$  може бути визначене експериментально під час проведення процесу екстрагування. Якщо процес проводити безконечно довгий час, тоді концентрації купруму сульфату у рідинній фазі та у поровій фазі твердих частинок вирівнюються  $C_{ap} = C_{lp}$ . Нами значення  $\alpha$  визначалось на основі попереднього насичення частинок купрум сульфатом. Значення  $\alpha = 0,371$ , а початкова концентрація компоненту у порах твердої фази складала  $80 \text{ кг/м}^3$ .

Корені характеристичного рівняння  $\mu$  з врахуванням умови великого числа Біо визначаються згідно наступного рівняння

$$\text{ctg} \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\alpha}. \quad (5.68)$$

Визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D^*$  можна методом, який використовується у кінетичних дослідженнях. З цією метою аналізується

процес за великих чисел Фур'є, що відповідають значному часу екстрагування. Для цих умов можна скористатись лише першим коренем характеристичного рівняння  $\mu_1$ . Рівняння (5.67) матиме вигляд:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{6 \cdot \alpha}{\mu_1^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)} e^{-\mu_1^2 \cdot Fo}. \quad (5.69)$$

Прологарифмувавши рівняння (5.69), можемо представити його як рівняння прямої лінії

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{C_1}{C_0}\right) = \ln \frac{6\alpha}{\mu_1^2 + 9\alpha(1+\alpha)} - \mu_1^2 Fo. \quad (5.70)$$

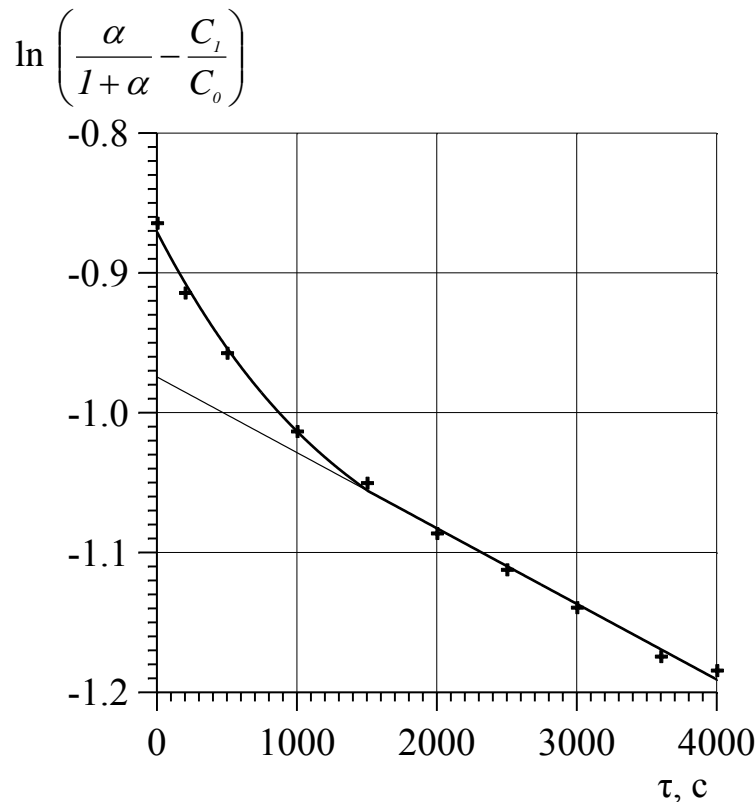


Рисунок 5.8 – Залежність  $\ln\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{C_1}{C_0}\right) = f(\tau)$  для процесу

екстрагування з частинок кулястої форми за умови внутрішньо дифузійного процесу

Графічне представлення рівняння (5.70) (рис.5.6) у координатах  $\ln\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{C_1}{C_0}\right) = f(\tau)$  показує, що після часу екстрагування 1500с на графіку

виділяється прямолінійна залежність, яка представляє собою область так званого регулярного режиму, що відповідає рівнянню (5.70). Тангенс кута нахилу прямої регулярного режиму дорівнює  $\operatorname{tg} \alpha = 5,7 \cdot 10^{-5}$ .

На початковій ділянці рис. 5.8 спостерігається криволінійна залежність, що відповідає рівнянню (5.67). Прямолінійна залежність відповідає регулярному режиму.

З тангенса кута нахилу прямої лінії регулярного режиму  $\gamma$  визначався коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D^*$

$$D^* = \frac{\operatorname{tg} \gamma \cdot R^2}{\mu_1^2} = \frac{(8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5,7 \cdot 10^{-5}}{(3,14)^2} = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Визначене нами значення коефіцієнта внутрішньої дифузії для системи тверде тіло – рідина під час екстрагування купруму сульфату дозволили встановити його значення  $D^* = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такі значення коефіцієнта внутрішньої дифузії є характерними для процесів екстрагування.

## **5.6 Кінетика екстрагування твердої речовини з одинарного капіляра**

### **5.6.1 Теоретичні аспекти екстрагування твердої речовини з одинарного капіляра**

У попередніх розділах розглядалися процеси екстрагування розчинних компонентів з інертних пористих частинок. Дане дослідження стосується екстрагування твердих компонентів з інертних пористих частинок. Це означає, що стадія екстрагування доповнюється стадією розчинення, виникненням границі розділу фаз та її переміщенням.

Лімітуючою стадією процесів екстрагування з твердої фази є внутрішня дифузія компонентів у порах твердої фази. Твердий скелет пористої речовини суттєво впливає на дифузійне перенесення речовини.

Сповільнення перенесення компоненту у порах інертної твердої фази зумовлене блокуванням дифузійного потоку твердим скелетом, видовженням дифузійного шляху масо перенесення внаслідок звивистого шляху капілярів, зміною фізико-хімічних характеристик екстрагента у порах інертної твердої фази. Ці обставини суттєво понижують коефіцієнт внутрішньої дифузії у порах у порівнянні до коефіцієнта молекулярної дифузії у рідині. Інтенсифікація процесів екстрагування означає зростання коефіцієнта внутрішньої дифузії. З цією метою використовуються різні методи, одним із яких є метод подрібнення твердої фази, що зменшує шлях дифузії і збільшує коефіцієнт масоперенесення, що пропорційний до градієнта концентрації, який для частинок менших розмірів матиме більші значення. З метою інтенсифікації процесу нами досліджено процес екстрагування твердої речовини з прямолінійних капілярів в умовах вакуумування системи та пониження тиску до значень, які відповідають стану кипіння рідини-екстрагента та виникненню парової фази у виді бульбашок. Останні під час свого росту та відриву виявляють гідродинамічну дію на рідину, що спричиняє її рух у капілярах та збільшує швидкість масо перенесення.

Метою дослідження було встановлення закономірності екстрагування купруму сульфату з капілярів в умовах механічного перемішування, під час неперервного та періодичного вакуумування системи та визначення ефективних коефіцієнтів дифузії процесу.

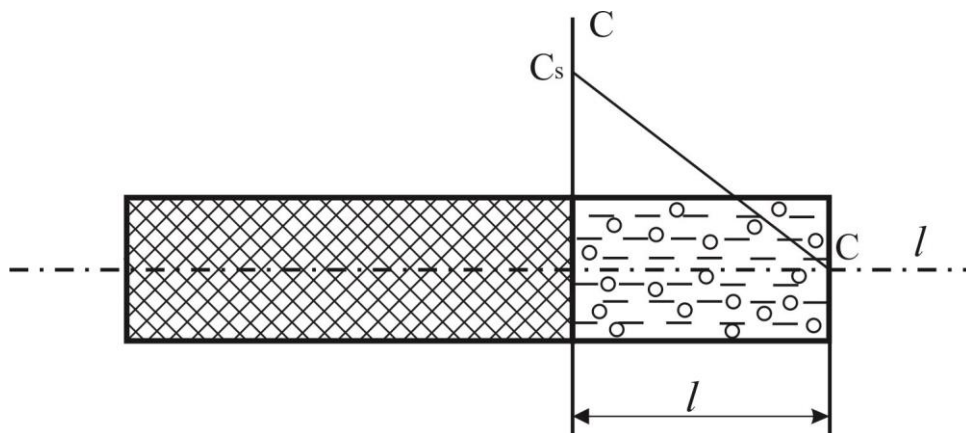


Рисунок 5.9 – Схема процесу екстрагування з одинарного капіляра та розподіл концентрацій екстрагованого компонента у капілярі

Розглянемо елементарний механізм процесу екстрагування з одинарного капіляру (рис.5.7).

Вважається, що процес екстрагування протікає повільно у великому в порівнянні до одного капіляра об'ємі рідини і концентрацію речовини, що екстрагується, на зовнішній поверхні капіляра можна прийняти рівною нулю. За певний проміжок часу  $\tau$  зона розчинення всередині капіляра перемістилась на довжину  $l$ . Кінетичне рівняння, що описує розчинення елементарної ділянки твердої фази  $dl$ , має вид

$$\frac{dM}{d\tau} = D^* F \frac{C_s - C_n}{l}, \quad (5.71)$$

де  $M$  – маса речовини, що розчинилась;

$F$  – поверхня розчинення;

$C_s$  – концентрація насичення;

$C_n$  – концентрація на зовнішній поверхні капіляра;  $C_n = 0$ ;

$D^*$  – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії у капілярі.

Виразивши масу твердої речовини через її об'єм та густину

$$dM = \rho_s \cdot F \cdot dl, \quad (5.72)$$

одержуємо диференціальне рівняння, що встановлює швидкість переміщення зони розчинення

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{D^*}{\rho_s} \frac{C_s - C_n}{l}. \quad (5.73)$$

Інтегрування рівняння (5.73) дає результат

$$\frac{l^2}{2} = \frac{D^*}{\rho_s} (C_s - C_n) \cdot \tau. \quad (5.74)$$

З рівняння (5.74) можна визначити довжину шляху пересування границі розчинення у капілярі у залежності від часу екстрагування

$$l = \sqrt{\frac{2D^*}{\rho_s}(C_s - C_n)} \sqrt{\tau} \quad (5.75)$$

У системі координат  $l - \sqrt{\tau}$  експериментальні значення повинні укладатись на пряму лінію, з тангенса нахилу кута якої можна визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Під час проведення процесів у реальних умовах концентрація цільового компонента у рідині не буде рівною нулю. У даному випадку масовий потік компонента всередині капіляра буде дорівнювати конвективному потоку з зовнішньої поверхні капіляра

$$\rho_s \frac{dl}{d\tau} = D^* \frac{C_s - C_n}{l} = \beta(C_n - C), \quad (5.76)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі від зовнішньої поверхні капіляра до об'єму рідини.

З рівності (5.76) визначаємо концентрацію на зовнішній поверхні капіляра  $C_n$

$$C_n = \frac{\frac{D^*}{\beta \cdot l} C_s + C}{\frac{D^*}{\beta \cdot l} C_s + 1}. \quad (5.77)$$

Підставивши значення  $C_n$  у рівняння (5.73), одержуємо:

$$\rho_s \frac{dl}{d\tau} = \frac{D^*}{l} \left( C_s - \frac{\frac{D^*}{\beta \cdot l} C_s + C}{\frac{D^*}{\beta \cdot l} C_s + 1} \right) \quad (5.78)$$

Рівняння (5.78) після спрощень може бути записане

$$\rho_s \frac{dl}{d\tau} = \frac{1}{\frac{l}{D^*} + \frac{1}{\beta}} (C_s - C). \quad (5.79)$$

У рівнянні (5.79) параметр  $\frac{1}{\frac{l}{D^*} + \frac{1}{\beta}}$  представляє коефіцієнт

масопередачі  $K$ , внаслідок чого рівняння масопередачі (5.79) запишеться

$$\rho_s \frac{dl}{d\tau} = K (C_s - C). \quad (5.80)$$

Як видно із залежностей (5.79) – (5.80), існує особливість коефіцієнта масопередачі  $K$ , яка полягає у тому, що його значення залежать не лише від кінетичних коефіцієнтів, але і від лінійного розміру капіляра  $l$ . Таким чином, у диференціальному рівнянні (5.79) є три змінні величини  $C, \tau$  і  $l$ . Скориставшись рівнянням матеріального балансу

$$\rho_s \cdot F \cdot l = W \cdot C, \quad (5.81)$$

де  $F$  – площа поперечного перерізу капіляру;

$W$  – об'єм рідини;

рівняння (5.79) запишеться

$$\rho_s \frac{dl}{d\tau} = \frac{1}{\frac{l}{D^*} + \frac{1}{\beta}} \left( C_s - \rho_s \cdot l \cdot \frac{F}{W} \right). \quad (5.82)$$

Рішення рівняння (5.82) можливе лише числовими методами, тому що дане рівняння є нелінійним.

### **5.6.2. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування з капілярів твердої речовини**

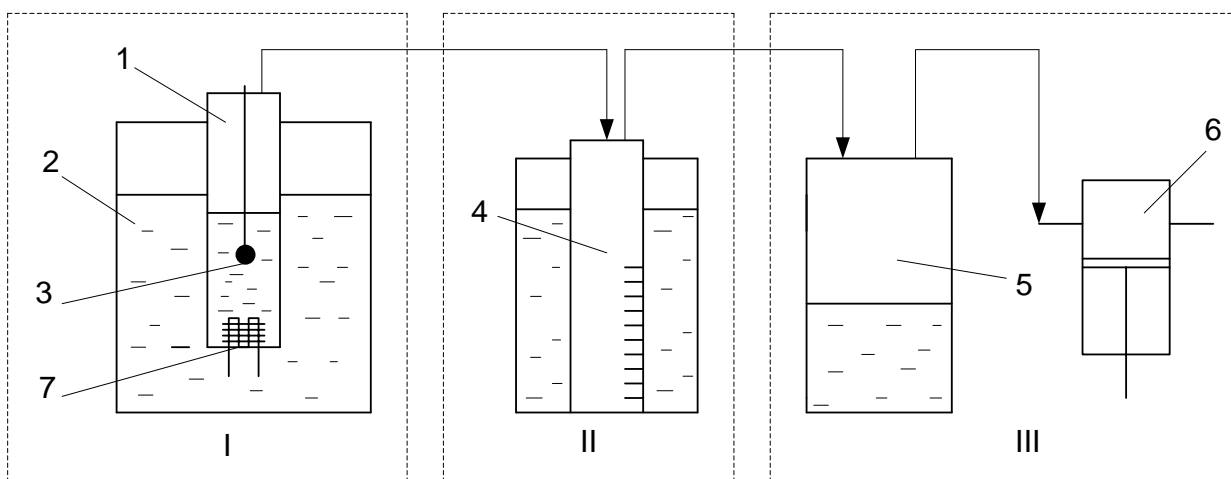
Проведення експериментальних досліджень кінетики екстрагування твердого компонента з капілярів проводилось з метою :

- підтвердження теоретичних викладок щодо екстрагування твердого компонента з одинарного капіляра;
- визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії;
- дослідити можливість інтенсифікації процесу внутрішньої дифузії.

Дослідження в експериментальній частині роботи полягало у проведенні процесу екстрагування купруму сульфату з капілярів циліндричної форми. Нами досліджувався процес екстрагування з капіляру, внутрішній діаметр якого становив 0,8 мм. Капіляр заповнювався порошкоподібним купрумом сульфату та набивка утрамбовувалась тонкою сталюю проволокою з метою наближення густини набивки до густини монолітної твердої речовини. Зважуванням капіляру з набивкою та вільного визначалась дійсна густина набивки  $\rho_s$ . Досліджувався процес екстрагування купруму сульфату як за умови зовнішнього перемішування рідини, яке приводить до зняття зовнішнього дифузійного опору, так і за умови вакуумування системи, що приводить до утворення парової фази усередині капіляра і до переміщення рідини у ньому. Рух рідини сприяє зростанню швидкості екстрагування.

Досліди проводились на експериментальній установці (рис.5.10). Установка може бути поділена на 3 блоки. Основним елементом є блок I, який складається з апарата – екстрактора 1, виготовленого з скла, який поміщався у термостат 2. Задавалась температура у термостаті 75<sup>0</sup>С, якій відповідає абсолютний тиск 0,06 МПа у випадку створення вакуумування, що створює кипіння води. Капіляр з набивкою 3 знаходився над поверхнею рідини у екстракторі. Після досягнення стаціонарного кипіння води у апараті–екстракторі капіляр опускався у киплячу рідину з одночасною фіксацією часу процесу екстрагування. За допомогою відлікового мікроскопа фіксувалось переміщення границі розчинення купруму сульфату у капілярі.





1 – апарат–екстрактор; 2 – термостат, 3 – капіляр з набивкою купрум  
 сульфату; 4 – конденсатор–вимірник сконденсованої пари;  
 5 – буферна ємкість, 6 – вакуум–насос

Рисунок 5.10 – Схема експериментальної установки

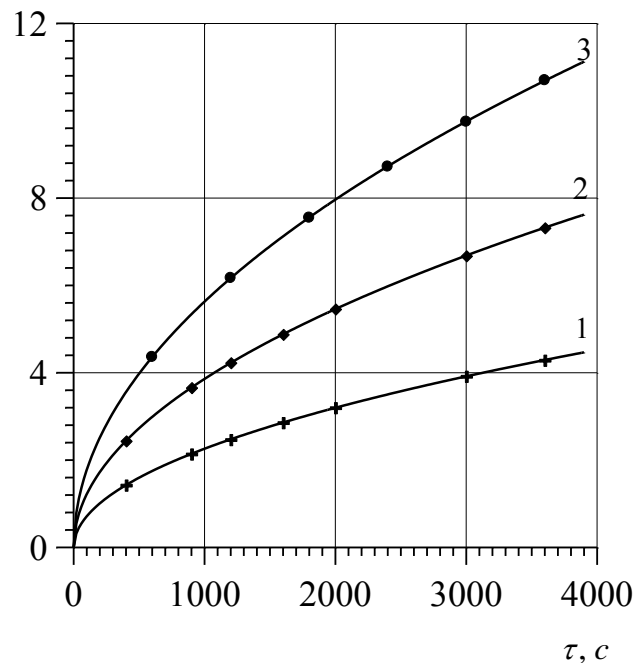
Блок II використовувався для заміру кількості випареної води через конденсацію пари у конденсаторі– вимірнику 4, який поміщався у ємкість з холодною водою. Вакуум у системі створювався за допомогою вакуум–насоса 6, який з'єднаний з конденсатором – вимірником 4 через буферну ємкість 5, яка убезпечувала систему від потрапляння рідини до вакуум–насоса 6.

Як слідує з огляду літературних джерел, виникнення парової фази суттєво впливає на процеси масообміну у системах з твердою фазою. Зародження та ріст парової фази відбувається на твердій поверхні. Цей процес переміщає рідину безпосередньо на границі розділу фаз, де процес розчинення лімітується молекулярною дифузією. Переміщення рідини приводить до збільшення коефіцієнта масовіддачі. У капілярі кипіння рідини під час вакуумування приводить до утворення парових бульбашок, які не лише ростуть, але і відриваються з поверхні твердої фази. На місце бульбашки, яка відірвалась, приходять свіжа рідина з концентрацією екстрагованої речовини, що наближається до нуля. Це створює значну рушійну силу і, відповідно, збільшується масовіддача. З метою порівняння результатів дослідження під час екстрагування у вакуумі, нами проведено

екстрагування купруму сульфату в умовах механічного перемішування. З цією метою капіляр поміщався в екстрактор, у якому знаходилась вода нагріта до температури  $75^{\circ}\text{C}$ . Ця температура підтримувалась протягом усього процесу екстрагування. Перемішування рідини здійснювалось магнітною мішалкою. Звичайно підвищення температури є одним із методів інтенсифікації екстрагування твердих компонентів з інертної твердої фази.

Процес екстрагування під час вакуумування проводився для двох випадків: підтримування постійного вакуумування у системі та за періодичного вакуумування.

$l, \text{мм}$



1 – екстрагування за умови механічного перемішування рідини без її кипіння;

2 – екстрагування за умови постійного вакуумування системи;

3 – екстрагування з капіляра за умови вакуумування системи з періодичним перериванням вакуумування

Рисунок 5.11 – Границя розчинення купруму сульфату  $l$  у залежності від часу екстрагування  $\tau$  за умов проведення процесу:

На рис.5.11 представлено результати досліджень процесу екстрагування з прямолінійного капіляру у вигляді залежності просування границі розчинення  $l$  від часу екстрагування  $\tau$ .

Як видно з рис.5.11, одержано різні швидкості екстрагування. Найнижча крива 1 відповідає методу інтенсифікації механічним перемішуванням рідкого середовища. Цим перемішуванням знімається зовнішньо дифузійний опір, концентрація вирівнюється в об'ємі рідини. З врахуванням великого об'єму рідини та екстрагування з одиночного капіляра можна прийняти концентрацію купруму сульфату у рідині наближеною до нуля. Розглянемо елементарний механізм процесу екстрагування з одинарного капіляру за умови вакуумування системи та виникнення бульбашок парової фази (рис.5.11). Крива 2 на цьому рисунку відповідає екстрагуванню під час постійного вакуумування системи, яке за температури 75°C приводить до постійного кипіння рідини. Зародження, ріст та відрив бульбашок гідродинамічно діють на рідину, що знаходиться у капілярі, а кожна гідродинаміка впливає на масовіддачу, тобто у цьому випадку має місце не лише дифузійний механізм, але і конвективний. Найвищий ступінь інтенсифікації досягнуто за умови кипіння рідини та переривання кипіння. При цьому відбувається сплескування парових бульбашок і надходження на їх місце свіжої рідини. Якщо за умови спокійної у капілярах рідини на поверхні твердої фази встановлюється концентрація насичення, то під час сплескування парових бульбашок до поверхні надходить рідина з низькою концентрацією, що приводить до виникнення на поверхні значних градієнтів концентрації. Ці умови приводять систему у нестационарний стан, який, як відомо, характеризується високими кінетичними коефіцієнтами.

Вважається, що процес екстрагування протікає повільно у великому в порівнянні до одного капіляра об'ємі рідини і концентрацію речовини, що екстрагується, на зовнішній поверхні капіляра можна прийняти рівною нулю. За певний проміжок часу  $\tau$  зона розчинення всередині капіляра

перемістилась на довжину  $l$ . Кінетичне рівняння, що описує розчинення елементарної ділянки твердої фази  $dl$ , представлено залежністю (5.73). Після інтегрування рівняння (5.73) одержуємо результат (5.74), у якому значення  $l^2$  є прямо пропорційним часу екстрагування  $\tau$ . Якщо така рівність спостерігається, тоді дана спрощена модель є справедливою і дозволяє визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Використовуючи експериментальні дані представлені на рис.5.10 та залежність (5.74), нами графічно представлено значення квадрату довжини розчинення від часу  $l^2 = f(\tau)$  (рис.5.12). що відповідає прямолінійній залежності і дає можливість за тангенсом кута нахилу прямих встановити величину кінетичного коефіцієнта  $D^*$ .

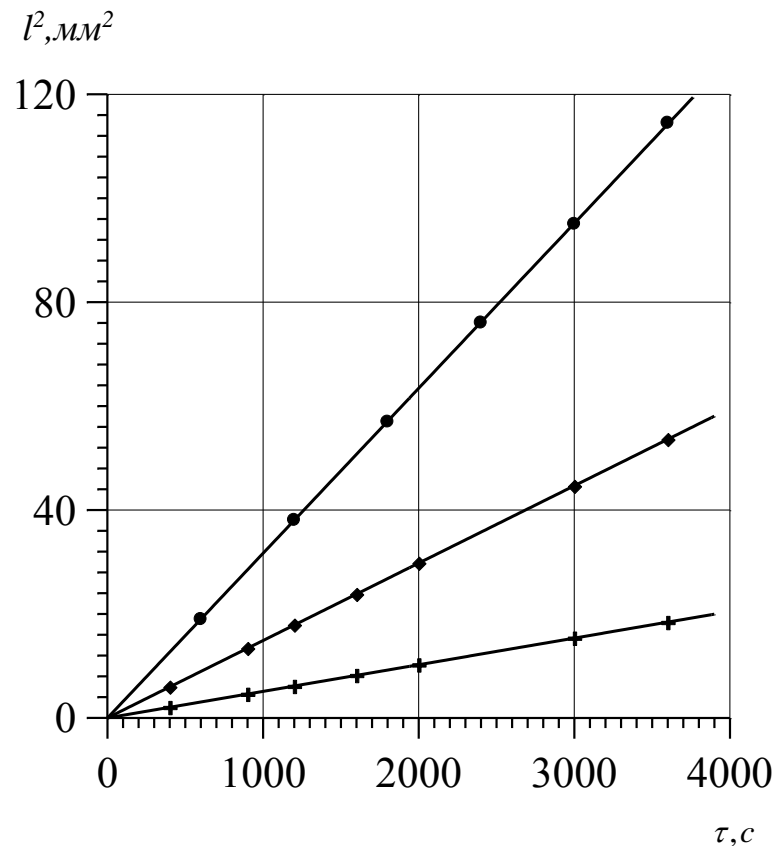


Рисунок 5.12 – Залежність  $l^2 = f(\tau)$  (позначення відповідають рис.5.9)

Використовуючи фізичні характеристики даної системи: концентрація насичення купруму сульфату за температури  $75^{\circ}\text{C}$  складає  $550 \text{ г/дм}^3$  та

густину набивки капіляра з рис.5.12, визначався тангенс кута нахилу прямих  $\alpha$ , який дорівнює

$$\operatorname{tg} \alpha = 2 \frac{D^*}{\rho_s} (C_s - C_n). \quad (5.83)$$

Визначений згідно залежності (5.83) ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії для трьох розглянутих випадків має наступні значення для температури 75°C

Процес екстрагування	$D^* \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Відношення до механ.перем. $D^*$
Механічне перемішування рідини	13,5	1
Кипіння рідини під вакуумом	38,0	2,81
Періодичне кипіння під вакуумом	85,1	6,3

Наведені величини свідчать про значне збільшення швидкості екстрагування під час кипіння рідини та формування парової фази, особливо для процесів з періодичним кипінням, що супроводжується сплескуванням парових бульбашок.

## 5.7 Екстрагування розчинної твердої фази з шару пористого інертного середовища

### 5.7.1 Постановка проблеми

У технологічній практиці екстрагування проводиться не з однієї частинки, але із значної їх кількості. У більшості випадків частинки утворюють нерухомий шар зернистого матеріалу. Екстрагування з цього шару носить нестационарний характер, що значно ускладнює математичне моделювання цього процесу. Природоохоронні методи вимагають очищення

різних середовищ, у тому числі ґрунту, який складається з частинок самого ґрунту та забруднювачів. До останніх належать важкі метали, мінеральні добрива, пестициди тощо. Частинки забруднювачів знаходяться між частинками ґрунту і завдання полягає у тому, щоб їх екстрагувати з середовища та провести його очищення. Даний процес одночасно представляє два масообмінні процеси – розчинення та екстрагування.

У даному дослідженні теоретично та експериментально розглянуто процес екстрагування розчинної твердої фази на прикладі розчинення міді сульфату з інертного шару зернистого матеріалу. Дане дослідження дозволяє встановити кінетичні закономірності очищення природного середовища з метою проектування установок очищення. Аналіз літератури показує, що під час дослідження масообміну у системах з твердою фазою вивчаються окремо процеси розчинення та екстрагування. Одночасне дослідження цих процесів є важливим як з наукової, так і практичної сторони. Оскільки даний процес є масообмінним, а математичний опис передбачає визначення концентрації як функції довжини шару та часу, є необхідним попередньо встановити коефіцієнт масовіддачі за умов проведення процесу у шарі. З цією метою першим завданням було встановлення залежності коефіцієнта масовіддачі від швидкості переміщення рідини та розмірів частинок, форма яких була кулястою.

### **5.7.2 Експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі та представлення його у критеріальній формі**

Експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі проводилось в умовах, які були характерними для проведення процесу у шарі зернистого матеріалу. Визначалось значення коефіцієнта масовіддачі під час розчинення частинок міді сульфату у дистильованій воді за різних розмірів частинок та за швидкості переміщення рідини, що відповідала швидкості під час

екстрагування міді сульфату з нерухомого шару. За постійності фізичних параметрів проведення процесу ( температури, розчинності, в'язкості, коефіцієнта молекулярної дифузії) основним параметром був розмір частинок. Нами проведено дослідження для трьох різних діаметрів частинок кулястої форми, а саме 8; 6; 4 мм. Методика проведення досліду полягала у наступному. Вертикальна колонка заповнювалась дистильованою водою і встановлювалась витрата води, що відповідає заданій швидкості. Попередньо зважена частинка заданого діаметра, закріплена на держаку, вносились у колонку та засікався час її розчинення. Після розчинення частинка висушувалась до постійної ваги та зважуванням визначалась її маса після процесу. Коефіцієнт масовіддачі визначався на основі зміни маси частинки згідно рівняння масовіддачі. Зміна маси під час розчинення  $\Delta M$

$$\Delta M = M_0 - M .$$

Коефіцієнт масовіддачі

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot C_s \cdot \Delta \tau}, \quad (5.84)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі;

$F$  – площа поверхні розчинення;

$\Delta M$  – втрата маси під час розчинення;

$C_s$  – концентрація насичення;

$\Delta \tau$  – час розчинення.

Результати експериментального визначення коефіцієнта масовіддачі наведено нижче (таблиця 5.2).

Таблиця 5.2 – Експериментальні дані щодо визначення коефіцієнта масовіддачі

Діаметр частинки, $d \cdot 10^3$ , м	8			6			4		
Швидкість рідини, $w$ , м/с	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04
Коефіцієнт масовіддачі, $\beta \cdot 10^5$ , м/с	1,56	2,2	3,2	1,79	2,54	3,54	2,2	3,11	4,4
Число Рейнольдса, $Re$	80	160	320	60	120	240	40	80	160
Число Шервуда, $Sh$	54,2	76,5	108,5	46,7	66,2	93,65	38,26	54,1	76,2

Експериментальні результати щодо масообміну представляються узагальненими перемінними, які для процесів розчинення закріплених твердих частинок, що матиме місце за наявності частинок у шарі зернистого матеріалу і де ці частинки знаходяться нерухомо, мають вид

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (5.85)$$

де  $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$  – число Шервуда, що характеризує відношення конвективної до молекулярної дифузії;

$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$  – число Рейнольдса;

$Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шервуда;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії;

$\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості;

$w$  – лінійна швидкість рідини;

$d$  – діаметр частинки кулястої форми.

Для даного випадку розчинення у літературі в діапазоні чисел Рейнольдса  $1 < Re < 3 \cdot 10^3$  експериментальні дані узагальнено залежністю [1, 4]

$$Sh = 0,8^3 \sqrt{Sc} \sqrt{Re} \quad (5.86)$$



Проведені нами дослідження розчинення показали, що вони лежать у діапазоні чисел Рейнольдса  $Re = 40 - 320$ , тобто відповідають умові щодо діапазону чисел Рейнольдса, тому нами проведено ідентифікацію наших даних відносно залежності (5.86). З цією метою у логарифмічній системі координат побудовано рівняння (5.86) у виді  $\frac{Sh}{\sqrt[3]{Sc}} = f(Re)$  (лінія) та нанесено одержані нами експериментально визначені параметри (точки) (рис.5.13). Задовільне спів падання цих параметрів свідчить про можливість використання залежності (5.86) під час аналізу процесів розчинення – екстрагування у шарі зернистого матеріалу (середньо квадратичне відхилення не перевищує 7%).

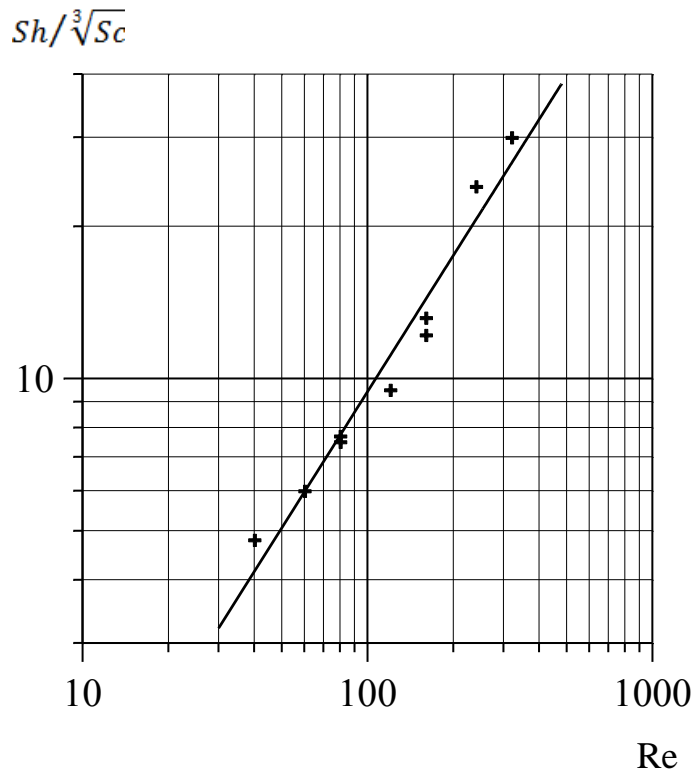
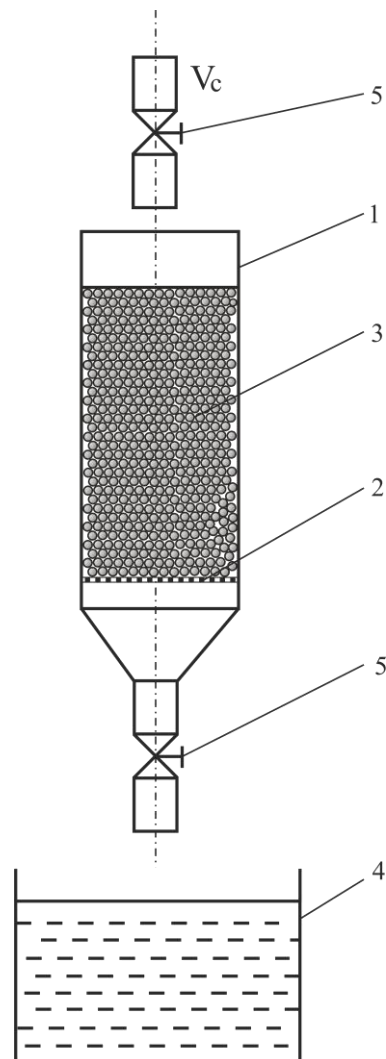


Рисунок 5.13 – Порівняння теоретичних (лінія) та експериментальних значень (точки) коефіцієнта масовіддачі вираженого через безрозмірні комплекси

### 5.7.3 Експериментальне дослідження екстрагування розчинного компоненту з інертного шару зернистого матеріалу

Експериментальне дослідження екстрагування розчинного компоненту з інертного шару зернистого матеріалу проводились на вертикальній установці колонного типу 1 (рис.5.14), виконаній із скла діаметром 1 см. У нижній частині установки знаходилась перфорована перегородка 2, на яку засипалась попередньо приготована суміш інертної твердої фази та частинок екстрагованої речовини 3. Необхідний потік води регулювався краном 5.



1 – скляна колонка; 2 – решітка; 3 – шар зернистого матеріалу з екстрагованим компонентом; 4 – мірний циліндр; 5 – регульовальні крани

Рисунок 5.14 – Схема дослідної установки

Методика проведення експерименту у нерухомому шарі зернистого матеріалу полягала у наступному. Попередньо перемішуванням готувалась суміш інертного матеріалу (пісок) та частинок міді сульфату з розрахунку концентрації розчинної речовини 0,3 об. часток. Суміш засипалась у колонку діаметром 1 см на висоту 4 см. Дистильована вода подавалась зверху колонки з заданою швидкістю. Досліди проводились за температури  $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ . Розрахунок гідравлічного опору шару зернистого матеріалу показав його низькі значення та відсутність його впливу на рух рідини через шар. З початком руху рідини включався секундомір та провадився відлік часу. Проби рідини на аналіз у ній міді сульфату на виході з колонки відбирались протягом 30 с з метою одержання об'єму рідини необхідного для аналітичного визначення концентрації міді сульфату. Методика визначення концентрації полягала у наступному. В колбу з аналізованим розчином  $\text{Cu}^{2+}$  додавали 10 мл 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл суміші  $\text{K}_1 + \text{KCSN}$  і негайно титрували розчином тіосульфату натрію до переходу жовто–коричневого забарвлення в ясно–жовте. Потім додавали 5 мл розчину крохмалю і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення в бузкове (рожево–білий колір осаду  $\text{CuCSN}$ ). Записували об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховували кількість міді (II) у рідині, що виходить з колонки після розчинення.

