Тертишний О. О., Півоваров О. А., Кошулько В. С., Тертишна О.В.

МАСООБМІННІ ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ В ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВАХ

Навчальний посібник

Дніпро
2025

УДК 664 (075.8)
Т 36

Рекомендовано до друку вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету
протокол № 8 від «23 » квітня 2025року.

Рецензенти:
Алієв Ельчин Бахтияр огли - доктор технічних наук, старший дослідник, професор, професор кафедри інжинірингу технічних систем Дніпровського державного аграрно-економічного університету
Самойчук Кирило Олегович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри обладнання переробних і харчових виробництв імені професора Ф.Ю. Ялпачика Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного.
Осадчук Петро Ігорович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри електромеханіки та мехатроніки Одеського національного технологічного університету.

Тертишний О.О., Півоваров О.А., Кошулько В.С., Тертишна О.В. Масообмінні процеси та обладнання в харчових виробництвах: Навчальний посібник. Дніпро: ДДАЕУ, 2025. 214 с.

В начальному посібнику викладено систематизований матеріал стосовно теоретичних основ масообмінних процесів, наведено методи визначення основних технологічних і конструктивних параметрів відповідних апаратів і технологічного обладнання для ректифікації, абсорбції, адсорбції, екстракції та кристалізації у виробництві харчової продукції.

Посібник складено у відповідності до робочої програми дисципліни «Процеси і апарати харчових виробництв» і буде корисним для роботи на аудиторних заняттях та для самостійної підготовки здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Харчові технології» зі спеціальності 181 «Харчові технології» денної та заочної форм навчання та у вивченні споріднених дисциплін: технологічного спрямування.

Тертишний О.О., Півоваров О.А., Кошулько В.С. Тертишна О.В

ВСТУП 5
Розділ 1. ПЕРЕГОНКА І РЕКТИФІКАЦІЯ 6
1.1. Фізико-хімічні основи процесу ректифікації 6
1.2. Перегонка 14
1.3. Ректифікація 17
1.4. Ректифікація азеотропних сумішей 37
Контрольні питання 40
Розділ 2. АБСОРБЦІЯ 42
2.1. Загальні відомості про процес та область практичного застосування 42
2.2. Статика процесу абсорбції 43
2.4. Кінетика абсорбції 48
2.5. Фактори, що впливають на коефіцієнти масовіддачі 50
2.6. Середня рушійна сила абсорбції 53
2.7. Способи організації руху фаз в процесах абсорбції 56
2.8. Основні типи абсорбційних апаратів 58
Контрольні питання 77
Розділ 3. АДСОРБЦІЯ 79
3.1. Загальна характеристика процесу адсорбції 79
3.2. Рівновага, матеріальний баланс, кінетика і тепловий ефект процесу адсорбції 80
3.3. Основні характеристики адсорбентів 86
3.4. Класифікація і конструкції адсорберів 89
3.5. Перспективні схеми адсорбційних процесів 92
3.6. Іонообмінні процеси та апарати 95
3.7. Регенерація поглиначів (десорбція) 99
3.8. Технологічний розрахунок адсорберів 101
Контрольні питання 108
Розділ 4. ПРОЦЕСИ ДИФУЗІЇ ТА ЕКСТРАКЦІЇ 110
4.1. Основні поняття та визначення 110
4.2. Екстракція в системі рідина-рідина 111
4.3. Конструкції і принцип дії екстракторів 116
4.4. Екстракція шляхом однократного контакту 124
4.5. Багатократний контакт з подачою свіжого розчинника у кожний ступінь 126
4.6. Протитечійна екстракція 129

4.7. Розрахунок кінетики процесу рідинної екстракції 132
4.8. Екстрагування в системі тверде тіло – рідина 136
4.9. Фазова рівновага у системі тверде тіло – рідина 143
4.10. Апаратурне оформлення процесів екстрагування з твердих тіл 144
4.11. Кінетика процесу екстрагування в системі рідина – тверде тіло 152
4.12. Розрахунок екстракторів 159
4.13. Методи інтенсифікації процесів екстрагування 160
Контрольні питання 163
5.1. Уявлення про масову кристалізацію 165
5.2. Основні характеристики процесу кристалізації 168
5.3. Виникнення кристалічних зародків 169
5.4. Кінетика зростання кристалів під час масової кристалізації 174
5.5. Методи кристалізації 182
5.6. Основні типи кристалізаторів 190
5.7. Технологічна схема кристалізаційного відділення 201
5.8. Розрахунок кристалізаторів 203
Контрольні питання 210
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА 212

ВСТУП

Курс «Процеси та апарати харчових виробництв» формувався протягом багатьох десятиліть із різних галузей знань та дисциплін. Важливе завдання курсу полягає в об'єднанні методично різних підходів до аналізу процесів та апаратів і подати їх у вигляді єдиного, логічно пов'язаного матеріалу.

Прагнучи реалізації інженерних амбіцій здобувачів у майбутньому головна задача навчального посібника «Масообмінні процеси та обладнання в харчових виробництвах» це – підвищення інтересу до даного предмету, сприяння кращому засвоєнню та запам'ятовуванню навчального матеріалу.

Навчальний посібник складова частина навчального курсу «Процеси і апарати харчових виробництв», який є важливою інженерною дисципліною, що базується на фундаментальних законах природничих наук, без засвоєння якої неможливе вивчення відповідних спеціалізованих дисциплін та подальше самостійне вирішення професійних проблем, що виникають у практичній діяльності фахівців. Невід’ємною і важливою її частиною є теорія і практика дифузійних процесів, масообміну і відповідного обладнання, знання яких суттєво впливає на інженерну підготовку спеціалістів.

Навчальний посібник «Масообмінні процеси та обладнання в харчових виробництвах» складено у відповідності до робочої програми із вивчення дисципліни «Процеси і апарати харчових виробництв» (галузь знань 18 спеціальність 181 «Харчові технології», освітній ступінь «Бакалавр») і буде корисним для роботи на аудиторних заняттях та для самостійної підготовки здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання, а також знайде застосування під час вивчення дисциплін технологічного спрямування, де широко застосовуються масообмінні процеси.

Доцільність видання обґрунтовується необхідністю систематизації теоретичного матеріалу і практичних завдань для даної дисципліни. Навчальний посібник складається із п’яти розділів, що пов’язані між собою загальним підходом та методологією і в підсумку детальним чином, згідно фундаментальних теоретичних законів, описують масообмінні процеси, які супроводжують широке різноманіття харчових виробництв.

Викладення теоретичного матеріалу відзначається достатньою ілюстративністю та конкретизацією, практична частина містить методики розрахунку технологічного обладнання з усіма необхідними поясненнями, а кожен розділ завершується контрольними питаннями для поглибленого засвоєння матеріалу Сподіваємося, що пропонований посібник, що містить ряд новацій, як за своєю структурою в цілому, так і за змістом багатьох розділів, заслуговує на увагу здобувачів вищої освіти, а отримані знання допоможуть майбутнім фахівцям у творчій діяльності.

Розділ 1. ПЕРЕГОНКА І РЕКТИФІКАЦІЯ

Розглянуто фізико-хімічні основи процесу перегонки та ректифікації, рівняння матеріального та теплового балансу, основні кінетичні закономірності процесу. Розглянуто облаштування і принцип дії ректифікаційних установок. Наведено методику їх розрахунку.

1.1. Фізико-хімічні основи процесу ректифікації

Перегонка і ректифікація широко застосовуються в спиртовій та гідролізній промисловості для поділу рідких однорідних сумішей, які складаються з декількох компонентів, що мають різну леткість за однієї температури.

Перегонка – процес, що включає часткове випаровування суміші, яка розділяється, і подальшу конденсацію парів. В результаті конденсації одержують рідину, склад якої відрізняється від складу вихідної суміші.

Для бінарної суміші, що складається з двох компонентів, пара, що одержується в процесі перегонки містить більшу кількість легколеткого або низькокиплячого компонента (НК), а рідина, що не випарувалася – важколеткий або висококиплячий компонент (ВК). Ця рідина називається залишком, а рідина, отримана в результаті конденсації парів, – дистилятом або ректифікатом. Отже, у процесі перегонки рідка фаза збіднюється, а парова фаза збагачується НК.

Існують два види перегонки: проста перегонка (дистиляція) та ректифікація. *Проста перегонка* застосовна тільки для поділу сумішей, леткості компонентів яких істотно різняться.

Ректифікація – процес більш повного, багаторазово повторюваного поділу гомогенних сумішей летких рідин шляхом двостороннього масо-і теплообміну між нерівноважними рідкою та паровою фазами, що мають різну температуру та рухаються відносно одна одної. Поділ здійснюється під час контакту фаз. В кожному контакті з рідини випаровується переважно НК, яким збагачуються пари, а з парової фази конденсується ВК, що переходить у рідину. Обмін компонентами між фазами дозволяє отримати пари, що є майже чистим НК.

Рівновага в системах пар-рідина. Закони Рауля та Дальтона. Загалом рідка суміш може складатися з кількох компонентів. У найпростішому випадку – з двох, наприклад, з компонентів А і В. Характер поведінки рідкої суміші залежить, головним чином, від природи складових її речовин і тиску.

В ідеальних розчинах сила взаємодії між усіма молекулами (одноіменними і різноіменними) рівна. А загальна сила, з якою молекула утримується в суміші, не залежить від складу суміші. Очевидно, що парціальний тиск у цьому випадку повинен залежати лише від числа молекул, що досягають в одиницю часу поверхні рідини зі швидкістю, необхідною для подолання сил внутрішнього взаємного притягання молекул, тобто *за даної температури*

парціальний тиск кожного компонента в парі пропорційний мольній частці цього компонента в рідині (закон Рауля):

$$p_A = P_A x_A \quad \text{і} \quad p_B = P_B (1 - x_A), \tag{1.1}$$

де p_A , p_B – парціальні тиски компонентів А і В в парі; PA , PB – тиск насиченої пари компонентів А і В; x_A– мольна частка компонента А в рідині. В процесі змішування компонентів ідеального розчину тепловий ефект відсутній і об'єм суміші практично не змінюється.

В узагальненому вигляді закон Рауля формулюється так: *леткість fi будь-якого компонента ідеального розчину дорівнює леткості чистого компонента, помноженого на його мольну частку xi:*

$$f_i = f_i^* x_i, \tag{1.2}$$

причому для даних температури та тиску f_i^* = const.

Відповідно до закону Дальтона, *загальний тиск пари над розчином P дорівнює сумі парціальних тисків його компонентів*.

$$P = p_A + p_B = P_A x_A + P_B(1 - x_A). \tag{1.3}$$

З рівнянь (1.1) і (1.3) видно, що для постійної температури парціальні тиски компонентів, а також загальний тиск парів над сумішшю знаходяться в лінійній залежності від мольної частки x_A низькокиплячого компонента (НК).

За ступенем розчинності компонентів суміші рідин підрозділяють на взаємно розчинні в будь-яких співвідношеннях, частково розчинні і практично взаємно нерозчинні. У свою чергу, суміші зі взаємно розчинними компонентами в будь-яких співвідношеннях діляться на ідеальні розчини, які підпорядковуються закону Рауля, на так звані нормальні розчини – рідкі суміші, що частково відхиляються від закону Рауля, але не утворюють сумішей з постійною температурою кипіння, а також на неідеальні розчини – рідини із значними відхиленнями від закону Рауля, у тому числі суміші із постійною температурою кипіння (*азеотропи*).

Суміш двох рідин, взаємно розчинних у будь-яких співвідношеннях, являє собою систему, що складається з двох фаз і двох компонентів, і за правилом фаз має два ступені свободи з трьох (тиску P, температури t, концентрації x):

$$C = K - Ф + 2 = 2 - 2 + 2 = 2. \tag{1.4}$$

З урахуванням (1.4) під час аналізу та розрахунку процесів перегонки рідин значення однієї зі змінних приймають постійним і будують діаграму фаз у

плоскій системі координат. Можливі наступні варіанти фазових діаграм: P–t (x = const), P–x (t = const), t – x (P = const).

Для технічних розрахунків найбільш важливою є діаграма t-x,y, тому що зазвичай процеси перегонки в промислових апаратах протікають за умови P = const, тобто в ізобарних умовах. На цій діаграмі (рис. 1.1) по осі абсцис відкладені концентрації рідкої x і парової y фаз, що відповідають різним температурам.

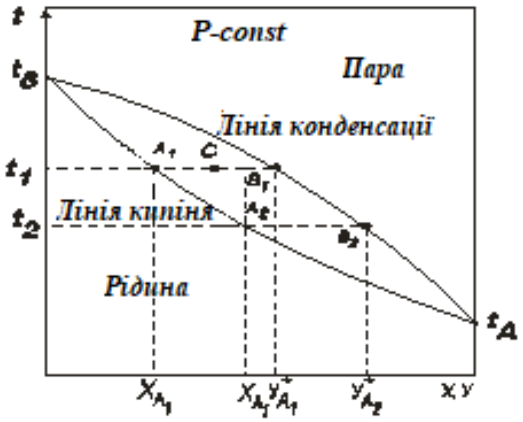


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма t – x, y

За законом Дальтона $p_A = Py_A^*$, і тоді

$$y^*_A = p_A/P = (P_A/P)\cdot x_A,$$

$$P = p_A + p_B = P_A x_A + P_B \cdot (1 - x_A) = P_B + (P_A - P_B)\cdot x_A, \qquad (1.5)$$

$$x_A = (P - P_B)/(P_A - P_B). \qquad (1.6)$$

З рівняння (1.6) за відомими P_A і P_B для заданої температури t_1, t_2 знаходять x_{A1}, x_{A2}, а потім відповідні значення y^*_{A1}, y^*_{A2}, з'єднуючи отримані точки, будують лінії кипіння рідини (крива $t_A A_2 A_1 t_B$) та конденсації парів (крива $t_A B_2 B_1 t_B$). Зазначимо, що рівняння (1.5) встановлює зв'язок між концентрацією (по рідині) і заданим тиском (загальним P і насичених парів P_A і P_B). Відрізки A_1B_1, A_2B_2, що з'єднують точки рівноважних складів рідкої та парової фаз, є ізотермами. Точки, що належать кривій $t_A A_2 A_1 t_B$, відповідають рідкій фазі, в момент кипіння. Очевидно, що будь-яка точка, що лежить нижче цієї кривої, характеризує систему, що складається тільки з рідкої фази. Будь-яка точка вище кривої $t_A B_2 B_1 t_B$ показує, що пари в цій точці перегріті і система складається тільки з парової фази. Точки, що знаходяться між кривими кипіння і конденсації (наприклад, точка C на рис. 1.1), характеризують системи, температури яких вищі за температуру кипіння рідини даного складу і нижче температури конденсації парів цього ж складу. Таким чином, ці точки відповідають рівноважним пароріднинним станам.

Для ідеальних бінарних розчинів отримано рівняння, яке описує лінію рівноваги,

$$y^*_A = \alpha x_A/[1 + x_A(\alpha - 1)], \qquad (1.7)$$

де $\alpha = P_A/P_B$ – відносна леткість компонента A (іноді називають коефіцієнтом поділу).

Це рівняння можна використовувати також для сумішей рідин одного гомологічного ряду.

Зі зниженням температури відносна леткість α зазвичай збільшується. Оскільки температура кипіння зі зниженням тиску знижується, то, очевидно, зі

зменшенням тиску леткість буде збільшуватися (рис. 1.2). З рис. 1.2 слідує, що $\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1$ для умови $P_1 > P_2 > P_3$. Цю обставину використовують для поділу сумішей з близькими температурами кипіння, у яких значення α мале. Крива рівноваги та діагональ на рис. 1.2 обмежують область співіснування двох фаз – пари та рідини.

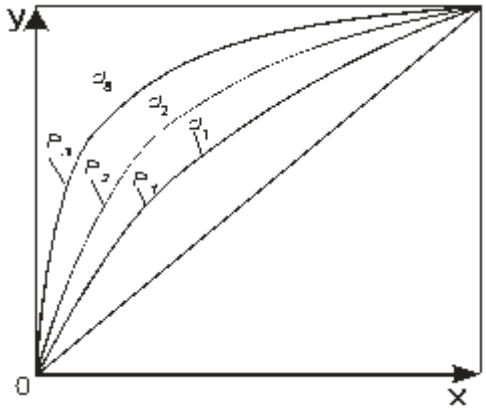


Рисунок 1.2 – Вплив тиску на положення лінії рівноваги

Для суміші, що складається з N компонентів, наприклад, A, B, C, D, на основі законів Рауля і Дальтона маємо

$$y_A = (p_A/P)x_A;\ \ y_B = (p_B/P)x_B;\ \ y_C = (p_C/P)x_C;\ \ y_D = (p_D/P)x_D. \qquad (1.8)$$

так як

$$P = P_A x_A + P_B x_B + P_C x_C + P_D x_D = \sum_{i=1}^{i=n} P_i x_i \quad , \qquad (1.9)$$

для будь-якого j-го компонента

$$Y_j = P_j x_j \sum_{i=1}^{i=n} P_i x_i \quad . \qquad (1.10)$$

Залежність тиску насиченої пари від температури описується емпіричним рівнянням Антуана:

$$ln\ P_A = A - B/(T + C), \qquad (1.11)$$

де A – постійна, яка залежить від температури;

B і C – константи, що визначаються за довідниками;

T – абсолютна температура.

Неідеальні системи, поведінка яких сильно відхиляється від закону Рауля, найбільш поширені на практиці. Вони характеризуються певною теплотою змішування компонентів рідкої суміші, зміною об'єму в процесі змішування, взаємодією молекул у паровій фазі за підвищених тисків. У цих випадках рівноважні лінії на фазових діаграмах будуються за довідниковими або експериментальними даними.

Взаємне положення кривих на фазових діаграмах $t - x,y$ та $y - x$ як для ідеальних, так і для реальних систем може бути знайдено за допомогою законів Коновалова, які встановлюють зв'язки між змінами складу, тиску або температури у двофазних системах.

Перший закон Гібса-Коновалова: *пара збагачується тим компонентом, додавання якого до рідини підвищує тиск пари над нею, або знижує її температуру кипіння, пара завжди більш збагачена НК, ніж відповідна їй рівноважна рідка фаза.*

Цей закон доповнюється першим ***правилом Вревського***: *з підвищенням температури бінарної суміші в парах зростає відносний вміст компонента, у якого парціальна молярна теплота випаровування більша.*

Це можна проілюструвати за допомогою фазової діаграми (рис. 1.1). Для ідеальної суміші очевидно, що для одної і тої температури t вміст НК у парах y^*_{A1} (точка B_1) більше його вмісту x_{A1} в рівноважній з парами рідині (точка A_1). Після додавання до суміші НК її температура кипіння знижується, але вміст НК у парі вище, ніж у рідині.

Залежність повного тиску (або суми парціальних тисків) парів від складу рідкої суміші може проходити вище або нижче ліній, що характеризують ті ж залежності для ідеальних сумішей. Розташування ліній визначається величиною коефіцієнта активності γ, який залежить від зміни активності молекул у розчині, дисоціації, гідратації та ін.

$$p_A = P_A x_A \gamma. \qquad (1.12)$$

Для сумішей із позитивним відхиленням від закону Рауля $\gamma > 1$, для сумішей із негативним відхиленням – $\gamma < 1$. Зазначимо, що визначення величин γ часто складно, тому діаграми $y - x$ зазвичай будують за експериментальними (довідниковими) даними. Для вивчення рівноваги пара – рідкий розчин застосовують два типи діаграм стану: тиск пари – склад (T = const) та температура кипіння – склад (P = const).

Діаграми стану різних типів розчинів представлені на рис. 1.3: I – ідеальний розчин, II (III) – реальний розчин з незначним позитивним (негативним) відхиленням від ідеальності, IV (V) – реальний розчин зі значним позитивним (негативним) відхиленням від ідеальності.

Крім того, тут наведені діаграми, що характеризують залежність складу пари від складу рідкого розчину. Для багатьох реальних сумішей відхилення від закону Рауля настільки істотне, що призводить до якісно нового стану системи, а на фазових діаграмах P–x і T–x має місце (рис. 1.3) відносний максимум або мінімум. В екстремальних точках, криві рідини і пари стикаються одна з одною і склади рівноважних фаз однакові. Такі суміші називають азеотропними. Їх основна особливість полягає в тому, що в процесі випаровування така суміш не змінює свого складу, тому для її поділу потрібні спеціальні методи (азеотропна та екстрактивна ректифікація, зміна тиску та ін.).

Другий закон Гібса-Коновалова: *якщо тиск і температура співіснування двох бінарних фаз мають екстремум (максимум або мінімум), то склади фаз однакові.* Це справедливо для фаз будь-якої природи. Для систем рідина-пара другий закон Коновалова визначає основну властивість азеотропних сумішей.

Зміщення складу азеотропної суміші після зміни зовнішніх умов визначається другим ***правилом Вревського***: *якщо тиск (температура) системи рідина – пара має максимум, то після підвищення температури в азеотропній суміші зростає концентрація того компонента, парціальна молярна теплота випаровування якого більша, а якщо тиск (температура) системи розчин – пара*

має мінімум, то у випадку підвищення температури в азеотропній суміші зростає концентрація компонента з меншою теплотою випаровування.

В процесі зміни тиску точка азеотропа на діаграмі $y - x$ переміщається і може збігтися, наприклад, з правим верхнім кутом діаграми, що дозволить розділити азеотропну суміш перегонкою.

Закони Коновалова характеризують зміну стану рівноваги двофазних бінарних систем в ізобарних або ізотермічних умовах, а правила Вревського визначають закономірності впливу температури і тиску на фазову рівновагу бінарних систем.