Одержані експериментально дані щодо концентрації міді сульфату порівнювались з теоретично визначеними концентраціями з метою підтвердження справедливості математичної моделі даного процесу екстрагування.

#### **5.7.4 Теоретичний аналіз процесу екстрагування з шару зернистого матеріалу**

Теоретичний аналіз даного процесу вказує на існування двох окремих стадій його проведення. У першій стадії розглядається процес розчинення

верхнього шару частинок, коли висота шару  $z = 0$ . У даному випадку концентрація розчиненої речовини у верхньому шарі є лише функцією часу і не залежить від лінійних розмірів. Разом з цим це дозволяє визначити розподілення концентрацій по висоті, яке може бути використане для подальшого аналізу. Друга стадія розглядає процес екстрагування після розчинення верхнього шару та переміщення границі розчинення.

Розглянемо першу стадію. Диференціальне рівняння для одновимірної конвективної дифузії з поверхневим джерелом маси, яке визначається масою розчиненого компонента, і може бути записане

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + m, \quad (5.86)$$

де  $v$  – швидкість потоку у напрямку вісі  $z$ ;

$D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії;

$m$  – інтенсивність джерела маси речовини, що вноситься у систему внаслідок дії інших процесів, у даному випадку розчинення. Згідно з рівнянням (5.87) розмірність  $m$  [кг/(м<sup>3</sup>с)] . Ця величина представляє собою масу речовини, віднесена до одиниці об'єму за одиницю часу.

Нехтуючи нестационарністю процесу та молекулярною дифузиею, які є нескінченно меншими у порівнянні до конвективної дифузії, рівняння (5.86) запишеться у вигляді

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = m. \quad (5.87)$$

Значення  $m$  може бути визначене з рівняння масовіддачі (5.84), ввівши у нього поверхню розчинення віднесена до одиниці об'єму  $\omega$  [м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>]. Значення  $\omega$  визначається числом частинок  $N$  в 1 м<sup>3</sup> шару помноженому на поверхню 1 частинки

$$\omega = N \cdot \pi \cdot d^2 \quad (5.88)$$

Рівняння (5.88) з врахуванням об'ємної поверхні розчинення може бути записане

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = \beta \cdot \omega (C_s - C_1), \quad (5.89)$$

де  $C = C_1$  – концентрація в об'ємі рідини, яка підлягає визначенню.

Розділивши перемінні та підставивши границі інтегрування, одержуємо

$$\int_0^{C_1} \frac{dC_1}{C_s - C_1} = \frac{\beta \cdot \omega}{v} \int_0^z dz. \quad (5.90)$$

$$-\ln \frac{C_s - C_1}{C_s} = \frac{\beta \cdot \omega}{v} z \quad (5.91)$$

$$\frac{C_1}{C_s} = 1 - e^{-\frac{\beta \omega}{v} z}. \quad (5.92)$$

Визначимо час розчинення верхнього шару зернистого матеріалу ( $z = 0$ ) з основного рівняння масообміну (5.84) записаного у диференціальній формі та біжучої концентрації  $C_1$  згідно рівняння )

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot \omega \cdot C_s \cdot e^{-\frac{\beta \omega}{v} z}. \quad (5.93)$$

З рівняння (5.93) одержується два рішення для значення  $z = 0$ , коли тверда фаза на цій поверхні є присутньою.

Час повного розчинення верхнього шару  $\tau_0$

$$\tau_0 = \frac{M_0}{\beta \cdot \omega \cdot C_s}; \quad (5.94)$$

Час розчинення твердої фази у границях  $0 < M < M_0$

$$1 - \frac{M}{M_0} = \beta \cdot \omega \cdot C_s \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (5.95)$$

Друга стадія розчинення екстрагування починається після завершення розчинення верхнього шару ( $z = 0$ ). Зона екстрагування переміщується вниз зі швидкістю  $\frac{dh}{d\tau}$ :

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{C_s}{\rho_s \cdot \varepsilon} v, \quad (5.96)$$

де  $\varepsilon$  – об'ємна частка твердої фази;

$\rho_s$  – густина твердої речовини.

Відповідно розподіл концентрацій буде відбуватись з врахуванням зони вільної від твердої розчинної речовини на висоті  $h$

$$\frac{C_1}{C_s} = 1 - e^{-\frac{\beta\omega}{v}(z-h)}. \quad (5.97)$$

Основне рівняння масовіддачі може бути використане з метою визначення концентрацій екстрагованого компонента на заданій висоті з часом. У кінетичному рівнянні

$$-\frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot \omega (C_s - C_1)$$

значення лінійного розміру  $d$ , що входить у величини  $\beta$  та  $\omega$ , можна замінити на масу  $M$  на основі рівняння матеріального балансу. Одержане рівняння після заміни має вигляд

$$-\frac{dM}{\sqrt{M}} = A(C_s - C_1)d\tau, \quad (5.98)$$

де  $A$  – величина, постійна для даного експерименту.

Інтегрування рівняння (15) дає результат

$$2(\sqrt{M_0} - \sqrt{M}) = A(C_s - C_1) \cdot \tau, \quad (5.99)$$

Проілюструємо дану задачу прикладом з нерухомого шару інертної фази купрумів сульфату. В  $1\text{ м}^3$  шару знаходилось  $0,15\text{ м}^3$  купрумів сульфату. Початкова маса купрумів сульфату у об'ємі  $1\text{ м}^3$  шару  $M_0$  дорівнює

$$M_0 = 0,15 \cdot \rho_T = 0,15 \cdot 2284 = 342,6\text{ кг в } 1\text{ м}^3 \text{ шару}$$

Для початкової фракції купрумів сульфату  $d_0 = 8 \cdot 10^{-3}$  м число частинок дорівнює

$$N = \frac{0,15}{\frac{\pi d_0^3}{6}} = \frac{6 \cdot 0,15}{3,14 \cdot (8 \cdot 10^{-3})^3} = 5,6 \cdot 10^{-5}.$$

Питома поверхня  $\omega$  дорівнює

$$\omega = N \cdot \pi d^2 = 5,6 \cdot 10^{-5} \cdot 3,14 \cdot (8 \cdot 10^{-3})^2 = 112,5 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Діаметр частинок є величиною змінною під час розчинення. Так, з залежності (5.86) впливає залежність коефіцієнта масовіддачі від діаметра

$$\beta = \frac{D}{d} 0,8 \sqrt{\frac{vd}{\nu}} \sqrt{\frac{\nu}{D}}$$

Для швидкості руху рідини 0,01 м/с та значення коефіцієнта дифузії  $D = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  коефіцієнт масовіддачі представляється залежністю від діаметра (у числових виразах для даного випадку)

$$\beta = 1,39 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (5.100)$$

Виразивши діаметр частинки через масу на основі рівняння матеріального балансу, записуємо диференціальне рівняння кінетики, у якому дві перемінні величини  $M$  та  $t$

$$-\frac{dM}{dt} = 9,42 \cdot 10^{-5} \sqrt{M} (C_s - C_1) \quad (5.101)$$

Рішення рівняння (5.101) дає результат

$$\sqrt{M_0} - \sqrt{M} = 4,71 \cdot 10^{-5} (C_s - C_1) \cdot t \quad (5.102)$$

Використаємо одержане рішення (5.102) з метою визначення часу розчинення верхнього шару частинок ( $z = 0$ ). При цьому значення  $M = 0$ , а концентрацію  $C_1$  можна прийняти рівною нулю, якщо екстрагент не містить на початку колони речовини, що підлягає екстрагуванню

$$T = \frac{\sqrt{M_0}}{4,71 \cdot 10^{-5} \cdot C_s} = \frac{\sqrt{6,7 \cdot 10^8 \cdot d_0^3}}{4,71 \cdot 10^{-5} \cdot 230,5} = 1705 \text{ с} = 0,47 \text{ год}$$

Отже, для умов даного дослідження повне розчинення верхнього шару завершиться через 1705 с.

Визначити відносну концентрацію на будь-якій висоті  $z$  можна згідно залежності (5.92).

Представимо алгоритм використання представлених вище залежностей, згідно яких проводилось визначення концентрації розчиненого компонента на певній висоті та за певний проміжок часу. Використовуємо рівняння (5.102), задаємось часом проведення екстрагування  $t$  та використовуємо умову  $C_S \gg C_I$ . Визначаємо значення  $\sqrt{M}$ , з якого вираховуємо біжучий діаметр частинок  $d$  на даній висоті та у даний час. У залежності від діаметра  $d$  визначаємо коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  згідно з рівнянням (5.100) та вираховуємо параметр  $\omega$ . Використовуючи залежність (5.92), визначаємо відносну концентрацію  $C_I/C_S$ . Приведемо розрахунок відносної концентрації для висоти шару 0,04 м та для часу 100с. Згідно залежності (5.102) визначаємо  $M$

$$\begin{aligned}\sqrt{343,04} - \sqrt{M} &= 4,71 \cdot 10^{-5} \cdot 230,5 \cdot 100; \\ \sqrt{M} &= 17,435; \quad d = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad \omega = 103,8 \text{ м}^2 / \text{ м}^3 \\ \frac{\beta\omega}{v} &= 0,162; \quad \frac{C_I}{C_0} = 0,0065.\end{aligned}$$

Аналогічні розрахунки для іншого часу для даних умов – висоти 0,04м та швидкості руху рідини 0,01 м/с наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Розрахункові значення відносної концентрації на виході з шару висотою 0,04 м

$t, \text{ с}$	100	400	600	800	1000
$C_I/C_S$	0,0065	0,0049	0,004	0,003	0,0016

Теоретичні значення порівнювались з експериментальними концентраціями на виході, які визначались через кожні 100 с проведення експерименту.



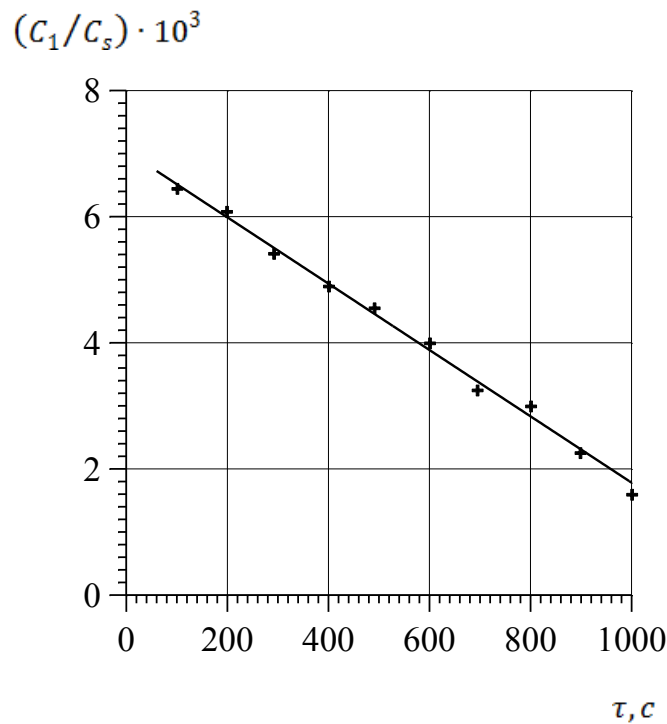


Рисунок 5.15 – Порівняння розрахункових концентрацій (суцільна лінія) та експериментальних даних (точки) під час екстрагування для висоти шару 0,04м (перша стадія процесу)

Як видно із наведених на графіку даних, спостерігається задовільне співпадіння розрахункових та експериментальних результатів. Середньоквадратичне відхилення цих результатів не перевищує 6 %.

У другій стадії процесу, що настає після розчинення верхнього шару та його пересування вниз по висоті шару, розрахунок процесу може бути виконаний згідно залежності (5.97), де  $h$  – висота шару, що звільнилась від розчинного компонента.

### Висновки до п'ятого розділу

1. Розроблено математичну модель процесу екстрагування розчинного компонента з одинарних частинок двох форм: неограниченої пластини та кулі, які найбільш часто використовуються у технологічних процесах. Одержано рішення, що визначають концентрації екстрагованих компонентів у твердому тілі та рідкій фазі. Визначено ефективні коефіцієнти у твердій фазі для цукру  $2,318 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $70^\circ\text{C}$ ) та купрум сульфату  $4,47 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .

2. Побудовано робочу лінію процесу екстрагування та визначено рівноважні концентрації у твердій та рідинній фазах, які мають однакові значення. На основі теоретичного аналізу процесу екстрагування визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, низькі значення якого підтверджують внутрішню дифузію як лімітуючу стадію даного процесу.

3. Експериментально та теоретично досліджено екстрагування твердої речовини (купрум сульфату) з прямолінійних капілярів, яке супроводжується розчиненням і пересуванням границі розчинення по капіляру та дифузією розчиненого компонента до зовнішньої поверхні капіляра. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії  $1,35 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $75^\circ\text{C}$ ).

4. Досліджено інтенсифікацію екстрагування постійним та періодичним кипінням під вакуумом та встановлено, що за умови постійного вакуумування процес прискорюється у 2,81 рази, за умови періодичного вакуумування, під час якого відбувається періодичне сплескування парових бульбашок, процес прискорюється у 6,3 рази.

5. Теоретично та експериментально досліджено процес екстрагування розчинної твердої фази на прикладі розчинення міді сульфату з інертного шару зернистого матеріалу. Даний процес одночасно представляє два масообмінні процеси – розчинення та екстрагування. Описано експериментальну колонну вертикальну установку, методику проведення дослідів та аналіз міді сульфату у рідині, що виходить з колонки. Експериментально визначено коефіцієнт масовіддачі та представлено його значення безрозмірними параметрами. Складено математичну модель даного процесу та представлено розв'язки, за допомогою яких можна визначити час екстрагування на заданій висоті шару.

Матеріали даного розділу висвітлено у публікаціях [273, 274, 275, 276].

## РОЗДІЛ 6

### МАСООБМІН У ТРИФАЗНИХ ДИФУЗІЙНО–КОНТРОЛЬОВАНИХ СИСТЕМАХ

#### 6.1 Постановка проблеми

Представлені проблеми сушіння, розчинення, екстрагування стосувалися масообмінної дії двох фаз: твердої та рідкої. Навіть у випадку впровадження у двофазну систему газової фази ззовні створювалася трифазна система, але газова фаза слугувала лише механізмом інтенсифікації, але участі у масообміні вона не приймала. Такі дані одержані багатьма авторами, а також дані, що наведені у розділі чотири [256,268].

Відомі дифузійно – контрольовані процеси хімічної взаємодії, що супроводжуються виділенням газової фази. Під час взаємодії твердої речовини є рідким реагентом одним із продуктів є газова фаза, яка утворюється на реакційній поверхні, тобто у зоні безпосереднього контакту фаз. Газова не реагуючим компонентом, лише гідродинамічно діє на систему, інтенсифікуючи її якраз у зоні взаємодії, на відміну від зовнішнього введення газової фази у систему.

У даному розділі досліджується процес у трифазній системі, у якому кожна із введених фаз приймає участь у масообміні. Даний процес має практичне застосування у енергетиці, де використовується у котельних установках для спалювання кам'яне вугілля. У складі вугілля завжди знаходиться сірка, яка під час спалювання переходить у діоксид сірки згідно реакції:



Відомо, що діоксид сірки є забруднювачем навколишнього середовища і його викиди до атмосфери підлягають значній редуції. Концентрація діоксиду сірки у викидних газах є лімітована дозволами на її викид, а концентрація діоксиду сірки у навколишньому середовищі визначається

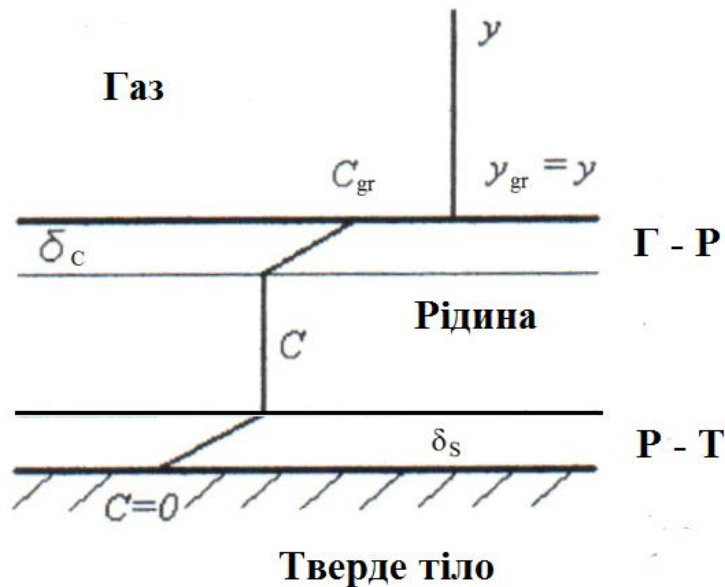
гранично допустимими концентраціями, що визначаються затвердженими нормами [68,69,70,76,99].

На газоподібні забруднення атмосфери припадає  $\approx 90\%$  усіх викидів до атмосфери. Найбільша частина забруднень припадає на теплоенергетику, чорну металургію, нафтову промисловість, автомобільний транспорт. Концентрація діоксиду сірки у викидних газах є досить значною і не лише викликає захворювання у населення, але і спричиняється до виникнення інших глобальних забруднень: парникового ефекту, руйнування озонового шару, виникнення кислотних дощів [69,70].

Провідне положення у технологіях очищення газів займають абсорбційні та хемосорбційні методи, дозволяють виділити шкідливі компоненти та перевести їх з газового забрудненого середовища у рідке, при чому їх концентрації у деяких випадках є більш безпечною. Часто обробка рідкої фази є дорогою, тому що такі водні забруднення не можуть потрапляти у природні водойми. Крім цього відчувається дефіцит води і метод очищення з використанням великих об'ємів води не завжди може бути застосований.

Запропонований нами метод очищення газового середовища від діоксиду сірки у трифазній системі, коли, крім рідини, використовується твердий сорбент. Буде показано особливість цього методу, який полягає у тому, що рідка фаза використовується лише на утворення нової твердої фази, яка є кристалогідратом.

На рис. 6.1 наведено принципову схему трифазної системи. Вирізняються дві границі контакту фаз. Перша границя існує між газовою та рідкою фазою, друга – між рідиною та твердим тілом. Як відомо з теорії тепло – масообмінних процесів на границях розділу фаз з кожної сторони існують пограничні дифузійні шари, у яких має місце передавання маси молекулярною дифузією на відміну від об'єму рідини, де маса передається конвективною дифузією. На рис.6.1 зображено два пограничні дифузійні шари:  $\delta_c$  – пограничний дифузійний шар у рідині зі сторони газової фази та  $\delta_s$  – пограничний дифузійний шару рідині зі сторони твердої фази.

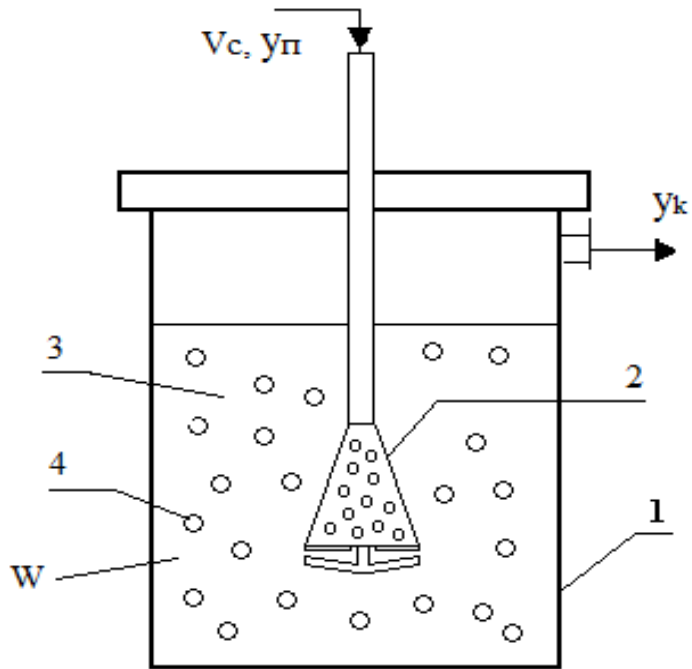


$\delta_c$ ,  $\delta_s$  – товщини пограничного дифузійного шару у рідині зі сторони газової фази та зі сторони твердої фази

Рисунок 6.1 – Принципова схема розподілу концентрацій  $\text{SO}_2$  у системі газ – рідина – поверхня твердого тіла

На рис. 6.1 не зображено пограничний дифузійний шар у газовій фазі, що вказує на відсутність змін у зоні, що прилягає до шару рідини. Нами подається наступне пояснення даного рішення. Як відомо з літературних джерел [71, 72], поглинання діоксиду сірки відбувається надзвичайно повільно. Це означає, що  $\text{SO}_2$  з газової фази внаслідок турбулентних пульсацій підходить до поверхні рідкої фази, але кількість адсорбованої  $\text{SO}_2$  є незначною. Відбувається накопичування діоксиду сірки біля поверхні рідини, яке буде тривати до тих пір, поки концентрація  $\text{SO}_2$  біля поверхні не зрівняється з концентрацією у об'ємі. Єдиним методом інтенсифікації масообміну є подрібнення газової фази на дрібні бульбашки, які значно збільшують поверхню взаємодії газ – рідина.

На рис. 6.2 наведено принципову схему апарату для проведення процесу очищення газового середовища.

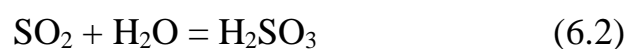


1 – скляний реактор; 2 – імпеллерна мішалка; 3 – рідка фаза; 4 – тверда фаза у роздрібненій формі

Рисунок 6.2 – Принципова схема установки (апарату) для дослідження масообміну у трифазній системі:

## 6.2 Стадія фізичної абсорбції SO<sub>2</sub> водою (математична модель)

Процес абсорбції полягає у поглинанні газу рідким поглиначем. Найбільш часто з цією метою використовується вода. Під час абсорбції концентрація газу у рідині зростає до досягнення рівноважного стану. Можливі випадки, коли компонент газової фази утворює з водою хімічну сполуку. Цей випадок має місце під час поглинання діоксиду сірки водою, де можливе одержання сульфітної кислоти



Коли не було б у системі твердого реагента, то процес швидко доходив би до рівноважного стану і абсорбція би припинялась. Процес абсорбції є

гетерогенним, тому важливою є поверхня контакту фаз газової та рідкої. Досягнення великих поверхней контакту досягається подрібненням газової фази на дрібні бульбашки, що досягається у реакторі (рис.6.2) за рахунок інтенсивного перемішування імпелерною мішалкою.

Можемо записати рівняння матеріального балансу для процесу абсорбції

$$V_c(-dy) = W \frac{dC}{dt}, \quad (6.3)$$

де  $M_c$  – секундна об'ємна витрата газу;

$W$  – об'єм рідини у апараті;

$y$  – концентрація  $SO_2$  у газовій фазі;

$C$  – концентрація  $SO_2$  у рідкій фазі;

$t$  – час.

Швидкість фізичної абсорбції за умови, про яку йшла вище мова, тобто дифузійний опір зосереджено у рідкій фазі, може бути записана як рівняння масовіддачі

$$\frac{dM}{dt} = \beta_L \cdot F_L (C_{zp} - C), \quad (6.4)$$

де  $M$  – маса абсорбованої речовини;

$\beta_L$  – коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі; визначається згідно критериальних залежностей;

$C_{zp}$  – концентрація на поверхні газових бульбашок;

$C$  – концентрація в об'ємі рідини.

Поділивши ліву і праву частину рівняння (6.4) на  $W$ , одержуємо

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{zp} - C), \quad (6.5)$$

$C = \frac{dM}{W}$ ;  $\sigma_L = \frac{F_L}{W}$  – питома поверхня контакту газової та рідкої фаз.

Інтегрування рівняння (6.5) дозволяє визначити концентрацію  $SO_2$  у рідчинній фазі  $C$

$$C = C_{zp} (1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}) = C_{zp} (1 - e^{-\tau_L}), \quad (6.6)$$

де  $\tau_L = \beta_L \sigma_L t$  – безрозмірний час фізичної абсорбції.

Поставлена проблема стосується газової фази, тому що мова йде про очищення газового середовища від забруднень. Оцінити ступінь забруднення газового середовища можна значенням ступеня очищення або ефективністю очищення

$$\eta = \frac{y_n - y_k}{y_n}. \quad (6.7)$$

Початкова концентрація  $\text{SO}_2$  у газі є величиною постійною. Кінцева концентрація зв'язана з концентрацією у рідині  $C$  і може бути визначена згідно матеріального балансу системи

$$V(y_n - y_k) = \beta_L \sigma_L (C_{zp} - C)W \quad (6.8)$$

З залежності (6.8) визначаємо концентрацію у газі  $y_k$

$$y_k = y_n - \beta_L \sigma_L (C_{zp} - C) \frac{W}{V} \quad (6.9)$$

Підстановка (6.9) у залежність (6.7) дозволяє одержати рівняння для визначення ефективності очищення за умови чисто фізичної абсорбції. Позначимо цю величину як  $\eta_{физ}$

$$\eta_{физ} = \beta_L \sigma_L (C_{zp} - C) \frac{W}{V \cdot y_n} \quad (6.10)$$

З врахуванням рівняння (6.6), яке визначає біжучу концентрацію  $C$  у рідкій фазі, залежність для визначення ефективності очищення фізичною абсорбцією

$$\eta_{физ} = \beta_L \sigma_L \frac{W}{V \cdot y_n} C_{zp} e^{-\beta_L \sigma_L t} = \beta_L \sigma_L \frac{W}{V \cdot y_n} C_{zp} \cdot e^{-\tau_L} \quad (6.11)$$

Значення  $\eta_{физ}$  буде використано з метою порівняння з процесом хемосорбційного очищення.



### 6.3 Теоретичний аналіз очищення у трифазній системі

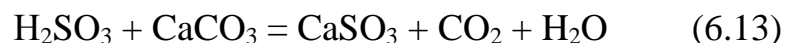
Найбільш повільною стадією абсорбції  $\text{SO}_2$  є масовіддача у рідині. Це означає, що компонент у газовій фазі значно швидше підходить до поверхні розділу фаз газ – рідина, ніж відбувається його перехід до рідинної фази. За цих умов можна прийняти, що у поверхневій плівці рідини концентрація  $\text{SO}_2$  буде відповідати рівноважній концентрації до його початкової концентрації у газовій фазі, а концентрація газу на виході з апарату  $y_k$  буде рівноважною з концентрацією  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі  $C$

$$y_n = HC_{gr}; \quad y_k = HC, \quad (6.12)$$

де  $C_{gr}$  – концентрація  $\text{SO}_2$  рівноважна з початковою концентрацією  $\text{SO}_2$  у газі;  $C$  – концентрація  $\text{SO}_2$  у рідині у момент часу  $t$ ;  $H$  – константа Генрі.

Крім забезпечення необхідного ступеня очищення  $\eta$ , метод повинен забезпечувати простоту конструкції обладнання, можливість використання продуктів очищення або їх нешкідливість для навколишнього середовища, низькі експлуатаційні, енергетичні та матеріальні затрати. Цим вимогам відповідає використання водної суспензії кальцію карбонату, причому в апараті періодичної дії вода перебуватиме постійно, а подрібнені частинки кальцію карбонату завантажуватимуться періодично. Газова фаза поступатиме неперервно.

Отже у рідкій фазі абсорбцією утворюється реагент – сульфитна кислота, яка вступає у взаємодію з твердою фазою, у даному випадку з кальцію карбонатом  $\text{CaCO}_3$ :



Утворений кальцію сульфід за наявності значної кількості води та наявності у газовій фазі кисню швидко перетворюється у найбільш стійку сполуку – гіпс



Загальне кінетичне рівняння, що описує процес взаємодії сульфатної кислоти з кальцієм карбонатом  $\text{CaCO}_3$  має вид:

$$\frac{dM}{dt} = -\beta_s \cdot F_s \cdot C, \quad (6.15)$$

де  $\beta_s$  – коефіцієнт масовіддачі від твердої фази до рідкого реагента;

$F_s$  – поверхня твердої фази, що взаємодіє з рідким реагентом, утвореним під час абсорбції  $\text{SO}_2$  водою та утворенням сульфатної кислоти;

$C$  – концентрація сульфатної кислоти.

Поділивши ліву та праву частину на  $W$ , рівняння (6.15) запишеться

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_s \cdot \sigma_{s0} \cdot C, \quad (6.16)$$

де  $\frac{F_{s0}}{W} = \sigma_{s0}$ ;  $\frac{F_s}{W} = \sigma_s$ .

Значення  $\sigma_s$  стосується зміни маси твердої фази;  $\sigma_{s0}$  означає, що у системі підтримується постійною маса твердої фази, введенням у систему постійно кальцію карбонат. Загальна швидкість зміни маси та концентрації  $\text{SO}_2$  запишеться [279]

$$\frac{dM}{dt} = \beta_L \cdot F_L \cdot (C_{zp} - C) - \beta_s \cdot F_s \cdot C \quad (6.17)$$

Поділивши ліву і праву частину на об'єм рідкої фази  $W$ , одержимо рівняння записане у концентраціях  $\text{SO}_2$

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \cdot \sigma_L \cdot (C_{zp} - C) - \beta_s \cdot \sigma_{s0} \cdot C \quad (6.18)$$

Якщо у системі відбувається зміна поверхні твердої фази внаслідок періодичності процесу, то для частинок однакового початкового діаметра  $d_0$ ,

ввівши безрозмірний діаметр  $\varphi = \frac{d}{d_0}$ , кінетичне рівняння (6.18) запишеться

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \cdot \sigma_L \cdot (C_{zp} - C) - \beta_s \cdot \sigma_{s0} \cdot \varphi^2 \cdot C \quad (6.19)$$

Інтегрування рівняння (6.18) за постійної поверхні твердої фази дозволяє визначити різницю концентрацій на границі газової та рідкої фаз  $C_{zp}$  та концентрацією у рідкій фазі  $C$

$$C_{zp} - C = C_{zp} \frac{\beta_L \cdot \sigma_L}{\beta_L \cdot \sigma_L + \beta_S \sigma_S} \left[ \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \cdot \sigma_L} + e^{-\beta_L \sigma_L (1 + \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \cdot \sigma_L})} \right] \quad (6.20)$$

Ввівши безрозмірні параметри

$$\beta_L \cdot \sigma_L \cdot t = \tau \quad \text{та} \quad \frac{\beta_S \cdot \sigma_{s0}}{\beta_L \cdot \sigma_L} = \chi, \quad (6.21)$$

Рівняння (6.20) запишеться у вигляді

$$\Delta C_{хем} = C_{zp} - C = C_{zp} \frac{1}{1 + \chi} \left[ \chi + e^{-(1+\chi)\tau} \right] \quad (6.22)$$

Для кожного хемосорбційного процесу визначається коефіцієнт прискорення  $E$ , що являє собою відношення абсорбції з хімічною реакцією до чисто фізичної абсорбції. У випадках, які розглядаються у науковій літературі, хімічна реакція відбувається між газом та реагентом, що знаходиться у рідині. Розглядуваний нами випадок стосується хімічної взаємодії на поверхні твердого тіла. Цей коефіцієнт визначається не лише кінетичними параметрами, але для періодичних процесів залежить також від часу, тобто  $E = f(\tau, \chi)$  [280].

На рис. 6.3 наведено графік, який дозволяє за відомих величин  $\tau, \chi$  визначити коефіцієнт прискорення абсорбції  $\text{SO}_2$  водою у трифазному середовищі. Як видно з графіка, хемосорбція може значно прискорити процес очищення середовища від забруднення. Крім цього, з графіка випливає, які параметри у найбільшій мірі впливають на коефіцієнт прискорення  $E$ .

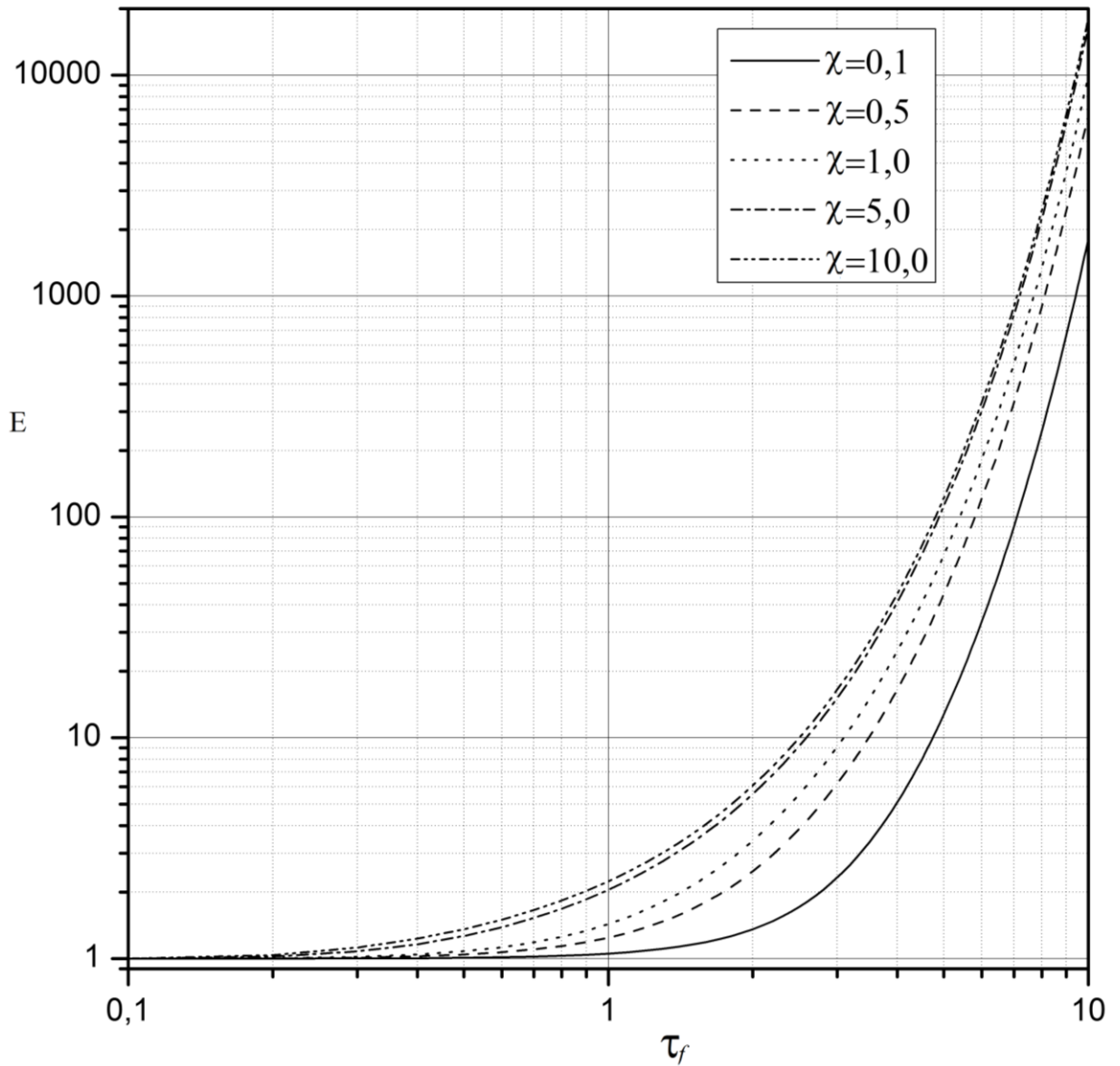


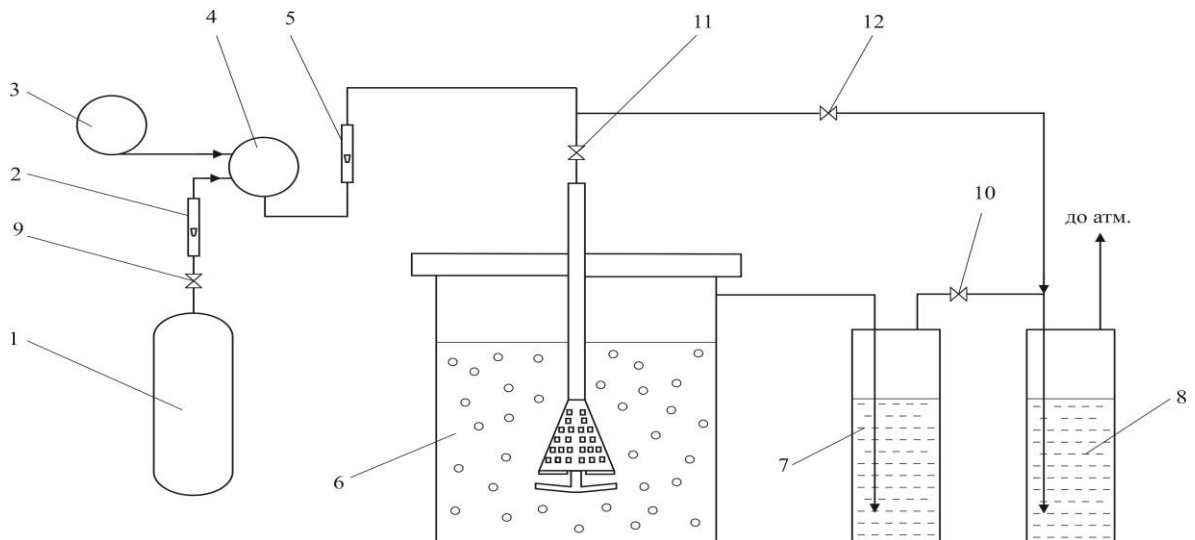
Рисунок 6.3 – Залежність коефіцієнта прискорення процесу абсорбції  $E$  від безрозмірних параметрів  $\chi$  та  $\tau_f$  під час проведення процесу очищення газової фази у трифазній системі

#### 6.4 Експериментальні дослідження параметрів, що підтверджують теорію процесу [279]

Необхідними параметрами, що підтверджують теоретичні положення, є кінетичні величини та геометричні характеристики:  $\beta_L \sigma_L$ ;  $\beta_S \sigma_S$ . Перший із параметрів належить до процесу абсорбції, тобто до процесу у системі газ –

рідина. Другий належить до розчинення твердого тіла, тобто до системи рідина – тверде тіло.