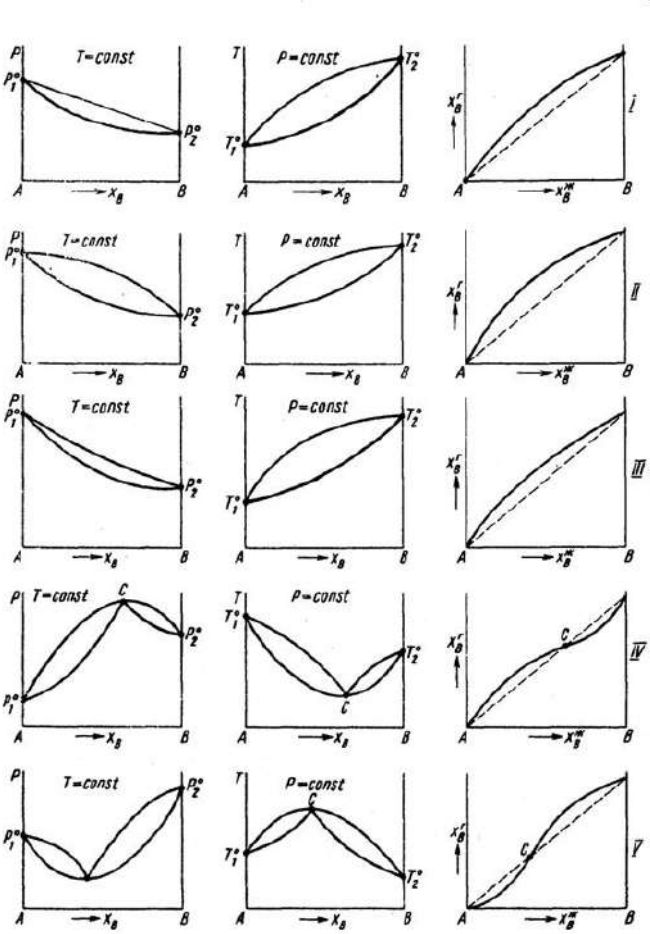


Рисунок 1.3 – Фазові діаграми рівноваги рідина – пара

Якщо система утворена з двох летких рідин, які обмежено змішуються, то під час випаровування такої системи пара буде містити обидва компоненти і перебувати в рівновазі з кожною з рідин, які в свою чергу рівноважні не тільки з парою але і між собою. В умовах рівноваги хімічний потенціал кожного з компонентів гетерогенної системи однаковий. Взаємна розчинність частково розчинних рідин позитивно залежить від температури (рис. 1.4). За температури t_1 в області концентрацій $x < x_1$ і $x > x_2$ за умови повної розчинності рідин виникає гомогенна система В цьому випадку системи можуть підкорятися закону Рауля. В інтервалі концентрацій від x_1 до x_2 утворюються дві нерозчинні одна в одній рідини з концентрацією x_1 в одній рідкій фазі і x_2 в іншій. У рівновазі з цими рідинами знаходиться одна парова фаза певного складу.

За температури вище критичної $t_{кр}$ (тобто вище точки M на рис. 1.4) гомогенний розчин утворюється в процесі змішування рідин у будь-яких співвідношеннях. У цьому випадку склад парової фази визначатиметься складом рідкої суміші.

Відомі два типи систем, що складаються з обмежено розчинних рідин. У перших загальний тиск пари над розчинами будь-якого складу більший за тиск парів чистих компонентів в умовах тієї ж температури ($P_1 < P > P_2$).

Вони мають досить близькі тиски насиченої пари чистих компонентів і відносно малу взаємну розчинність рідин: анілін – вода, бутиловий спирт – вода, бензол – вода та ін.

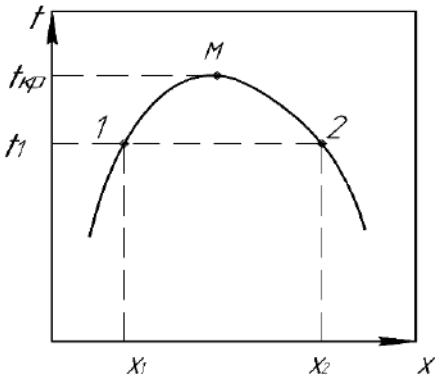


Рисунок 1.4 – Крива розчинності двох частково розчинних рідин

По друге загальний тиск пари над розчинами будь-якого складу лежить між тисками парів чистих компонентів за тієї ж температури ($P_1 < P < P_2$). До них відносяться системи з різко відмінними тисками парів чистих компонентів і відносно великою взаємною розчинністю рідин: нікотин – вода та ін. Зміна загального і парціальних тисків компонентів пари від складу розчину з обмеженою розчинністю рідин показано на рис. 1.5. компонентів за тієї ж температури ($P_1 < P < P_2$). До них відносяться системи з різко відмінними тисками парів чистих компонентів і відносно великою взаємною розчинністю рідин: нікотин – вода та ін. Зміна загального і парціальних тисків компонентів пари від складу розчину з обмеженою розчинністю рідин показано на рис. 1.5. Заштрихована частина відповідає області розшарування за температури T. Пунктирні лінії Ab і Ba відповідають парціальним тискам компонентів у системі, що підпорядковується закону Рауля. Криві $aCDB$ та $AFHb$ зображують зміни парціальних тисків пари компонентів A та B, а крива $aKLb$ – загального тиску пари залежно від складу, рідких фаз.

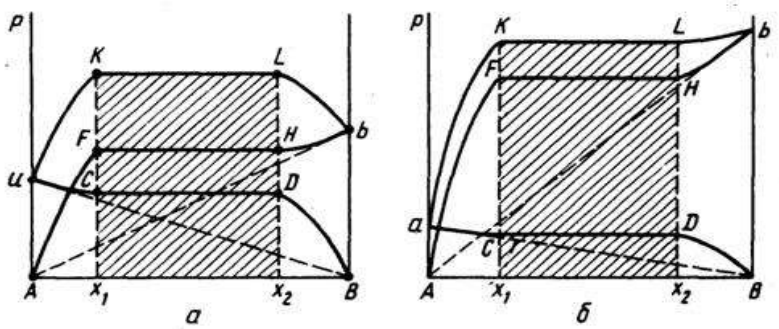


Рисунок 1.5 – Залежність загального і парціальних тисків пари від складу розчину в системах з обмеженою взаємною розчинністю рідин за умови T = const: *а* – $P_1 < P > P_2$; *б* – $P_1 < P < P_2$

Рівновагу пара-рідина в системах з обмеженою взаємною розчинністю рідин вивчають за діаграмами стану тиск – склад (рис. 1.6,а і 1.7,а) і температура кипіння – склад (рис. 1.6,б і 1.7,б).

На діаграмах криві пари та рідини виділяють такі області: *I* – пари; *II* – першого розчину; *III* – другого розчину; *IV* – пари та першого розчину; *V* – пари та другого розчину; *VI* – двох розчинів.

Вид діаграм кипіння для цих систем змінюється зі зміною зовнішнього тиску (рис. 1.6, і 1.7, в). Пунктиром показана крива розшарування, яка повністю проявляється в умовах більш високих тисків.

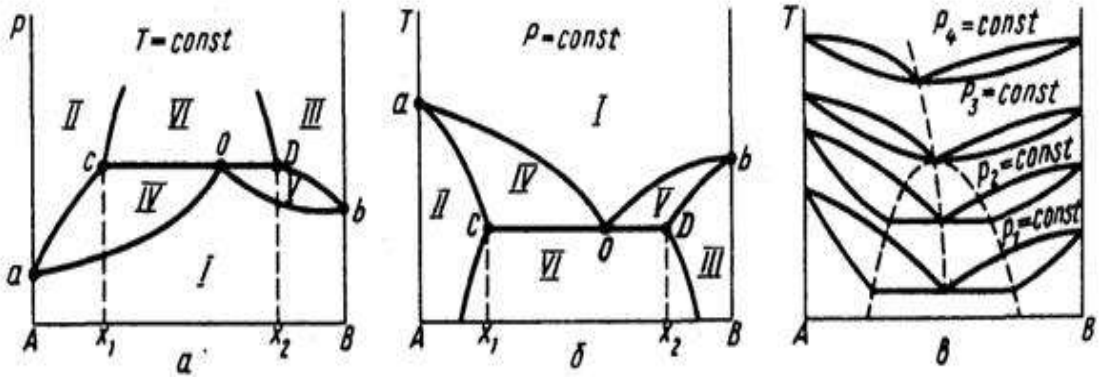


Рисунок 1.6 – Рівновага пара-рідина в системах з обмеженою взаємною розчинністю рідин ($P_1 < P > P_2$)

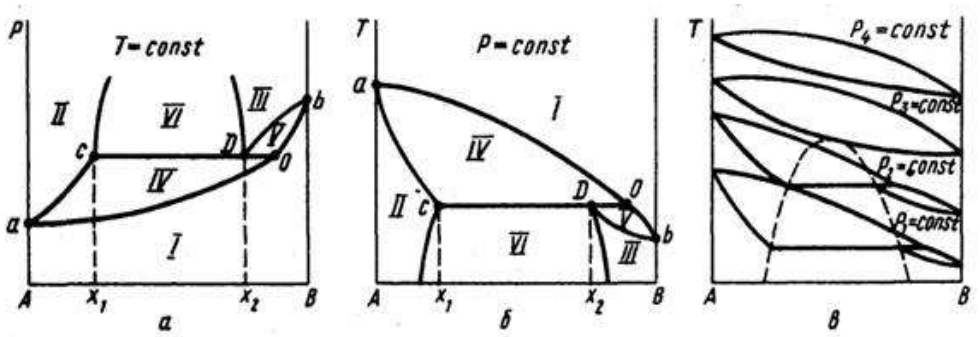
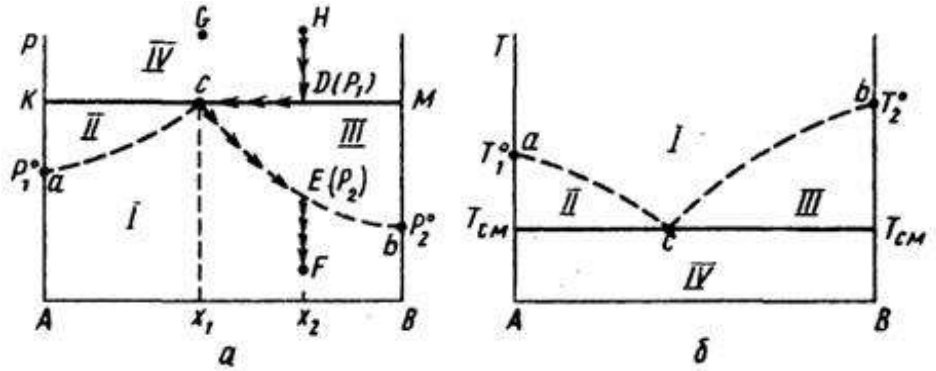


Рисунок 1.7 – Рівновага пара – рідина в системах з обмеженою взаємною розчиністю рідин ($P_1 < P < P_2$)

Рідин, що цілком не змішуються не існує, будь-які рідини якоюсь мірою розчиняються одна в одній. Рідини з мізерно малою взаємною розчинністю розглядаються як взаємно нерозчинні.

Діаграма стану температура кипіння – склад для системи з двох взаємно нерозчинних рідин наведена на рис. 1.8, б. Точки, що лежать на кривих *ac* і *bc* характеризують температури початку конденсації пари та її склад.



а – T = const; *б* – P = const

Рисунок 1.8 – Діаграма випарювання двох рідин, що не змішуються

У системах, що складаються з взаємно нерозчинних рідин, випаровування кожної рідини відбувається незалежно від присутності іншої і тиск пари кожного компонента для конкретної температури постійний для будь-яких співвідношенньь рідин.

Температура кипіння суміші з двох взаємно нерозчинних рідин нижче температур кипіння чистих компонентів, загальний тиск парів (P) над системою вище тиску пари кожного з компонентів окремо.

Якщо розглядати парову фазу як суміш ідеальних газів, то відповідно до закону Дальтона склад пари можна визначити за рівнянням

$$X_1(пари) = P_1/(P_1 + P_2),\ X_2(пари) = P_2/(P_1 + P_2)\,. \qquad (1.13)$$

За заданої температури пари такого складу на рис. 1.8, а зображена точкою c. Якщо склади вихідної рідкої суміші (точка G) і пари збігаються (точка X_1), то в ізобарних умовах випаровування вся рідина перетворюється на пару того ж складу. В результаті конденсації такої пари утворюються два рідких шари, сумарний склад яких збігається зі складом вихідної суміші X_1.

Якщо склади вихідної суміші і пари різні, наприклад рідка суміш (точка H) збагачена компонентом (точка X_2), то за тиску P_1 (точка D) випаровуються обидві рідини і утвориться пара (точка c) з концентрацією компонента X_1. Коли в процесі випаровування весь компонент A перейде в пару, в розчині залишиться тільки компонент, подальше випаровування якого призведе до зміни складу пари від X_1 до X_2 і до зниження тиску над рідиною від P_1 до P_2 (точка E). В інтервалі тисків $P_1 - P_2$ пара насичена відносно компонента B і ненасичена (перегріта) щодо компонента A. Після зникнення рідкої фази пара стане ненасиченою щодо обох компонентів і за умови незмінного складу буде перегріватися (точка F). В процесі ізотермічного стискання пари розглянуті стадії відбуватимуться у зворотній послідовності. Таким чином, випаровування і конденсація аналогічних сумішей характеризуються наявністю деякого інтервалу тисків, в якому співіснують чистий рідкий компонент (A або B) і парова суміш.

На діаграмах стану можна виділити чотири області: *I* –перегріта пара, *II* – рідкий компонент A і пара, *III* – рідкий компонент B і пара, *IV* – дві рідкі фази (практично чисті компоненти A і B).

1.2. Перегонка

Процес перегонки заснований на тому, що рідини, які становлять суміш, мають різний тиск (пружність) пари за однакової температури. Тому склад пари, а отже, і рідини, що отримується після конденсації пари, буде відрізнятися від складу початкової суміші. Легколеткого (або низькокиплячого – НК) компонента в парі буде утримуватися більше, ніж у рідині, що переганяється. У рідині, що не випарувалася, концентрація важколеткого (або висококиплячого – ВК) компонента в цей час збільшиться. Поділ таких сумішей в процесі контакту рідкої та парової фаз, який супроводжується перерозподілом компонентів між фазами, називається перегонкою.

Речовини, які під час кипіння під атмосферним тиском частково або повністю розкладаються, переганяють в умовах зниженого тиску. Одним із варіантів є молекулярна перегонка. Її застосовують для очищення чи виділення речовин із дуже низькою пружністю парів. У вакуумі температура кипіння нижче, ніж під атмосферним тиском. Зниження температури кипіння дозволяє запобігти розкладанню нестійких в умовах кипіння під атмосферним тиском речовин. У вакуумній перегонці меншою мірою проявляється подразнювальна дія кисню. У деяких випадках зниження тиску в процесі перегонки супроводжується збільшенням відносної леткості і, отже, поліпшенням розділення речовин. Нарешті, перегонкою у вакуумі іноді вдається запобігти утворенню азеотропних сумішей.

Перегонка з водяною парою. Пружність парів суміші розчинних одна в одній рідин за законом Рауля знаходиться між значеннями пружності парів чистих компонентів, а температура кипіння суміші – між температурами кипіння окремих речовин.

Якщо дві речовини практично нерозчинні одна в одній, то вони не впливають на пружність парів суміші. Загальна пружність P парів негомогенної суміші визначається сумою пружностей парів окремих компонентів: $P = P_A + P_B$, її значення більше пружності парів кожного окремого компонента, і температура кипіння суміші завжди нижче температури кипіння самого низькокиплячого компонента. Найбільш важливим практичним випадком двофазної перегонки є перегонка з водяною парою. Її застосовують для поділу сумішей речовин, з яких тільки одна летюча, з водяною парою; очищення речовин від смолистих домішок; забезпечення повнішого поділу летких речовин у порівнянні з перегонкою під зменшеним тиском.

Перегонку з водяною парою можна здійснювати як під атмосферним тиском, так і у вакуумі.

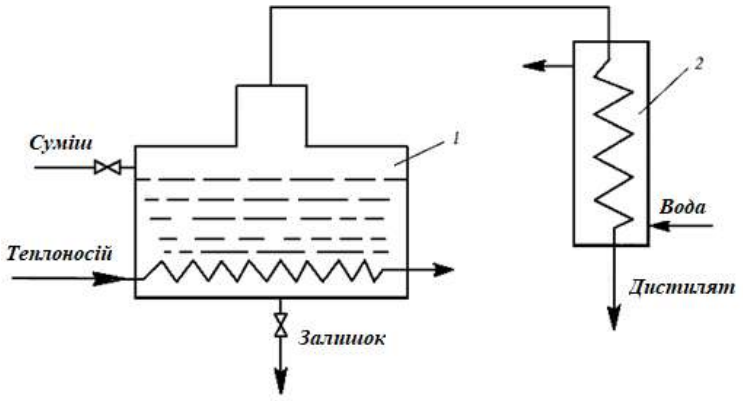
Азеотропна перегонка. Азеотропна суміш не поділяється перегонкою на компоненти, тому що рідка суміш та пари над нею мають однаковий склад. В процесі нагрівання суміші двох речовин, що утворюють азеотроп з максимальною температурою кипіння, спочатку відганяється компонент, присутній у надлишку по відношенню до складу суміші азеотропа. Після цього відганяється азеотроп з максимальною температурою кипіння (що має мінімальну пружність парів).

Коли переганяється суміш, що утворює азеотроп з мінімальною температурою кипіння, спочатку відганяється азеотропна суміш, а потім компонент, що був у надлишку. Відомо більше 3000 подвійних азеотропних сумішей з мінімумом температури кипіння і лише близько 250 з максимумом (як правило, це гомогенні суміші вираженого полярного характеру).

Перегонку можна використовувати також для очищення твердих речовин із низькою температурою плавлення та зріджених газів.

Матеріальний баланс процесу перегонки. У найпростішому випадку вихідна суміш є бінарною. Процес здійснюють періодичним чи безперервним способом. У періодично діючій установці (рис. 1.9) вихідну суміш завантажують у перегінний куб, з пристроєм для обігріву, і доводять до кипіння. Пари

відводять у конденсатор. Після закінчення процесу залишок рідини зливають з куба і знову завантажують суміш, що розділяється.



1 – перегінний куб, 2 – конденсатор
Рисунок 1.9 – Схема установки для періодичної перегонки

Нехай у певний момент часу маса рідини в кубі дорівнює W_x, а її склад (вміст НК) – x. Маса НК у рідині в цей момент дорівнює W_x

За нескінченно малий проміжок часу $d\tau$ випарується dW кг суміші, і концентрація рідини в кубі зменшиться на величину dx. Утворюється dW кг пари, рівноважної з рідиною з концентрацію y^*, маса НК в парі дорівнюватиме dWy^*. Відповідно залишок рідини в кубі становитиме $(W - dW)$, а її концентрація буде $(x - dx)$. Маса НК в рідині до кінця розглянутого проміжку часу дорівнюватиме $(W - dW)(x - dx)$. Рівняння матеріального балансу по НК за даний проміжок часу набуде вигляду

$$Wx = (W - dW)(x - dx) = dWy^* . \tag{1.14}$$

Після розкриття дужок та нехтування добутком $dWdx$, як нескінченно малою величиною другого порядку, після поділу змінних отримаємо

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y^* - x} . \tag{1.15}$$

Інтегрування рівняння 1.15 в межах зміни кількості рідини в кубі від початкового $W = W_n$ до кінцевого $W = W_к$ і відповідного зменшення її концентрації від x_n до $x_к$ приводить до виразу:

$$\int_{W_k}^{W_n} \frac{dW}{W} = \int_{x_k}^{x_n} \frac{dx}{y^* - x} , \tag{1.16}$$

$$\ln\frac{W_n}{W_k}=\int_{x_k}^{x_n}\frac{dx}{y^*-x}\,. \qquad (1.17)$$

Вид функції $y^* = f(x)$ визначається формою кривої рівноваги, і інтегрування правої частини рівняння проводять графічно – шляхом побудови залежності $1/(y^*-x)$ від x (рис. 1.10).

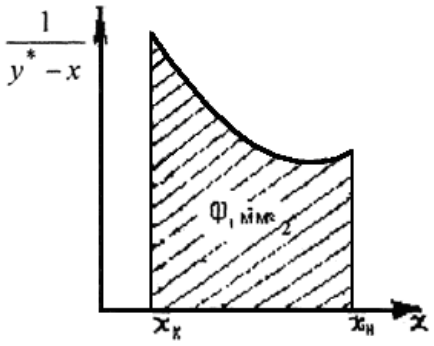


Рисунок 1.10 – Графічний спосіб визначення функції $y^* = f(x)$

Для x у межах від x_n до $x_к$ знаходять рівноважні їм значення y^* (з таблиць або діаграми $y–x$) потім обчислюють $y^* – x$ і $1/(y^* – x)$ та у вибраних маштабах по осях координат M_x та $M_1/(y^*-x)$, будують підінтегральну функцію. За розміром площі фігури під кривою $Ф$, обмеженою абсцисами $x_к$ і x_n визначають величину інтеграла.

Таким чином, $A = ln(W_n/W_к)$ або $W_n/W_к = e^A$. Маса кубового залишку дорівнює

$$W_k=\frac{W_n}{e^A}\,. \qquad (1.18)$$

Масу W_D та концентрацію x_D дистиляту розраховують за формулами

$$W_D=W_n-W_k\,, \qquad (1.19)$$

$$x_D=\frac{W_n x_n-W_k x_k}{W_D}\,, \qquad (1.20)$$

де W_D – маса дистиляту, що отримується, кг;

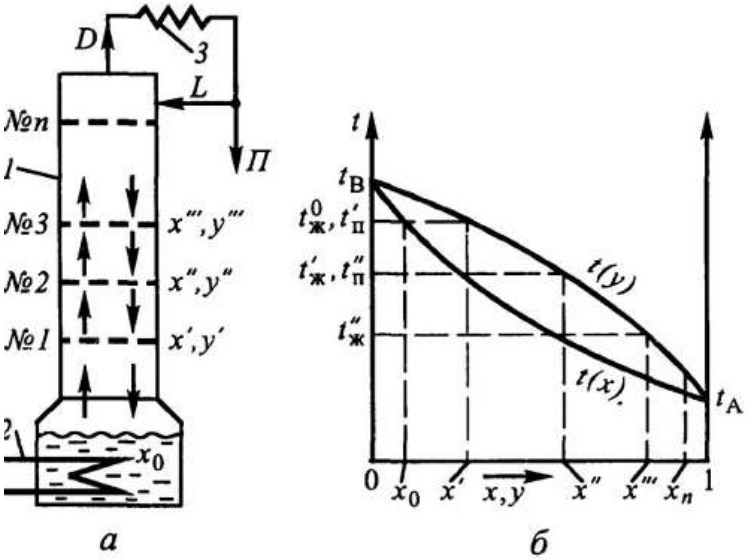
x_D – масова частка НК у дистиляті

1.3. Ректифікація

Ректифікація дає можливість використання теплоти конденсації пари для випаровування рідини шляхом безпосереднього контакту парової, що конденсується і киплячої рідкої фаз,. У процесі ректифікації підведена ззовні теплота витрачається тільки в кип'ятильнику – одноразово для часткового

випаровування рідкої суміші з отриманням початкового потоку пари. Теплота конденсації пари відводиться в конденсаторі. Схема агрегату показано на рис. 1.11 а, відповідна їй діаграма *t–x, y* для суміші, що розділяється – на рис. 1.11, б.