Для експериментального визначення кінетичного параметру  $\beta_L \sigma_L$  була змонтована експериментальна установка представлена на рис.6.4.



1 – балон з  $\text{SO}_2$ ; ротаметр  $\text{SO}_2$ ; 3 – газодувка; 4 – змішувач газів;  
 5 – ротаметр суміші; 6 – абсорбер з імпелерною мішалкою;  
 7 – проміжний абсорбер з лугом; 8 – нейтралізатор газів перед викидом до атмосфери; 9 – 10 – крани спрямування потоків газу

Рисунок 6.4 – Схема експериментальної установки для дослідження процесу адсорбції  $\text{SO}_2$  водою з метою визначення кінетичного параметру  $\beta_L \sigma_L$

Проведення дослідів полягало у наступному. У абсорбер заливався 1л дистильованої води за кімнатної температури  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . Враховуючи, що тривалість досліду була незначною, термостатування абсорбера не відбувалось. Повітря газодувкою 3 через ротаметр 5, за допомогою якого регулювалась його подача, подавалось у абсорбер 6. Після встановлення витрати газу через ротаметр 2 із балона 1 подавався  $\text{SO}_2$ . Ця газова суміш до встановлення заданих умов проведення процесу направлялась початково у нейтралізатор газів 8, у якому знаходився луг високої концентрації. Ця операція проводилась переключенням кранів 11 і 12. Після встановлення необхідних параметрів по газу включалась імпелерна мішалка, яка одночасно

перемішувала середовище та подрібнювала газову фазу до дрібних бульбашок. Це збільшувало поверхню контакту фаз. Проходило переключення кранів 11 і 12. Газова суміш подавалась у абсорбер з одночасним включенням секундоміра. Час проведення досліду становив 60с. Газ з абсорбера направлявся у проміжний абсорбер з лугом 7, у якому відбувалось поглинання того газу, що не поглинувся у абсорбері. Ці дані також використовувались для обчислення поглинутого газу.

Через 60 с відбувалось переключення кранів 11 і 12. Газова суміш направлялась у нейтралізатор газів. Проходило відключення газової суміші та закінчення експерименту.

В абсорбері утворювався розчин сульфитної кислоти. Відбирались проби кислоти на аналіз рідини на вміст  $\text{SO}_2$ . Аналізувався вміст рідини у проміжному абсорбері з лугом 7 та визначалась кількість поглинутого  $\text{SO}_2$   $M$  у цьому пристрої. Різниця між початковою концентрацією луку та кінцевою є еквівалентною кількості поглинутого  $\text{SO}_2$   $M_1$ . Отже, повинна справджуватись залежність, що сума поглинутого  $\text{SO}_2$  в абсорбері та проміжному абсорбері повинна бути рівною величинам  $M$  та  $M_1$ . У дійсності сума становить (97 – 98)% від маси  $\text{SO}_2$ , що подається на абсорбцію, що вважається достатнім у проведенні експериментальних досліджень. Визначене експериментально середнє значення  $M$  для п'яти дослідів за однакової гідродинаміки становить 1,134 г. Для концентрації  $y_n = 0,03$  об.часток за значення постійної Генрі для  $\text{SO}_2$   $H = 0,185$  визначаємо рівноважну концентрацію, яка завжди присутня на поверхні розділу фаз [ ]. Ця концентрація становить  $C_{sp} = 7,0$  кг/м<sup>3</sup>. З врахуванням об'єму води  $W = 1 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>, використавши усі експериментальні дані, нами визначено значення  $\beta_L \cdot \sigma_L$ , яке дорівнює  $2,7 \cdot 10^{-3}$  1/с.

Друга частина проблеми стосується визначення коефіцієнта масовіддачі під час взаємодії за абсорбованої сульфитної кислоти з частинками кальцій карбонату. У цьому ж реакторі за тих гідродинамічних умов вносились наважка твердої фази. Досліди проводились за різних

концентрацій кислоти. Фіксувався час розчинення та кількість маси твердої фази до розчинення та після розчинення. Масу частинок після розчинення промивали дистильованою водою, висушували до постійної ваги та зважували. Короткий час розчинення дозволив прийняти поверхню розчинення незмінною та рівною початковій поверхні  $F_{S0}$ . Визначення коефіцієнта масовіддачі  $\beta_S$  проводилось згідно основного рівняння масовіддачі

$$\beta_S = \frac{\Delta M}{F_S \cdot C_R \cdot \Delta \tau} \quad (6.23)$$

Визначене середнє значення коефіцієнта масовіддачі становить величину  $6,34 \cdot 10^{-5}$  м/с. Якщо аналізувати процеси розчинення, то у залежності від гідродинамічної обстановки значення коефіцієнтів масовіддачі знаходяться у границях  $10^{-5} - 10^{-4}$  м/с. Це є підтвердженням дифузійного процесу розчинення.

## **6.5 Експериментальне дослідження хемосорбції оксиду сульфуру (IV) вапняковою суспензією в умовах трифазної системи**

### **6.5.1. Постановка проблеми**

Одним з найбільш небезпечних забруднювачів атмосферного повітря являється оксид сульфуру(IV), значні кількості якого потрапляють до атмосфери внаслідок спалювання вугілля у енергетиці (у вугіллі міститься 1,5 – 4% сірки [69]), побутових відходів, одержанні сульфатної кислоти, інших технологічних процесах [1–4]. Оксид сульфуру(IV) належить до глобальних забруднювачів атмосфери, спричиняє виникнення кислотних дощів, зимового (лондонського) смогу, руйнування озонового шару. Гранично–допустимі концентрації (ГДК) цього забруднювача є лімітовані як на Україні, так і у всьому світі. Наприклад, у Європейському Союзі значення

середньодобової ГДК по  $\text{SO}_2$  складає  $125 \text{ мкг/м}^3$  (не повинно перевищуватися в перебігу календарного року більше 3 разів) [5]. Світова організація здоров'я встановила для оксиду сульфуру(IV) зв'язок між концентрацією  $\text{SO}_2$  в атмосфері, часом перебування живих організмів у такій атмосфері та їх впливом на ці організми. Наприклад, за концентрації  $\text{SO}_2$  1 ppm та часом перебування 1 год настає смерть людини [69].

Неперевищення середньодобової концентрації  $\text{SO}_2$  в атмосфері досягається застосуванням технологічних процесів очищення. У світовій практиці опрацьовано ряд методів очищення викидних технологічних газів антропогенного характеру. До цих методів пред'являється ряд вимог, основні з яких:

- забезпечення високої ефективності очищення;
- простота конструкції обладнання;
- можливість використання продуктів очищення;
- низька вартість технології очищення.

Остання вимога забезпечується хемосорбційним методом з використанням кальцію карбонату [279]. Технологічно дані методи поділяються на сухі, напівмокрі та мокрі [68]. Найбільшою увагою користуються хемосорбційні методи, основані на взаємодії  $\text{SO}_2$  з реагентом, що знаходиться як у рідинному, так і у твердому стані [69]. В останньому випадку одержується трифазна система: газ – рідина – тверде тіло [71]. Доступним та дешевим твердим сорбентом є карбонат кальцію, який у воді утворює суспензію твердих частинок. До особливостей застосування суспензії кальцію карбонату для очищення викидних газів є те, що первинною стадією очищення є обов'язкова абсорбція  $\text{SO}_2$  водою. Тверда фаза реагує з фізично абсорбованим оксидом сульфуру(IV), який утворює у рідині сульфїтну та частково сульфатну кислоту. Основним критерієм очищення газового середовища від  $\text{SO}_2$  перед викидом газу до атмосфери є ступінь очищення  $\eta$ , що визначається співвідношенням [71] :



$$\eta = \frac{y_n - y_k}{y_n} = 1 - \frac{y_k}{y_n}, \quad (6.23)$$

де  $y_n$ ,  $y_k$  – відповідно, початкова та кінцева концентрація  $\text{SO}_2$  у газовій суміші,  $\text{кг/м}^3$ .

Кінцева концентрація  $y_k$  не повинна перевищувати величину концентрації гранично–допустимого викиду.

Наведені у літературі дані стосуються визначення коефіцієнтів масопередачі  $K$  та ступеня поглинання  $\eta$  у випадку взаємодії оксиду сульфур(IV) розчинами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [68], тобто у системі газ – рідина. Даний коефіцієнт стосується процесу абсорбції з хімічною взаємодією. Нами розглянуто теоретично і практично складний процес масообміну у трифазній системі газ – рідина – тверда фаза [279] та визначено коефіцієнт прискорення хемосорбційного процесу  $E$  для трифазної системи, який представляє собою відношення швидкості хімічного процесу до швидкості фізичної абсорбції. Визначення швидкості останньої не представляє труднощів. Визначення  $E$  для трифазних систем наведено нами вище (рис.6.3) та у [279].

Мета дослідження полягає в експериментальному дослідженні хемосорбції оксиду сульфур(IV) вапняковою суспензією в умовах трифазної системи, математичному опису даного процесу та на його основі теоретичному визначенні ступеня поглинання оксиду сульфур(IV) як основного параметру під час оцінки ефективності очищення технологічних газових систем антропогенного походження.

Завданням дослідження була ідентифікація продуктів під час хемосорбційного процесу та на основі експериментальних досліджень встановлення кінетичних параметрів процесу поглинання  $\text{SO}_2$ . На основі математичної моделі дати теоретичне визначення ступеня поглинання під час фізичної абсорбції та хемосорбції. Дати графічну інтерпретацію ступеня хемосорбції від безрозмірного комплексу, що представляє собою відношення інтенсивності хімічної реакції на твердому сорбенті до інтенсивності фізичної абсорбції.

### 6.5.2 Експериментальні дослідження

Експериментальні дослідження дозволяють встановити кінетичні коефіцієнти процесу, які не можуть бути визначені теоретично. У першу чергу до них належать коефіцієнти масовіддачі  $\beta_L$  процесу фізичної абсорбції  $\text{SO}_2$  водою та коефіцієнт масовіддачі  $\beta_S$  під час хімічного розчинення карбонату кальцію утвореною кислотою [280]. Досліди проводилися у реакторі 1 (рис.6.2), який заповнювався водою у кількості  $W=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , також туди засипався подрібнений кальцію карбонат масою  $G=0,17 \text{ кг}$ .

Через імPELLерну мішалку 2 подавалась модельна газова суміш, що складалась з атмосферного повітря та оксиду сульфуру(IV), приготовлених у певних співвідношеннях, що визначались за допомогою ротаметрів. Ця суміш подавалась з витратою  $V_c = (1,3 - 1,45)10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$  та початковою концентрацією  $y_n=2,09 - 4,0 \text{ \%об}$ . Ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  та отримані продукти взаємодії визначались аналітично. Кінцева концентрація  $\text{SO}_2$  у повітряній суміші на основі кількості поглинутого  $\text{SO}_2$  водною суспензією, витрати газу та часу хемосорбції. Даний дослід проводився за температури  $+42^\circ\text{C}$ . ІмPELLерна мішалка та газ перемішували рідину і переводили тверді частинки у псевдозріджений стан, що забезпечувало максимальну поверхню масообміну з твердою фазою. Газова фаза дробилась на окремі бульбашки, з яких відбувався процес фізичної абсорбції  $\text{SO}_2$  з водою та утворення у першу чергу сульфитної кислоти. Даний складний процес є багатостадійний. Він складається з масовіддачі оксиду сульфуру(IV) з газової фази до поверхні рідини, масовіддачі з поверхні рідини до її об'єму та хімічної взаємодії  $\text{SO}_2$  з водою. Хімічна взаємодія протікає значно швидше за масопередачу і не є лімітуючою, тому даний процес ідентифікується з фізичною абсорбцією, що підтверджується наявністю рівноважних концентрацій  $\text{SO}_2$  у системі газ – рідина. На рис. 6.5 та 6.6 зображено одержані експериментальні залежності концентрацій продуктів реакцій від часу проведення процесу під час дослідження хемосорбційного поглинання  $\text{SO}_2$  вапняковою суспензією в

реакторі з імпеллерною мішалкою. Для даної витрати повітря з початковою концентрацією  $y_n = 4,0$  %об кінцева концентрація становила 1,28%об. , що відповідає ступеневі поглинання  $\eta = 68\%$ .

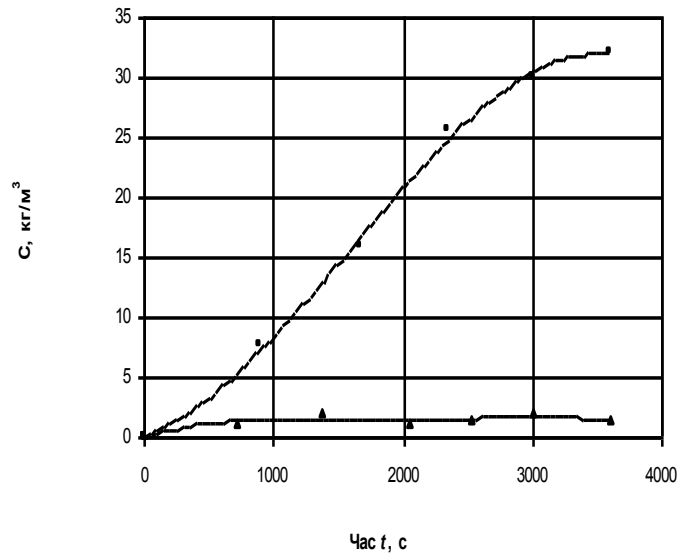
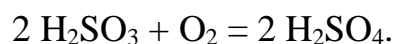


Рисунок 6.5 – Залежність концентрації розчинених йонів  $SO_4^{2-}$  (■) та  $SO_3^{2-}$  (▲) від часу поглинання  $t$

Дані експериментального дослідження масообміну були використані для пояснення механізму даного процесу, особливо першого етапу – фізичної абсорбції. Згідно фізичної абсорбції діоксид сульфуру  $SO_2$  дифундує у воду та проходить його сполучення з водою з утворенням сульфїтної кислоти  $H_2SO_3$ . Очевидно, що кількість цієї кислоти повинна у рідкій фазі зростати до деякого рівноважного значення. У дійсності, як показують результати дослідження (рис.6.5), концентрація сульфїтної кислоти знаходиться на дуже низькому рівні (приблизно 2 кг/м³).

У той же час значно зростає концентрація сульфатних іонів. Цей факт може свідчити про окиснення сульфїтної кислоти до сульфатної згідно реакції



Очевидно, що концентрація кисню у цій газо – рідинній емульсії, що створюється імпеллерною мішалкою є у достатній кількості, щоб зсунути

рівновагу даної реакції у праву сторону. Крім цього, кальцій сульфат володіє деякою розчинністю, ця сполука є стійкою та є кінцевим продуктом хімічної взаємодії.

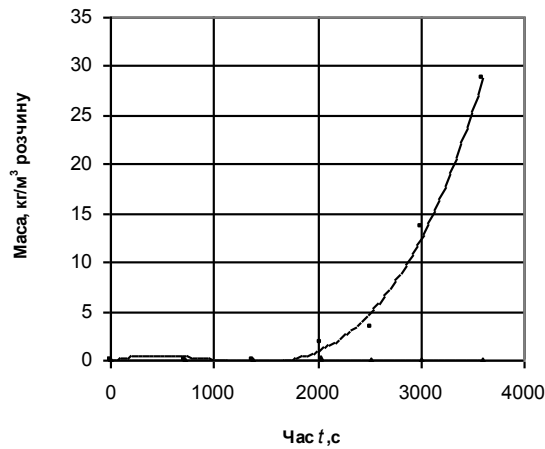


Рисунок 6.6 – Залежність накопичення маси  $M$  кальцію сульфіді ( $\blacktriangle$ ) та кальцію сульфату ( $\blacksquare$ ) з часом  $t$

На рис.6.6 подано накопичення маси кальцію сульфіді та кальцію сульфату з часом проведення дослідження. Як видно з представленого графіка, накопичення твердої фази у системі розпочинається після 2000 с. Причому концентрація кальцію сульфіді практично залишається незмінною і ця невелика концентрація знаходиться у стані рівноваги з кальцій сульфатом.

Зафіксовано дослідом значне накопичення кальцію сульфату, тобто гіпсу, що наглядно підтверджує теоретичні передумови даного процесу.

Використання імпеллерної мішалки забезпечує високодисперсійне роздрібнення газової фази та переведення процесу у пінний режим.

### 6.5.3 Теоретичний аналіз процесу хемосорбції

Теоретичний аналіз даного процесу полягає у його математичному описі, що дозволяє встановлювати залежності між певними параметрами процесу, які у подальшому можуть використовуватись під час розрахунків

технологічного обладнання. У даному дослідженні нами поставлено задачу на основі загальних положень теорії масообміну (статики та кінетики) визначити ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  η хемосорбційним методом у трифазній системі. У безрозмірних комплексах ця залежність дозволить прогнозувати найбільш оптимальні параметри параметри процесу очищення газового середовища та забезпечити необхідну ступінь очищення.

Процес фізичної абсорбції описується рівнянням матеріального балансу та кінетичним рівнянням:

$$\begin{cases} V_C(-dy) = W \frac{dC}{dt} \\ \frac{dM}{dt} = \beta_L F_L (C_{GP} - C) \end{cases} \quad (6.24)$$

у яких  $M$  – маса абсорбованого  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі;  $C_{GP}$ ,  $C$  – концентрації, відповідно, на границі розділу фаз газ – рідина та в об'ємі рідини,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $F_L$  – поверхня газової фази у рідині,  $\text{м}^2$ ;  $\beta_L$  – коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі,  $\text{м}/\text{с}$ .

Розділивши кінетичне рівняння на  $W$ , одержимо  $\frac{dM}{W} = dC$ ;  $\frac{F_L}{W} = \sigma_L$  – питома поверхня контакту газової та рідинної фаз,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ . Рішення системи (2) дозволяє встановити зміну концентрації  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі

$$C = C_{GP} (1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}) \quad (6.25)$$

Визначивши з рівняння матеріального балансу  $y_k$

$$y_k = y_n - \frac{\beta_L \sigma_L}{V_C} (C_{GP} - C) W, \quad (6.26)$$

одержимо залежність для знаходження ступеня очищення газової суміші від  $\text{SO}_2$  фізичною абсорбцією:

$$\eta_\phi = \frac{\beta_L \sigma_L}{y_n} \frac{W}{V_C} C_{GP} e^{-\beta_L \sigma_L t} \quad (6.27)$$

Відношення  $\frac{W}{V_c} = t_n$  означає час перебування газової суміші у рідині, значення  $\beta_L \sigma_L t = \tau_L$  – безрозмірний час фізичної абсорбції. Отже,

$$\eta_\phi = \frac{\beta_L \sigma_L}{y_n} t_n C_{ГР} e^{-\tau_L}. \quad (6.28)$$

Із залежності (6) випливає, що з часом  $\tau_L$  ступінь поглинання буде зменшуватися і не забезпечуватиме необхідну якість очищення. З теорії процесів масообміну відомо, що на границі розділу фаз встановлюється рівновага [1,71], яка для абсорбції описується законом Генрі:

$$y_n = H C_{ГР} \quad (6.29)$$

де  $H$  – константа Генрі.

Ступінь очищення буде рівною

$$\eta_\phi = \frac{\beta_L \sigma_L}{H} t_n e^{-\tau_L}. \quad (6.30)$$

Введення в систему твердого реагенту дозволяє зменшувати концентрацію утворюваної фізичною абсорбцією сульфитної кислоти за рахунок дифузійно–контрольованої хімічної взаємодії між кислотою та кальцію карбонатом.

Загальна швидкість зміни концентрації  $SO_2$  із врахуванням хімічної взаємодії з твердим сорбентом буде визначатись як різниця між швидкістю фізичної абсорбції та швидкістю реакції з твердою речовиною

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{ГР} - C) - \beta_s \sigma_s C, \quad (6.31)$$

де  $\beta_s$  – коефіцієнт масовіддачі від рідини до поверхні твердої фази, м/с;

$\sigma_s = \frac{F_s}{w}$  – питома поверхня твердої фази, мг/м<sup>3</sup>;

$F_s$  – загальна поверхня твердих частинок, м<sup>2</sup>.

Оптимальному режимові поглинання  $SO_2$  буде відповідати умова  $\frac{dC}{dt} = 0$  :

$$\beta_L \sigma_L (C_{ГР} - C) = \beta_s \sigma_s C, \quad (6.32)$$

Ввівши співвідношення  $\chi = \frac{\beta_s \sigma_s}{\beta_L \sigma_L}$ , одержимо

$$C = \frac{C_{ГР}}{1 + \chi} = \frac{y_n}{H(1 + \chi)} \quad (6.33)$$

Згідно класифікації хімічних реакторів даний апарат по газовій фазі може бути віднесений до реакторів ідеального перемішування за газовою фазою [72]. Це дає підстави вважати кінцеву концентрацію SO<sub>2</sub> у газі  $y_k$  рівноважною до концентрації  $C$  у рідинній фазі

$$y_k = HC. \quad (6.34)$$

За оптимальних умов хемосорбції

$$\eta = 1 - \frac{HC}{y_n} = \frac{\chi}{1 + \chi} \quad (6.35)$$

На рис. 6.7 подано теоретичну залежність  $\eta = f(\chi)$  у напівлогарифмічних координатах.

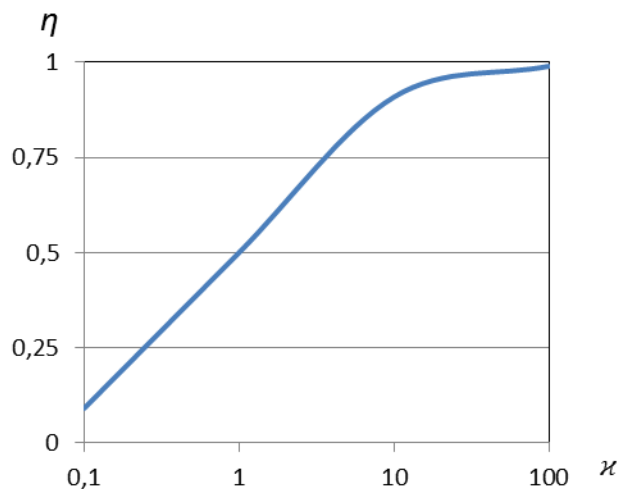


Рисунок 6.7 – Залежність ступеня очищення  $\eta$  від параметра  $\chi$

Як видно з наведених даних, найкращі результати досягаються за умови високих значень  $\chi$ , що за умов активної гідродинаміки може бути одержаним за значних величин  $\sigma_s$ , пов'язано з високим ступенем подрібнення твердого сорбента.

Використовуючи одержану теоретичну залежність, визначимо ступінь очищення для експерименту, представленого вище. Визначене значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta_s$  під час розчинення твердої фази в умовах досліджу

становить  $6,51 \cdot 10^{-5}$  м/с, а питома поверхня  $\sigma_s = 80$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Для системи газ – рідина  $\beta_L \sigma_L = 2,7 \cdot 10^{-3}$ , 1/с [281]. Безрозмірне відношення  $\chi = \frac{\beta_s \sigma_s}{\beta_L \sigma_L} = 1,77$ . Для цього співвідношення значення ступеня очищення  $\eta = 0,64$ . Розходження теоретичних і експериментальних результатів становить 6,25%.

Одержана залежність може бути використана з метою визначення розмірів реактора. Наприклад, для  $\eta = 0,909$ ,  $\chi = 10$ . Із залежності (6.33)

$$\frac{C}{C_{ГР}} = \frac{1}{1 + \chi} = 0,091.$$

Згідно залежності (6.25) ця величина дорівнює

$$\frac{C}{C_{ГР}} = 0,091 = 1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}$$

або  $\beta_L \sigma_L t = 0,0954$ .

Експериментальними дослідженнями нами встановлено, що  $\beta_L \sigma_L = 2,7 \cdot 10^{-3}$ , 1/с [281]. Час перебування газу повинен становити  $\frac{0,0954}{2,7 \cdot 10^{-3}} = 33,3$  с. Даний час повинен бути рівним часу перебування газу, який визначається співвідношенням  $\frac{W}{V_C}$ . Наприклад, для  $V_C = 1$  м<sup>3</sup>/с об'єм води у реакторі повинен становити  $W = 33,3 \cdot 1 = 33,3$  м<sup>3</sup>.

## 6.6 Оцінка ефективності хемосорбційного очищення газів від діоксиду сульфуру (ІУ) у трифазній системі

У даний час існує ряд процесів очищення газів від SO<sub>2</sub>. До них належать абсорбційні, адсорбційні, хемосорбційні, каталітичні, мембранні, біологічні, термічні [1]. Процеси можуть проводитись безперервно, періодично або напівперіодично у залежності від основного виробництва, газовим викидом якого є SO<sub>2</sub>. До високоефективних процесів належать



хемосорбційні, які протікають у трифазних системах з використанням ефективного і разом із тим дешевого твердого сорбента, наприклад, кальцію карбонату [69]. Технологічні процеси, під час протікання яких виділяється діоксид сірки, можуть мати різну продуктивність, що дозволяє використовувати процеси очищення неперервний процес щодо газової фази, яка виділяється і поступає постійно, та періодичним щодо рідинної та твердої фаз.

Основним показником, що визначає ефективність процесу очищення, є ступінь очищення  $\eta$ , що визначається згідно залежності

$$\eta = \frac{y_n - y_k}{y_n}, \quad (6.24)$$

де  $y_n$ ,  $y_k$  – початкова на вході в апарат та кінцева після поглинання концентрація  $\text{SO}_2$  у газовій фазі.

Крім забезпечення необхідного ступеня очищення  $\eta$ , метод повинен забезпечувати простоту конструкції обладнання, можливість використання продуктів очищення або їх нешкідливість для навколишнього середовища, низькі експлуатаційні, енергетичні та матеріальні затрати. Цим вимогам відповідає використання водної суспензії кальцію карбонату, причому в апараті періодичної дії вода перебуватиме постійно, а подрібнені частинки кальцію карбонату завантажуватимуться періодично. Газова фаза поступатиме неперервно.

Метою даного дослідження є визначення ступеня очищення газового середовища від діоксиду сірки фізичною абсорбцією, хемосорбцією у трифазній системі за умови постійної та змінної поверхні твердого сорбента.

### 6.6.1 Експериментальна частина

Досліди виконувались у реакторі з мішалкою, у якому відбувалось диспергування газу у рідині [279]. Пристрій для перемішування забезпечував

зважений стан твердих частинок, а диспергатор газової фази значну площу контакту між газом та рідиною. У реактор заливалося  $W = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  води. Очищенню підлягала газова суміш з концентрацією  $\text{SO}_2$  2 – 4%, а її витрата складала  $V_c = (1,3-1,4) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ . Під час хемосорбції засипався кальцію карбонат у кількості 0,17 кг.

Проведений аналіз дозволив встановити зміну концентраційних параметрів процесу у часі, що дало можливість зробити певні висновки щодо використання хемосорбційних процесів.

### 6.6.2 Теоретичний аналіз процесу очищення газу від $\text{SO}_2$ .

Першою стадією очищення газу від  $\text{SO}_2$  сорбційним методом завжди буде фізична абсорбція цього забруднювача водою. Відомо [5], що найбільш повільною стадією абсорбції  $\text{SO}_2$  є масовіддача у рідині. Це означає, що компонент у газовій фазі значно швидше підходить до поверхні розділу фаз газ – рідина, ніж відбувається його перехід до рідинної фази. За цих умов можна прийняти, що у поверхневій плівці рідини концентрація  $\text{SO}_2$  буде відповідати рівноважній концентрації до його початкової концентрації у газовій фазі, а концентрація газу на виході з апарату  $y_k$  буде рівноважною з концентрацією  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі  $C$

$$y_n = HC_{gr}; \quad y_k = HC, \quad (6.25)$$

де  $C_{gr}$  – концентрація  $\text{SO}_2$  рівноважна з початковою концентрацією  $\text{SO}_2$  у газі;

$C$  – концентрація  $\text{SO}_2$  у рідині у момент часу  $t$ ;

$H$  – константа Генрі.

Після процесу абсорбції концентрація  $\text{SO}_2$  у рідині буде рівноважною з концентрацією  $\text{SO}_2$  у газовій фазі  $y_k$ . Таким чином, ступінь очищення можна записати

$$\eta = \frac{C_{gr} - C}{C_{gr}}. \quad (6.26)$$

За періодичних умов поглинання для будь-якого часу  $t$  можна записати рівняння матеріального балансу та кінетичне

$$\begin{aligned} V_c(-dy) &= W \frac{dC}{dt} \\ \frac{dM}{dt} &= \beta_L F_L (C_{gr} - C), \end{aligned} \quad (6.27)$$

де  $M$  – маса абсорбованого  $SO_2$  у рідинній фазі у момент часу  $t$  за елементарний проміжок  $dt$ ;

$\beta_L$  – коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі;

$F_L$  – поверхня контакту газової та рідинної фаз.

Розділивши кінетичне рівняння на  $W$ , одержимо зміну концентрації  $dC = \frac{dM}{W}$  та питоме значення поверхні газових бульбашок у рідинній фазі

$$\sigma = \frac{F_L}{W}.$$

Рішення системи (6.27) дозволяє визначити концентрацію  $SO_2$  у рідинній фазі  $C$

$$C = C_{gr} (1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}) = C_{gr} (1 - e^{-\tau_L}), \quad (6.28)$$

де  $\tau_L = \beta_L \sigma_L t$  – безрозмірний час фізичної абсорбції.

Він дозволяє порівняти ефективність різних процесів відносно цього фактора. Використовуючи рівняння (6.26) та (6.28), одержимо залежність для визначення  $\eta$  у періодичних умовах абсорбції

$$\eta = e^{-\tau_L} \quad (6.29)$$

Згідно літературних даних нами визначено константу Генрі  $H = 0,185 \frac{\text{кг } SO_2 \text{ у газі / м}^3}{\text{кг } SO_2 \text{ у воді / м}^3}$ . Це дозволило визначити концентрацію  $SO_2$  на границі

розділу фаз, яка для умов досліду була рівною  $C_{gr} = 4,05 \text{ кг/м}^3$ . Експериментально визначене значення  $\beta_L \sigma_L$  для умов досліду склало значення  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/с}$ . Згідно залежності (6.28) визначалась концентрація  $SO_2$  у рідинній фазі  $C$  і її значення наведено на рис.6.5(крива 1), також ступінь очищення  $\eta$  і його значення наведено на рис.6.6(крива 1). З представлених

даних слідує, що у випадку фізичної абсорбції ступінь очищення швидко зменшується та наближається до нуля. Для умов досліду  $\eta = 0,08$  за час 925 с, що не дозволяє використовувати даний метод у періодичних умовах фізичної абсорбції.

Впровадження твердого сорбенту до рідинної фази перетворює двофазну систему у трифазну: газ – рідина – тверде тіло, причому твердий сорбент не розчинний у воді. Він реагує лише з утвореною у результаті фізичної абсорбції сульфитною кислотою  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Твердим сорбентом був кальцію карбонат. Механізм даного процесу можна представити наступним чином. Діоксид сульфуру  $\text{SO}_2$  абсорбується водою з утворенням сульфитної кислоти, яка взаємодіє з кальцію карбонатом з утворенням кальцію сульфіту, який у водному середовищі за наявності оксигену з газового середовища переходить у кальцій сульфат.

Загальну зміну концентрації  $\text{SO}_2$  можна записати як різницю між швидкістю абсорбції та швидкістю реакції реагенту з твердою фазою

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{TP} - C) - \beta_S \sigma_S C, \quad (6.30)$$

де  $\beta_S$  – коефіцієнт масовіддачі від рідини до поверхні твердої фази, м/с;

$\sigma_S = \frac{F_S}{w}$  – питома поверхня твердої фази, мг/м<sup>3</sup>;

$F_S$  – загальна поверхня твердих частинок, м<sup>2</sup>.

Оптимальному режимові поглинання  $\text{SO}_2$  буде відповідати умова  $\frac{dC}{dt} = 0$ :

$$\beta_L \sigma_L (C_{TP} - C) = \beta_S \sigma_S C. \quad (6.31)$$

Ця умова самореалізується у трифазній системі, тому що збільшення концентрації  $\text{SO}_2$  у рідині означає зростання швидкості взаємодії реагента з твердим сорбентом і рівновага відновлюється. Ввівши співвідношення

$\chi = \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \sigma_L}$ , що представляє собою відношення густини масового потоку під час

взаємодії реагента з твердою фазою до густини масового потоку під час фізичної абсорбції, одержимо

$$C = \frac{C_{ГР}}{1 + \chi} = \frac{y_n}{H(1 + \chi)} . \quad (6.32)$$

Відповідно ступінь очищення  $\eta$  для системи з постійною поверхнею твердого сорбента буде рівною [279]

$$\eta = \frac{\chi}{1 + \chi} . \quad (6.33)$$

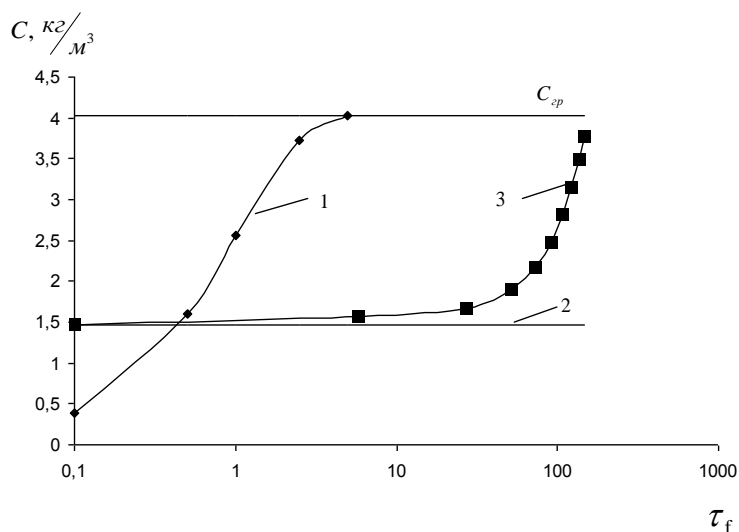
На рис.6.8 і 6.9 наведено величини концентрацій  $SO_2$  у реакційній суміші та ступінь очищення  $\eta$  згідно залежностей (6.32) та (6.33).

Для випадку чисто фізичної абсорбції концентрація  $SO_2$  швидко зростає з часом (рис. 6.8, крива 1), а значення ступеня очищення  $\eta$  спадають від 0,9 до 0 (рис.6.9, крива 1). При цьому безрозмірний час абсорбції зростає від 0,1 до 8. Ці результати наглядно свідчать про низький рівень очищення фізичною абсорбцією.