Процес, що протікає в колоні, вважатимемо адіабатичним: втрати теплоти в навколишнє середовище відсутні. У нижній частині колони знаходиться кип'ятильник з обігріваючим пристроєм. На виході пари розташований конденсатор. У куб залита бінарна рідка суміш із вмістом НК x_0, під час нагрівання її до температури кипіння t_p^0 почнеться процес випаровування. Пари, збагачені НК, складу y' (приймемо, що вони рівноважні кубовій рідині, їх температури однакові, тобто $t_n' = t_p^0$) піднімаються вгору, виходять із колони і повністю конденсуються в конденсаторі до стану киплячої рідини. Ця рідина має склад $x' = y'$, але її температура кипіння $t_p' < t_n'$ (рис. 1.11, б). Вона повертається в колону, стікає вниз і на тарілці № 1 контактує з висхідним потоком пари того ж складу, але більш високої температури. Тому на тарілці № 1 відбувається інтенсивний теплообмін (прямий контакт, високі коефіцієнти тепловіддачі в процесах конденсації та кипіння), що супроводжується масообміном між рідкою та паровою фазами. В результаті конденсації пари (реально – частково) виділяється теплота, і за її рахунок частково випаровується рідина. Так як на тарілці № 1 (рис. 1.11, а) рідина збагачена НК у порівнянні з кубовою рідиною $(x' > x_0)$, то під час її випаровування (приймаємо, що рівноважному) утворюється пара ще більш збагачена НК $(y'' > y'$, її температура $t_n'' < t_n')$. Ця пара піднімається вгору, конденсується і рідина складу $x'' = y''$ з температурою кипіння t_p'' повертається в колону. На тарілці № 2 (рис. 1.11, а) рідина зустрічається з парою того ж складу. І оскільки температура пари вище температури рідини, то і на тарілці № 2 все повторюється: відбувається випаровування з отриманням пари з більш високим вмістом НК: $y' >> y'$.



а – схема ректифікаційного агрегату (1 – колона; 2 – кип'ятильник; 3 – конденсатор); *б* – процес ректифікації в діаграмі *t – x, y*

Рисунок 1.11. – Протитечійне контактування парової та рідкої фаз (ідеалізований процес)

Так поступово за рахунок протитечійного контакту фаз на тарілках (у разі насадкової колони – і на поверхні насадки) знизу вгору збільшуються концентрації НК в парі і рідині. Встановлюється профіль концентрацій, цей ефект лежить в основі процесу ректифікації.

Чистота НК у верхній частині колони (відповідно, і на виході з неї) визначається в рамках схеми, що розглядається, числом тарілок (або висотою шару насадки). Після встановлення необхідного концентраційного профілю, тобто необхідної концентрації НК (чистоти) у верхній частині колони, верхній продукт може відбиратися як цільовий.

Після конденсації верхній продукт частково відбирається, щоб не порушити процес ректифікації. Передбачається повернення певної частини конденсату (флегми) на зрошення колони для підтримки протитечійного контакту фаз. У реальних умовах контакт фаз здійснюють без досягнення рівноваги, отже, кількісне наростання концентрації НК знизу вгору буде не настільки швидким.

На відміну від дистиляції та парціальної конденсації у ректифікації має місце двонаправлений процес перенесення компонентів: НК з рідкої фази в парову та ВК – у зворотному напрямку.

У ректифікаційному апараті насадкового типу знизу рухаються пари (рис. 1.12), а зверху назустріч парам подають рідину, що є майже чистим НК. В процесі їх взаємодії відбувається часткова конденсація ВК і часткове випаровування рідини (флегми), переважно НК.

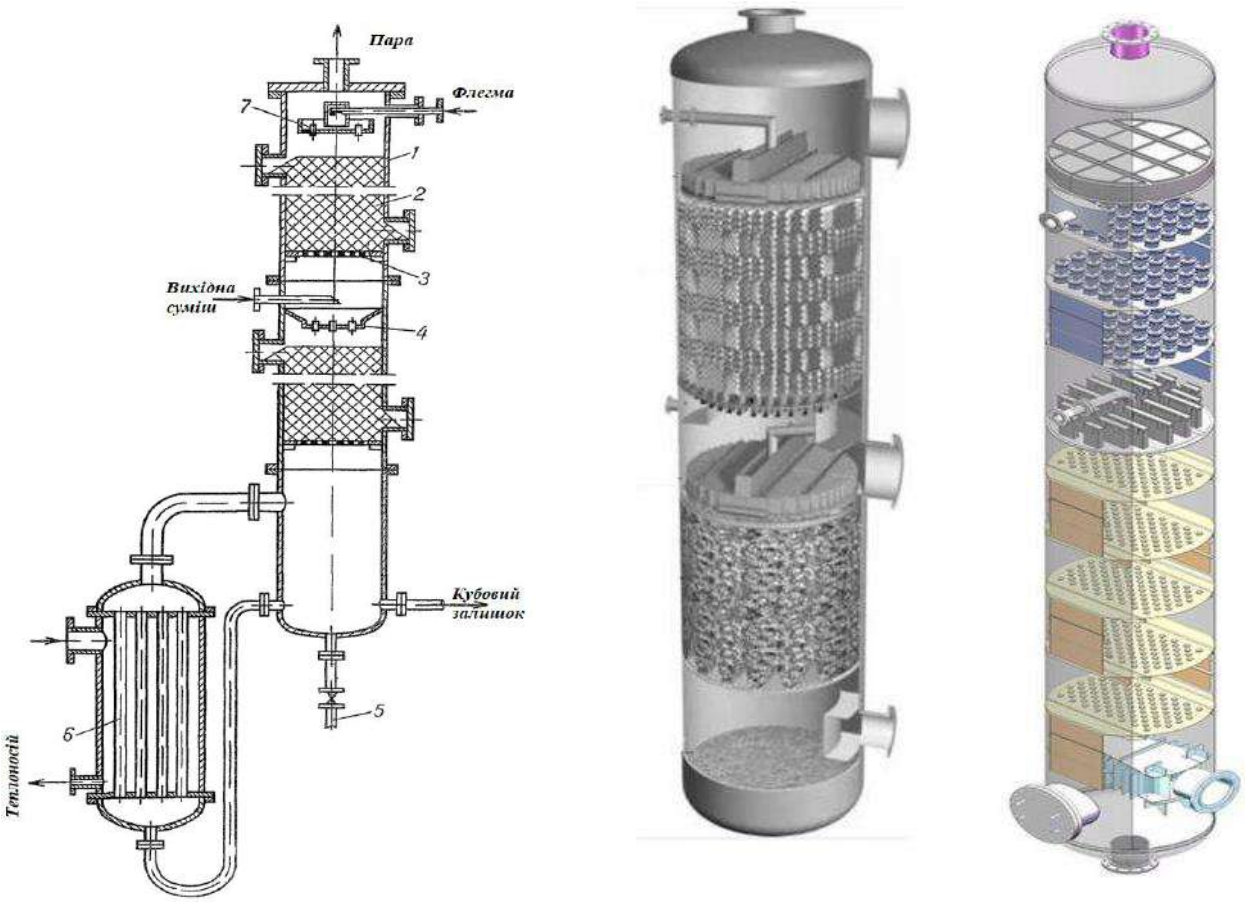
Таким чином, стікаюча флегма безперервно збагачується ВК, а пари, що піднімаються, – НК. Пари конденсують у спеціальному теплообміннику-конденсаторі (або дефлегматорі – на рис. 1.12 не показаний)

Контакт потоків пари та рідини здійснюється безперервно (у насадкових колонах) або ступенево (у тарілчастих колонах ректифікації). В процесі взаємодії зустрічних потоків пари і рідини на кожному ступені (тарілці або шарі насадки) між ними відбувається тепло-і масообмін, зумовлений прагненням системи до стану рівноваги, після досягнення якого температури потоків стануть однаковими. Це прийнято називати рівноважним ступенем, або теоретичною тарілкою.

Місце введення в колону ректифікації нагрітої сировини, шо переганяється називають живильною секцією (зоною), де здійснюється одноразове випаровування.

Частина колони, розташована вище живильної секції, служить для ректифікації парового потоку і називається концентраційною (зміцнюючою), а інша – нижня частина, в якій здійснюється ректифікація рідкого потоку, – відгінною, або вичерпною секцією.

Матеріальний та тепловий баланс процесу ректифікації. Вихідна суміш в процесі ректифікації вводиться у верхню частину вичерпної секції. Тут вона взаємодіє в умовах протитечії з парою, початковий склад якого аналогічний складу залишку суміші, яка збіднюється НК і збагачується ВК.



1 – корпус; 2 – насадка; 3 – опорні решітки; 4 – перерозподільник флегми; 5 – патрубок для зливу кубового залишку; 6 – кип'ятильник; 7 – зрошувач
Рисунок 1.12. – Схема насадкової колони ректифікації з кип'ятильником та загальний вигляд ректифікаційних колон

У зміцнюючій секції пара, що надходить з нижнього ступеня, взаємодіє в протитечії з рідиною, вихідний склад якої аналогічний складу дистиляту. Відбувається зміцнення пари, тобто збагачення її НК. Пара для живлення ректифікаційного апарату утворюється в кубі (рис. 1.13) шляхом випаровування частини рідини, що надходить. Флегма для зрошення апарату утворюється в дефлегматорі в результаті конденсації частини пари, що має склад, близький складу дистиляту.

Теплота, необхідна для випаровування суміші, передається їй у кубі. У дефлегматорі відбувається відведення тепла, внаслідок чого пари, що надходять до нього, повністю або частково конденсуються. Дистилят з дефлегматора відводиться у рідкому чи пароподібному стані. Залишок відводиться з куба у вигляді рідини.

Позначимо: – F кількість суміші, що надходить на ректифікацію (в кмоль/с), через P – кількість одержуваного дистиляту (в кмоль/с), через W – кількість залишку (в кмоль/с) і через x_F, x_P, x_W – склади суміші, дистилляту і залишку (у мол. частках НК).

Тоді рівняння матеріального балансу для всієї кількості суміші набуває вигляду

$$F = P + W, \tag{1.21}$$

для НК

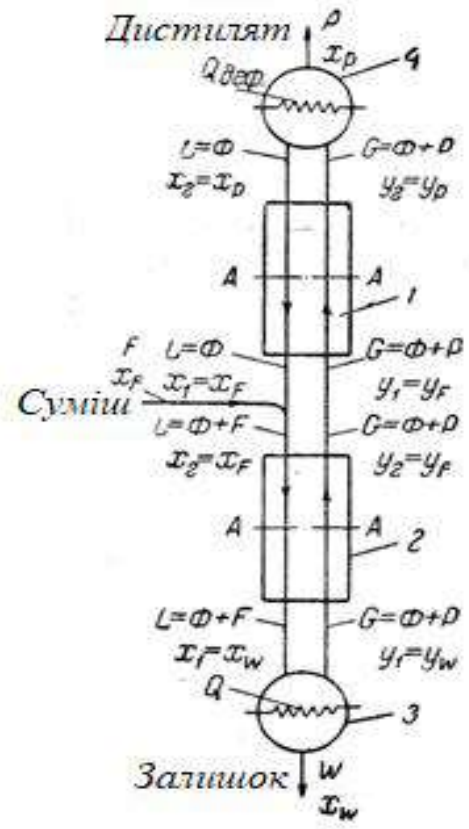
$$F\,x_F = P\,x_P + W\,x_W\,. \tag{1.22}$$

За допомогою рівнянь (1.21) і (1.22) вирішуються всі завдання, пов'язані з визначенням кількості або складу речовин, що беруть участь у процесі ректифікації. Зазвичай задані кількість суміші F та склади x_F, x_P, x_W. Кількість дистиляту P і залишку W обчислюється спільним рішенням (1.21) та (1.22).

Рівняння можна застосовувати і у випадку вираження величин F, P і W у вагових кількостях (в кг/с). Тоді склади суміші, дистиляту та залишку повинні бути виражені у масових частках (a_F, a_P, a_w).

Для подальшого аналізу процесу ректифікації приймемо такі припущення:

1. Молярна теплота випаровування обох компонентів однакова, і кожен кмоль пари, що конденсується, випаровує один кмоль рідини, внаслідок чого кількість пари, що піднімається, і стікаючої рідини по висоті колони не змінюється, а змінюється їх склад. Слід зазначити, що молярна теплота випаровування (в Дж/кмоль) різних речовин приблизно однакова. Тому зроблене припущення не призводить до значної помилки, якщо розрахунок процесу ректифікації вести не в масових, а молярних величинах.



1 – зміцнююча частина колони
2 – вичерпна частина колони;
3 – куб; 4 – дефлегматор
Рисунок 1.13 – До виводу рівняння матеріального балансу

2. Вихідна рідка суміш подається за температури кипіння, отже, немає витрати тепла на підігрів. У цих умовах кількість рідини, що стікає, в нижній частині колони (нижче введення вихідної суміші) збільшується на кількість введеної суміші.

3. В процесі конденсації пари в дефлегматорі не відбувається зміни її складу, він аналогічний до складу дистиляту.

4. Склади пари нижньої частини колони і залишку x_W збігаються, тому що під час випаровування рідини в кубі не відбувається зміни концентрації компонентів.

Позначимо через G і L кількості парової та рідкої фаз, через y_1, y_2 – молярні частки НК у парах на вході в колону та на виході з неї, через x_1, x_2 – молярні частки НК у рідині на вході у колону та виході з неї.

Розглянемо довільний перетин $A–A$ у верхній чи нижній частині апарату. У цьому перерізі склад пари y , а рідини – x. Рівняння матеріального балансу по НК для частини апарату вище розглянутого перерізу:

$$Gy + Lx_2 = Gy_2 + Lx \quad , \tag{1.23}$$

звідки

$$y = y_2 - \frac{L}{G}(x_2 - x) \quad . \tag{1.24}$$

Витрата пари G, що піднімається, постійна у всій колоні. Частина пари з дефлегматора $Ф$ повертається у колону як флегма, а решта P відводиться як дистилят. Отже, $G = Ф+P$.

Відношення

$$R = \frac{Ф}{P} \tag{1.27}$$

називається флегмовим числом.

З (1.27) слід $Ф = PR$ і кількість пари, що піднімається, складає

$$G = PR + P = P(R+1), \tag{1.28}$$

тобто на кожен кмоль дистиляту у кубі випаровується $(R+1)$ кмоль залишку.

У зміцнюючій колоні стікаюча рідина – флегма, отже справедливо

$$L = Ф = PR, \tag{1.29}$$

а склад пари на виході дорівнює складу флегми, що подається на зрошення $y_2 = x_2 = x_P$. Після підстановки значеннь L, G, y_2 та x_2 у рівняння (1.24), знайдемо

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} \quad . \tag{1.30}$$

Для $x = x_P$, з рівняння (1.30) обчислимо $y = x_P$, тобто на $y–x$ діаграмі робоча лінія зміцнюючої частини колони проходить через точку a, що лежить на діагоналі, з абсцисою x_P. Тангенс кута нахилу робочої лінії $\frac{R}{R+1}$, а відрізок, що відсікається на осі ординат, становить

$$b = \frac{x_P}{R+1}. \qquad (1.31)$$

У вичерпній частині колони кількість стікаючої рідини L більша витрати флегми $Ф$ на кількість вихідної рідкої суміші F. Позначимо $\frac{F}{P} = f$ і знайдемо для вичерпної частини колони

$$L=Ф+F=P(R+f). \qquad (1.32)$$

Склади пари, що надходить в колону, і рідини, що виходить з неї, рівні складу залишку $y_1=x_1=x_W$. Після підстановки значень L і G, y_1 і x_1 до рівняння (1.26) отримаємо

$$y = x_ц \frac{R+f}{R+1}(x - x_ц) \qquad (1.32)$$

або

$$y = \frac{R+f}{R+1}x - \frac{f-1}{R+1}x_W. \qquad 1.34)$$

Для $x = x_W$, за рівнянням (1.34) $y = x_W$, тобто робоча лінія вичерпної частини колони проходить через точку c з абсцисою x_W, яка лежить на діагоналі.

Знайдемо абсцису b перетину робочих ліній зміцнюючої та вичерпної частин колони, виходячи з умови рівності ординат точок, визначених за рівняннями (1.30) і (1.34)

$$\frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} = \frac{R+f}{R+1}x - \frac{f-1}{R+1}x_W. \qquad (1.35)$$

Множення обох частин цієї формули на $(R+1)$, дає добуток подібних членів

$$x_P=fx-(f-1)\cdot x_W. \qquad (1.36)$$

Якщо $\frac{F}{P} = f$, рішення рівняння (1.36) щодо x буде мати наступний вигляд

$$x = \frac{Px_P + (F-P)x_W}{F} = \frac{Px_P + Wx_W}{F} = \frac{Fx_F}{F} = x_F, \qquad (1.37)$$

тобто абсциса точки b дорівнює складу вихідної суміші x_F.

Для побудови на y–x діаграмі робочих ліній (рис. 1.14) відкладають на осі абсцис точки x_W, x_F, x_P, відповідні складам залишку, вихідної суміші і дистиляту, проводять через ці точки вертикалі $x_W c$, $x_F b$, $x_P a$, Далі, залежно від прийнятого флегмового числа R відкладають на осі ординат відрізок od, довжина якого визначається за формулою (1.36). Точку d на осі ординат та точку a перетину вертикалі $x_P a$ з діагоналлю з'єднують прямою da. Точку перетину цієї прямої з вертикаллю $x_F b$ з'єднують з точкою c перетину вертикалі $x_W c$ з діагоналлю. Відрізок ab буде робочою лінією зміцнюючої частини колони, відрізок bc – робочою лінією вичерпної колони. Таким чином, за умови прийнятих припущенн робочі лінії процесу прямі.

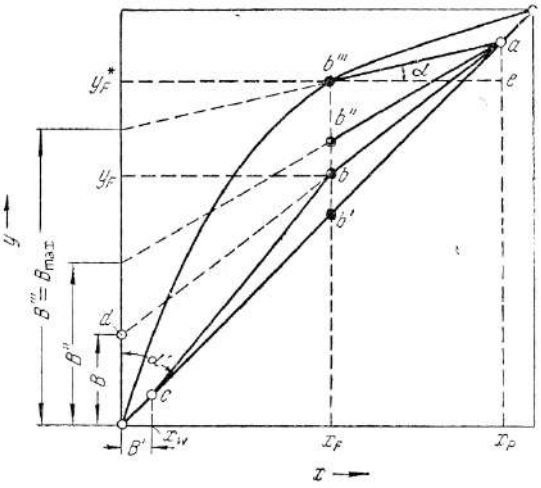


Рисунок 1.14. – Побудова робочої лінії ректифікаційної колони

У процесі ректифікації не можна виділити інертну речовину, потік якої постійний: всі компоненти (у бінарній суміші – обидва компоненти) беруть участь у перенесенні речовини між фазами. Тому доцільно оперувати абсолютними концентраціями та потоками фаз. Розглянемо безперервний процес, що протікає в контурі K, що охоплює верхній переріз колони ректифікації і довільний переріз її зміцнюючої частини (рис. 1.15).

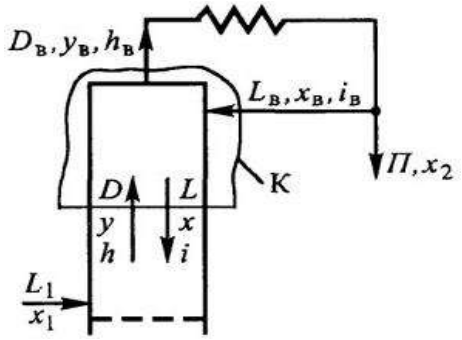


Рисунок 1.15. – Схема матеріальних і теплових потоків у зміцнювальній частині ректифікаційної колони

Матеріальний баланс для виділеного контуру K (рис. 1.15) по потоках фаз

$$L_B + D - L - D_B = 0, \tag{1.38}$$

Звідки

$$D - L = D_B - L_B = \text{idem}. \tag{1.39}$$

З умови матеріального балансу для точки поділу потоку на флегму і дистилят випливає, що ця різниця $D_B - L_B = P$, тому для будь-якого перерізу колони $D - L = P$.

Тепловий баланс для виділеного контуру K (рис. 1.15) без урахування втрат теплоти в навколишнє середовище матиме такий вигляд

$$L_B i_B + Dh - Li - D_B h_B = 0,$$

де h та i – ентальпії пари та рідини, отже,

$$Dh - Li = D_B h_B - L_B i_B = \text{idem}. \qquad (1.40)$$

Таким чином, потоки теплоти між паровою та рідкою фазами (Dh і Li) можуть змінюватися по висоті колони, але їх різниця для будь-якого перерізу колони однакова. Якщо ентальпії компонентів, а значить і їх сумішей, незмінні (на практиці – близькі), тобто не залежать від складу фаз $h_A \approx h_B \approx h \approx const$ та $i_A \approx i_B \approx i \approx const$, то фазові потоки будуть постійними по висоті колони. Це випливає із співвідношення (1.40) з урахуванням, що $h = i + r$, де r – тепло випаровування

$Dh - Li$ = idem = $D(r + i) - Li$ або $Dr + i(D - L)$ = idem.