У випадку хемосорбції у трифазній системі за постійного значення параметру  $\chi$  з рівнянь (6.32). (6.33) впливає постійність як концентрації  $SO_2$ , так і ступеня очищення  $\eta$ .

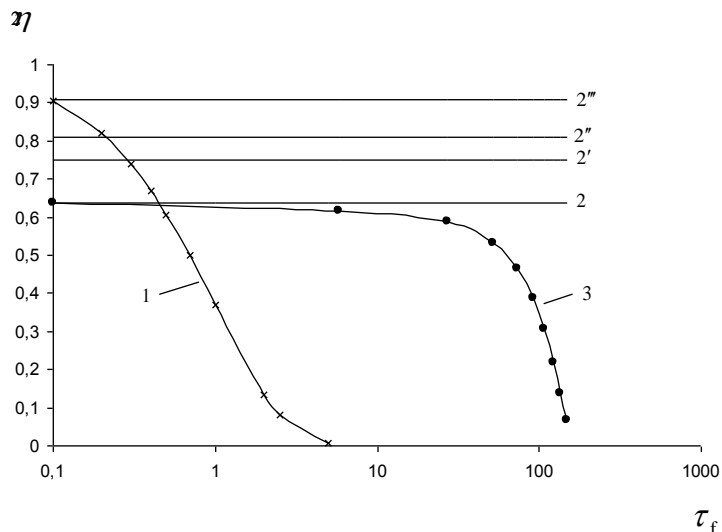
Для умов досліду значення  $\chi$  становило величину 1,77. Вичислена величина концентрації  $SO_2$  буде постійною і дорівнює  $1,462 \text{ кг/м}^3$  (рис. 6.8, лінія 2), а значення ступеня очищення  $\eta$  дорівнює 0,64 (рис.6.9, лінія 2). На рис.6.9 наведено інші значення параметру  $\chi$ . Як видно з теоретичного розрахунку, збільшення  $\chi$  від 1,77 до 10 дозволяє підвищити ступінь очищення до 90% (рис.6.9, лінія 2''').

На рис.6.8 та 6.9 (криві 3) наведено дані щодо хемосорбції у трифазній системі, коли тверда фаза не підтримується постійною, а її маса і відповідно поверхня зменшуються з часом проведення процесу. Нами пораховано концентрацію сульфітної кислоти  $C$  та ступінь очищення  $\eta$  для значення  $\chi = 1,77$  з метою порівняння цих процесів. Як видно з наведених значень, до безрозмірного часу  $\tau_f$  результати практично співпадають. Після цього часу підвищується концентрація  $C$  та відбувається різке зменшення  $\eta$ .



1 – фізична абсорбція; 2 – хемосорбція у трифазній системі з постійною поверхнею твердої фази за значення  $\chi = 1,77$ ; 3 – хемосорбція у трифазній системі зі змінною поверхнею твердої фази, яка зменшується під час хімічної взаємодії

Рисунок 6.8 – Залежність концентрації діоксиду сульфуру  $C$  у рідинній фазі під час проведення процесів



1 – фізична абсорбція; 2 – хемосорбція у трифазній системі з постійною поверхнею твердої фази за значення  $\chi = 1,77$ ; 2' –  $\chi = 3$ ; 2'' –  $\chi = 5$ ; 2''' –  $\chi = 10$ ; 3 – хемосорбція у трифазній системі зі змінною поверхнею твердої фази за значення  $\chi = 1,77$

Рисунок 6.9 – Ефективність очищення газового середовища від діоксиду сульфуру у рідинній фазі під час проведення процесів

### 6.6.3 Теоретичний аналіз процесу хемосорбції за зміни поверхні твердого сорбенту

Введення в систему твердого реагенту дозволяє зменшувати концентрацію утворюваної фізичною абсорбцією сульфїтної кислоти за рахунок дифузійно–контрольованої хїмічної взаємодїї між кислотою та кальцію карбонатом.

Загальна швидкїсть зміни концентрації  $\text{SO}_2$  із врахуванням хїмічної взаємодїї з твердим сорбентом буде визначатись як рїзниця між швидкїстю фізичної абсорбції та швидкїстю реакції з твердою речовиною

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{TP} - C) - \beta_S \sigma_S C, \quad (6.34)$$

де  $\beta_S$  – коефіцієнт масовїддачі від рїдини до поверхні твердої фази, м/с;

$\sigma_S = \frac{F_S}{W}$  – питома поверхня твердої фази, мг/м<sup>3</sup>;

$F_S$  – загальна поверхня твердих частинок, м<sup>2</sup>.

Оптимальному режимовї поглинання  $\text{SO}_2$  буде відповідати умова  $\frac{dC}{dt} = 0$  :

$$\beta_L \sigma_L (C_{TP} - C) = \beta_S \sigma_S C, \quad (6.35)$$

Подїливши лїву та праву частину рївняння (6.34) на параметр  $\beta_L \sigma_L$ , одержимо

$$\frac{dC}{d\tau_f} = (C_{sp} - C) - \chi \cdot C. \quad (6.36)$$

Залежностї (6.35) – (6.36) передбачають пїдтримування постїйної поверхні твердої фази, що можливе за умови подавання подрїбненого кальцію карбонату у трифазну систему.

Ввівши співвїдношення  $\chi = \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \sigma_L}$ , одержимо рїшення рївняння (6.37),

яке для ступеня очистки газу з хїмічною реакцією у твердїй фаз має вид [279]

$$\eta_{хем} = \frac{\beta_L \sigma_L}{H} t_n \left\{ \frac{1}{1 + \chi} \left[ \chi + e^{-(1+\chi)\tau_f} \right] \right\}, \quad (6.37)$$

$H$  – константа Генрі.

Якщо прийняти оптимальні умови поглинання, за яких  $\frac{dC}{dt} = 0$ , ступінь очищення може бути визначена за залежністю

$$\eta_{хем} = \frac{\chi}{1 + \chi}. \quad (6.38)$$

У випадку очищення невеликих витрат газу, забрудненого  $SO_2$ , доцільно вносити твердий сорбент періодично. У цьому випадку його питома поверхня  $\sigma_s$  буде зменшуватись у відповідності з залежністю

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \varphi^2, \quad (6.39)$$

де  $\sigma_{s0}$  – початкова питома поверхня твердого сорбенту;

$\varphi = \frac{d}{d_0}$  – відносний розмір твердої фази.

Рівняння (6.36) прийме вид

$$\frac{dC}{d\tau_f} = (C_{ГР} - C) - \chi\varphi^2 C. \quad (6.39)$$

Доповнивши рівняння кінетики матеріальним балансом

$$M_c t = n(G_0 - G) + WC, \quad (6.40)$$

де  $M_c$  – маса  $SO_2$ , що реагує в одиницю часу;

$G_0$  – початкова маса сорбенту;

$G$  – маса сорбенту у момент часу  $t$ ;

$n$  – стехіометричний коефіцієнт;

можемо одержати систему рівнянь, які описують процес поглинання  $SO_2$  у трифазній системі зі змінною поверхнею твердої фази.

Введемо позначення  $\frac{nG_0}{W} = C_{max}$ .  $n$  – стехіометричний коефіцієнт перерахунку маси кальцій карбонату на масу  $SO_2$ . Значення  $C_{max}$  означає максимальну кількість поглинутого  $SO_2$  твердою фазою, що створило б максимальну концентрацію у рідині, коли не було б хемосорбції.

Розглянемо рівняння матеріального балансу системи у періодичних умовах записане у безрозмірних параметрах

$$\tau_f (C_{sp} - C) = C_{max} (1 - \varphi^3) + C \quad (6.41)$$



Поділивши ліву і праву частину рівняння (6.41) на постійну величину  $C_{zp}$ , яка залежить від початкової концентрації газу та визначається рівновагою у системі рідина – газ, одержимо

$$\tau_f \left( 1 - \frac{C}{C_{zp}} \right) = \frac{C_{max}}{C_{zp}} (1 - \varphi^3) + \frac{C}{C_{zp}} . \quad (6.42)$$

Введемо позначення:

$$q = \frac{C}{C_{zp}} \quad \text{та} \quad \lambda = \frac{C_{max}}{C_{zp}} .$$

З врахуванням поданих позначень рівняння матеріального балансу запишеться

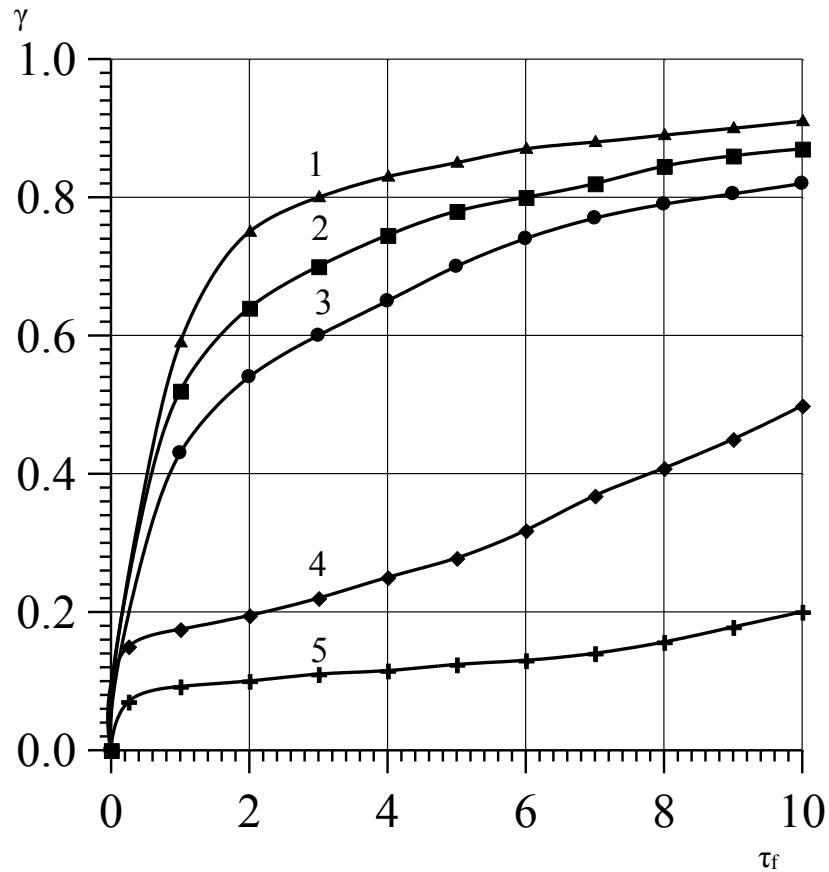
$$\tau_f (1 - q) = \lambda (1 - \varphi^3) + q \quad (6.43)$$

В цілому система рівнянь, яка описує нестационарний процес очищення  $SO_2$  з газової фази в умовах змінної поверхні твердої фази, може бути записана

$$\begin{cases} \frac{dq}{d\tau_f} = (1 - q) - \chi \varphi^2 q; \\ \tau_f (1 - q) = \lambda (1 - \varphi^3) + q \end{cases} . \quad (6.44)$$

Одержана система рішалась комп'ютерним методом і значення параметру  $q$ , яке представляє собою безрозмірну концентрацію у рідині, визначалось як функція безрозмірного часу та параметрів  $\chi$  та  $\lambda$ . Величина  $(1 - q)$  представляє ступінь очищення  $\eta$  для систем зі змінним значенням поверхні твердого сорбенту.

На рис.6.10 наведено комп'ютерний розрахунок зміни значення  $q$  від безрозмірного часу та параметрів  $\chi$  та  $\lambda$  за допомогою програми MathCAD 2001 з використанням методу Рунге–Кутта з фіксованим кроком.



1 –  $\chi = 0,1; \lambda = 0,1$ ; 2 –  $0,5; 0,5$ ; 3 –  $1,0; 1,0$ ; 4 –  $5,0; 5,0$ ; 5 –  $10,0; 10,0$

Рисунок 6.10 – Залежність безрозмірної концентрації  $q$  як функції безрозмірного часу  $\tau_f$  за умови змінних параметрів  $\chi$  та  $\lambda$

#### 6.6.4 Визначення ефективності очищення у хемосорбційному процесі за змінної поверхні контакту фаз

Розглянутий нами третій випадок моделює трифазну систему, у якій безперервно в реактор подається на очищення газова фаза, у постійних умовах знаходиться вода та дисперсний твердий сорбент, поверхня якого під час хемосорбції зменшується. Така модель може використовуватись для підприємств, кількість газової фази яких є незначною і дана методика здешевлює очищення викидних газів.

Питома поверхня твердої фази  $\sigma_s$  у даному випадку буде зменшуватись, а його значення може бути виражене через початкове

значення питомої поверхні  $\sigma_{s_0}$  та через  $\varphi = \frac{d}{d_0}$  – відношення поточного діаметра частинок  $d$  до початкового  $d_0$ :  $\sigma_s = \sigma_{s_0}\varphi^2$ .

Кінетичне рівняння (6.34) для даного випадку прийме вид:

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{GP} - C) - \beta_S \sigma_{s_0} \varphi^2 C. \quad (6.45)$$

Використовуючи умову  $\frac{dC}{dt} = 0$ , рівняння (6.45) прийме вид

$$\beta_L \sigma_L (C_{GP} - C) - \beta_S \sigma_{s_0} \varphi^2 C. \quad (6.46)$$

З рівняння (6.46) одержуємо залежність між концентрацією реагента  $C$  та відносним діаметром твердого сорбента  $\varphi$

$$C = \frac{C_{GP}}{1 + \chi \varphi^2}. \quad (6.47)$$

Представимо розрахункові параметри процесу хемосорбції зі змінною поверхнею твердої фази. Нами проведено розрахунки ступеня очищення  $\eta$ , концентрації реагента у рідкій фазі  $C$  та часу досягнення наперед заданого безрозмірного розміру твердих частинок  $\varphi$ . Дані цього розрахунку наведено у таблиці 6.1.

Алгоритм цього розрахунку полягав у наступному. Нами вибрано параметри процесу, які неодноразово визначались у роботі. Концентрація на границі розділу фаз газ – рідина визначалась концентрацією діоксиду сульфуру у газовій фазі та становила  $C_{gp} = 4,05$  кг/м<sup>3</sup>. Параметр  $\chi = 1,77$ . Концентрація  $C$  визначалась згідно залежності (6.47). Безрозмірний час розраховувався згідно рівняння

$$\frac{C}{C_{gp}} = 1 - e^{-\tau_F}.$$

Дані розрахунку наведено у таблиці 6,1.

Таблиця 6.1 – Дані розрахунку параметрів процесу хемосорбції зі змінним діаметром твердих частинок

N	Наперед задане значення $\varphi$	Концентрація забруднювача $C$	Ступінь очищення $\eta$	Параметр $\tau_F$	Час $t, c$
1	0,95	1,56	0,615	0,486	180
2	0,9	1,664	0,589	0,529	196
3	0,8	1,899	0,531	0,613	227
4	0,7	2,169	0,464	0,767	284
5	0,6	2,474	0,389	0,943	349
6	0,5	2,808	0,307	1,182	438
7	0,4	3,156	0,220	1,511	560
8	0,3	3,493	0,137	1,984	735
9	0,2	3,782	0,066	2,715	1005
10	0,1	3,980	0,017	4,058	1503

Як видно з наведених розрахунків, найкращим методом проведення хемосорбції є підтримування постійної поверхні твердої фази у реакторі, тобто безперервне завантаження кальцій карбонату у реактор хемосорбції.

Для визначення часу хемосорбції з метою досягнення заданого ступеня очищення скористаємось кінетичним рівнянням стосовно твердої фази, яке має вид:

$$-\frac{dM_S}{dt} = n\beta_S F_S C, \quad (6.48)$$

де  $M_S$  – маса твердої фази;

$n$  – стехіометричний коефіцієнт.

Виразивши масу твердої фази та поверхню розчинення через початковий діаметр твердої фази та відносний діаметр частинок  $\varphi$ , який є характерним для даного часу розчинення, кінетичне рівняння (6.48) запишеться

$$-\frac{d\varphi}{dt} = n \frac{2\beta_S}{\rho_S d_0} C = n \frac{2\beta_S}{\rho_S d_0} \frac{C_{gr}}{(1 + \chi_0 \varphi^2)}. \quad (6.49)$$

Інтегрування диференціального рівняння (6.49) встановлює залежність між відносним діаметром частинок  $\varphi$  та часом  $t$  :

$$\left[ (1-\varphi) + \frac{\chi_0}{3}(1-\varphi^3) \right] = At, \quad (6.50)$$

$$\text{де } A = n \frac{2\beta_s C_{gr}}{\rho_s d_0}; \quad \chi_0 = \frac{\beta_s \sigma_{s0}}{\beta_L \sigma_L}.$$

Задаючись значеннями  $\varphi$ , яким відповідає концентрація реагента у розчині  $C$ , визначаємо згідно залежності (6.50) час досягнення цього значення  $t$  і, відповідно, безрозмірний час  $\tau_f$ , який дозволяє порівнювати різні дослідження. На рис.6.8 (залежність 3) наведено зміну концентрації  $C$  у залежності від часу хемосорбції. Ця залежність знаходиться між фізичною абсорбцією та хемосорбцією з постійною поверхнею взаємодії.

Значення ефективності очищення  $\eta$  для періодичного процесу зі змінною поверхнею твердої фази з врахуванням залежності (6.50) має вид

$$\eta = \frac{C_{gr} - C}{C_{gr}} = \frac{\chi_0 \varphi^2}{1 + \chi_0 \varphi^2}. \quad (6.51)$$

Ця залежність наведена на рис.6.9 (крива 3), з якої випливає, що у початкові моменти часу, коли поверхня частинок змінюється незначно, ступінь очищення зменшується незначно. Якщо значення  $\varphi$  зменшиться з 1,0 до 0,9, то  $\eta$  зменшується з 0,639 до 0,589, що становить 7,8%.

Аналіз кінетики процесу хемосорбції показує, що на ступінь очищення найбільший вплив виявляє параметр  $\chi$ , у який входить питома поверхня твердих частинок  $\sigma_s$ . На рис.6.9 наведено значення  $\eta$  для різних величин  $\chi$ . Наприклад, для  $\chi = 10$  ступінь очищення  $\eta$  становить 91%.

### Висновки до шостого розділу

1. Представлено принципіальну схему масообміну у трифазній системі, подано розподілення концентрацій у системі газ – рідина – тверде тіло та дано пояснення кожної масообмінної стадії: фізичної абсорбції, масовіддачі, дифузійно–контрольованого хімічного розчинення.

2. Розроблено теорію фізичної абсорбції в умовах газо–рідинної емульсії, запропоновано використання добутку коефіцієнта масовіддачі на питому поверхню газових бульбашок та теоретично визначено ефективність очищення фізичною абсорбцією (6.10).
3. Використання хемосорбційного процесу для очищення газового середовища від діоксиду сульфуру  $SO_2$  у періодичних умовах є значно ефективнішим від процесу фізичної абсорбції  $SO_2$  водою.
4. Розроблено теорію масообмінного процесу у трифазній системі газ – рідина – тверде тіло та одержано рівняння (6.18) для процесів з постійною поверхнею твердої фази та (6.19) за умови змінної поверхні кальцій карбонату.
5. Визначено рушійну силу процесу хімічного очищення газу від  $SO_2$  (6.22) та коефіцієнт прискорення масообміну у трифазній системі у порівнянні до фізичної абсорбції  $E$  та графічно оцінено його залежність від параметрів системи  $\chi$  та  $\tau_f$ .
6. На ефективність процесу хемосорбції найбільше впливає безрозмірний параметр  $\chi$ , що являє собою співвідношення густин масових потоків реакції з твердою фазою та фізичної абсорбції.
7. Наведено математичні моделі та їх комп'ютерне рішення для процесу фізичної абсорбції та хемосорбції оксиду сульфуру з метою очищення викидних газів перед їх викидом до атмосфери.
8. Визначено ступені очищення газового середовища від оксиду сульфуру (ІУ) хемосорбційним методом для трьох випадків та показано вплив твердої фази на процес очищення.

Матеріали 6 розділу висвітлено у працях [271, 278, 279, 280, 281, 282, 283].

## РОЗДІЛ 7

**ТЕПЛОМАСООБМІН У СИСТЕМАХ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ ТА  
ПОВЕРХНЕВИМ ДЖЕРЕЛОМ ТЕПЛА****7.1 Тепломасообмін у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом тепла**

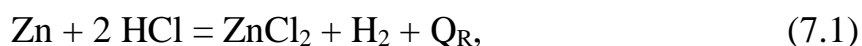
У промисловій практиці використовуються процеси, у яких тверде тіло взаємодіє з рідинним реагентом. Така взаємодія супроводжується додатнім чи від'ємним тепловим ефектом, який впливає на перебіг хімічної взаємодії. Ці процеси можуть контролюватися хімічною чи дифузійною кінетикою, або обидві кінетики є співрозмірними і цей факт необхідно враховувати під час дослідження та у процесі обробки експериментальних даних. Особливої уваги заслуговують процеси взаємодії металів з кислотами, що супроводжуються значними тепловими ефектами. Такі процеси використовуються у гідрометалургії [74], розмірній обробці металів [75], знешкодженні важких металів з екологічною метою [76,99]. Процеси хімічної взаємодії у системі тверде тіло – рідина можуть супроводжуватись виділенням побічних фаз (твердої чи газоподібної), які у значній мірі впливають на кінетику [284]. Виділення газоподібної фази впливає на кінетику дифузійних процесів, тому що у процесі росту та відриву бульбашок газу турбулізується дифузійний пограничний шар рідини, зменшується його товщина і, відповідно, зростає коефіцієнт масовіддачі. Крім цього газовими бульбашками перемішується рідинна фаза у її об'ємі, що створює ефекти нестационарності, які також впливають на коефіцієнт масовіддачі [100]. Досягнути даного ефекту, як встановлено попередніми дослідженнями у розділах 4 і 5, можливо вакуумуванням системи під час розчинення твердих тіл у рідині. Вакуумуванням системи досягається холодне кипіння рідини і виникають ефекти аналогічні хімічному кипінню.

У літературних джерелах основна увага приділяється процесам хімічної взаємодії, ігноруючи при цьому теплові ефекти, що супроводжують ці взаємодії. Процес протікає на поверхні твердого тіла і це впливає на масообмін. У роботі [286], розглянуто тепломасообмін під час взаємодії твердого тіла кулястої форми з рідинним реагентом, який лімітується дифузійною кінетикою. Теоретично визначено температури поверхні твердого тіла, розподіл температур у рідині та твердому тілі та розраховано коефіцієнти масовіддачі для різних концентрацій реагента.

Метою даного дослідження було визначення температурних полів у твердому тілі, яке може бути представлено як напівбезконечне, один кінець якого взаємодіє з рідинним реагентом. Такі процеси використовуються у процесах металообробки з метою надання протяжним виробам певних форм, що вимагаються технологією.

### 7.1.1 Матеріали і методи експериментального дослідження

Експериментальні дослідження проводились на експериментальній установці (рис.7.1). Установка представляла скляний посуд 1, у який заливався розчин соляної кислоти концентрацією  $80 \text{ кг/м}^3$ . Об'єм залитої кислоти становив  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Початкова температура кислоти складала  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  і підтримувалась за допомогою термостатуючого пристрою 3. Використання такого пристрою дозволяло відводити тепло екзотермічної реакції, що відбувалась між цинком та розчином хлорної кислоти. Хімізм процесу відбувається згідно реакції



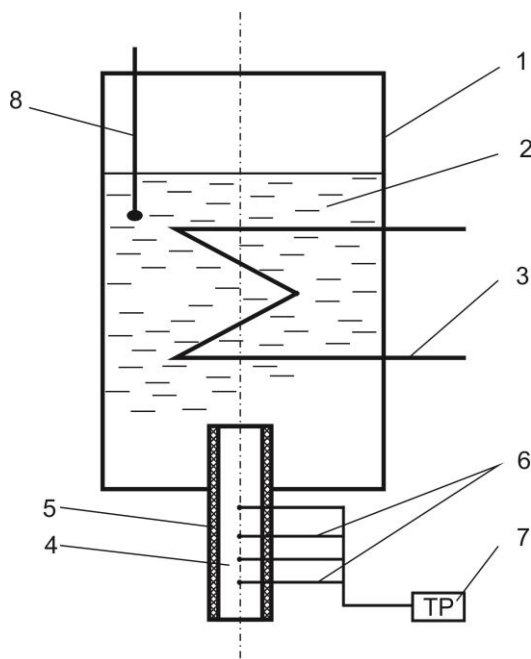
де  $Q_R = 8821 \text{ кДж/кг}$  – тепловий ефект реакції.

Тверда фаза представляла собою стержень 4 площею поперечного перерізу  $2 \times 2 \text{ см}$ . Бокова поверхня стержня була покрита шаром ізоляції 5. По висоті стержня вставлялись термопари 6, що приєднувались до реєструючого приладу 7. Температура рідинного середовища контролювалась скляним



термометром 8. Реакція між цинком та хлорною кислотою відбувалась лише на відкритій верхній поверхні цинку і тепло реакції передавалось конвекцією в об'єм рідини та теплопровідністю у тверде тіло.

За допомогою термостата температура у рідині залишалась незмінною та рівною  $T_0$ . Тепло реакції спричиняє підвищення температури поверхні твердого тіла і поширюється теплопровідністю у це тіло. Таким чином поверхня твердого тіла, що контактує з реагентом, є джерелом тепла та найвищої температури. Ця температура визначається умовами протікання хімічної реакції. Тепло поширюється у металічний стержень, у якому на певних віддальх встановлено термопари, що визначають температуру як функцію координати і часу  $T(x, \tau)$ . Час експериментального дослідження було вибрано невеликим, що означало незначне зменшення товщини верхньої границі твердого тіла.



- 1 – скляний посуд; 2 – розчин кислоти; 3 – термостатична система;  
 4 – металевий (цинковий) стержень; 5 – ізоляція; 6 – термопари;  
 7 – реєструючий прилад; 8 – скляний термометр

Рисунок 7.1 – Схема експериментальної установки

Одержані експериментальні дані вимірювань у певних точках твердого тіла температур наведено у виді точок на графіку (рис.7.3). Ці дані порівняно з теоретично розрахованими на основі нестационарної теплопровідності

твердих тіл. Дана хімічна реакція лімітується не хімічною кінетикою, а належить до дифузійно контрольованих, інтенсивність протікання яких визначається коефіцієнтом масовіддачі [284]. Експериментально визначене значення коефіцієнта масовіддачі для концентрації хлорної кислоти  $80 \text{ кг/м}^3$  становить  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ . Це значення було використано у роботі під час теоретичного визначення температурного поля.

### 7.1.2 Теоретичний аналіз розподілення температури у твердому тілі

Задача зводиться до розгляду процесу теплообміну всередині твердого тіла, на одному кінці якого є постійне джерело тепла. У даному випадку тверде тіло можна розглядати як напівнескінчене. Особливістю наших досліджень є та обставина, що поверхнєве тепло поширюється не лише у тверде тіло теплопровідністю, але і у рідину конвективним теплообміном. Густина теплових потоків будуть дорівнювати сумарному тепловому потоку за рахунок хімічної реакції на поверхні твердого тіла [285]

$$q = q_k + q_t, \quad (7.2)$$

де  $q$  – загальна густина теплового потоку на поверхні контакту фаз,  $\text{Вт/м}^2$ ;

$q_k$  – густина теплового потоку, що конвективно передається від поверхні твердого тіла до рідини  $\text{Вт/м}^2$ ;

$q_t$  – густина теплового потоку, що передається від поверхні твердого тіла теплопровідністю у це тіло,  $\text{Вт/м}^2$ .

Густина теплового потоку  $q$  на поверхні розділу фаз визначається добутком концентрації кислоти  $C_0$  на коефіцієнт масовіддачі  $\beta$ , що дорівнює масовій кількості кислоти, що прореагувала, на тепловий ефект реакції  $Q_R$  і представляється залежністю

$$q = C_0 \cdot \beta \cdot Q_R = 141136 \text{ Вт/м}^2. \quad (7.3)$$

Отже, дана питома кількість тепла виділяється на поверхні взаємодії та роз приділяється на два потоки у тверде тіло та в об'єм рідини за своїми

законами: теплопровідністю у твердому тілі та конвективним теплообміном у об'єм рідини.

Математично дана задача формулюється у виді диференціального рівняння теплопровідності з постійно діючим джерелом тепла на поверхні твердого тіла, питома потужність якого  $\gamma$  [Вт/м<sup>3</sup>]. Питома потужність визначається як кількість тепла  $Q$ , що виділяється на поверхні взаємодії твердого тіла з рідким реагентом віднесена до одиниці об'єму рідини. Кількість тепла дорівнює густині теплового потоку на поверхні контакту фаз помноженій на поверхню взаємодії

$$Q = q \cdot F = 55,6 \text{ Вт.}$$

Питома потужність  $\gamma$  дорівнює тепловому потоку віднесеному до об'єму рідкого реагента [285]

$$\gamma = \frac{Q}{W} = 5,65 \cdot 10^4 \text{ Вт / м}^3.$$

де  $F$  – поверхня твердого тіла, що приймає участь у хімічній взаємодії;

$W$  – об'єм рідкого реагента.

### 7.1.3 Визначення температури поверхні взаємодії

Сформулюємо дану задачу у виді диференціального рівняння теплопровідності з постійно діючим джерелом тепла на поверхні твердого тіла, початковою умовою та граничною умовою третього роду, тому що у рідку фазу тепло передається конвективним теплообміном

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\gamma}{c \cdot \rho} \quad (7.4)$$

$$T_1(x,0) = T_0 ; T_1(\infty,0) = T_0 \quad (7.5)$$

$$\alpha(T_n - T_1) - \lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = k_R Q_R c_0 \quad (7.6)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0 \quad (7.7)$$

Розв'язок подібної задачі щодо температури у твердому тілі як функції координати та часу, а також густини теплового потоку наведено у [289], Відмінність представленого нами рішення від розглянутого у [289], полягає у тому, що у дисертаційній роботі розглядається поверхневе джерело тепла, а у [289] – об'ємне. Скористатись граничною умовою, наведеною у [289] можливо за умови визначення густини теплового потоку на поверхні взаємодії, що передається у тверде тіло теплопровідністю,  $q_t$ . Відповідно до представленої задачі та користуючись рішенням [289] величина  $q_t$  може прийняти значення [285]

$$q_t = (T_n - T_0) \sqrt{\frac{\lambda c \rho}{\pi \tau}} - 2\gamma \sqrt{\frac{a \tau}{\pi}}, \quad (7.8)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності твердого тіла, Вт/(м·К);

$c$  – теплоємність твердого тіла, Дж/(кг·К);

$\rho$  – густина твердого тіла, кг/м<sup>3</sup>;

$a$  – коефіцієнт температуропровідності, м<sup>2</sup>/с;

$T_n$  – температура поверхні твердого тіла.

З врахуванням залежності (7.8) гранична умова (7.6) прийме вид

$$\alpha(T_n - T_0) + (T_n - T_0) \sqrt{\frac{\lambda c \rho}{\pi \tau}} - 2\gamma \sqrt{\frac{a \tau}{\pi}} = k_R Q_R c_0. \quad (7.9)$$

З рівняння (7.9) можна визначити температуру поверхні  $T_n$  як функцію часу. Підстановка значень параметрів, що входять у залежність (7.9), приводить її до виду

$$141136 = (T_n - T_0) \left( 2110 - \frac{10111,5}{\sqrt{\tau}} \right) - 412,8 \sqrt{\tau}. \quad (7.10)$$

Як приклад, наведено розрахунок температури поверхні взаємодії твердого тіла з реагентом для концентрації реагента  $C_R = 80$  кг/м<sup>3</sup>; коефіцієнт масовіддачі  $\beta = 2 \cdot 10^{-4}$  м/с; тепловий ефект реакції  $Q_R = 8821 \cdot 10^3$  Дж/кг.

Питомий тепловий потік дорівнює

$$q = 80 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 8821 \cdot 10^3 = 141136 \text{ Вт/м}^2.$$

Питома потужність  $\gamma$  дорівнює

$$\gamma = \frac{Q}{W} = 5,65 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^3.$$

Розрахунок температури поверхні проводимо згідно залежності (7.10). Наприклад, для часу  $\tau = 1\text{с}$  визначене теоретичне значення  $T_n = 31,6^\circ\text{C}$ . Ці дані вказують на швидкий початковий нагрів поверхні.

На рис. 7.2 представлено результати розрахунків температури поверхні твердого тіла для наведеної реакції та умов її проведення. Наведені дані показують, що значна зміна температури поверхні твердого тіла спостерігається у початкові моменти часу. Якщо у перший період температура поверхні за 500с зростає з 20 до  $79,4^\circ\text{C}$  і різниця становить  $59,4^\circ\text{C}$ , то у другий період з 500 до 1000 с температура змінюється з  $79,4^\circ\text{C}$  до  $80,7^\circ\text{C}$  і різниця температур становить  $1,3^\circ\text{C}$ . Це означає, що з часом процес з нестационарного переходить у стаціонарний.

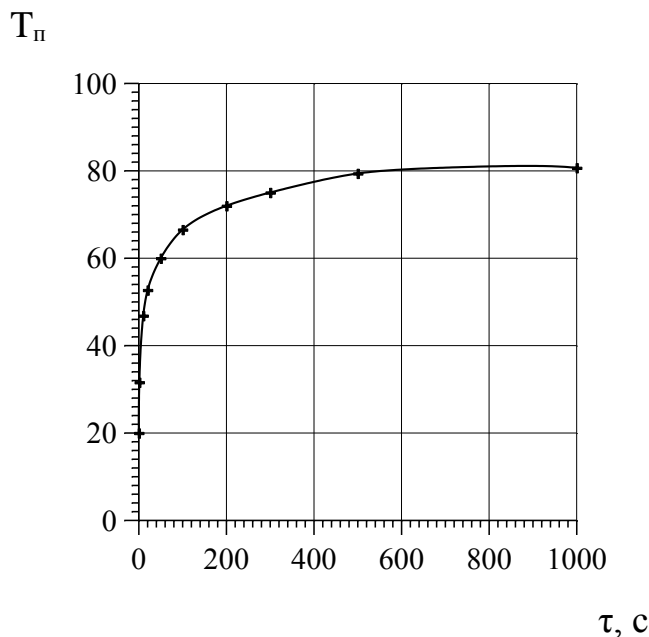


Рисунок 7.2 – Температура поверхні взаємодії твердого тіла з кислотою, визначена згідно залежності (7.10)

Розмірна обробка металевих виробів вимагає знання температурного поля по довжині заготовки. Якщо відома температура поверхні, то у

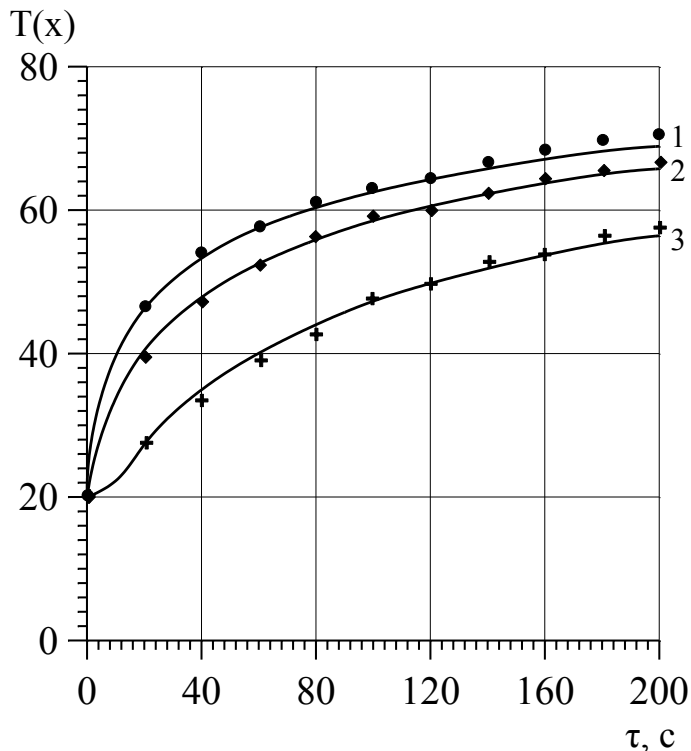
сформульованій задачі (7.4) – (7.7) змінюється гранична умова (7.6), яка приймає вид [287]

$$T(0, \tau) = T_n = \text{const.} \quad (7.11)$$

Рішення цієї системи має вид [289]

$$\frac{T(x, \tau) - T_0}{T_n - T_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a \cdot \tau}}\right). \quad (7.12)$$

Теоретично визначене значення температури  $T(x, \tau)$  згідно рішення (7.12) представлено на рис.7.3 у вигляді суцільних ліній. Точками подано результати експериментальних визначень температури на довжинах 1, 2, 5 см від поверхні взаємодії. Спостерігається задовільний збіг теоретичних та дослідних результатів. Дещо перевищені дослідні результати над теоретичними пояснюються незначним розчиненням твердої фази та зменшення віддалі  $x$ , яка у теоретичних розрахунках приймається постійною.



суцільні криві – теоретичне рішення згідно залежності (7.12);  
 точки – експериментальні результати визначені на відстанях  
 $x$ : 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$  м; 2 –  $2 \cdot 10^{-2}$  м; 3 –  $5 \cdot 10^{-2}$  м  
 Рисунок 7.3 – Зміна температури з часом по висоті стержня

## **7.2 Тепломасообмін під час взаємодії твердого тіла кулястої форми з рідким реагентом**

Процесу розчинення присвячено ряд публікацій, наведених у літературному огляді дисертаційної роботи, у зв'язку з широким застосуванням методу. Теорія та практика цього процесу для ізотермічних умов достатньо добре опрацьована. Ця теорія узгоджується із іншими масообмінними процесами, разом із цим володіючи рядом специфічних особливостей, наприклад, зникненням твердої фази у процесі розчинення, виділенням нерозчинних чи газоподібних продуктів, особливо під час хімічного розчинення. Дифузійно контрольоване хімічне розчинення характеризується значними тепловими ефектами. Тепло виділяється на поверхні твердої фази і поширюється теплопровідністю у твердому тілі та конвекцією у рідинному середовищі. Створюються нестационарні процеси тепло– і масообміну. Врахування однакової гідродинаміки приводить до аналогій між цими двома процесами. Наявність інтенсивного перемішування приводить до створення ефекту ізотропної турбулентності, яка носить локальний характер. Даний метод рекомендований для теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі. Створення умов хімічного розчинення з виділенням газоподібних продуктів може бути здійснено методом вакуумування системи, коли умови на границі контакту фаз визначаються газовою або паровою фазами. Теплові явища під час здійснення масообміну в системі рідина – тверде тіло визначаються законами теплових процесів, наведених у [289].

### **7.2.1 Теоретична частина**

Процеси розчинення твердого тіла, що протікають у дифузійній області, визначаються в основному законами молекулярної та конвективної дифузії. У той же час кожна взаємодія супроводжується певним тепловим ефектом, причому його значення можуть приймати додатні або від'ємні

значення. У випадку незначних теплових ефектів виділенням теплоти можна знехтувати, а температуру оцінювати за середнім значенням. Разом з цим, у багатьох випадках цим ефектом знехтувати неможливо. Відмітимо особливості такого тепло–масообміну [286]:

- ✓ джерело тепла знаходиться на поверхні взаємодії;
- ✓ потужність джерела тепла визначається тепловим ефектом та коефіцієнтом масовіддачі;
- ✓ масообмін нерозривно зв'язаний з теплообміном;
- ✓ теплота відводиться теплопровідністю у тверде тіло та конвекцією у розчин;
- ✓ у зоні взаємодії підтримується найвища температура, що впливає на фізико–хімічні властивості.

У першому наближенні можна прийняти, що коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  змінює своє значення у залежності від температури  $T$  згідно з лінійним законом

$$\beta = \beta_0(1 + \sigma T_n), \quad (7.13)$$

де  $\beta_0$  – коефіцієнт масовіддачі за початкової температури;

$\sigma$  – коефіцієнт пропорційності.

Кількість тепла  $Q$ , що виділяється на одиниці поверхні за одиницю часу, дорівнює

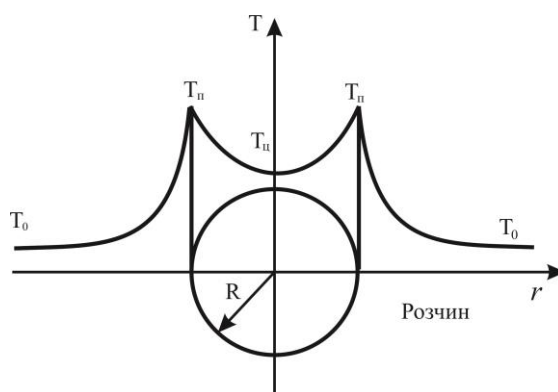
$$Q = \beta_0(1 + \sigma T_n) C_R Q_R, \quad (7.14)$$

де  $C_R$  – концентрація;

$Q_R$  – тепловий ефект взаємодії.

Схему розподілу температур у твердому тілі та у рідинному середовищі зображено на рис.7.4. Враховуючи поверхневу взаємодію, найвища температура спостерігається на поверхні сферичного твердого тіла, значно змінюючи усі фізико–хімічні характеристики, які використовуються під час розрахункових визначень коефіцієнтів тепловіддачі та масовіддачі, а також коефіцієнтів дифузії..





$T_n$  – температура поверхні твердого тіла;  $T_ц$  – температура центра твердого тіла;  $T_0$  – початкова температура твердого тіла і рідини

Рисунок 7.4 – Схема розподілу температур у твердому тілі та рідинному реагенті під час їх взаємодії, що супроводжується значним тепловим ефектом

Поширення тепла у твердому тілі для тіл сферичної форми визначається диференціальним рівнянням теплопровідності [289]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \tau > 0; 0 < r < R \quad (7.15)$$

У залежності (7.15)  $T$  – температура;  $r$  – плинний радіус;  $R$  – радіус твердої частинки;  $a$  – коефіцієнт температуропровідності.

Гранична умова визначається розподілом тепла, що виділяється на поверхні (7.14), яке розподіляється між розчином конвективним теплообміном та твердою частинкою теплопровідністю [286]

$$\beta_0(1 + \sigma T_n) C_R Q_R = \lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_n + \alpha(T_n - T_1), \quad (7.16)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності твердого тіла;

$\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі;

$T_n$ ,  $T_1$  – температура поверхні твердого тіла та температура рідинного середовища.

Початкові умови для даного випадку взаємодії будуть рівні

$$T(r, \tau = 0) = T_0; T_1(\tau) = T_0. \quad (7.17)$$

Введемо безрозмірні параметри:

$\varphi = \frac{r}{R}$  – безрозмірний радіус;

$Fo = \frac{\alpha \tau}{R^2}$  – число Фур'є ;

$Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}$  – число Біо;

$T^* = \frac{\beta_0 C_R Q_R R}{\lambda}$  – параметр, що має розмірність температури.

Таким чином, задача формулюється у виді диференціального рівняння з граничними та початковими умовами, записана у безрозмірній формі

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial T}{\partial \varphi}, \\ Bi(T_n - T_0) + \left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = T^*(1 + \sigma T_n), \\ T(\varphi, 0) = T_0; T_1(Fo) = 0, \\ \left( \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0. \end{cases} \quad (7.18)$$

Задача (7.18) рішалась методом, оснований на перетворенні Лапласа. Рішення складається із нульового кореня та інших коренів характеристичного рівняння, яке для даного випадку, коли об'єм рідинної фази приймався великим, має вид

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{Bi - T^* \sigma - 1}. \quad (7.19)$$

Розподіл температур у твердому тілі на основі рішення задачі (7.18) має вид

$$\frac{T - T_0}{T^*(1 + \sigma T_0)} = \frac{1}{Bi - T^* \sigma} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 - Bi + T^* \sigma)}{[\mu_n^2 + (1 - Bi + T^* \sigma)(T^* \sigma - Bi)] \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (7.20)$$

У випадку, коли коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  змінюється незначно, рішення (7.20) спрощується і його можна записати наступним чином

$$\frac{T - T_0}{T^*} = \frac{1}{Bi} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(Bi - 1)}{[\mu_n^2 + Bi(Bi - 1)] \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (7.21)$$

Рішення (7.21) дозволяє теоретично визначити температуру у центрі кулястої частинки, що дозволяє експериментально перевірити теоретичне

рішення та допущення незначної зміни коефіцієнта масовіддачі у рідинній фазі. У центрі кулі значення  $\varphi = 0$ , а

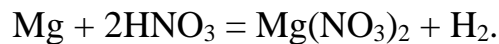
$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\mu_n \varphi} = 1,$$

тому рішення для  $T = T_u$  буде рівним

$$\frac{T_u - T_0}{T^*} = \frac{1}{Bi} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(Bi - 1)}{[\mu_n^2 + Bi(Bi - 1)] \cos \mu_n} e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (7.22)$$

### 7.2.2 Експериментальна частина

Суть експерименту полягала у тому, що хімічному розчиненню підлягала частинка магнію в нітратній кислоті згідно реакції [286]



Дана реакція лімітується не хімічною кінетикою, а належить до контрольованих дифузійно. Тепловий ефект цієї взаємодії складає 19385 кДж/кгMg, або 3740 кДж/кгHNO<sub>3</sub>. Встановлено аналогію між процесом масовіддачі та процесом тепловіддачі. В області значень концентрації нітратної кислоти 5 – 60 кг/м<sup>3</sup> нами визначалось значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  для різних значень концентрацій. До особливостей цього процесу належить віднести наявність газової фази (у даному випадку водню), що виділяється під час протікання реакції. Зародження, ріст та відрив бульбашок газу від поверхні твердого тіла безпосередньо діє на пограничний дифузійний шар рідини, викликаючи його переміщення, а під час відриву бульбашок здійснюючи його руйнування. Відрив бульбашок від поверхні сприяє підведенню свіжого реагента з об'єму рідини замість рідини на поверхні частинки, концентрація якої наближається до нуля. Створюється ситуація, за якої зростання концентрацій збільшує утворення бульбашок, що приводить до зростання коефіцієнта масовіддачі. Аналогічна картина

спостерігається під час кипіння рідини, коли збільшення пароутворення викликає зростання коефіцієнта тепловіддачі.

Експерименти проводились на експериментальній установці у посуді, куди заливався розчин нітратної кислоти заданої концентрації і система термостатувалась до температури  $+20^{\circ}\text{C}$ . Фіксувались температура поверхні частинки цифровим вольтметром і температура рідини скляним термометром. Великий об'єм розчину забезпечував незначне підвищення температури розчину. Коефіцієнт тепловіддачі визначався з рівняння тепловіддачі. Коефіцієнт масовіддачі визначався з рівняння масовіддачі. Втрата маси визначалась зважуванням частинки магнію через певні проміжки часу. Взаємозв'язок кінетичними коефіцієнтами масовіддачі  $\beta$  та тепловіддачі  $\alpha$  встановлено на основі експериментів і відповідає залежності у границях  $1 \cdot 10^{-4} < \beta < 4 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$

$$\alpha = 750 + 1,7 \cdot 10^7 \beta.$$

На рис. 7.5 наведено розрахункові (формула (7.22)) (суцільна лінія) та експериментальні заміри температури (точки) за допомогою термопари, встановленої у центрі частинки магнію для різних концентрацій нітратної кислоти. Задовільне співпадіння розрахункових та експериментальних значень температур свідчить про можливість використання теоретичного розрахунку температури та застосування цих температур до визначення фізичних параметрів розчинення, що супроводжується значними тепловими ефектами.

Співставлені розрахункові значення температур та експериментальні результати підтверджують теоретично визначені температури у зоні взаємодії. Наведена математична модель може бути використана під час розрахунків процесів масообміну твердого тіла з рідким реагентом, що супроводжується значними тепловими ефектами.

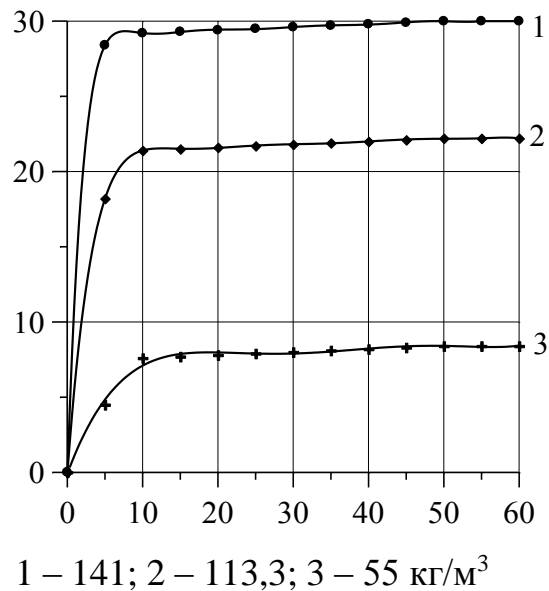


Рисунок 7.5 – Співставлення розрахункових (суцільні лінії) та експериментальних значень температур центра кулі для концентрацій кислоти:

#### Висновки до сьомого розділу

1. Розглянуто дифузійно контрольований процес розчинення твердих тіл, який супроводжується значним тепловим ефектом у зоні взаємодії, що змінює фізико–хімічні параметри рідини у зоні взаємодії.

2. Розроблено математичну модель нестационарного процесу теплообміну з поверхневим джерелом тепла, що дозволяє визначити температури у твердому тілі та рідинному середовищі.

3. Наведено аналогію теплообміну та масообміну, яка визначається однаковою гідродинамічною обстановкою у зоні реакції.

4. Співставлені розрахункові значення температур та експериментальні результати підтверджують теоретично визначені температури у зоні взаємодії.

Матеріали даного розділу висвітлено у публікаціях [285, 286, 287].

**РОЗДІЛ 8****ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОЦЕСІВ  
МАСООБМІНУ З ТВЕРДОЮ ФАЗОЮ****8.1 Прямотечійно – протитечійне розчинення калійної руди.  
методика розрахунку****8.1.1. Постановка проблеми**

Процеси розчинення знаходять широке застосування у хімічній, харчовій, природоохоронній технологіях. Розчинення представляє собою процес переходу твердої фази до розчину і може супроводжуватись повним зникненням твердої фази. З кінетичної точки зору розчинення може протікати у дифузійній, кінетичній чи змішаній області. Розчинником може бути вода чи водні розчини кислот, лугів, солей. Широке застосування розчинення знайшло у галургії під час перероблення природних солей .

Наведені у літературних джерелах дані щодо розчинення стосуються окремих твердих частинок або ансамблю монодисперсної твердої фази. Природні солі представляють складні полідисперсні суміші, які перед розчиненням підлягають подрібненню. У промислових умовах розчинення відбувається у апаратах – розчинниках. Широке застосування знайшли шнекові горизонтальні розчинники, у яких транспорт твердої фази відбувається шнековим транспортером, а рідка фаза переміщується самотечією. Калійні солі представляють собою складну суміш солей, які також можуть розчинятись. У найбільшій кількості знаходиться галіт NaCl.

Розрахунок апаратів–розчинників у випадку полідисперсної суміші є значно складнішим у порівнянні до монодисперсної суміші, тому цій проблемі у літературі приділено недостатньо уваги. Крім цього, представляє інтерес розчинення у газорідинному потоці, в якому інертна газова фаза виконує роль інтенсифікатора. Під час розчинення в апаратах періодичної дії

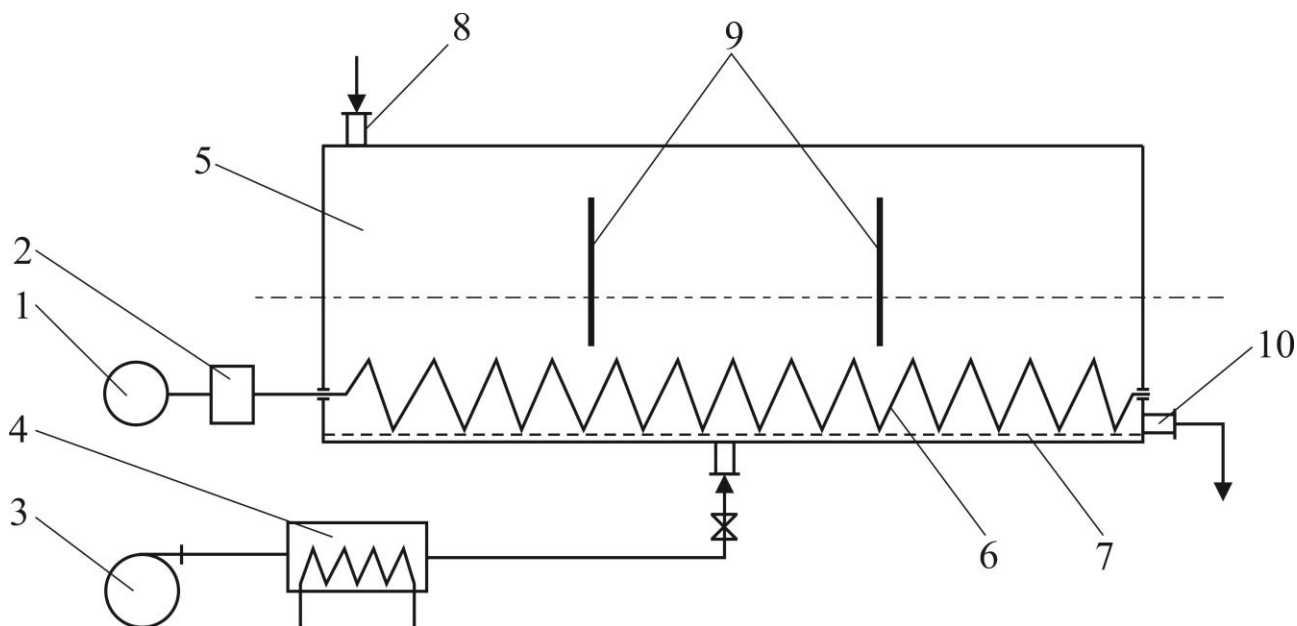
змінюється концентрація розчиненої речовини, що суттєво впливає на рушійну силу процесу, змінюючи при цьому швидкість розчинення.

Основна увага у літературних джерелах приділяється конкретним технологічним процесам, де основною стадією є розчинення. В основному розглядаються процеси одержання калійних добрив, обов'язковою стадією яких є розчинення твердої фази. Даний процес є складним через багатокomпонентність калійних солей, що враховується під час проведення розчинення. Розчинення належить до масообмінних процесів за участі твердої фази. Автори наукових робіт основну увагу приділяють дослідженню кінетики розчинення та інтенсифікації цього процесу. Значна частина робіт присвячена проблемам інтенсифікації масообміну у системах тверде тіло – рідина. Серед різних методів використовується інтенсифікація введенням у систему інертної газової фази. Цим методом досягається значне зростання коефіцієнта масовіддачі. У ряді робіт виникнення інертної фази досягається за рахунок створення вакууму у системі, за якого генерується парова фаза. Утворення парових бульбашок відбувається на твердій поверхні солі і це руйнує пограничний дифузійний шар, що приводить до явища не-стаціонарності, яке характеризується високими кінетичними коефіцієнтами.

Мета роботи полягала у дослідженні процесу розчинення калійної руди, що містила калію сульфат та хлорид, та представлення методики розрахунку системи апаратів–розчинників у протитечійно – прямотечійній схемі розчинення.

### **8.1.2 Експериментальне дослідження розчинення калійної солі**

Експериментальне дослідження розчинення проводилось у реакторі з механічним та пневматичним перемішуванням, який імітував одну з комірок промислового апарата, який зображено на рис.8.1.



1 – електродвигун; 2 – редуктор; 3 – вентилятор; 4 – теплообмінник; 5 – апарат – розчинник; 6 – шнек; 7 – диспергатор газу; 8 – штуцер подачі вихідної суспензії калійної солі; 9 – вертикальні перегородки; 10 – штуцер вивантаження твердо – рідинної суспензії після розчинення у даному апараті

Рисунок 8.1 – Принципова схема реактора – розчинника калійних солей:

Основною частиною установки для розчинення калійних солей є апарат – розчинник, який представляє собою апарат коритоподібної форми приблизно 2,5 м довжини та 1 м висоти. У нижній частині апарата розміщено шнек 6, основним завданням якого є переміщення твердої фази зліва направо, перемішування її та забезпечення контакту з рідиною. Апарат вертикальними перегородками 9 розділений на три частини. Кожну із цих частин можна вважати апаратом ідеального перемішування і разом з цим рідина та тверда фаза переміщуються зліва направо за проточною схемою. Через штуцер 10 твердорідинна суміш вивантажується за допомогою шламового насоса з даного апарата і поступає або в інший апарат – розчинник, або на сепаратор у кінцевій стадії розчинення з метою одержання концентрованого розчину калійних солей та спрямування їх на випарювання та кристалізацію.



У промисловому реакторі розчинення відбувається в умовах перемішування твердої та рідинної фаз шнековим перемішувачем – транспортером. За цих умов тверда фаза знаходиться на дні реактора, а рідина омиває її зверху. Транспортування твердої солі шнеком перемішує її та оновлює поверхню контакту солі з рідиною. З метою інтенсифікації процесу розчинення нами запропоновано встановити у нижній частині апарата диспергатор газової суміші 7, до якого поступатиме попередньо нагріте у теплообміннику 4 повітря від вентилятора 3. Температура повітря становитимете 70 – 80°C та відповідатиме температурі у апараті – розчиннику.

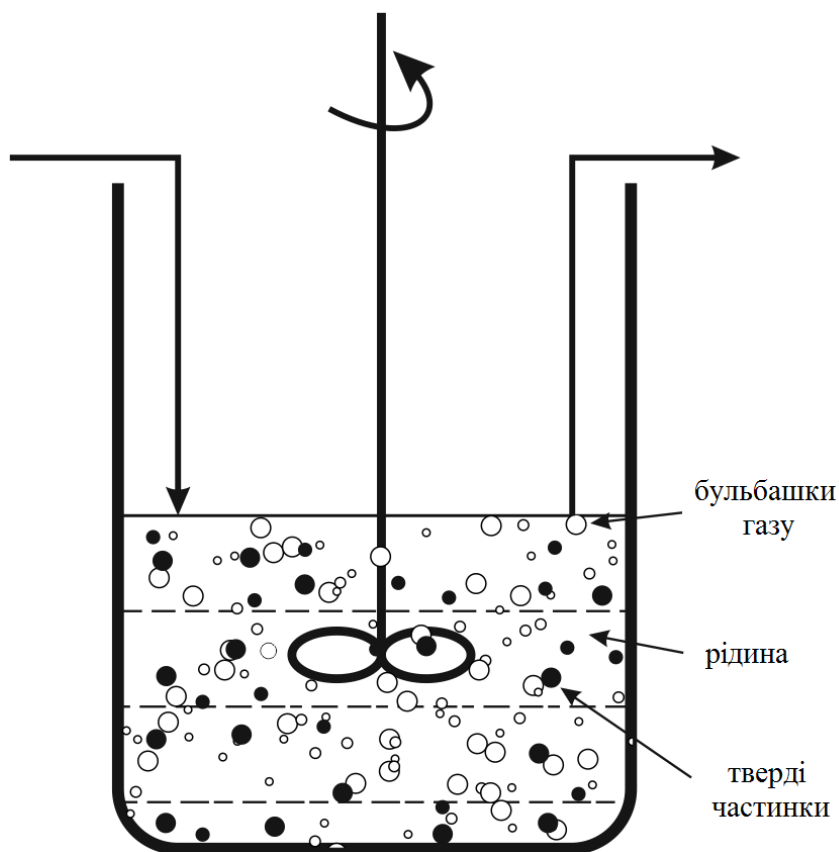


Рисунок 8.2 – Фізична модель розчинення калійної солі у реакторі – розчиннику з механічним та пневматичним перемішуванням

Нами фізично представлено одну модельну комірку, що моделює даний процес у реакторі з механічним перемішуванням (рис.8.2) за низьких чисел обертів, за яких рідина перемішувалась, а тверда фаза не переходила у зважений стан. У промислових умовах розчинення руди відбувається у

насиченому по натрій хлориду розчині, розчинність якого мало залежить від температури. У той же час розчинність калій хлориду у значній мірі визначається температурою і за умови зниження температури відбувається його кристалізація. За умови насиченого розчину натрій хлориду за температури 75°C розчинність калій хлориду  $C_S$  складає 235 кг/м<sup>3</sup>, або по іону K<sup>+</sup>  $C_S = 133,5$  кг/м<sup>3</sup>. Розсіюванням руди відбиралась фракція руди з середнім діаметром 3,0 мм. Густина руди становить  $\rho_S = 1950$  кг/м<sup>3</sup>. Визначення коефіцієнта масовіддачі проводилось під час розчинення калійної руди у насиченому розчині NaCl за відсутності у ньому іонів калію, так і за їх наявності, що відповідає промисловим умовам розчинення. Частота обертів перемішуючого пристрою становила  $80 \pm 5$  1/хв. Через певний час відбиралась проба рідини на аналіз іонів калію. З основного рівняння масовіддачі визначався коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  як величина, що характеризує інтенсивність процесу

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (C_S - \bar{C}) \cdot \Delta \tau}, \quad (8.1)$$

де  $\Delta M = W(C - C_0)$  – маса іонів калію, що розчинилась;

$W$  – об'єм рідини у апараті;

$C, C_0$  – кінцева та початкова концентрації іонів калію у розчині;

$\bar{C}$  – середня концентрація іонів калію у розчині;

$F$  – площа поверхні твердої фази;

$\Delta \tau$  – час розчинення.

Середня концентрація іонів калію у розчині визначалась як середньо арифметичне між початковою концентрацією та кінцевою.

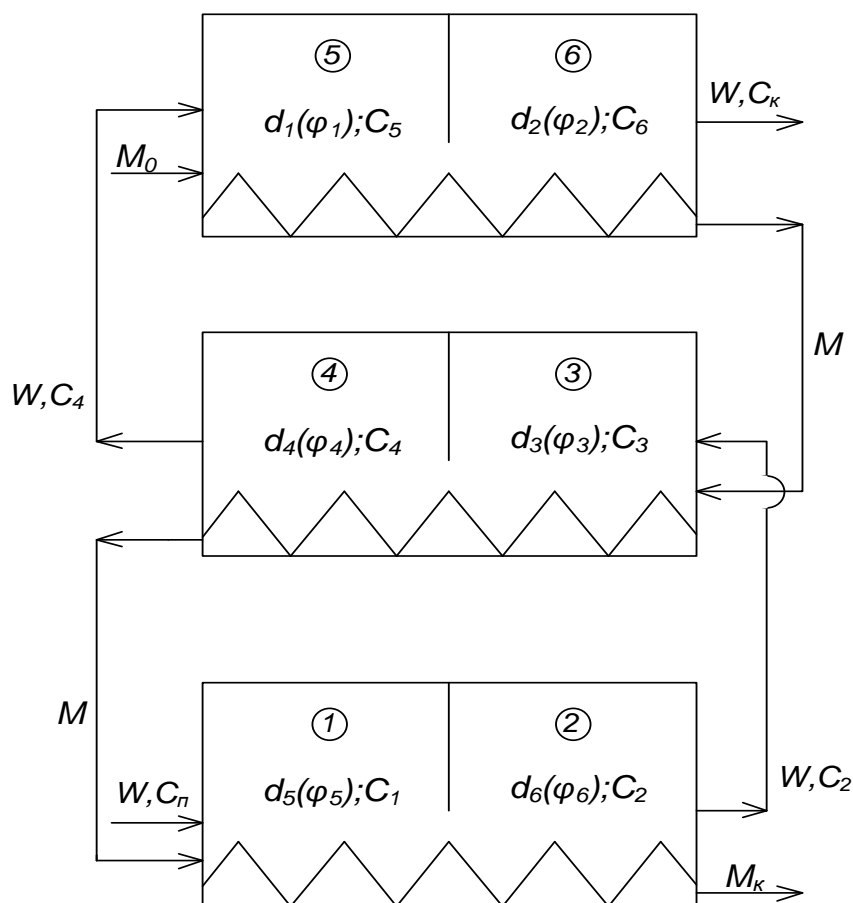
Визначене середнє значення коефіцієнта масовіддачі для чотирьох початкових концентрацій іонів калію у розчині дозволило встановити, що ремі коефіцієнти  $\beta$  незначно відрізняються від середньоарифметичного значення, яке дорівнює  $1,29 \cdot 10^{-5}$  м/с з похибкою 7,8%.

Нами досліджено вплив пневматичного перемішування на швидкість процесу розчинення калійної руди. На експериментальній установці (рис.8.2)

повітря у реактор подавалось через барботувальний пристрій, попередньо нагріте до  $75^{\circ}\text{C}$ . Частина твердої фази при цьому знаходилась у зваженому стані, що збільшувало контакт двох взаємодіючих фаз. Крім цього пневматичне перемішування впливає на коефіцієнт масовіддачі у сторону його збільшення. Визначене експериментально значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta = 2,15 \cdot 10^{-5}$  м/с.

### **8.1.3 Теоретичний розрахунок прямиотечійно – протитечійного розчинення калійної руди.**

На рис.8.3 представлено схему організації потоків твердої фази та рідини у системі з трьох розчинників. Згідно із схемою у кожному розчиннику тверда і рідка фази рухаються в одному напрямі і реалізується прямиотечійний рух. Разом з тим, у системі трьох апаратів – розчинників фази рухаються протитечійно. Нами розглядається випадок, коли кожен з апаратів розділений на дві частини вертикальними перегородками, які з певним наближенням перетворюють ці частини апарата у реактори ідеального перемішування. З врахуванням роздільних перегородок утворюється 6 окремих комірок. Нумерація комірок починається з комірки, в яку поступає свіжий розчин з початковою концентрацією  $C_n$ . Кінцевий розчин з максимальною концентрацією  $C_k$  виходить з шостої комірки. Тверда фаза у кількості  $M_0$  подається у 5 комірку верхнього розчинника. Рух двох фаз у комірках 5 і 6 відбувається прямиотечійно. Аналогічний рух фаз проходить у комірках 3 і 4 та комірках 1 і 2.



1 – 6 – комірки розчинників калійної руди;  $M$  – потоки твердої руди;  $W$  – рідка фаза;  $C$  – концентрації іонів калію;  $d$  – діаметр частинок;  $\varphi$  – відносний діаметр частинок твердої фази; індекси: 0 – початкове значення; к – кінцеве значення; 1 – 6 – номер комірки

Рисунок 8.3 – Прямотечійна – протитечійна схема потоків під час розчинення калійної руди

Така складна схема руху потоків пояснюється масообмінним процесом, який у значній мірі визначається рушійною силою, тобто різницею концентрацій. Прямотечійна схема дозволяє створювати великі рушійні сили та інтенсифікувати масообмін. Протитечійний рух дозволяє отримувати вищі кінцеві концентрації, що є важливим для технології розчинення.

Розрахунок процесу базується на кінетичних закономірностях, в основі яких лежить рівняння масовіддачі та матеріального балансу, які для першої комірки можуть бути записані

$$\begin{aligned} -\frac{dM}{d\tau} &= \beta \cdot F \cdot (C_S - C_1); \\ M_4 - M_5 &= W_c(C_1 - C_n). \end{aligned} \quad (8.2)$$

У системі рівнянь (8.2)

$C_n$  – початкова концентрація іонів калію у вихідному розчині, що поступає на розчинення з об'ємною витратою  $W_C$  ;

$C_1$  – концентрація іонів калію у першій комірці;

$M_4$  – масова витрата іонів калію, що поступає з 4 комірки з твердою фазою;

$M_5$  – масова витрата іонів калію, що залишає 5 комірку.

У системі (8.2) змінними є три величини:  $M$ ,  $F$  і  $C$ . Значення масової витрати  $M$  та поверхню розчинення  $F$  можна виразити через діаметр твердої фази. Кінетичне рівняння за такої заміни матиме вид

$$-\int_{d_4}^{d_5} d(d) = \frac{2\beta}{\rho_S} (C_S - C_1) \cdot d\tau. \quad (8.3)$$

Після інтегрування одержуємо зміну розмірів частинок у першій комірці за час  $\Delta\tau$  перебування у ній твердорідинної суміші

$$d_5 - d_4 = \frac{2\beta}{\rho_S} (C_S - C_1) \cdot \Delta\tau. \quad (8.4)$$

Для будь-якої комірки кінетичне рівняння може бути записане

$$d_{i+1} = d_i - \frac{2\beta}{\rho_S} (C_S - C_j) \cdot \Delta\tau. \quad (8.5)$$

Відповідно рівняння матеріального балансу розчинення має вид

$$M_i - M_{i+1} = W(C_{j+1} - C_j) \quad (8.6)$$

Виразивши масу твердої фази через розміри частинок, рівняння (8.6) може бути записане

$$N \cdot \rho_S \cdot \frac{\pi}{6} (d_i^3 - d_{i+1}^3) = W(C_{j+1} - C_j) \quad (8.7)$$

$N$  – число частинок.

Розрахунок необхідно провадити для 6 комірок, у яких концентрація рідкої фази  $C$  поступово змінюється від 1 до 6 комірки, а діаметр частинок  $d$ , який представляє тверду фазу, у наступній послідовності комірок: 5;6;3;4;1;2.

Введемо безрозмірний розмір твердих частинок  $\varphi_i = \frac{d_i}{d_0}$ . Кінетичне рівняння (8.5) запишеться

$$\varphi_{i+1} = \varphi_i - A(C_S - C_j), \quad (8.8)$$

де постійна  $A = \frac{2\beta \cdot \Delta\tau}{\rho_s \cdot d_0}$ .

Балансове рівняння (8.7) з врахуванням безрозмірного розміру  $\varphi$  матиме вид

$$\varphi_i^3 - \varphi_{i+1}^3 = B(C_{j+1} - C_j), \quad (8.9)$$

У рівнянні (8.9) постійна  $B = \frac{6W}{N \cdot \pi \cdot \rho_s \cdot d_0^3}$ .