Оскільки *idem* $D - L - i = const$ та $r = h - i = const$, то і $D = idem$, а отже, і $L = D - P = idem$.

Часто мольна теплота випаровування компонентів, що розділяються, досить близька. Наприклад, для води та етанолу масова теплота випаровування розрізняються у 2,5 рази, а мольні – менш ніж на 2,5 %.

Насправді мольні потоки фаз D і L з незначною похибкою прийнято вважати незмінними за висотою колони, якщо мольні теплоти пароутворення r різняться лише на 10 %, а різниця температур кипіння вбирається у 20 – 30 °С. Можна сказати, що за умови сталості мольних ентальпій пари і рідини конденсація в якому-небудь перерізі (на тарілці) 1 кмоля пари повинна приводити за рахунок виділення теплоти конденсації до випаровування 1 кмоля рідини. Постійність абсолютних потоків фаз за наявності міжфазного перенесення компонентів вказує на існування еквівалентного (тут – еквімолярного) різноспрямованого масообміну: скільки молей НК переходить з рідкої фази в парову, стільки ж молей ВК переходить з парової фази в рідку.

Рівняння теплового балансу колони ректифікації має вигляд

$$Q = PR(I - i_\phi) + P(I - i_P) + W(i_W - i_F) + Q_{вт}, \qquad (1.41)$$

де I – ентальпія пари, Дж/кмоль;

i_F, i_W, i_Φ – ентальпія суміші, залишку та флегми, Дж/кмоль.

У цьому рівнянні доданок $PR(I - i_\phi)$ є витратою тепла на випаровування флегми, $P(I - i_P)$ – витрата тепла на випаровування дистиляту, $W(i_W - i_F)$ – витрата тепла на нагрівання залишку. Як правило, флегма надходить у колону за температури її кипіння $PR(I - i_\Phi) = PRr_\Phi$, ($r_\Phi$ – теплота випаровування флегми, Дж/кмоль).

По потоках НК для того ж контуру К (рис. 1.15) можна записати рівняння матеріального балансу

$$L_B x_B + Dy - Lx - D_B y_B = 0,$$

звідки

$$Dy - Lx = D_B y_B - L_B x_B = idem.$$

Іншими словами, потоки компонента, що переносяться парою і рідиною, можуть змінюватися по висоті колони, але різниця потоків компонента з окремими фазами для всіх перерізів – постійна. Величину цієї різниці для укріплюючої частини колони легко визначити з матеріального балансу для точки поділу конденсату на дистилят і флегму: $D_B y_B - L_B x_B = Px_2$, а значить, $Lx = Px_2$ для вичерпної частини колони така різниця $L'x - Dy\ L_0 x_0$.

У разі постійних потоків D та L для сусідніх тарілок (перетинів) справедливо

$$Dy_i - Lx_i = Dy_{i+1} - Lx_{i+1}\ , \qquad (1.42)$$

Звідки

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - xi} = idem$$

З (1.42) випливає, що за умови сталості потоків L і D на всіх тарілках відношення прирощень концентрацій у фазах – те саме. Величини самих прирощень Δx та Δy можуть бути різними.

Способи організації процесу ректифікації.

Розрізняють прості та складні колони. Перші забезпечують поділ вихідної суміші (сировини) на два продукти: ректифікат (дистилят), що виводиться з верхньої частини колони в пароподібному стані, і кубовий залишок – нижній рідкий продукт ректифікації.

Інші розділяють вихідну суміш більш ніж на два продукти, з можливістю відбору додаткових фракцій через бічні погони або відпарні колони, іменовані стрипингами.

Для поділу бінарних або багатокомпонентних сумішей на два компоненти достатньо однієї простої колони (якщо не висуваються надвисокі вимоги до чистоти продукту). Для фракціонування багатокомпонентних безперервних або дискретних сумішей на більш ніж два компоненти (фракції) може застосовуватися одна складна колона або система простих або складних колон, з'єднаних між собою в певній послідовності прямими, зворотними паровими або (і) рідкими потоками. Вибір конкретної схеми та робочих параметрів процесів перегонки визначається техніко-економічними та технологічними розрахунками з урахуванням заданих вимог по асортименту та чіткості поділу, термостабільності сировини та продуктів, можливості використання доступних і дешевих холодоагентів, теплоносіїв тощо.

Чіткість погонорозділення – основний показник ефективності роботи ректифікаційних колон, характеризує їх розділяючу здатність. Вона може бути виражена у разі бінарних сумішей концентрацією цільового компонента

продукту. В якості непрямого показника чіткості (чистоти) поділу на практиці часто використовують таку характеристику, як налягання температур кипіння сусідніх фракцій у продукті. У промисловій практиці зазвичай не пред'являють надвисоких вимог по відношенню до чіткості погонорозділення, оскільки для отримання надчистих компонентів або надвузьких фракцій потрібні великі капітальні та експлуатаційні витрати.

На розділюючу здатність ректифікаційних колон крім тиску, температури, місця введення сировини, значний вплив надають число контактних ступенів і співвідношення потоків рідкої та парової фаз.

Співвідношення контактуючих потоків пари G і рідини W в секції колони, характеризує парове число $П = G / W$.

Число тарілок N колони (або висота насадки) визначається числом теоретичних тарілок N_T, що забезпечують задану чіткість поділу для прийнятого флегмового числа, а також ефективністю контактних пристроїв.

На рис. 1.16 представлена закономірність, що характеризує граничні межі нормального функціонування ректифікаційних колон: задана чіткість поділу сумішей може бути досягнута нескінченною безліччю пар чисел N_T і R, з одночасним виконанням обмежень за флегмовим числом і числом теоретичних тарілок:

$$R_{min} < R < \infty, \infty > N^T > N^T_{min}, \tag{1.43}$$

де R_{min} і $N^T_{\min}$ – мінімальні значення флегмового числа та числа теоретичних тарілок.

Як випливає з рисунка (1.16), флегмове число, отже, і кількість зрошення в колоні змінюється від мінімального значення до безкінечно великої величини. Необхідне число тарілок змінюватиметься від нескінченно великої величини до деякої мінімальної. Очевидно, зі збільшенням кількості зрошення зростатимуть експлуатаційні витрати, а капітальні витрати спочатку будуть істотно зменшуватися в результаті зниження висоти, потім зростатимуть через збільшення діаметра колони. З досвіду експлуатації колон встановлено, що оптимальне значення флегмового числа, що відповідає мінімуму загальних витрат на ректифікацію (рис. 1.17), не набагато перевищує мінімально необхідне

$$R_{опт} = \beta R_{min}, \tag{1.44}$$

де β – коефіцієнт надлишку флегми (не більше 1,0 – 1,3).

Фактичне число тарілок $N_ф$ визначається або аналітичним розрахунком (на ЕОМ з використанням рівнянь рівноваги фаз, матеріального та теплового балансів потоків), або на основі дослідних даних з урахуванням ефективного ККД тарілки η_m:

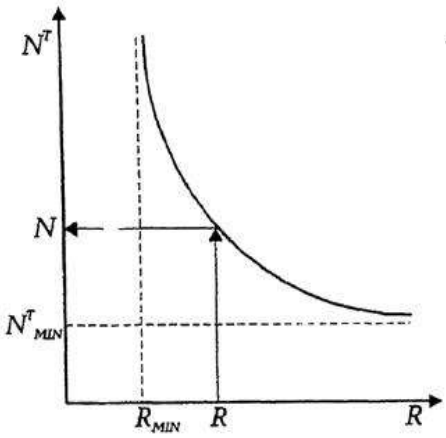


Рисунок 1.16. – Залежність числа теоретичних тарілок N_T в колоні від флегмового числа R для заданої чіткості поділу суміші

$$N_ф = N / \eta_m . \qquad (1.45)$$

Залежно від конструкції η_m змінюється в межах 0,3 – 0,9.

На техніко-економічні показники і чіткість погонорозділення колони ректифікації, крім її розділюючої здатності, впливають фізичні властивості (молекулярна маса, густина, температура кипіння, леткість та ін.), компонентний склад (бі- або багатокомпонентний), число і характер розділення (безперервний, дискретний) компонентів сировини, що переганяється. У найбільш узагальненій формі розділюючі властивості сировини, що переганяється, прийнято виражати коефіцієнтом відносної леткості α.

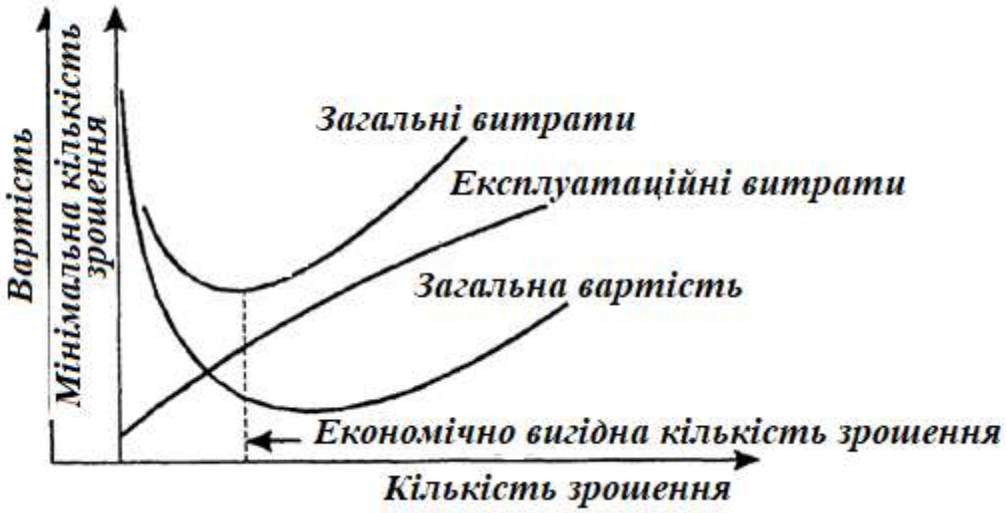


Рисунок 1.17 – Зміна витрат залежно від кількості зрошення в колоні ректифікації

Коефіцієнт α побічно характеризує рушійну силу процесу перегонки стосовно сировини, що розділяється. Сировину, яка має $\alpha >> 1$, значно легше розділити на компоненти, ніж для значення α, близького до одиниці. Відносна леткість залежить від тиску та температури, в яких знаходяться компоненти. Зі збільшенням тиску та температури величина α знижується. Поблизу критичної області значення коефіцієнта наближається до одиниці.

Для прийнятих значеннь флегмового числа, числа і типу тарілок на економічні показники процесів перегонки найбільший вплив надають тиск і температурний режим у колоні, які тісно взаємопов'язані: не можна оптимізувати тільки тиск без урахування необхідного температурного режиму і навпаки. Під

час оптимізації технологічних параметрів колон ректифікації доцільно вибрати такі значення тиску і температури, які:

1) підтримують стан системи, що розділяється, далеке від критичного (інакше не можна реалізувати процес ректифікації), і можливо більше значення коефіцієнта відносної летючості;

2) виключають можливість термодеструктивного розкладання сировини та продуктів перегонки або кристалізації їх в апаратах та комунікаціях;

3) допускають використовувати дешеві, доступні холодоагенти для конденсації парів ректифікату (вода, повітря), теплоносії для нагрівання та випаровування кубової рідини (наприклад, водяна пара високого тиску), що дозволяє зменшити необхідні поверхні холодильників, конденсаторів, теплообмінників, кип'ятильників;

4) дозволяють нормально експлуатувати апарати та процеси, пов'язані з колоною ректифікації матеріальними та тепловими потоками;

5) забезпечують оптимальний рівень за питомою продуктивністю, капітальними та експлуатаційними витратами.