Згідно рівняння (8.8) одержуємо систему рівнянь для визначення безрозмірного параметра  $\varphi_i$  для шести комірок, рухаючись від першої комірки до шостої

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_0 - A(C_S - C_5) \\ \varphi_2 &= \varphi_1 - A(C_S - C_6) \\ \varphi_3 &= \varphi_2 - A(C_S - C_3) \\ \varphi_4 &= \varphi_3 - A(C_S - C_4) \\ \varphi_5 &= \varphi_4 - A(C_S - C_1) \\ \varphi_6 &= \varphi_5 - A(C_S - C_2) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Останнє рівняння системи (8.10) визначає ступінь розчинення  $\eta$

$$\eta = \frac{M_0 - M_k}{M_0} = 1 - \varphi_6^3. \quad (8.11)$$

Використовуючи рівняння (8.9), складаємо другу систему з шести рівнянь

$$\begin{aligned} \varphi_0^3 - \varphi_1^3 &= B(C_5 - C_4) \\ \varphi_1^3 - \varphi_2^3 &= B(C_6 - C_5) \\ \varphi_2^3 - \varphi_3^3 &= B(C_3 - C_2) \\ \varphi_3^3 - \varphi_4^3 &= B(C_4 - C_3) \\ \varphi_4^3 - \varphi_5^3 &= B(C_1 - C_n) \\ \varphi_5^3 - \varphi_6^3 &= B(C_2 - C_1) \end{aligned} \quad (8.12)$$

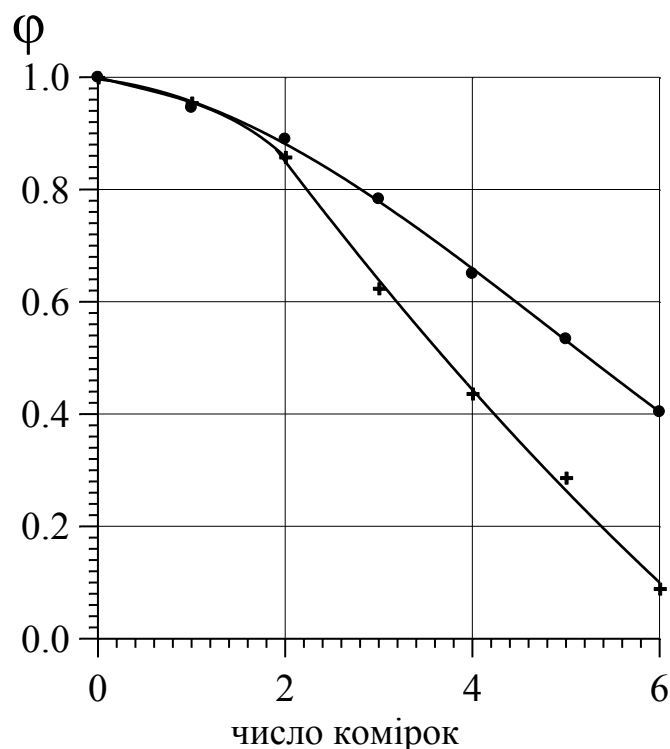
З рівняння (8.12) визначаємо значення концентрацій  $C$  та підставляємо у систему рівнянь (8.10). Одержуємо систему з 6 рівнянь з 6 невідомими значеннями відносного діаметра  $\varphi$ . Концентрація насичення  $C_s$  та початкова концентрація  $C_n$  є відомими. Кінцева система, яка підлягає рішенню, має вид

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 1 - A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(1 - \varphi_1^3 + \varphi_2^3 - \varphi_6^3) \\ \varphi_2 &= 1 - 2A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(2 - \varphi_1^3 + \varphi_2^3 - 2\varphi_6^3) \\ \varphi_3 &= 1 - 3A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(2 - \varphi_1^3 + 2\varphi_2^3 - \varphi_3^3 + \varphi_4^3 - 3\varphi_6^3) \\ \varphi_4 &= 1 - 4A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(2 - \varphi_1^3 + 3\varphi_2^3 - \varphi_3^3 + \varphi_4^3 - 4\varphi_6^3) \\ \varphi_5 &= 1 - 5A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(2 - \varphi_1^3 + 3\varphi_2^3 - \varphi_3^3 + 2\varphi_4^3 - \varphi_5^3 - 4\varphi_6^3) \\ \varphi_6 &= 1 - 6A(c_s - c_n) + \frac{A}{B}(2 - \varphi_1^3 + 3\varphi_2^3 - \varphi_3^3 + 3\varphi_4^3 - \varphi_5^3 - 5\varphi_6^3)\end{aligned}\tag{8.13}$$

Нами проведено розрахунок процесу прямотечійно–протитечійного розчинення згідно промислових даних, а саме діаметра частинок  $3 \cdot 10^{-3}$  м; початкової концентрації калійної солі у розчині, що подається на розчинення у першу комірку,  $C_n = 30$  кг/м<sup>3</sup>; концентрації насичення  $C_s = 124$  кг/м<sup>3</sup>. Визначене експериментально значення коефіцієнта масовіддачі, що прийняте у розрахунках,  $\beta = 2,15 \cdot 10^{-5}$  м/с. Розрахунок проводився для масової витрати твердої фази  $M_0 = 4$  кг/с; об'ємна витрата рідкої фази  $W = 0,08$  м<sup>3</sup>/с. Постійні величини  $A = 0,00132$ ;  $B = 0,02$ ;  $A/B = 0,066$ . Визначені нами теоретичні розрахунки наведено на рис. 8.4 у виді залежності відносного діаметра твердої фази  $\varphi_i$  від числа комірок розчинника. Як видно з наведеної кривої 1 кінцеве значення  $\varphi_6$  дорівнює 0,4. Це означає, що ефективність даного розчинення

$$\eta = 1 - \varphi_6^3 = 1 - 0,4^3 = 0,936.$$

Одержаний результат ступеня розчинення калійної солі  $\eta = 0,936$ , є задовільний. Разом з тим розчинення твердої фази зменшило діаметр частинок з відносного діаметра  $\varphi = 1$  до  $\varphi = 0,4$ , що свідчить про можливість розчинення дрібної фракції та збільшення виходу корисного компонента.



1 – розчинення за перемішування виключно механічним перемішуванням;

2 – розчинення під час інтенсифікації механічним перемішуванням та введенням нагрітого повітря

Рисунок 8.4 – Залежність відносного діаметра твердої фази  $\varphi_i$  від числа комірок розчинника

Подача нагрітого повітря у систему тверде тіло – рідина сприяє інтенсивному перемішуванню середовища та збільшенні коефіцієнта масовіддачі. Для умов лабораторного дослідження коефіцієнт масовіддачі збільшився і становив величину  $2,15 \cdot 10^{-5}$  м/с. Для даних умов визначено параметр  $A = 0,0022$ ; параметр  $B = 0,02$  і  $A/B = 0,11$ . Проведені розрахунки згідно моделі розчинення (8.13) представлені на рис.8.4 (крива 2) і показують зростання ефективності розчинення, коли кінцеве значення відносного діаметра твердої фази становить  $\varphi_6 = 0,0894$ , а ефективність розчинення дорівнює 0,9993.



## 8.2 Технологічна схема хемосорбційного процесу очищення димових газів від діоксиду сульфуру

### 8.2.1 Постановка проблеми

Діоксид сірки  $\text{SO}_2$  належить до токсичних газів, викиди якого визначаються мільйонами тонн. Потрапляючи до атмосфери діоксид сірки негативно впливає на навколишнє середовище, а також на здоров'я і самопочуття людей. Перш за все діоксид сірки є причиною зимового смогу, тому що він є одним із компонентів смогу, який може приводити до смертельних випадків. В атмосфері діоксид сірки з'єднуючись з водою утворює сульфатну та сульфідну кислоти, які, опадаючи на поверхню землі як кислотний дощ, викликають закислення ґрунтової поверхні та водних акваторій. Якщо існує замкнута водна поверхня, то підвищується кислотність води, що призводить до вимирання рослинного та тваринного світу. Випадання кислотних дощів до поверхні ґрунту, особливо у період вегетації рослин, приводить до їхнього пошкодження та зниження урожайності. Руйнуються також споруди архітектури, пам'ятники культури та культурного надбання народів. Крім того діоксид сірки спричиняється до руйнування озонового шару та парникового ефекту. Ці фактори заставляють шукати методи зменшення викидів до атмосфери діоксиду сірки. Найбільшим забрудником атмосфери є димові гази теплових електростанцій.

Цим методом може слугувати теоретично розроблений метод уловлення та знешкодження діоксиду сірки.

Досліджений у розділі 6 процес хемосорбційного очищення належить до хемосорбційних мокрих. До переваг його застосування слід віднести:

- висока ефективність очищення;
- дешевий хемосорбент – кальцію карбонат;
- невелика витрата води (лише на утворення гіпсу);

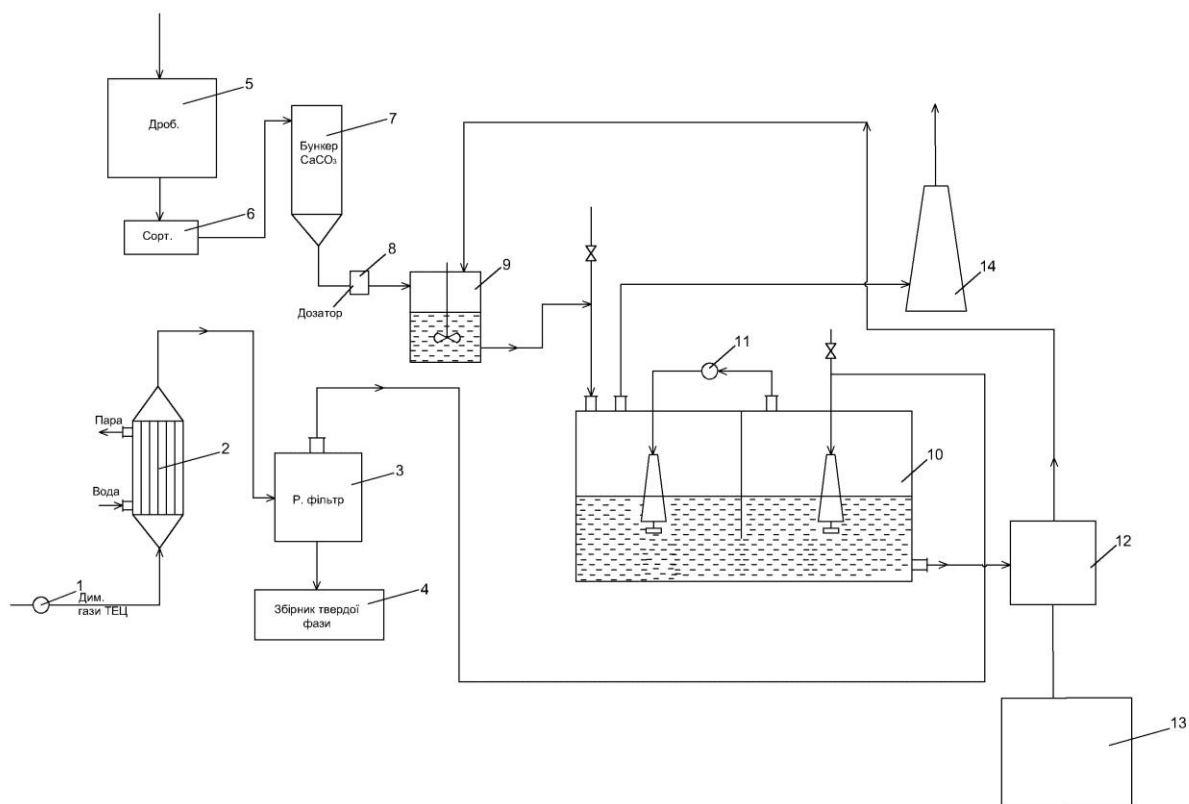
- утворення сполук, які не є шкідливими для навколишнього середовища;
- проста конструкція апарату – хемосорбера;
- використання тепла димових газів.

### 8.2.2 Опис технологічної схеми

Запропонована технологічна схема процесу очищення викидних димових газів теплових електростанцій від діоксиду сірки представлена на рис. 8.5. Пропонована технологічна схема (рис.8.5) працює наступним чином. Частина димових газів після спалювання вугілля у топці відбирається з загального потоку димових газів та вентилятором 1 подається у котел – утилізатор 2, де проходить їх охолодження до температури 70 – 80°C. Не усі викидні гази потребують очищення, лише деяка їх частина так, щоб після змішування неочищених викидних димових газів та очищених загальна кількість SO<sub>2</sub> не перевищувала гранично допустимого викиду, що встановлюється відповідними органами для даного енергопідприємства. Гази проходять додаткове очищення від твердих продуктів згорання у рукавному фільтрі 3. Тверді частинки збираються у збірнику 4, а очищені від твердих частинок димові гази направляються у апарат для хемосорбційного очищення від SO<sub>2</sub> 10.

Твердий сорбент кальцію карбонат подрібнюється у дробарці 5, після чого проходить сортування на установці для проведення сортування 6. Певна фракція твердої фази направляється у бункер для накопичення заданої фракції твердого сорбенту 7. Через дозатор твердої фракції 8 тверді частинки направляються у ємність для приготування вапнякової суспензії 9. З цієї ємності суспензія направляється в апарат для проведення хемосорбційної взаємодії 10. В апараті 10 відбуваються процеси, описані у розділі 6, внаслідок протікання яких тверда фаза кальцій карбонату перетворюється у кальцію сульфат. З приєднанням двох молекул води утворюється гіпс. Таким чином, у реакторі – апараті 10 утворюється тверда фаза – гіпс з залишками не

прореагованого кальцій карбонату. Ця твердофазна суспензія направляється на центрифугу 12, де проходить відділення твердої фази від води.



1 – вентилятор подачі частини димових газів на очищення від  $\text{SO}_2$ ; 2 – котел–утилізатор тепла викидних газів; 3 – рукавний фільтр для вловлення твердих частинок з димових газів; 4 – збірник твердої фази з рукавного фільтра; 5 – дробарка для подрібнення природного вапняку; 6 – механічне сортування твердої фази; 7 – бункер для накопичення заданої фракції кальцій карбонату; 8 – дозатор твердої фракції сорбенту; 9 – ємність для приготування вапнякової суспензії; 10 – апарат для проведення процесу хемосорбційного очищення від  $\text{SO}_2$ ; 11 – вентилятор перекачування газів з однієї комірки до другої; 12 – центрифуга; 13 – збірник гіпсу та залишків кальцій карбонату; 14 – димова труба

Рисунок 8.5 – Технологічна схема очищення димових газів теплових електростанцій від діоксиду сульфуру:

Тверда фаза направляється у збірник твердої фази, в основному гіпсу, після чого проходить його практичне застосування. Рідка фаза після

центрифуги направляється у ємність для приготування вапнякової суспензії 9. Димові гази через димову трубу видаляються до атмосфери.

Основним апаратом у даній технологічній схемі є апарат для проведення хімічної взаємодії 10. В апараті проходять усі хімічні перетворення, які розглянуто у розділі 6. Першою стадією є абсорбція  $\text{SO}_2$  водою з утворенням сульфітної кислоти. Утворена кислота зразу вступає у взаємодію з частинками кальцій карбонату з утворенням кальцій сульфіту. Свідченням швидкого перетворення сульфітної кислоти у сіль є той факт, що визначена аналітично концентрація сульфітної кислоти практично наближається до нуля. У подальшому проходять процеси окиснення у рідкій фазі кальцій сульфіту до кальцій сульфату з утворенням кристалогідрату гіпсу. Нами рекомендовано до впровадження не однокамерний апарат, а двокамерний з протитечійним рухом газового потоку та твердо – рідинної реакційної суміші. Апарат вертикальною перегородкою розділений на дві частини *a* та *б*. Газова фаза рухається в апараті з комірки *a* до *б*. Твердо – рідинна суміш навпаки з *б* до *a*. Таким чином, у комірці *a* свіжа газова суміш, яка подається в апарат імпелерною мішалкою, контактує з системою, що частково прореагувала у комірці *б* і сприяє більш високому ступеневі перетворення кальцій карбонату до кальцій сульфату. Газова фаза з комірки *a* вентилятором 11 подається в імпелерну мішалку комірки *б* та реагує зі свіжо приготовленою водною суспензією кальцій карбонату.

### **8.3 Розрахунок процесу фільтраційного сушіння**

Методика розрахунку установок фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів розроблена із врахуванням рекомендацій наведених у [6, 56, 64]. Для розрахунку технологічних параметрів теплового агенту розроблена у Excel програма (наведена у додатку А), яка дає змогу визначити енергетичні затрати на процес фільтраційного сушіння залежно від необхідної

продуктивності, початкового і кінцевого вологовмісту, температури теплового агента і швидкості його фільтрування.

Щоби розрахувати конструктивні розміри установки фільтраційного сушіння поступають наступним чином:

1. Попередньо визначають основні параметри матеріалу, який необхідно висушувати. Визначають початковий, і кінцевий вологовміст, пористість шару  $\varepsilon_{ш}$  і окремих частинок  $\varepsilon_{вн}$ , кількість вологи, яку необхідно видалити, а також уявну і насипну густину, питому поверхню, коефіцієнти теплопровідності і теплоємності матеріалу із технічних довідників.
2. На основі властивостей вологого матеріалу обирають температуру теплового агента та швидкість його фільтрування.
3. Обирають необхідну товщину стаціонарного шару вологого дисперсного матеріалу (в межах 60 – 120 мм), залежно від необхідної продуктивності, гідродинамічних характеристик стаціонарного шару та початкової вологості матеріалу.
4. Згідно розрахункової залежності наведеній у [3] розраховують час висушування шару дисперсного матеріалу, який висушується у першому періоді від початкового до критичного вологовмісту:

$$\tau_1 = \frac{w_{zn}^c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s}{\beta \cdot \sigma \cdot (x_{нас} - x_n) \cdot \rho}$$

5. Розраховують час висушування вологого матеріалу, який висушується від критичного до кінцевого вологовмісту за розрахунковою залежністю [3]:

$$\tau_{II}' = \frac{R^2}{D_w} \cdot \frac{\Delta\rho}{x_{нас} - x_n} \cdot \left( \frac{1}{6} - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{w_K^c}{w_{кр}^c} \right)^{2/3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{w_K^c}{w_{кр}^c} + \frac{1}{3 \cdot Bi_d} \cdot \left( 1 - \frac{w_K^c}{w_{кр}^c} \right) \right)$$

6. Розраховують час висушування до заданого вологовмісту матеріалом, який контактує із перфорованою перегородкою і висушується

виключно у другому періоді сушіння за розрахунковою залежністю [3]:

$$\tau_{II}'' = \frac{R^2}{D_w} \cdot \frac{\omega \cdot \Delta\rho}{x_{нас} - x_n}$$

7. Визначають сумарний час сушіння вологого матеріалу до заданого вологовмісту:

$$\tau_3 = \tau_I + \tau_{II}' + \tau_{II}''$$

8. Задаються коловою швидкістю обертання барабану (в межах  $v_k = 0,5 \div 2,0$  м/хв залежно від загального часу сушіння  $\tau_3$  та заданої продуктивності), або швидкістю руху стрічки і визначають її довжину:

$$L = v_k \cdot \tau_3$$

9. Визначають необхідну поверхню барабану фільтраційного сушіння або камери розрідження (для стрічкових сушарок) і розбивають їх на окремі секції, живий переріз перфорації обирають таким чином, щоби гідравлічний опір перфорована перегородка – шар дисперсного матеріалу вздовж зони сушіння був однаковим. Чим більша кількість таких секцій, тим складнішою і металоємнішою буде конструкція сушильної установки.
10. Загальна довжина зони сушіння повинна містити зону завантаження вологого дисперсного матеріалу  $L_{зав.}$ , зону вивантаження сухого матеріалу  $L_{вив.}$  і додатково зону очищення перфорованої поверхні  $L_{техн. обл.}$  від частинок дисперсного матеріалу, які можуть залишитися в отворах перфорованої поверхні.
11. Визначають загальну довжину робочої поверхні сушильної установки і розраховують довжину стрічкових сушарок або діаметр барабану установки фільтраційного сушіння:

$$L_{заг.} = L + L_{зав.} + L_{виван.} + L_{техн. обл.}$$

$$D = \frac{L_{\text{заг.}}}{\pi}$$

12. Визначають зміну вологості вздовж зони сушіння відповідно до кінетичних кривих для кожного конкретного матеріалу а також середню вологість на кожному секторі.
13. Розраховують втрати тиску в стаціонарному шарі вологого матеріалу для кожної секції сушильної установки за розрахунковою залежністю [3]:

$$\Delta P_{\text{в.м.}} = \left( \frac{w^c - w_p^c}{w_0^c - w_p^c} \right) \cdot \Delta P_{\text{в}} + \left( \frac{w_0^c - w^c}{w_0^c - w_p^c} \right) \cdot \Delta P_c$$

14. Визначають зміну перфорації для кожної секції вздовж зони сушіння, щоби сумарні втрати “шар дисперсного матеріалу – перфорована перегородка” був постійним.

$$\Delta P_{\text{сум.}} = \Delta P_{\text{в.ш.}} + \Delta P_{\text{пер.пер.}} = \text{const}$$

15. Живий переріз перфорованої перегородки кожного сектора вздовж зони сушіння визначають за розрахунковою залежністю [3]:

$$S = 1,76 \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P_{\text{пер.пер.}}}{10^4 \cdot \rho \cdot v^2}}$$

Згідно рекомендацій наведеній у технічній літературі в зоні завантаження живий переріз повинен бути  $S \geq 30\%$ , а в зоні вивантаження сухого матеріалу перепад тисків повинен бути рівним нулю і відповідно  $S = 0$ .

16. Ширину стрічки або сушильного барабану обирають з міркувань зручності їх обслуговування. На практиці ширина стрічки “А” (або сушильного барабану) не перевищує 1,2–1,5 м.
17. На основі заданої продуктивності (по сухому або вологому матеріалові) визначають висоту стаціонарного шару або ширину сушильної зони, або швидкість її руху із залежності:

$$G = H \cdot A \cdot v_k \cdot \rho_{нас.}, \left[ \frac{кг}{с} \right]$$

18. Визначають витрату теплового агенту:

$$Q = L_{заг} \cdot A \cdot v_0, \left[ \frac{м^3}{с} \right]$$

19. Для створення в зоні сушіння розрідження під перфорованою перегородкою вибирають тип вентилятора та частоту його обертання згідно розрахованих втрат тиску та необхідної витрати теплового агенту.

20. Вибирають тип вентилятора для нагнітання теплового агенту в зону сушіння з невеликим запасом по відношенню до необхідної витрати гарячого повітря і втрат тиску в системі нагріву.

### **Висновки до восьмого розділу**

1. Представлено результати експериментального дослідження розчинення калійної руди, основу якої складають сполуки калій хлориду та калій сульфату. . Визначено коефіцієнт масовіддачі під час розчинення калійної руди у насиченому розчині натрій хлориду, що відповідає промисловим умовам і є необхідною умовою розчинення з метою кристалізації калійної солі.
2. . Для промислового розчинника на основі рівнянь матеріального балансу та кінетики складено математичну модель розчинення. Розглянуто систему трьох апаратів–розчинників, кожен з яких вертикальною перегородкою розділений на дві комірки, що імітують реактор ідеального перемішування.
3. Подано розв'язок математичної моделі з визначенням відносного розміру частинок і представлено його графічно (рис.8.4). Показано, що застосування пневматичного перемішування інтенсифікує процес розчинення і для даної продуктивності практично повністю розчиняє тверду фазу.



4. Для процесу очищення димових газів від діоксиду сірки представлено принципіальну схему очищення, що базується на дослідженнях процесу у трифазній системі.
5. Наведено технологічний розрахунок процесу фільтраційного сушіння та апарату для його реалізації.

Матеріали даного розділу висвітлено у публікаціях [245, 248, 265, 257, 266, 269, 278, 282, 290, 291, 292].

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтовано та розроблено наукові положення, висновки та рекомендації, які в сукупності представляють собою вирішення важливої та актуальної для хімічної технології наукової проблеми, пов'язаної з масообмінними процесами з твердою фазою під час їх взаємодії з газовим та рідким середовищем. Вирішена науково–технічна проблема дає змогу моделювати масообмінні процеси сушіння, розчинення та екстрагування, використовувати нові методи інтенсифікації та розрахунку обладнання.

1. На підставі узагальнення експериментальних даних кінетики фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів (система тверде тіло – газ) у безрозмірних комплексах теоретично розраховано втрату напору, коефіцієнти тепло– і масовіддачі та прогнозувати економічну доцільність процесу.

2. Представлено та проаналізовано узагальнення коефіцієнтів масовіддачі залежно від гідродинамічної обстановки для зовнішньо дифузійних процесів, що є характерним для розчинення твердих тіл. На прикладі розчинення калій хлориду у періодичних умовах експериментально встановлено зміну об'єму рідкого середовища зі зміною концентрації солі та наведено теоретичний розрахунок об'єму та концентрації.

3. Теоретично та експериментально проведено дослідження розчинення полідисперсних сумішей на прикладі розчинення калій сульфату та бензойної кислоти, які відрізняються концентрацією насичення, у апараті періодичної дії за умови зміни рушійної сили. Представлено функцію розподілу частинок за їх діаметрами та показано зміну функції з часом розчинення. Введено характеристичну функцію у вигляді залежності масової частки розчинної солі від безрозмірного лінійного геометричного симплексу. Використано метод графічного інтегрування з метою визначення масової розчинної частки солі та бензойної кислоти під час теоретичного аналізу розчинення полідисперсної суміші залежно від безрозмірного часу.

4. Експериментально досліджено неперервне прямиотечійне розчинення шару бензойної кислоти у вертикальному апараті та визначено концентрації на певних висотах шару. Складено математичну модель процесу розчинення та наведено її узагальнений розв'язок та розв'язок для даної системи. Представлено теоретичний алгоритм розрахунку концентрацій та безрозмірного діаметра. Співставлення розрахункових та експериментальних концентраційних результатів показало задовільне їх співпадіння.

5. Встановлено, що розчинення твердих речовин у стаціонарному шарі зернистого матеріалу супроводжується нестационарними явищами зміни концентрації у часі, які ускладнюють розрахунок розчинення. Подано кінетичні закономірності та рівняння матеріального балансу, на основі яких проведено теоретичні розрахунки відносного розміру частинок  $\phi$ , які порівняно з експериментальними результатами.

6. На підставі експериментальних досліджень встановлено значну інтенсифікацію фізичного розчинення твердих тіл в умовах вакуумування системи за рахунок парових бульбашок розчинника, які утворюються на поверхні частинок і безпосередньо впливають на пограничний дифузійний шар. Експериментальні результати узагальнені критеріальною залежністю, що узгоджується із хімічним кипінням.

7. Теоретично та експериментально досліджено екстрагування розчинної речовини цукру та міді сульфату з одинарних частинок плоскої та кулястої форми. Визначено коефіцієнти внутрішньої дифузії для цукру  $2,318 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та міді сульфату  $4,47 \cdot 10^{-10}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Для умов інтенсивного перемішування, що забезпечує внутрішньо дифузійний процес, сформульовано математичну модель кінетики екстрагування. Наведено теоретичне рішення задачі, що дає змогу визначити середню по зерну концентрацію розчинного компонента у твердій фазі.

8. Експериментально досліджено екстрагування твердого компоненту сульфату міді з пористої твердої фази та встановлено залежність зміни концентрації екстрагованого компонента у рідині з часом. На основі

теоретичного аналізу процесу екстрагування визначено ефективний коефіцієнт дифузії, низькі значення якого  $1,35 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $t = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) підтверджують внутрішню дифузію як лімітуючу стадію даного процесу.

9. Результати експериментальних досліджень показали значну інтенсифікацію процесу екстрагування купруму сульфату в умовах постійного та періодичного вакуумування. Прискорення процесу відбувається за рахунок зміни гідродинаміки у зоні контакту між твердим тілом та екстрагентом, що викликається зародженням, ростом та відривом парових бульбашок. Визначено ефективні коефіцієнти дифузії та показано можливість збільшити швидкість екстрагування до 6 раз у порівнянні з механічним перемішуванням середовища.

10. Представлено принципову схему масообміну у трифазній системі, подано розподілення концентрацій у системі газ – рідина – тверде тіло та надано пояснення кожної масообмінної стадії: фізичної абсорбції, масовіддачі, дифузійно–контрольованого хімічного розчинення. Встановлено, що використання хемосорбційного процесу для очищення газового середовища від діоксиду сірки  $\text{SO}_2$  у періодичних умовах є значно ефективнішим від процесу фізичної абсорбції  $\text{SO}_2$  водою. Розроблено теорію масообмінного процесу у трифазній системі та одержано рівняння для визначення концентрацій  $\text{SO}_2$  у процесах з постійною поверхнею твердої фази та за умови змінної поверхні кальцій карбонату.

11. Визначено рушійну силу процесу хімічного очищення газу від  $\text{SO}_2$  і коефіцієнт прискорення масообміну у трифазній системі у порівнянні до фізичної абсорбції  $E$  та графічно оцінено його залежність від параметрів системи  $\chi$  та  $\tau_f$ . Встановлено, що на ефективність процесу хемосорбції найбільше впливає безрозмірний параметр  $\chi$ , що являє собою співвідношення густин масових потоків реакції з твердою фазою та фізичної абсорбції. Наведено математичні моделі та їх комп'ютерне рішення для процесу фізичної абсорбції та хемосорбції оксиду сірки з метою очищення

викидних газів перед їх викидом до атмосфери. Визначено ступені очищення для трьох випадків та показано вплив твердої фази на процес очищення.

12. Розглянуто дифузійно контрольований процес розчинення твердих тіл, який супроводжується значним тепловим ефектом у зоні взаємодії, що змінює фізико-хімічні параметри рідини у зоні взаємодії. Розроблено математичну модель нестационарного процесу теплообміну з поверхневим джерелом тепла, що дає змогу визначити температури у твердому тілі та рідинному середовищі. Співставлені розрахункові значення температур та експериментальні результати підтверджують теоретично визначені температури у зоні взаємодії.

13. Досліджено процес розчинення калійної руди, основу якої складають сполуки калій хлориду та калій сульфату. Подано результати експериментального дослідження розчинення калійної солі у апараті з механічним перемішуванням. Для промислового розчинника на основі рівнянь матеріального балансу та кінетики складено математичну модель розчинення. Розглянуто систему трьох апаратів-розчинників, кожен з яких вертикальною перегородкою розділений на дві комірки, що імітують реактор ідеального перемішування. В кожному апараті фази рухаються прямиотечійно. У системі трьох апаратів рух твердої та рідкої фаз відбувається протитечійно. Рішення математичної моделі представлено у графічному вигляді.

14. На основі проведених досліджень масообміну у трифазній системі запропоновано технологічну схему очищення газового середовища від діоксиду сірки та наведено методику розрахунку апарату фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Coulson J.M.; Richardson J.F. Chemical Engineering. Oxford: Pergamon Press. 1982. p. 648.
2. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1990. 384 с.
3. Атаманюк В.М., Гумницький Я.М. Наукові основи фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів. Львів: Видав. Львівської політехніки, 2013. 276 с.
4. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с.
5. Aksielrud G., Lysianski W. Ekstrakcja w ukladzie cialo stale – ciecz. Warszawa: Wydaw. Nauk. Techn., 1978. 275 p.
6. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
7. Кіндзера Д.П. Сушіння паливних матеріалів різнодисперсного складу у щільному шарі: дис. ... кан. техн. наук: 05.17.08/ НУЛП. Львів, 2003.
8. Мосюк М.І. Гідродинаміка і тепло масообмін під час сушіння подрібненої «енергетичної» верби в стаціонарному шарі: дис. ... кан. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП. Львів, 2012.
9. Барна І.Р. Гідродинаміка і тепломасообмін під час фільтраційного сушіння сировинних матеріалів шлакового гравію: дис. ... канд. техн. наук: : 05.17.08 / НУЛП. Львів, 2013.
10. Матківська І.Я. Механізм і кінетичні закономірності фільтраційного сушіння зерна пшениці: дис. ... кан. техн. наук. 05.14.06 / НУЛП. Львів, 2015.

11. Симак Д.М. Фільтраційне сушіння дрібнодисперсних залізовмісних матеріалів дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП. Львів, 2012.
12. Гузьова І.О. Гідродинаміка та тепло масообмін при фільтраційному сушінні матеріалів кристалічної та аморфної структури: 05.17.08 автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП Львів, 2001. 18 с.
13. Аль Ашкар Ясер Фільтраційне сушіння дисперсних матеріалів в щільному шарі при ІЧ нагріванні: 05.17.08 автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП Львів, 1997. 15 с.
14. Госовський Р.Р. Закономірності фільтраційного сушіння органічної сировини для виготовлення альтернативного палива: 05.17.08 автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП Львів, 2018. 23 с.
15. Тодес О.М., Цитович О.Б. Аппараты с кипящим зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. Л.: Химия, 1981. 296 с.
16. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. 510 с.
17. Муштаев В.И. Теория и расчет сушки дисперсных материалов в активных гидродинамических режимах. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы)*: II Междунар. научно практическая конференция. М.: 2005. Т. 2. С. 28–38.
18. Светлов Ю.В. Интенсификация гидродинамических и тепловых процессов в аппаратах с турбулизаторами потока. Теория, эксперимент, методы расчета. М.: Энергоатомиздат, 2003. 304 с.
19. Сажина М.Б. Актуальные вопросы техники сушки в закрученных потоках. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов)*: I Междунар. научно практическая конференция. М., 2002. Т. 3. С. 139–142.

20. Антипов С.Т., Журавлев А.В., Сухарев И.Н., Марухин А.С., Кирносков А.В. Аппарат для сушки дисперсных материалов в закрученном потоке теплоносителя с ИК энергоподводом *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК продукты здорового питания*. 2017. №5. С. 94–99.

21. Журавлев А. В., Казарцев Д.А., Бородкина А.В., Нестеров Д.А. Комбинированные аппараты с закрученным потоком теплоносителя для сушки дисперсных материалов. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК продукты здорового питания*. 2014. № 2. С. 52–59.

22. M. Ozbey, M.S. Soylemez , Effect of swirling flow on fluidized bed drying of wheat grains. *Energy Conversion and Management*. 2005. Vol. 46. P. 1495–1512.

23. Ханык Я.Н. Фильтрационная сушка плоских проницаемых материалов: Дис. ... док. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП Львов, 1992.

24. Аксельруд Г.А., Чернявский А.И., Ханык Я.Н. Сушка материалов методом фильтрации сушильного агента. *ИФЖ*. 1978. Т.34, № 2. С. 230–235.

25. Аксельруд Г.А., Ханык Я.Н. Фильтрационная сушка изделий, как способ интенсификации и энергосбережения. *Химическая промышленность*. 1991. № 8. С. 477–480.

26. Аксельруд Г.А., Ханик Я.М., Атаманюк В.М., Стрепко М.П. Математична модель процесу фільтраційного сушіння капілярно пористих колоїдних матеріалів. *Зб. наук. пр. Інституту технологічної кібернетики лісопромислового комплексу “Теорія та практика сушіння”*. 1993. Т.1. С. 105–121.

27. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах. М.: Химия, 1981. 812 с.

28. Романков П.Г., Курочкина М.И. Гидромеханические процессы химической технологии. Л.: Химия, 1982. 288 с.



29. Протодьяконов И.О., Чесноков Ю.Г. Гидромеханические основы процессов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 360 с.

30. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: [Справочное пособие]. М.: Энергоатомиздат. 1990. 366 с.

31. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

32. Кравченко В.М., Лутова А.О. Гидродинамика плотного слоя картофеля в процессе сушки перегретым паром. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК продукты здорового питания*, № 2, 2014. С. 39–44.

33. Цуркан О. В., Герасимов О. О., Римар Т. І., Станіславчук О. В. Гідродинаміка процесу фільтраційного зневоднення свіжеочищеного насіння гарбуза з вібраційною активацією. *Вібрації в техніці та технологіях*. № 2 (74). 2014. С. 138–144.

34. Долгополов И.С., Тучин В.Т., Шрамко О.А. Топологоэксергетический анализ гидродинамики аппарата фонтанирующего слоя (стационарный режим). *Мат. мод.* № 1,2 (15), Дніпродзержинськ, 2006. С. 53–57.

35. Рудобашта С.П., Дмитриев В.М. Роль гидродинамики потоков в непрерывно действующих сушилках с дисперсной твердой фазой. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы)*: II Междунар. научно практическая конференция, 11–14 октября 2005 г.: тезисы докл. М., 2005. Т. 1. С. 51–58.

36. Атаманюк В.М., Ханик Я.Н. Гидродинамика и кинетика фильтрационной сушки дисперсных материалов. *Современные энергосберегающие тепловые технологии*: II Междунар. научно практ. конф. М., 2005. Т.2. С. 208–211.

37. Ханык Я.Н. Фильтрационная сушка плоских проницаемых материалов: 05.17.08 автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / НУЛП Львів, 1987.

38. Білецька Л.З. Комбіноване фільтраційне сушіння листових капілярно пористих колоїдних матеріалів: автореф. дис. ... канд. техн. наук НУЛП Львів, 1996. 18с.

39. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло и массопереноса. М.: ГЭИ, 1963. 353с.

40. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

41. Гинзбург А.С., Дубровский В.П. Определение коэффициентов диффузии влаги в зернистых материалах. *ИФЖ*. 1963. Т.6, №10. С. 27–31.

42. Снежкин Ю.Ф., Пазюк В. М., Петрова Ж. О. Вплив режиму сушіння на якісні показники зерна насінневого призначення *Хранение и переработка зерна*. 2011. № 10. С. 33–37.

43. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.

44. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1975. 259 с.

45. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло и массопереноса. М.: ГЭИ, 1963. 353с.

46. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

47. Гинзбург А.С., Дубровский В.П. Определение коэффициентов диффузии влаги в зернистых материалах. *ИФЖ*. 1963. Т.6, №10. С. 27–31.

48. Гухман А.А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло и массообмена. М.: Высшая школа, 1974. 328 с.

49. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.

50. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1975. 259 с.

51. Fox Barry Granulation and drying of delicate products. *Chemical Engineering*. 2005. Vol. 112, №3. P.35–38.

52. Arun S. Mujumdar Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. *Drying Technology*. 2004. Volume 22. No. 1. P. 1–26.

53. Wei Wang, Guohua Chen, Arun S. Mujumdar Physical Interpretation Of Solids Drying: An Overview On Mathematical Modeling Research. *Drying Technology*. 2007. Volume 25. No. 4. P. 659–668.

54. Mujumdar A.S. and Kudra T. Progress in drying Technologies. *Drying Technology*. Vol. 7. 2001. 451–459 p.

55. Dalmaz Nesip, Ozbelge Onder Hilmi, Eraslan Ahmet Nedim, Uludag Yusuf Heat and Mass Transfer Mechanisms in Drying of a Suspension Droplet: A New Computational Model. *Drying Technology*. 2007. Volume 25. Issue 2. P. 391–400.

56. Mingheng Shi, Xin Wang Investigation on Moisture Transfer Mechanism in Porous Media During Rapid Drying Process. *Drying Technology*. 2004. Volume 22. Issue 1 & 2. P. 111–122.

57. Dietl C., George O.P., Bansal N.K. Modeling of Diffusion in Capillary Porous Materials During the Drying Process. *Drying Technology*. 1995. Volume 13. Issue 1 & 2. P. 267–293.

58. Luis A. Segura Modeling at Pore Scale Isothermal Drying of Porous Materials: Liquid and Vapor Diffusivity. *Drying Technology*. 2007. Volume 25. Issue 10. P. 1677–1686.

59. Petrus R., Aksielrud G., Gumnicki Ja., Piątkowski W. Wymiana masy w układzie ciało stałe ciecz. Rzeszów: Oficyna Wydawnicza politechniki Rzeszowskiej, 1998. 365 p.

60. La Comber P., Word S., Lynch J. The effect of particle size on the drying of milled peat. *Drying Technology*. 1997. 15, №3 4. P.1083–1093.
61. Schmidt Michael Conditioning of the moisture content of hygroscopic particles in batch and continuous plants. *Teoretyczne I Eksperymentalne Podstawy Budowy Aparatury Przemysłowej: 6 Międzynarodowa Konferencja Naukowa Kraków: Czas. techn. PKrak., 2003. №5. P. 419–429.*
62. Kemp Ian C., Oakley David E. Modeling of particulate drying in theory and practice. *Drying Technology*. 2002. 20, №9. P.1699–1750.
63. Исаков Г.Н., Субботин А.Н. Моделирование тепло и массообмена в продуваемом пористом слое при сушке гранулированного материала. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы): II Междунар. научно практическая конференция. М., 2005. Т. 1. С. 127–130.*
64. Сорочинский В.В. Тепломасообмен единичной зерновки в процессах сушки и охлаждения. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы): II Междунар. научно практическая конференция. М., 2005. Т. 1. С. 229–232.*
65. Коваленко А.П., Горячова Е.М. Расчетно экспериментальные исследования определения тепловых потоков в условиях теплообмена, осложненного масообменом. *Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы): II Междунар. научно практическая конференция. М., 2005. Т. 2. С. 81–83.*
66. Hosovskyi Roman, Kindzera Diana, Atamanyuk Volodymyr Diffusive mass transfer during drying of grinder sunflower stalks. *Chemistry & Chemical Technology*. 2016. Vol.10, №4. P. 194–198.
67. Госовський Р.Р., Кіндзера Д.П., Атаманюк В.М. Внутрішньодифузійне масоперенесення під час фільтраційного сушіння

перанхімної тканини стебел соняшника. *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету*. 2017. №27. С. 112–116.

68. Михайленко Г.Г., Миронов Д.В., Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна от оксидов серы. Одесса: Астропринт, 2001. 84 с.

69. Kucowski J., Laudyn D.,Przekwas M. Energetyka a ochrona środowiska. Warszawa : Wyd. Naukowo Techn., 1994. 448 p.

70. Бертокс П. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений. М.: Мир, 1980. 606 с.

71. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., М.Г. Беренгартен.Общая химическая технология. М: Высшая школа, 1990. 520 с.

72. Малежик І.Ф. Процеси і апарати харчових виробництв. К: НУХТ, 2003. 400 с.

73. Варфоломеев С.Д. Биотехнология, Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В. Биотехнология: кинетические основы микробиологических процес сов. М: Высш. школа, 1990. 296 с.

74. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М: Metallurgia, 1975. 500 с.

75. Кузьминов С.С., Лапин А.М. Химическое фрезерование. Минск: Высшая школа, 1973. 184 с.

76. Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л. Процеси та апарати природоохоронних технологій. Суми: Університетська книга, 2011. 270 с.

77. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Безхлорне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлормагнієвому розчині. *Хім. пром. України*. 2015. №3 (128). С. 37–41.

78. Вальков А.В. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно фосфатных осадков переработки апатита: Пат. 2524966 Россия, МПК С01F 17/00 (2006.01), С22В 3/26 (2006.01), С22В 59/00 (2006.01), № 2012123103/05; Заявл. 05.06.2012; Опубл. 10.08.2014.

79. Пичугина А.И., Луцик В.И., Чаткина М.А., Большаков Е.С. Влияние катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на скорость растворения миллерита в азотной кислоте. *Химическая термодинамика и кинетика: Сборник докладов 5 Международной научной конференции*. Великий Новгород, 2015. С. 167–168.

80. Stankovic S., Moric I., Pavic A., Vojnovic S. Bioleaching of copper from samples of old flotation tailings. *J. Serb. Chem. Soc.* 2015. V.80. № 3. P. 391–405.

81. Shvartsev B., Gelman D., Komissarov I., Epshtein A. Influence of solution volume on the dissolution rate of silicon dioxide in hydrofluoric acid. *Chem. Phys. Chem.* 2015. V.16. № 2. P. 370–376.

82. Goteryd L., Pietek G. Contaminants of post leaching copper solutions and their behavior during extraction with industrial extractants. *Phys. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49, № 1. P. 133–143.

83. Здановский А.Б. Галургия. Л.: Химия. 1972. 528 с.

84. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 248с.

85. Макарова И.В., Легаев А.И., Куничан В.А., Волкова Н.Н. Растворимость гликолята натрия в водных растворах изопропилового спирта. *Науч. техн. вестн. Поволжья*. 2014. № 3. С. 147–149.

86. Zou Fengxia, Zhuang Wei, Wu Jinglan, Zhou Jingwe. Experimental measurement and modelling of solubility of inosine 5' monophosphate disodium in pure and mixed solvents. *Chem. Thermodyn.* 2014. V. 77. P.14–22.

87. Okuniewski M., Ramjugernath D., Paramespri, .N. Domanska U. Solubility data and modeling for sugar alcohols in ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2014. Vol. 77. P. 23–30.

88. Tully G., Hou G., Glen B.J. Solubility of benzoic acid and aspirin in pure solvents using focused beam reflective measurement. *Chem. and Eng. Data.* 2016. V. 61. № 1. P. 594–601

89. Zh. Shen X. Yu, Q. Sun Solubilities of adipic acid in cyclohexanol + cyclohexanone mixtures and cyclohexanone+cyclohexane mixtures. *J. Chem. and Eng. Data.* 2016. Vol. 61. № 3. P. 1236–1245.

90. Zhev K., Chen H., Liu C., Shen W. Solubility of calcium carbonate in ammonium chloride aqueous solution at T= (298.15, 323.15, and 348.15 K). *J. Chem. Eng. Data.* 2015. Vol. 60 (11). P. 3201–3208.

91. Xin H., Jingkang W., Hongxun H. Determination and correlation of solubility and solution thermodynamics of coumarin in different pure solvents. *Fluid Phase Equilibria.* 2015. Vol. 394. C. 148–155.

92. Богачев Н.А., Горбунов А.О., Тихомирова А.А. Растворимость солей d элементов в органических и водно органических растворителях. I. Сульфаты меди, кобальта и кадмия. *Журнал общей химии.* 2015. Т.85. № 11. С. 1765–1768

93. Huang X., Wang J. Determination and correlation of solubility and solution thermodynamics of coumarin in different pure solvents. *Fluid Phase Equilib.* 2015. Vol. 394. P. 148–155.

94. Фадеев И. В. Садетдинов Ш. В., Половняк В. К. Исследование растворимости и ингибиторного действия систем моно , тетра , пентаборат натрия этилендиамин—вода при 25 °С. *Науч. техн. вестн. Поволжья.* 2014. № 5. С. 13–17.

95. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Определение растворимости и спонтанного снятия пересыщения в водных растворах карбоната кальция. *Вода: химия и экология.* 2015. №2. С. 72–76.

96. Шукуров Ж. С., Аскарлова Ж. С. Тухтаев С. Получение комплекснодействующего и высокоэффективного дефолианта. *Узб. хим. ж.* 2014. № 5. С. 3–9.

97. Xiao Li Bai, Zhao Feng Qi, Luo Yang, Xins Xiao Ling. Dissolution properties of ammonium dinitramide in N methyl pyrrolidone. *Therm. Anal. and Calorim.* 2014. Vol. 117. №1. P. 517–521.

98. Silveira F., Araao R.F. Detachment of non dissolved clusters and surface roughening in solid dissolution. *Electrochem. J.* 2013. Vol.111. P.1–8.

99. Гумницький Я.М., Петрушка І.М. Інженерна екологія, ч.ІІ. Львів: Видав. Львівської політехніки. 216. 348с.

100. Натареєв С.В., Кокина Н.Р., Натареєв О.С., Дубкова Е.А. Массоперенос в системі з твердим телом. *Теор. основи хим.технол.* 2015. т. 49, №1. С. 74–78.

101. Karadas C., Kara D. Determination of copper (II) in natural waters by extraction using N o vanillidine 2 amino p cresol and flame atomic absorption spectrometry. *Instrum. Sci. and Technol.* 2014. Vol. 42, № 5. P. 548–561.

102. MacCaroty J., Nosruti A., Skinner W. Dissolution and reological behaviour of hematite and quarte particles in aquaeous media at pH 1. *Chem. Eng. Res. and Des.* 2014. Vol. 92. No. 11. P. 2509–2522.

103. Narajahan S., Bhatia V.K., Guna D.K. Suspension of solid by bubble agitation. *Can. J. Chem. Engng.* 1979. Vol. 47. P. 360–364.

104. Patil V.K., Sharma M.M. Solid liquid mass transfer coefficients in bubble columns up to one metre diametr. *Chem. Eng. Res. And Des.* 1983. Vol. 61. No 1. P. 21–28.

105. Гумницький Я.М, Майструк І.М. Інтенсифікація процесу фізичного розчинення в трьохфазній системі при розрідженні. *Хімічна промисловість України.* 1999. № 2. С. 23–26.



106. Гумницький Я.М., Юрим І.М. Інтенсивність перемішування паровою фазою. *Вісник ДУ'ЛП*". 1997. № 333. С. 94–196.
107. Юрим І.М., Гумницький Я.М. Гідродинаміка пароутворення в умовах вакуумування. *Вісник ДУ'ЛП*". 1998. № 339. С. 126–128.
108. Гумницький Я.М., Осман А., Юрим І.М. Кінетика фізичного і хімічного розчинення плоских об'єктів в умовах вакууму. *Вісник ДУ'ЛП*". 1996. № 298.
109. Гумницький Я.М., Юрим І.М. Розчинення твердих частинок в умовах кипіння рідини. *Вісник ДУ'ЛП*". 1997. № 316.
110. Гумницький Я.М., Майструк І.М. Кінетичні закономірності процесу розчинення твердих тіл в умовах вакуумування. *Журнал "Технічні вісті" Укр. інж. тов. у Львові*. 1998. 1(6). № 2(7). С. 39–42.
111. Gumnitsky J.M., Pelekh T.M., Yurym I.M. Mass transfer at the system with solid phase accompanied by evolution of gaseous phase. *12th International Congress of Chemical and Process Engineering "CHISA' 96"*. Praha, Czech Republic, 1996. P. 157–162.
112. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах: монографія. Тернопіль, в во ТДТУ ім. Пулюя, 2009. 224с.
113. Витенько Т.Н., Гумницкий Я.М. Массообмен при растворении твердых тел с использованием гидродинамических кавитационных устройств. *Теор. осн. хим. техн.* 2006. Том 40. №6. С. 639 – 644.
114. T.N. Viten'ko, Gumnitskii Ya.M. Mass Transfer during Dissolution Of Solids Using Hydrodynamic Cavitation Devices. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2006. Vol. 40. No. 6, P. 598 – 603.
115. Вітенько Т.М., Гумницький Я.М. Механізм, кінетика та інтенсифікуюча дія гідродинамічної кавітації при розчиненні твердих речовин. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2008. №32. С. 28 – 34.

116. Вітенько Т.М. Експериментальна оцінка хімічної дії гідродинамічної кавітації. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2009. Т. 14. №24. С. 165 – 170.
117. Вітенько Т.М. Розподіл енергії при активації води в умовах кавітаційного перемішування. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2006. т. 11. №4. С. 214 – 219.
118. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація як один із методів інтенсифікації процесів розчинення. *Промислова гідравліка і пневматика*. 2007. №1(15). С14 – 18.
119. Вітенько Т.М. Природний гіпс. Інтенсифікація розчинення з використанням гідродинамічної кавітації. *Хімічна промисловість України*. 2005. №4. С. 15 – 18.
120. Patil V.K., Joshi J.B., Sharma M.M. Solid liquid mass transfer coefficients in mechanically agitated contactors. *Chem. Eng. Res. And Des.* 1984. V.62. N4. P.247 – 254.
121. . Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии. *ТОХТ*, 2014. т.48, №3. С. 243 – 248.
122. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л: Химия,1971. 246 с.
123. Li B., Du D., Zhang W., Meng K. Determination and correlation of solubilities of lithium chloride and sodium chloride in NMP. *Huagong xuebao SIESC J.* 2014. 65 № 12. С. 4664 – 4668.
124. . Рустамов Я.И., Мамедова Ш.Г. Кинетические закономерности и математическая модель процесса растворения в воде калиевой соли карбоксиметилцеллюлозы. *Хим. пром сть*. 2015. т. 92, № 1. С. 45 – 48.
125. . Zhou Liming, Yong Shi, Haiyang Li, Fang Xie Process optimization for ammonia based flue gas desulfurization. *Huaxue gongcheng Chem. Eng. (China)*. 2014. Vol. 42, № 4. С. 7–12.

126. Wang Z., Zhou J., Zhu J., Wu H. Dissolution kinetics of calcium sulfate dehydrate. *Huagong xuebao SIESC J.* 2015. Vol. 66, № 3. С. 1001 – 1006.

127. Frikha N., Hmercha A., Gabsi S. Modelling of a solid dissolution in liquid with chemical reaction: application to the attack reaction of phosphate by sulphuric acid. *Can. J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 92. № 10. P. 1829 – 1838.

128. Суханова А. С., Аниканова Л. Г. Кинетика растворения как способ диагностики тонкой кристаллической структуры оксида железа. *Всероссийская научно техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебник заведений с международным участием.* Ярославль: Тезисы докладов. Ч. 1. 2014. С. 35.

129. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. Л: Химия. 1984. 336 с.

130. Gumnitsky J., Yurym M., Osman A. The mass transfer during dissolving solids in condition of gas supply and in vacuum *Inżeneria. Chemiczna. Konferencja naukowa, V.1.* Krakow, 1994. P. 319 – 325.

131. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Шаталова Т.Б. Физико химическое исследование характера распределения примесных элементов и их соединений между жидкой и твердой фазами при растворении минерального удобрения на основе диаммонийфосфата. *Труды НИУИФ* Сборник научных трудов. М. 2014. С. 169 – 175.

132. Кривоносов В.А., Бабенков В.А., Соколов В.В., Шибанов Е.Ю. Математическая модель процесса экстракции и фильтрации производства фосфорной кислоты Балаковского филиала ОАО "Апатит". *Труды НИУИФ 2014:* Сборник научных трудов. М. 2014. С. 222 –230.

133. Моргенштерн Л.А. Процесс получения хлорида калия методом разложения карналита водой (холодной кристаллизации). *ТОХТ.* 2014. т.48. №1. С. 122 – 124.

134. Артус М.І., Костів І.Ю. Полімінеральні калійно магнієві руди в оборотних шенітових розчинах. *Хім. пром. України*. 2015. №6 (125). С. 39 – 43.
135. Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. Кинетический анализ механизма растворения твердых веществ в гидкостях. *Восточно Европейский журнал передовых технологий*. 2005. №13. С. 15 – 17.
136. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы. *Теор. основы хим. технологии*. 2013. т.47, №6. С. 624 – 629.
137. Дьяконов С.Г., Елизаров В.В., Елизаров Д.В., Кириллов Д.А. Кинетика растворения и роста элементов мелкодисперсной твердой фазы в аппаратах с перемешиванием. *Теор. основы хим. технологии*. 2011. т.45. №4. С. 400 – 408.
138. Дьяконов С.Г., Елизаров В.В., Елизаров Д.В., Кириллов Д.А. Оптимизация процессов растворения и кристаллизации мелкодисперсной твердой фазы в аппаратах с перемешиванием. *Теор. основы хим. технологии*. 2011. т.45, №5. С. 529 – 540.
139. Шмельков В.В., Райко В.Ф., Цейтлин М.А. Равновесие и кинетика растворения натрия хлорида в растворе аммиака и амонийных солей карбонатной кислоты. *Інтегровані технології та енергозбереження* 2011. №4. С. 36 – 40.
140. Харлашин П.С., Бекет В.Я., Бендич А.В. Кинетические особенности растворения твердых тел в жидком расплаве. *Вісник приазовського державного технічного університету*. 2012. Вип. 25. С. 13–15.
141. Гурина Д.Л., Петренко В.Е., Антипова М.Л. Численное моделирование растворения металлического димера о гидроксibenзойной кислоты в среде сверхкритического флюида. *Международная науч.*

*Конференция “Кинетика и механизм кристаллизации” Тезисы докладов. Иваново, 2014. С. 273 – 274.*

142. Бурдо О.Г., Ряшко Г.М. Экстрагирование в системе «кофе вода»  
*Одесса: ТЕС. 2007. 176 с.*

143. Дячок В.В., Ятчишин Ю.Й. О коэффициентах диффузии при экстрагировании растительного сырья: *"Вопр. Химии и хим. технологии"*. 2013. № 1. С. 47 – 49.

144. Салимов З. Интенсификация технологических процессов производства растительных масел. Ташкент: Узбекистан. 1981. 266 с.

145. Проц Д. І., Федорчук–Мороз В. І. Визначення жирних кислот у ліпідній фракції рослин родини Амарантових (*Amaranthaceae*). *Вісн. нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2001. № 426. С. 219 – 222.

146. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Апробація математичних моделей для екстрагування олії з насіння амаранту. *Вісн. нац. ун-ту "Львів, політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2006. № 553. С. 214 – 217.

147. Федорчук Мороз В. І., Проц Д. І, Ковальська Ю. В. Кінетика екстрагування олії з амарантової сировини органічними розчинниками. *Наук. пр. Одес. нац. акад. харчових технологій*. 2006. Вип. 28. Т. 2. С. 48 – 49.

148. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Математична модель кінетики екстрагування олії з насіння амаранту. *Вісн. нац. ун-ту "Львів, політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2005. № 529. С. 199 – 203.

149. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Вивчення властивостей та кінетики екстрагування олії з насіння амаранту мітлистого та хвостатого. *Вісн. нац. ун-ту "Львів, політехніка". /Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2004. №516. С. 99 – 103.

150. Семенишин Є. М., Ятчишин Й.Й., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Апробація математичної моделі екстрагування олії в умовах безперервного процесу. *Наук. пр. Одес. нац. акад. харчових технологій*. 2007. Вип. 30. Т. 1. С. 23 – 27.

151. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Кінетика екстрагування олії з насіння щириці загнутої. *Вісн. нац. ун-ту "Львів. політехніка"*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2003. № 488. С. 200 – 205.

152. Семенишин Є. М., Троцький В. І., Федорчук Мороз В. І. Особливості екстрагування цільових компонентів з пористих структур. *Наук. вісн.: Зб. наук. техн. пр. Львів. УкрДЛТУ*. 2004. Вип. 14.4. С. 317 – 321.

153. Федорчук Мороз В. І., Семенишин Є. М., Декларац. патент на корисну модель №15120 Україна, С11В1/10. Спосіб отримання олії з амаранту Проц. Заявл. 16.12.2005; Опубл. 15.06.2006, Бюл. № 6. 2 с.

154. Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Ятчишин Ю.Й. Екстрагування цільових компонентів з амаранту гібриду (*Amaranthus hybridus*). *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій Зб. науков. праць "Технічні науки" Одеса; ОНАХТ*, 2009. Вип. 35. Т 2. С. 96 – 100.

155. Семенишин Є.М., Ятчишин Й.Й., Стадник Р.В. Амарантова олія. Проблема вилучення цільових компонентів з насіння амаранту гібриду (*amaranthus hybridus*) екстрагуванням. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 2(97). С.19 – 22.

156. Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Троцький В.І., Федорчук Мороз В.І. Вплив дисперсності насіння амаранту на механізм екстрагування олії. *Зб. науков. праць "Технічні науки" Одеса; ОНАХТ*. 2011. Вип. 39. Т. 2. С. 159 – 163.

157. Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Малахівський І.М. Теоретичні основи екстрагування цільових компонентів з шару пористих структур. *Хімічна промисл. України*. 2012. № 2(109). С. 23–26.

158. Семенишин Є.М., Стадник Р.В. Механізм та кінетика екстрагування олії з амаранту в умовах нерухомого шару. *Вісник Національного техн. університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць*. Харків: НТУ "ХПИ". 2011. Вип. 58. С. 51 – 55.

159. Семенишин Є.М., Ятчишин Й.Й., Стадник Р.В. Кінетика екстрагування олії полярними та неполярними розчинниками та їх сумішами. *Хімічна промисловість України*. 2011. № 4(105). С. 40–44.

160. Стадник Р.В. Семенишин Є.М., Федорчук Мороз В.І., Троцький В.І., Ятчишин Ю.Й. Кінетика екстрагування олії з насіння амаранту хвостатого (*Amaranthus caudatus*) та амаранту гібриду (*Amaranthus hybridus*). *Вісник Нац. ун ту "Львів. політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2009. № 644. С. 162 – 167.

161. Стадник Р.В., Семенишин Є.М. Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії при екстрагуванні олії з не подрібненого насіння амаранту гібриду (*amaranthus hybridus*). *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій : Зб. науков. праць "Технічні науки" Одеса; ОНАХТ*, 2010. Вип. 37. Т. 1. С. 37 – 41.

162. Семенишин Є.М., Стадник Р.В., Троцький В.І. Експериментальне визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для умов екстрагування рідких та твердих цільових компонентів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій: Зб. науков. праць "Технічні науки" Одеса; ОНАХТ*. 2010. Вип. 37. Т. 1. С. 61 – 65.

163. Kravavych A.S. Konechna R.T., Petrina R.O., Kurka M.S., Zayarnuk N.L., Gulko R.M., Stadnytska N.E., Novikov V.P. Phytochemical research of plant extracts and use *in vitro* culture in order to preserve rare wild

species *Gladiolus imbricatus*. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2014. V.5 (1). P. 240 –246.

164. Крвавич А.С., Курка М.С., Новіков В.П. Хромато мас спектрометричне вивчення та технологія екстрактів *Gladiolu simbricatus*. *Питання хімії та хімічної технології*. 2015. Т. 4 (102) С. 62 – 66.

165. Крвавич А.С., Петріна Р.О., Новіков В.П. Розробка технологічного процесу одержання біологічно активних сполук з калусної культури лікарських рослин. *Наукові вісті Національного технічного університету України “КПІ”*. 2015. № 12. С. 1976 – 1978.

166. Белова В.В., Заходяева Ю.А., Холькин А.И. Новые бинарные экстрагенты и перспективы их применения. *Хим. технол.* 2015. № 4, с. 213 – 218.

167. Chavdar Ch., Koleva V, Simeonov E A new empirical model for calculation the effective diffusion coefficient for solid liquid extraction from plants,. *Inc. and Eng. Chem. Res.* 2014. 53, № 15. С. 6288 – 6296.

168. Слива Ю.В., Попова И.В., Мазур Л.М. Влияние электрогидравлической обработки стружки сахарной свеклы в экстрагенте и температуры экстрагирования на качество диффузионного сока. *Saxar.* 2015. № 1. С. 42 – 43.

169. Швецов А.А., Кульнев Н.Г., Журавлев М.В. Эффективность тепловой обработки свекловичной стружки перед экстрагированием сахарозы на Балашовском сахарном комбинате. *Saxar.* 2016. № 3. С. 44 – 46.

170. Промтов М.А., Степанов А.Ю., Алешин А.В. Расчет коэффициента масоотдачи процесса экстрагирования в роторном импульсном аппарате. *Математические методы в технике и технологиях (ММТТ 27): Сборник трудов 27 Международной научной конференции*. Тамбов, 2014. С. 159 – 161.

171. Golmakani E., Mohammadi A., Ahmadzadeh Sani T., Kamali H.J. Phenolic and flavonoid content and antioxidants capacity of pressurized liquid



extraction and percolation method from roots of *Scutellaria pinnatifida* A. Hamlit. subsp alpine (Bornm) Rech. *Supercrit. Fluids*. 2014. V.95. P. 318 –324.

172. Zhen W., Hong Li, Yong Yang, Hongjun Tan. Ultrasonic extraction optimization of L. *Macranthoides* polysaccharides and its physicochemical properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015. Vol. 74. P. 224 – 231.

173. Городецкий В.О., Семенихин С.О., Котляревская Н.И., Городецкая А.Д. Особенности подготовки экстрагента для диффузионно пресового извлечения сахарозы из свекловичной стружки. *Saxar.* 2015. № 1, С. 44 – 46.

174. Еременко О.Н., Мишура П.В., Рязанова Т.В., Ток М.В. Совершенствование производства дубильных экстрактов из коры хвойных с использованием щелочных экстрагентов. *Вестн. КрасГАУ.* 2015. № 2. С. 90 – 95.

175. Kratchanova M.G., Denev P.N., Kratchanov C.G. Rose hip extraction synergistically increase antyoxidant activity of fruit and herb extracts. *Bulg. Chem. Commun.* 2014. V.46. P. 59 – 64.

176. Xiong Li zhi., Baiting F. Optimization of ultrasonic assisted extraction and antioxidant aktivty of polisaccharides from seed of *Trichosanthes kirilovii* Maxim. *Appl. Chem. Ind.* 2015. V.44, N6. P. 1008 – 1011.

177. Allaf T., Tomao V., Besombes C. Thermal and mechanical intensificatijn of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chem. Eng. And Process.* 2013. V. 72. P. 24 – 30.

178. Barfi B., Asghari A., Rajabi M. Simplified miniaturized ultrasound assisted matrix solid phase dispersion extraction and high performance liquid chromatographic determination. *J. Chromatograph.* 2013. 1311. P. 30 – 40.

179. Qi Ji., Mao Y., Zhang .Yan N. Study on antioxidant capacity of total anthocyanin in blueberry beverage. *J. Food Safety and Quality.* 2015. Vol. 5, No 12. P. 4151 – 4156.

180. Захаров В.Л., Гулидова В.А., Зубкова Т.В. Содержание биологически активных веществ в соках и нектарах из яблок. *В мире науч.открытий*. 2015. №2. ч.1. С. 519 – 526.

181. Горностаева Т.А., Мохов А.В., Горностаев А.Н. Модернизация ультразвукового экстрактора для подготовки проб к просвечивающей электронной микроскопии. *8 Всероссийская конференция по ренгеноспектральному анализу: Тезисы докладов конференции*. Иркутск. 2014, С. 34.

182. Беляев В.П., Мищенко С.В., Беляев П.С. Неразрушающий контроль коэффициентов диффузии растворителей в массивных изделиях из капиллярно пористых материалов. *Завод. Лаборатория*. 2014. Т.80. №8. С. 30 – 36.

183. Беляев В.П., Мищенко С.В., Беляев П.С. Выбор оптимальных параметров режима измерений коэффициента диффузии растворителей из капиллярно пористых материалов. *Измерительная техн.* 2015. №5. С. 68 –71.

184. Wang H., Geppert H., Fisher T. Determination of sucrose in boncy with derivatization/solid phase microextraction and gas chromathografy. et al. *J.Chromatogr. Sci.* 2015. V.53. N9. P. 1427 – 1431.

185. Кривоносов В.А., Бабенков В.А., Соколов В.В., Шибанов Е.Ю. Математическая модель процесса экстракции и фильтрации производства фосфорной кислоты Балаковского филиала ОАО "Апатит", и др. *Труды НИУИФ 1919* 2014: Сборник научных трудов. М. 2014. С. 222 – 230.

186. Вальков А.В. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно фосфатных осадков переработки апатита: Пат. 2524966 Россия, МПК С01F 17/00 (2006.01), С22В 3/26 (2006.01), С22В 59/00 (2006.01), № 2012123103/05; Заявл. 05.06.2012; Опубл. 10.08.2014.

187. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Шаталова Т.Б. Физико химическое исследование характера распределения примесных элементов и их

соединений между жидкой и твердой фазами при растворении минерального удобрения на основе диаммонийфосфата. *Труды НИУИФ 1919* 2014: Сборник научных трудов. М., 2014. С. 169 – 175.

188. Konstantin C., Chirita P. Oxidative dissolution of pyrite in acide media. *J. Appl. Elektrochem.* 2013. V.43. N7. P. 659 – 666.

189. Shvartsev B., Gelman D., Komissarov I., Epshtein A. Influence of solution volume on the dissolution rate of silicon dioxide in hydrofluoric acid et al. *Chem.Phys.Chem.* 2015. 16 № 2. С. 370 – 376.

190. Grundwell F.K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions. *Hydrometallurgy.* 2016. N161. P. 34 – 44.

191. Герасимова Л.Г. Способ переработки титансодержащих материалов Патент 2571904, Россия, МПК C01G 23/053 ИХТРЭ МС КНЦ РАН. Оpubл. 27.12.2015.

192. Wolski T. Ludwiczuk A. Natural products extraction with supercritical gases. *Przem. Chem.* 2001. V.80, N7. P. 286 – 289.

193. Кузьмин В.И., Гудкова Д.В., Кузьмина В.Н. Изучение технологического процесса переработки редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с использованием азотнокислого автоклавного выщелачивания. *Хим. Технология.* 2015. №7. С. 425 – 430.

194. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Возможность применения поверхностно активных веществ для экстракции борной кислоты. *Ж. неорган. химии.* 2015. Т. 60, № 5. С. 698 – 700.

195. Stankovic S., Moric I., Pavic A. Bioleaching of copper from samples of old flotationtailings(Copper Mine Bor). *J.Serb. Chem. Soc.* 2015. V.80. N3. P. 391 – 405.

196. Karadas C., Kara D. Determination of copper (II) in natural waters by extraction using N o vanillidine 2 amino p cresol and flame atomic absorption spectrometry. *Instrum. Sci. and Technol.* 2014. V.42. № 5. С. 548 – 561.

197. Lu J., Liu J., Sun Y., Li Ch. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2 ethyl 1,3 hexanediol in toluene using single drop technique. *J. Chem. Eng.* 2014. 22 № 5. С. 496 – 502.

198. Рудобашта С.П., Кошелева М.К., Карташов Э.М. Моделирование процесса экстрагирования в химической технологии волокнистых материалов. *20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 26 30 сент. 2016 г.* Тезисы докладов. Т.3. С. 304.

199. Кудинов А.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. Бессолевая переработка карбидного отработавшего топлива на примере топлива реактора АМ. *Атом. энергия.* 2014. Т. 117, № 6. С. 316

200. Goteryd L., Pietek G. Contaminants of post leaching copper solutions and their behavior during extraction with industrial extractants. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 2013. Vol. 49, Issue 1. P. 133 – 143.

201. Новикова И.В., Агафонов Г.В., Коротких Е.А. и др. Интенсификация экстрагирования компонентов из древесины дуба с помощью ультразвука. *"Хранение и перераб. сельхозсырья"*. 2014. № 10. С. 34 – 37.

202. Герасимов Д.В., Сучкова Е.П. Влияние ультразвуковой обработки экстракта кофе на образование 5 гидроксиметилфурфулола. *Фундам. исслед.* 2015. № 2. ч. 18. С. 3931 – 3934.

203. Венгер Л.О., Юрим М.Ф. Оцінка зовнішньо дифузійної стадії екстрагування з позиції не стаціонарності при вакуумуванні системи. *Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Нац. ун ту "Львівська політехніка"*. 2001. №426. С. 154 – 157.

204. Гумницький Я.М., Венгер Л.О., Юрим М.Ф. Кінетика екстрагування розчинних солей із лінійних капілярів при кипінні екстрагенту. *Вісник Нац. ун ту "Львівська політехніка"*. 2003. № 447. С. 185 – 187.

205. Гумницький Я.М., Венгер Л.О., Юрим М.Ф. Кінетика екстрагування цільового компоненту з поодинокого капіляру в умовах вакуумування системи. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. 2003. №488. С. 220 – 222.

206. Гумницький Я.М., Сеньків В.Н. Исследование влияния гидродинамических условий на экстрагирование вещества из линейных капилляров. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. №3. С. 157 – 161.

207. Гумницький Я.М., Сеньків В.М., Юрим М.Ф. Тверда фаза. Інтенсифікація екстрагування в умовах вакуумування системи. *Хімічна промисловість України*. 2005. №1. С. 28 – 30.

208. Гумницький Я.М., Сеньків В.Н. Экстрагирование твердого вещества из линейных капилляров при периодическом кипении под вакуумом *Теоретические основы химической технологии*. 2006. т. 40. №3. С. 1 – 6.

209. Гумницький Я. М., Сеньків В.М., Юрим М.Ф. Оцінка гідродинамічних процесів у капілярах при вакуумуванні. *Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. 2004. № 516. С. 122 – 124.

210. Гумницький Я.М., Сеньків В.М., Юрим М.Ф. Інтенсифікація екстрагування з капілярів при періодичному вакуумуванні системи. *Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. 2005. №529. С. 177 – 179.

211. Гумницький Я.М., Сеньків В.М. Вплив умов періодичного вакуумування системи на екстрагування з твердої фази. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2006. Вип. 28. Т.2. С. 284 – 285.

212. Гумницький Я.М., Юрим М.Ф., Сеньків В.М. Патент України, МПК6 ВОШІ 1/00. Спосіб екстрагування з твердого тіла / № 20041008630; заявл. 22.10.2004; Опубл. 16.05.2005, Бюл. "Промислова власність" № 5.

213. Gumnitsky I.M., Statyukha G.A., Senkiv V. Influence of periodical boiling on extraction from solid phase. *17\* International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha (Czech Republic)*. 2006. P. 448.

214. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах: монографія. Тернопіль: в во ТДТУ ім. Пулюя, 2009. 224 с.

215. T. N. Vitenko, Gumnitskii Ya. M. Mechanism of the Activating Effect of Hydrodynamic Cavitation on Water. *Journal of water chemistry and technology*. 2007. V.29. № 5. P. 231 – 237.

216. Витенько Т.М., Гумницький Я.М. Использование кавитационных устройств в массо обменных процессах химической технологии. *Промышленная теплотехника*. 2007. том 29. №7. С. 148 – 154.

217. Вітенько Т.М. Дифузійні константи процесу екстрагування валеріани при попередній кавітаційній обробці екстрагенту. *Вопросы химии и химической технологи*. 2007. №3. С. 147 – 150.

218. Вітенько Т.М. Інтенсифікація масообміну в системі капілярно пористе тіло рідина. *Вопросы химии и химической технологи*. 2006. №3. С. 153 – 156.

219. Вітенько Т.М. Інтенсифікація процесу при екстрагуванні валеріани шляхом попередньої кавітаційної обробки. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2006. № 2. С. 177 – 182.

220. Витенько Т.Н. Экстрагирование из капиллярнопористых тел с использованием предварительной кавитационной обработки экстрагента. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2008. №5. С.76 – 79.

221. Вітенько Т.М., Гумницький Я.М. Вплив парогазової фази на кінетику розчинення в умовах кавітації. *Восточно Европейский журнал передовых технологий*. 2009. 3/6 (39). С. 4 – 8.

222. Вітенько Т.М., Гумницький Я.М. Дифузійні константи процесу екстрагування валеріани при попередній кавітаційній обробці екстрагента. *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. №2. С. 161 – 166.

223. Vitenko Tetiana, Gumnitsky Jaroslav Intensification of chemical and biological destruction of pollutants in cavitation devices. *Politechnika Czestochowska Konferencje 55: "Mikrozanieczyszczenia w srodowisku czlowieka"*. Czestochowa: 2004. P. 186 – 193.

224. Vitenko T., Gumnitsky Y. Hydrodynamic cavitation. Mechanism and kinetic appropriateness of mass transfer intensification in chemical technological processes. *XIX Ogolnopolska konferencja inzynierii chemicznej i procesowej*. Rzeszow: 2007. P. 471 – 473.

225. Vitenko T., Gumnitsky J. Intensification of chemical and biological destruction of pollutants in cavitation devices. *Politechnika Czestochowska Konferencje 55: "Mikrozanieczyszczenia w srodowisku czlowieka"*. Czestochowa: 2004. P. 186 – 193.

226. Xiaolei Li, Chunying Zhu, Youguang Ma Removal of SO<sub>2</sub> using ammonium bicarbonate aqueous solution as absorbent in a bubble column reactor. *Front. Chem. Sci. and Eng.* 2013. V.7, № 2. P. 185 – 191.

227. Lu J., J Liu., Sun Y., Li Ch. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2 ethyl 1,3 hexanediol in toluene using single drop technique. *J. Chem. Eng.* 2014. V.22. № 5. P. 496 – 502.

228. Курилець О.Г., Мартинець О.В. До питання про утилізацію цинку із відпрацьованого поглинального розчину процесу очищення газів від сірководню цинковмісними розчинами. *Вісник ДУ «Львівська*

політехніка»:Хімія, технологія речовин та їх застосування». 1999. №361. С. 9 – 11.

229. Дерейко Х.О., Гумницький Я.М., Мальований М.С. Дослідження механізму та способів інтенсифікації хемосорбційного поглинання діоксиду сірки розчином гідроксиду натрію. *Екотехнологии и ресурсосбережение*. 2002. №2. С. 33 – 37.

230. Дерейко Х.О., Гумницький Я.М., Мальований М.С. Хемосорбція SO<sub>2</sub> лужними розчинами у апаратах з висококоінтенсивною гідродинамікою. Вісник ДУ «Львівська політехніка»:Хімія, технологія речовин та їх застосування». 1999. №361. С. 127 – 130.

231. Дерейко Х.О., Гумницький Я.М., Мальований М.С. Очищення димових газів від SO<sub>2</sub> шляхом фізичної абсорбції та хемосорбції вапняковою суспензією. *Держ. Науково техн.вісник «Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ»*. Івано Франківськ. 2000. Вип.37 (том 9). С. 168 – 173.

232. Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Определение растворимости и спонтанного снятия пересыщения в водных растворах карбоната кальция. *Вода: химия и экол.* 2015. № 2. С. 72 – 76.

233. Соцкая Н.В., Долгих О.В., Сапронова Л.В., Кравцова Ю.Г. Кинетика катодного выделения водорода на электроосажденных сплавах системы Ni P: *Физикохимия поверхности и защита матер.* 2015. Т. 51, № 3. С. 251.

234. Бегунова Л.А., Симоненко Д.Е. Кинетика растворения магния в водных растворах его солей. *Изв. Вузов.Приклад. хим. и биотехнол.* 2015. №3. С. 10 – 14.

235. Rossrucker L., Samaniego A. The pH dependence of magnesium dissolution and hydrogen evolution during anodic polarization . *Electrochem.Soc. J.* 2015. V.162. N7. P. C333 – C339.



236. Musare K. Sasaki I., Kitada N. Enhanced anodic dissolution of magnesium in quaternary ammonium based ionic liquid coelated small amount of water. *Electrochem. Soc. J.* 2013. V.160. P. 453 – 458.

237. Абжалов Б.С., Суннатов Б.М., Жаксылыкова А.Б. Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. *Эволюция научной мысли: Сборник статей Международной научно практической конференции.* Уфа, 25 марта, 2015. С. 11 –13.

238. Пичугина А.И., Луцик В.И., Чаткина М.А., Большаков Е.С. Влияние катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на скорость растворения миллерита в азотной кислоте. *Химическая термодинамика и кинетика: Сборник докладов 5 Международной научной конференции.* Великий Новгород, 2015. С. 167 – 168.

239. Козадеров О. А., Введенский А.В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж.: 2014, С. 288.

240. Ильяшевич В.Д., Шульгин Д.Р., Павлова Е.И. Особенности переработки рутениевых концентратов. *20 Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Сборник тезисов.* Красноярск. 2013, С. 140.

241.Благин А.В., Благина Л.В., Малибашев А.В., Нефедова Н.А. Тепло и массоперенос в технологическом процессе градиентной жидкофазной эпитаксии с использованием линейных зон. *Изв. вузов. Сев. Кавк. регион. Техн. н.* 2015 № 2. С. 96 –100.

242. Артюхов А.Е., Склабинский В.И. Исследование температурных полей теплоносителя в установках получения 3D наноструктурированного пористого поверхностного слоя на гранулах аммиачной селитры. *Журнал нано та електронної фізики.* 2017. Т.9. №1. С. 10 – 15.

243. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. Production of granules with special properties in small sized vortex devices. *Modern scientific research and their practical application*. 2012. V.J31207. P.138 – 147.

244. Бурдо О.Г. Энергетический мониторинг пищевых производств. Одесса: Полиграф. 2008. 244 с.

245. Atamanyuk V., Symak D. Heat and mass exchange during ferrous materials filtration drying. *Academic Journal of Science, CD ROM. ISSN: 2165 6282 1(2): P.73 80 (2012) Copyright 2012 by University*.

246. Матківська І. Я., Симак Д. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін під час фільтраційного сушіння зерна пшениці. *Хім. пром сть України*. 2013. № 2. С. 55 – 59.

247. Атаманюк В. М., Барна І. Р., Симак Д. М. Кінетика фільтраційного сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Восточно Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 3(8). С. 13 – 17.

248. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Математичне моделювання енергозберігаючого процесу фільтраційного сушіння дрібнодисперсних матеріалів. *Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]*. 2013. Вип. 43(1). С. 142 – 144.

249. Atamanyuk V., Barna I., Symak D. The heat and mass transfer during filtration drying of feedstock for slag gravel production. Research of change of temperature of thermal agent is on height of layer of material. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 3 – 8.

250. Барна І. Р., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Конструктивні рішення та розрахунок економічної ефективності фільтраційного сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]*. 2014. Вип. 45(3). С. 108 – 114.

251. Matkivska Iryna, Atamanyuk Volodymyr, Symak Dmytro Basic regularities of the filtration drying of wheat grain. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 5, № 5(71). P. 14 – 18.

252. Симак Д. М., Атаманюк В.М., Матківська І.Я. Теплообмін та гідродинаміка фільтраційного сушіння зерна. *Матеріали науково технічної конференції «Актуальні проблеми харчової промисловості»*. Тернопіль, 2013. С. 61

253. Симак Д. М., Атаманюк В.М., Матківська І.Я. Гідродинаміка і кінетика фільтраційного сушіння дрібнодисперсних зернистих матеріалів. *Матеріали науково технічної конференції «Актуальні проблеми харчової промисловості»*. Тернопіль, 2013. С. 75

254. Symak D., Atamanyuk V., Gumnitsky Ja. Analysis of Dissolution Kinetics Based on the Local Isotropic Turbulence Theory. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. Vol. 9, № 4. С. 493 – 496.

255. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М., Гумницький Я. М. Періодичне розчинення калій хлориду за зміни параметрів системи. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* — Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2017. № 868. С. 100 – 105.

256. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Петрус Р. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою газової фази. *Зб. матеріалів 3 го міжнародного конгресу Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. 17-19 вересня. Львів.* 2014. С. 88.

257. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Наукові праці ОНАХТ*. 2016. Т.80/1. С. 13 – 18.

258. Symak D., Gumnitsky J., Atamanyuk V., Nagurskyu O. Investigation of physical dissolution of benzoic acid polydisperse mixture. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol.11, №4. P. 469 – 474.

259. Ластухін Ю. О., Воронов С.А. Органічна хімія. Львів: «Центр Європи», 2006. 864 с.

260. Крутько О. М., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф. Исследования по разработке ресурсосберегающей технологии в производстве бензойной кислоты. *Химия растительного сырья*. 1999. № 5. С. 163 – 168.

261. Люк Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности. *Свойства и применение*. СПб:ГИОР, 2000. 255 с.

262. Осокіна Н., Герасимчук О. Застосування речовин антимікробної дії для підвищення терміну зберігання ягід чорної смородини. *Товари і ринки*. 2008. № 1. С. 162 – 165.

263. Yang Qiu, Li Xianwen, Li Gaoming, Zhou Yaling, Qiu Yishen The role of the solid solution interface in the dissolution of benzoic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 123. N.2. P. 376 – 379.

264. Cheng W. T., Feng S., Cui X. Q., Cheng F. Q. Solubility of Benzoic Acid in Ethanol, Benzene, Acetic Acid and Ethyl Acetate from 291.69 to 356.27 K. *Advanced Materials Research* 2012. Vols. 518 523, P. 3975 – 3979.

265. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М., Гумницький Я. М. Періодичне розчинення калій хлориду за зміни параметрів системи. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.*, 2017. № 868. С. 100 – 105.

266. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Петрус Р. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою газової фази. *Зб. матеріалів 3 го міжнародного конгресу Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. 17 19 вересня. Львів.* 2014. С. 88.

267. Атаманюк В.М., Симак Д. М., Данилюк О. М. Розчинення полідисперсної твердої фази у газорідинному потоці. *Вісн. Нац. ун ту "Львів. політехніка"*. 2016. № 841. С. 271 – 273.

268. Симак Д.М., Гумницький Я.М. Інтенсифікація масообмінних процесів у системі тверде тіло рідина введенням газової фази. *Матеріали*

*XVIII Міжнародної науково практичної конференції 27 28 лютого, м. Чернівці, 2015, Т.1. С. 34 – 35*

269. Симак Д.М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: Праці XVI Міжнародної наукової конференції* . 2016. С. 36 – 41

270. Симак Д. М., Люта О. В. Нестационарний процес розчинення шару зернистого матеріалу. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2015. № 812. С. 308 – 312.

271. Гумницький Я. М., Симак Д. М., Нагурський О.А. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням. *Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]*. 2015. Вип. 47(1). С. 130 – 133.

272. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Петрус Р. Застосування розчинення полідисперсних сумішей твердих речовин у природоохоронних технологіях. *Захист навколишнього середовища. енергоощадність. Збалансоване природокористування: Праці 4 го Міжнародного конгресу (м. Львів, 21 23 вересня 2016р.)*. 2016. С. 115 – 116.

273. Симак Д.М., Склабінський В.І. Екстрагування розчинних компонентів з пористих інертних частинок. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(1). С. 70 – 73.

274. Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2017. Т.4. С. 23 – 28.

275. Симак Д.М., Склабінський В.І. Кінетика екстрагування купрум сульфату з одинарного капіляра в умовах вакуумування системи. *Наукові праці ОНАХТ*. 2018. Т.82, № 1. С. 31 – 36.

276. Симак Д.М. Теоретичні аспекти екстрагування цільового компонента з пористої структури інертного тіла. *Chemical Technology and*

*Engineering: Збірник тез доповідей Міжнародної науково практичної конференції.* (м. Львів, 26 30 червня 2017р) 2017. С. 212.

277. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М:Высшая школа. 1965. 465 с.

278. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О., Симак Д. М. Очищення газового середовища від оксиду сірки (IV) хемосорбційним методом. *Вісн. Вінниц. політехн. ін ту.* 2016. № 6. С. 17 – 22.

279. Гумницький Я. М., Симак Д. М. Хемосорбційне очищення газів від сульфур діоксиду. Оцінка ефективності. *Хімічна промисловість України.* 2016. № 3/4. С. 53 – 56.

280. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О, Симак Д. М. Очищення газового середовища від оксиду сульфуру(IV) хемосорбційним методом. Збірник наукових праць V го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю Вінниця, 23 26 вересня 2015. С. 166.

281. Симак Д.М. Гумницький Я.М., Нагурський О.А. Моделювання процесу хемосорбційного очищення викидних газів від оксиду сульфуру. *Збірник наукових статей П'ятої між нар. наук. практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2016 С. 183 186.*

282. Симак Д.М. Технологічні аспекти очищення викидних газів від оксиду сульфуру хемосорбцією. *4 Міжнародний конгрес Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування* : зб. матеріалів 4 го Міжнар. конгр., (Львів, 21 23 верес. 2016 р.) 2016. С. 145.

283. Симак Д.М. Екстракційні процеси у природоохоронних технологіях. *5 й Міжнародний конгрес “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”*: збірник матеріалів. (Львів, 26 29 вересня 2018 року) 2018. С. 111.

284. Маллик С., Гумницький Я. Теплоотдача при химическом кипении в условиях свободной конвекции. *Инженерно физический журнал.* 1986. Т.50,№4. С. 645 – 650.

285. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін у системі тверде тіло рідина з поверхневим джерелом тепла. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. Вип. 27(9). С. 133 – 136.

286. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О.М. Тепломасообмін під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Наукові праці ОНАХТ*. 2017. Т.81, № 1. С. 50 – 54.

287. Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Симак Д.М., Данилюк О.М. Вивчення процесів тепломасообміну під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Збірник VI міжнародної науково практичної конференції «Іноваційні енерготехнології»* (м. Одеса, 4-8 вересня 2017р.) С. 138 – 142.

289. Лыков А.В. Теория теплопроводности М:Высшая школа. 1967. 600 с.

290. Симак Д. М., Атаманюк В. М., Склабінський В. І., Нагурський А. О., Гумницький Я. М. Методика розрахунку прямиотечійно протитечійного розчинення калійної руди. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(6). С. 117 – 121.

291. Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Гумницький Я.М., Симак Д.М. Пат. 86857 України, МПК F26B 17/04 (2006.01). Установка для сушіння рослинної сировини / заявник і власник патенту Національний університет «Львівська політехніка». №u201309496: на корисну модель заявл. 29.07.2013 опубл. 10.01.2014, бюл. №1.

292. Атаманюк В.М. Гузьова І.О., Ходорівський Р.В., Симак Д.М. Пат. 89927 України, МПК F26B 17/04 (2006.01). Спосіб сушіння адсорбенту / заявник і власник патенту Національний університет «Львівська політехніка». №u201310813: на корисну модель, заявл. 09.09.2013 опубл. 12.05.2014, бюл. №9.

**ДОДАТКИ**



## ДОДАТОК А

Розрахунок технологічних параметрів установки фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів

№ п/п	Параметр	Позн.	Од. вим.	Числові значення
1	2	3	4	5
1.	Продуктивність по готовому продукту	Gc	кг/год	1000
2.	Початкова вологість дисп. Мат.	C0	кг/кг	0,27
3.	Кінцева вологість матер.	Ck	кг/кг	0,0135
4.	Вологовміст повітря перед калорифером	X0	кг/кг	0,0075
5.	Вологовміст повітря на виході із сушарки	Xk	кг/кг	0,019
6.	Температура повітря	t0	°C	20
7.	Початкова температура теплового агенту	tn	°C	70
8.	Кінцева температура теплового агенту	tk	°C	50
9.	Початкова температура вологого матеріалу	Tvm	°C	20
10.	Насипна густина сухого дисп. Мат.	Ro_nas	кг/м <sup>3</sup>	1590
11.	Середня умовна густина матеріалу	Ro_s	кг/м <sup>3</sup>	2620
12.	Кінцева температура матер.	Tsm	°C	40
13.	Теплоємність дисперсного матеріалу	Cs	Кдж/(кг*К)	0,84
14.	Початкова вологість дисп. Мат., %	Omega0	%	21,2598425
15.	Кінцева вологість матер., %	Omegak	%	1,33201776

1	2	3	4	5
16.	Кількість механічно витісненої вологи	$W_M$	кг/год	177,1584
17.	Кількість випарованої води	$W_B$	кг/год	75,92501
18.	Загальна кількість вологого матеріалу	$G_{vol}$	кг/год	1253,083
19.	Необхідна кількість теплового агента	$L$	кг/с	6,113125
20.	Об'ємна витрата теплового агента	$V$	м <sup>3</sup> /с	5,094271
21.	Теплота на нагрівання вологого матеріалу	$Q_{mat}$	kWt	9,651048
22.	Теплота на нагрівання повітря	$Q_{pov}$	kWt	307,1845
23.	Теплота на випаровування води	$Q_{vypar}$	kWt	52,57807
24.	Додаткова кількість теплоти на випаровування зв'язаної води	$Q_{дод}$	kWt	11,32512
25.	Втрати теплоти в навколишнє середовище (10%)	$Q_{vtrat}$	kWt	8,787617
26.	Сумарні затрати на випаровування	$Q_{сум}$	kWt	400,7338
27.	Час сушіння	$\tau$	с	540
28.	Лінійна швидкість поверхні фільтрації	$V_{lin}$	м/с	0,003768
29.	Потужність обертання барабану	$N_{bar}$	kWt	2,076095
30.	Висота шару дисперсного матеріалу	$H$	м	0,02
31.	Площа зони фільтраційного сушіння	$S$	м <sup>2</sup>	31,44654
32.	Потужність приводу барабану	$N_{bar}$	kWt	2,076095
33.	Продуктивність вентилятора	$G_{ventyl}$	м <sup>3</sup> /с	8,187196
34.	Швидкість повітряного потоку	$v_{pov}$	м/с	0,325441
35.	Втрати тиску в стаціонарному шарі	$dP$	Pa	1077,242
36.	Потужність приводу вентилятора	$A$	kWt	11,02449

1	2	3	4	5
37.	Продуктивність сушарки фільтраційного сушіння	$G_{f_s}$	кг/год	1078,40
38.	Сумарна потужність вентил. і приводу барабану фільтраційного сушіння	$N_{bar\_ven}$	kWt	13,10058
39.	Сумарні затрати на сушіння		kWt	413,8344

## ДОДАТОК Б

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

В.о. директора ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»



д.т.н. С.В.Вакал

05

2018 р.

**АКТ****передачі результатів дисертаційної роботи Симака Д.М.**

Ми, що нижче підписалися: від Сумського державного університету: завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв проф., д.т.н., Склабінський Всеволод Іванович, докторант кафедри ПАХНВ к.т.н. Симак Дмитро Михайлович; від ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» заступник директора з впровадження науково-дослідних робіт, к.т.н. Максименко Богдан Олександрович і начальник відділу мінеральних добрив і начальник відділу фізико-хімічних методів контролю Карпенко Тетяна Валентинівна підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Симака Д.М. передані для впровадження у виробництво на ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів», а саме:

1. Результати дослідження процесів розчинення та методів інтенсифікації процесів розчинення місцевих фосфатних руд.
2. Результати дослідження процесу розчинення полідисперсної суміші фосфатних руд та методики графо – аналітичного розрахунку.
3. Методики дослідження та узагальнення процесу розчинення твердої полідисперсної фази фосфатної руди у стаціонарному шарі в періодичному та неперервному режимах.
4. Методику розрахунку багатостадійного процесу розчинення складних природних фосфорних руд та можливість інтенсифікації даного процесу введенням інертного газу (повітря).

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

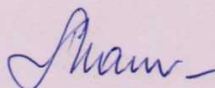
1. Запропоновані методи інтенсифікації процесу розчинення складних природних фосфорних руд за допомогою введення у процес інертної газоподібної фази (повітря), дають змогу розробити технічне завдання для впровадження методу розчинення фосфатних руд у виробництво.
2. Отримані докторантом Симаком Д.М. розрахункові залежності для визначення швидкості процесу розчинення, матеріального балансу системи, коефіцієнтів масовіддачі, часу розчинення, а також методи інтенсифікації дають змогу прогнозувати процес розчинення складних природних

фосфорних руд та розробити вихідні дані на проектування щодо апаратурного оформлення даного процесу.


3. Результати дисертаційної роботи докторанта Симака Д.М. приймаються ДП Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів для розробки техніко-комерційних пропозицій з впровадження даного методу у виробництво.

Від ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів»:

заступник директора  
з впровадження НДР, к.т.н.

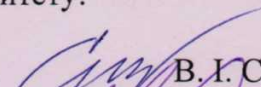
 Б.О. Максименко

начальник відділу фізико-хімічних  
методів контролю

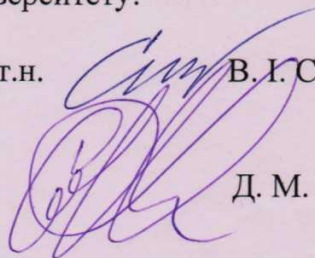
 Т.В. Карпенко

Від Сумського державного університету:

завідувач кафедри ПАХНВ, проф., д.т.н.

 В. І. Склабінський

докторант кафедри ПАХНВ, к.т.н.

 Д. М. Симак



## ДОДАТОК В

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**Генеральний директор  
ТзОВ «ІНСТИТУТ «ГІРХІМПРОМ»

к.т.н. Бодак П. М.

09 2018 р.

**АКТ****передачі результатів дисертаційної роботи Симака Д.М.**

Ми, що нижче підписалися: від Сумського державного університету : завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв д.т.н., проф. Склабінський Всеволод Іванович, докторант кафедри ПАХНВ к.т.н. Симак Дмитро Михайлович; від Товариства з обмеженою відповідальністю «Інститут гірничо-хімічної промисловості» (ТзОВ «ІНСТИТУТ «ГІРХІМПРОМ»): головний інженер Ковалишин Володимир Володимирович, заступник генерального директора з проектування Штангрет Михайло Михайлович підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Симака Д.М. передані для проектування збагачувальних фабрик з переробки мінерально-хімічної сировини.

а саме:

1. Результати дослідження процесів розчинення твердих речовин в умовах перемішування механічними засобами та пневматично. Визначено ступінь інтенсифікації процесу.
2. Методику розрахунку тривалості розчинення полідисперсної твердої фази.
3. Результати експериментальних досліджень розчинення різноманітних солей та методику розрахунку прямотечійного і протитечійного їх розчинення.
4. Результати експериментальних досліджень впливу інертного газу (повітря) на інтенсивність процесу розчинення.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані докторантом Симаком Д.М. кінетичні залежності, розрахунок матеріального балансу, методика визначення числа комірок апарату для розчинення дають змогу розробити технічне завдання для виготовлення пілотної установки для розчинення твердої полідисперсної фази та визначити її ефективність та можливість впровадження її у виробництво.
2. Запропонований метод інтенсифікації розчинення твердих полідисперсних матеріалів, зокрема різноманітних руд, введенням у систему інертного газу (повітря) рекомендується до впровадження на збагачувальних фабриках з переробки мінерально-хімічної сировини.
3. Результати дисертаційної роботи докторанта Симака Д.М. приймаються ТЗОВ «ІНСТИТУТ «ГІРХІМПРОМ» для розробки техніко-комерційних пропозицій з впровадження даного методу у виробництво.

Від Товариства з обмеженою відповідальністю «Інститут гірничо-хімічної промисловості»

Заступник директора з проектування

Штангрет М.М.

Головний інженер

Ковалишин В.В.

Від Сумського державного університету:

завідувач кафедри ПАХНВ

д.т.н. Склабінський В. І.

докторант кафедри ПАХНВ

к.т.н. Симак Д. М.

## ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор  
ДТЕК Добротвірська ТЕС

Таращук О.С.

“ 23 ”

03

2018, р.



## АКТ

## передачі результатів дисертаційної роботи Симака Д.М.

Ми, що нижче підписалися: від Сумського державного університету : завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв д.т.н., проф. Склабінський Всеволод Іванович, докторант кафедри ПАХНВ к.т.н. Симак Дмитро Михайлович; від ДТЕК Добротвірська ТЕС головний інженер ТЕС Королевич Андрій Петрович, Іськів Олег Ярославович начальник виробничо технічного відділу підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Симака Д.М. передані для впровадження у виробництво на ДТЕК Добротвірська ТЕС а саме:

1. Результати експериментального дослідження масообміну у трифазній системі, які рекомендовані для очищення газових викидів від сірки діоксиду.
2. Розрахунок розподілення концентрацій у системі газ – рідина – тверде тіло для кожної масообмінної стадії: фізичної абсорбції, масовіддачі, дифузійно-контрольованого хімічного розчинення.
3. Теорія фізичної абсорбції в умовах газо-рідинної емульсії та теорія масообмінного процесу у трифазній системі газ – рідина – тверде тіло.
4. Визначення рушійної сили процесу хімічного очищення газу від  $SO_2$  та коефіцієнту прискорення масообміну у трифазній системі.
5. Математичні моделі та їх комп'ютерне рішення для процесу фізичної абсорбції та хемосорбції оксиду сульфуру з метою очищення пічних газів перед їх викидом до атмосфери.
6. Визначення ступенів очищення та вплив твердої фази на процес очищення.



На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані результати докторантом Симаком Д.М. є обґрунтованими та актуальними з точки зору очищення пічних газів перед їх викидом до атмосфери.
2. Отримані Симаком Д.М. графічні та розрахункові залежності дають змогу прогнозувати степінь очищення газових викидів від  $SO_2$ .
3. Результати дисертаційної роботи докторанта Симака Д.М. планується прийняти для впровадження у виробництво при проведенні реконструкції на блоку № 7.

Від ДТЕК Добровірської ТЕС

Головний інженер

А.П. Королевич

Начальник виробничо технічного відділу

О.Я. Іськів

Від Сумського державного університету:

завідувач кафедри ПАХНВ

д.т.н. Склабінський В. І.

докторант кафедри ПАХНВ

к.т.н. Симак Д. М.

## ДОДАТОК Д

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**Перший проректор  
Сумського державного  
університету

 доц. Карпуша В.Д.  
 “ 30 ” листопада 2018 р.
**АКТ**

“ 30 ” листопада 2018 р.

Ми, які нижче підписалися, представники Сумського державного університету, декан факультету технічних систем и энергоэффективных технологий к.т.н., доц. Гусак О.Г., завідувач кафедрою «Процеси та обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв» (ПОХНВ), д.т.н, проф. Склабінський В.І., к.т.н, проф. Стороженко В.Я. та к.т.н., доц. Юхименко М.П., склали даний акт про те, що у навчальному процесі підготовки фахівців з галузі знань 13 - механічна інженерія за спеціалізацією (напрямок підготовки) 133 - галузеве машинобудування зі спеціалізації (освітня програма) «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів» використовуються результати докторської дисертації докторанта Сумського державного університету, к.т.н. Симака Дмитра Михайловича.

Результати наукової роботи використовуються у лекційних курсах з дисциплін “Процеси і апарати хімічних виробництв” та «Розрахунки і конструювання у хімічному машино та апаратно будуванні», а також під час курсового та дипломного проектування.

Використання результатів дисертаційної роботи Симака Д.М. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова комісії

Члени комісії:



Гусак О.Г.



Склабінський В.І.



Стороженко В.Я.



Юхименко М.П.

## ДОДАТОК Е

nr. екав

ЗАТВЕРЖУЮ  
Перший проректор  
Сумського державного університету

  
В.Д. Карпуша

«7» 12 2018 р.

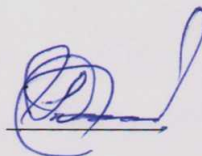
## АКТ

використання у навчальному процесі результатів дисертаційної роботи  
Симака Дмитра Михайловича на тему «Науково-теоретичні основи  
масообміну у системах з твердою фазою»

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Симака Дмитра Михайловича на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук упроваджені у навчальний процес і застосовуються при викладанні лекційних та практичних курсів з дисципліни «Процеси та апарати природоохоронних технологій» для студентів спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища». Зокрема, у навчальному процесі впроваджено запропоновані Симаком Д.М.:

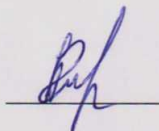
- удосконалені математичні моделі для процесу фізичної абсорбції та хемосорбції сульфур (IV) оксиду з метою очищення відхідних газів перед їх викидом до атмосфери, використання яких дозволяє визначати ступені очищення та оцінити вплив твердої фази на процес очищення;
- теорія масообмінного процесу у трифазній системі та одержане рівняння для визначення концентрацій  $SO_2$  у процесах з постійною поверхнею твердої фази та за умови змінної поверхні кальцій карбонату;
- принципова схема масообміну у трифазній системі з розподіленням концентрацій у системі газ – рідина – тверде тіло.

Завідувач кафедри  
прикладної екології  
д.т.н., проф.



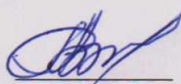
Л.Д. Плячук

Доцент кафедри  
прикладної екології  
д.т.н., доц.



Л.Л. Гурець

Доцент кафедри  
прикладної екології  
к.т.н., доц.



Р.А. Васькін

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ*****Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

1. Матківська І. Я., Симак Д. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін під час фільтраційного сушіння зерна пшениці. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 2. С. 55–59.

*Здобувач сконструював установку сушіння, провів експерименти та узагальнив результати досліджень кінетики сушіння.*

2. Атаманюк В. М., Барна І. Р., Симак Д. М. Кінетика фільтраційного сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 3(8). С. 13–17.

*Здобувач провів експерименти та узагальнив результати досліджень кінетики сушіння шлакового гравію.*

3. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Математичне моделювання енергозберігаючого процесу фільтраційного сушіння дрібнодисперсних матеріалів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2013. Вип. 43(1). С. 142–144.

*Здобувач слав математичну модель та перевірів її на адекватність.*

4. Atamanyuk V., Barna I., Symak D. The heat-and-mass transfer during filtration drying of feedstock for slag gravel production. Research of change of temperature of thermal agent is on height of layer of material. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва*. 2014. № 781. С. 3–8.

*Здобувач провів експерименти та узагальнив результати досліджень кінетики сушіння.*

5. Барна І. Р., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Конструктивні рішення та розрахунок економічної ефективності фільтраційного сушіння сировинних матеріалів виробництва шлакового гравію. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2014. Вип. 45(3). С. 108–114.



*Здобувач узагальнив результати досліджень кінетики сушіння шлакового гравію та розрахунок економічної ефективності.*

6. Matkivska I., Atamanyuk V., Symak D. Basic regularities of the filtration drying of wheat grain. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 5, № 5(71). P. 14–18.

*Здобувач провів експерименти та узагальнив результати досліджень кінетики сушіння.*

7. Симак Д. М., Люта О. В. Нестационарний процес розчинення шару зернистого матеріалу. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2015. № 812. С. 308–312.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід, визначив концентрації та узагальнив результати.*

8. Symak D., Atamanyuk V., Gumnitsky Ja. Analysis of Dissolution Kinetics Based on the Local Isotropic Turbulence Theory. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. Vol. 9. № 4. С. 493–496.

*Здобувач визначив експериментально коефіцієнт масовіддачі та теоретично визначив на основі локальної ізотропної турбуленції.*

9. Гумницький Я. М., Симак Д. М., Нагурський О.А. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2015. Вип. 47(1). С. 130–133.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід та їх узагальнив.*

10. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2016. Т. 80, № 1. С. 13–18.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід, побудував криві функції розподілу частинок за їх діаметрами.*

11. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О., Симак Д. М. Очищення

газового середовища від оксиду сульфуру (IV) хемосорбційним методом. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2016. № 6. С. 17–22.

*Здобувач склав фізичну та математичну модель процесу.*

12. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М. Розчинення полідисперсної твердої фази у газорідинному потоці. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2016. № 841. С. 271–273.

*Здобувач визначив характеристичну функцію та кінетичну залежність розчинення полідисперсної суміші.*

13. Гумницький Я. М., Симак Д. М. Хемосорбційне очищення газів від сульфур діоксиду. Оцінка ефективності. *Хімічна промисловість України*. 2016. № 3/4. С. 53–56.

*Здобувач склав фізичну та математичну модель процесу, провів дослідження та визначив ефективність.*

14. Атаманюк В. М., Симак Д. М., Данилюк О. М., Гумницький Я. М. Періодичне розчинення калій хлориду за зміни параметрів системи. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2017. № 868. С. 100–105.

*Здобувач визначив параметри процесу та кінетичні залежності.*

15. Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Симак Д. М. Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2017. Т. 4. С. 23–28.

*Здобувач визначив параметри процесу екстрагування, рівноважні тисконцентрації.*

16. Symak D., Gumnitsky J., Atamanyuk V., Nagurskyu O. Investigation of physical dissolution of benzoic acid polydisperse mixture. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol.11, №4. P. 469–474.

*Здобувач визначив характеристичну функцію та кінетичну залежність розчинення.*

17. Симак Д. М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М. Тепломасообмін у системі тверде тіло – рідина з поверхневим джерелом

тепла. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. Вип. 27(9). С. 133–136.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід, визначив температури.*

18. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Данилюк О.М. Тепломасообмін під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2017. Т.81, № 1. С. 50–54.

*Здобувач провів дослід, визначив температури, склав математичну модель процесу.*

19. Симак Д.М., Склабінський В.І. Кінетика екстрагування купрум сульфату з одинарного капіляра в умовах вакуумування системи. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2018. Т. 82, № 1. С. 31–36.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід, визначив концентрації*

20. Симак Д.М., Склабінський В.І. Екстрагування розчинних компонентів з пористих інертних частинок. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(1). С. 70–73.

*Здобувач сконструював експериментальну установку, провів дослід, визначив концентрації та узагальнив.*

21. Симак Д. М., Атаманюк В. М., Склабінський В. І., Нагурський А. О., Гумницький Я. М. Методика розрахунку прямотечіно–протитечіно розчинення калійної руди. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2018. Вип. 28(6). С. 117–121.

*Здобувач склав математичну модель та одержав її рішення.*

22. Atamanyuk V., Symak D. Heat-and-mass exchange during ferrous materials filtration drying. *Academic Journal of Science*. 2012. Issue 1(2). P. 73–80. CD-ROM. ISSN: 2165–6282.

*Здобувач узагальнив результати досліджень кінетики сушіння.*

***Наукові праці, які свідчать про апробацію матеріалів дисертації:***

23. Симак Д.М., Атаманюк В.М., Матківська І.Я. Гідродинаміка і кінетика фільтраційного сушіння дрібнодисперсних зернистих матеріалів. *Актуальні проблеми харчової промисловості: матеріали науково-технічної конференції*. Тернопіль, 2013. С. 75.

24. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Петрус Р. Інтенсифікація масообмінних процесів за допомогою газової фази. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 3-го міжнародного конгресу*. Львів, 2014. С. 88.

25. Гумницький Я. М., Дерейко Х. О., Симак Д. М. Очищення газового середовища від оксиду сульфуру (IV) хемосорбційним методом. *Збірник наукових праць V-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю*. Вінниця, 2015. С. 166.

26. Симак Д.М., Гумницький Я.М. Інтенсифікація масообмінних процесів у системі тверде тіло-рідина введенням газової фази. *Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Чернівці, 2015, Т.1. С. 34-35.

27. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Нагурський О.А. Моделювання процесу хемосорбційного очищення викидних газів від оксиду сульфуру. *Збірник наукових статей П'ятої між нар. наук.-практ. конф.* Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 183-186.

28. Симак Д.М., Гумницький Я. М., Атаманюк В. М., Данилюк О. М. Кінетика розчинення полідисперсного калію сульфату за перемінної рушійної сили. *Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: праці XVI Міжнародної наукової конференції*. Одеса, 2016. С. 36-41.

29. Симак Д.М., Гумницький Я.М., Атаманюк В. М., Петрус Р. Застосування розчинення полідисперсних сумішей твердих речовин у природоохоронних технологіях. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів Міжнародного конгресу*. Львів, 2016. С. 115-116.

30. Симак Д.М. Технологічні аспекти очищення викидних газів від



оксиду сульфуру хемосорбцією. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 4-го Міжнародного конгресу*. Львів, 2016. С. 145.

31. Симак Д.М. Теоретичні аспекти екстрагування цільового компонента з пористої структури інертного тіла. *Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2017. С. 212.

32. Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Симак Д.М., Данилюк О.М. Вивчення процесів тепломасообміну під час взаємодії твердого тіла з рідким реагентом. *Інноваційні енерготехнології: збірник VI міжнародної науково-практичної конференції*. Одеса, 2017. С. 138–142.

33. Симак Д.М. Екстракційні процеси у природоохоронних технологіях. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів 5-го Міжнародного конгресу*. Львів, 2018. С. 111.

34. Symak D.M., Sklabinskyi V.I. Kinetics of Extractin of copper sulfate from a single capillary under conditions of vacuuming of the system. XVII International Scientific Conference. “Improvement of processes and equipment in food and chemical industries”. Odessa, 2018. P.14.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

35. Пат. 86857 Україна, МПК F26B 17/04 (2006.01). Установа для сушіння рослинної сировини / Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Гумницький Я.М., Симак Д.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201309496; заявл. 29.07.2013; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.

36. Пат. 89927 Україна, МПК F26B 17/04 (2006.01). Спосіб сушіння адсорбенту / Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Ходорівський Р.В., Симак Д.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – №u201310813; заявл. 09.09.2013; опубл. 12.05.2014, Бюл. № 9.