За величиною тиску колони ректифікації, що застосовуються в промислових установках, можна поділити на такі типи:

а) атмосферні, тиск у яких трохи вищий за атмосферний (0,1 – 0,2 МПа);

б) вакуумні (глибококовакуумні), що експлуатуються під вакуумом (або піл глибоким вакуумом) з залишковим тиском в зоні живлення;

в) колони, які працюють під підвищеним тиском (1 – 4 МПа).

Підвищення або зниження тиску в колоні ректифікації супроводжується, як правило, відповідним підвищенням або зниженням температурного режиму.

Фактори, що впливають на ефективність роботи ректифікаційної колони.

В процесі експлуатації ректифікаційної колони підвищити чистоту продуктів можна:

–підвищенням значення флегмового числа;

– збільшенням потоку флегми (за умови збереження відборів дистиляту P і кубового залишку W_0), якщо кип'ятильник і конденсатор розраховані з деяким запасом і дозволяють підвищити теплове навантаження;

– зменшенням продуктивності колони по вихідній суміші, а значить, і по продуктах;,за умови збереження потоку флегми $Ф$ і зниження P отримують більш високі значення R;

– зміщенням точки подачі вихідної суміші по висоті колони.

Підвищити флегмове число можна також шляхом охолодження флегми, тобто повернення її в колону за температури нижче t_2: холодна флегма буде нагріватися у верхніх зонах колони до температури кипіння за рахунок конденсації частини парового потоку, і потік флегми по колоні зросте.

Збільшення числа тарілок n (висоти шару насадки $H_н$), а також флегмового числа R, дозволяє отримати скільки завгодно чисті дистилят ($x \to 1$) і кубовий залишок ($x \to 0$), але абсолютно чисті НК і ВК методом ректифікації (взагалі масообміну) отримати неможливо. Точки чистих компонентів

розташовуються в правому верхньому і лівому нижньому куті діаграми $y–x$, де рушійна сила дорівнює нулю. Це означає необхідність безмежного збільшення n (або $H_н$) навіть для нескінченного R (що неможливо за умови відбору продуктів).

За більш низької по висоті колони подачі вихідної суміші збільшується протяжність зміцнюючої частини, і досягається вище очищення дистиляту. Але зменшується довжина вичерпної частини колони, так що кубовий залишок буде більше забруднений низькокиплячим компонентом.

Зміна точки живлення колони ректифікації може виявитися корисним у двох основних випадках:

1) тільки один із продуктів повинен бути дуже чистим (у другому допускається помітний вміст домішки). Тоді слід збільшувати протяжність частини колони, на виході з якої потрібно отримувати чистий продукт;

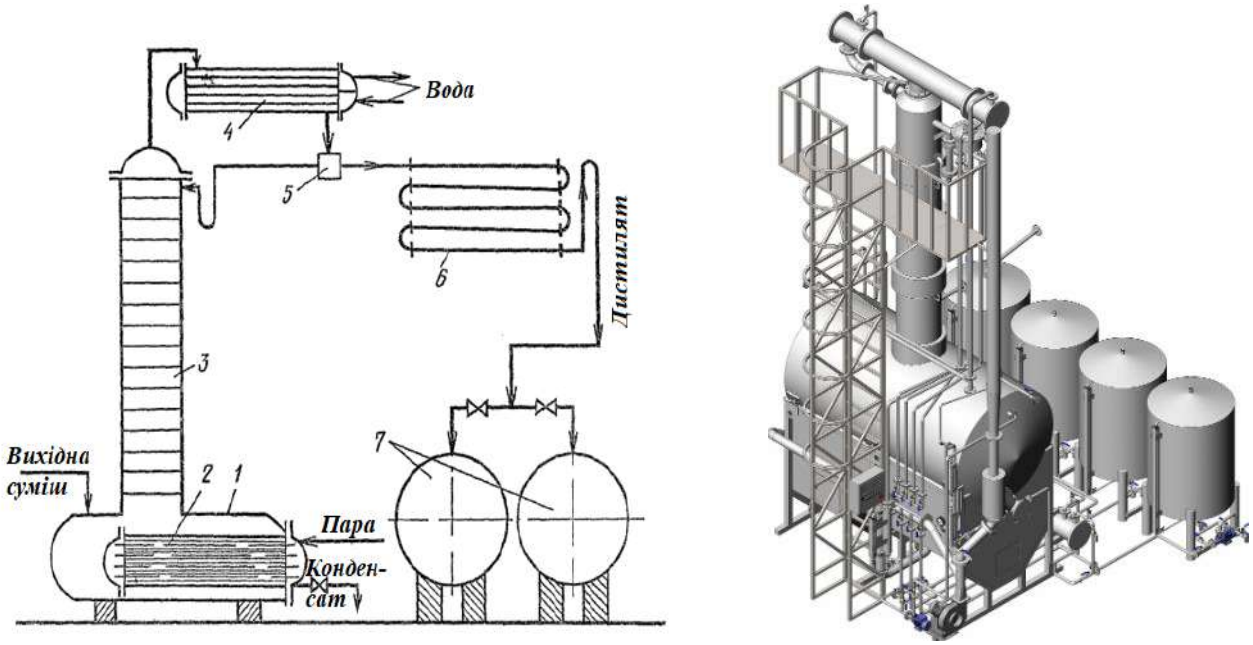
2) з якоїсь причини змінився склад вихідної бінарної суміші. Наприклад, вміст НК у вихідній суміші знизився, в результаті цього для збереження колишньої чистоти дистиляту тепер у зміцнювальній частині колони потрібно більше тарілок (або велика висота шару насадки), ніж раніше, а для збереження чистоти кубового залишку – менша кількість тарілок у відгінній частині колони. Тому вихідну суміш нового складу слід подавати в колону на нижчу тарілку (в ту частину колони, де цей склад дорівнює складу вихідної суміші.)

Періодична ректифікація. Періодично діючі ректифікаційні установки (рис. 1.18) застосовують для поділу рідких сумішей у технологічних процесах, в яких кількості сумішей, що підлягають розділенню, невеликі і потрібен певний час для накопичення цих продуктів або в умовах часто мінливого складу вихідної суміші.

Вихідну суміш періодично завантажують в куб-кип'ятильник, забезпечений підігрівачем, в який подається теплоносій, наприклад насичена водяна пара. Початкову суміш доводять до кипіння. Пари, що утворюються, піднімаються по колоні, в якій відбувається протитечійна взаємодія цих парів з рідиною (флегмою), що надходить з дефлегматора. Частина конденсату після дільника потоку повертається в колону у вигляді флегми, інша частина – дистилят P через холодильник збирається в збірниках у вигляді окремих фракцій. Процес ректифікації закінчують зазвичай після того, як досягатися заданий середній склад дистиляту. Таким чином, колона установки періодичної дії є аналогом зміцнюючої частини колони безперервної дії, а куб виконує роль вичерпної частини. Періодична ректифікація може здійснюватися двома способами: за умови постійного складу дистиляту ($x_P = const$) або постійного флегмового числа ($R = const$).

У першому випадку кількість флегми у міру зменшення вмісту легколетючого компонента в кубі має поступово зростати. У промислових умовах установки для проведення такого процесу необхідно оснащати управляючими автоматизованими системами, здатними здійснювати безперервну і суворо програмовану зміну живлення колони флегмою і подачі теплоносія у випарник (куб колони). Зміна основних витратних параметрів

можна проводити, наприклад, за даними про якісний склад легколетючого компонента або кубової рідини, або дистиляту



1 – куб-кип'ятильник; 2 – підігрівач; 3 – колона ректифікації; 4 – дефлегматор; 5 – дільник потоку; 6 – холодильник; 7 – збірники

Рисунок 1.18 – Схема та загальний вигляд установки для проведення періодичної ректифікації

Розрахунок процесу цього варіанту роботи періодичної ректифікації зводиться до обчислення інтервалу змін флегмового числа та основних розмірів колони ректифікації. Визначати інтервал зміни величини R можна різними способами.

Приклад. Знаходять робоче флегмове число $R_к$ на кінцевий момент проведення процесу для заданого значення x_w. Це можна зробити, наприклад, мінімізацією функції $N_m(R + 1) = f(R)$ і знаходженням мінімального розміру ректифікаційної колони. Для знайденого значення флегмового числа графічним способом визначають необхідне число теоретичних ступенів зміни концентрації (рис. 1.19).

Приймаючи, що число N_m в процесі роботи у різних режимах залишається постійним і нехтуючи зміною кількості рідини, що затримується на контактних пристроях, проводять довільно з точки A ряд робочих ліній (рис. 1.19, *б*) і вписують між ними і лінією рівноваги знайдене число ступенів зміни концентрації.

Визначають склади кубової рідини по легколетючому компоненту x_{w1}, x_{w2}, x_{w3}…, відповідні певним значенням R для кожного положення робочої лінії. Будують графічну залежність склад кубової рідини x_w – флегмове число R (рис. 1.20). З аналізу залежності $x = f(R)$ знаходять робоче флегмове число на початковий момент поділу R_n, яке відповідає вмісту $x = x_F$.

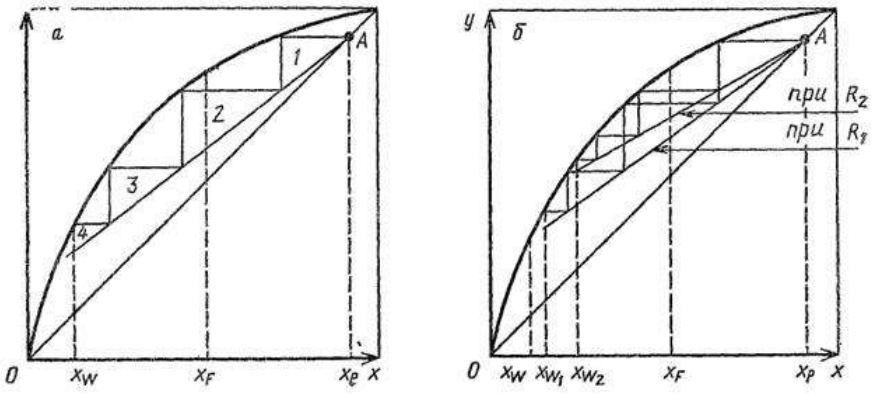


Рисунок 1.19 – Графічний метод визначення числа теоретичних ступенів *Nm = 1, 2, 3...* зміни концентрацій (а) та складів кубової рідини x_{w1}, x_{w2}, ... для різних значеннь *R(б)*

За допомогою рівнянь матеріального балансу $F = Y + W$, $FxW = PxP + WxW$, $G = P\,(R + 1)$ на рис. 1.20 наносять залежності P і G як функцію складу кубового залишку по *НК* для довільного моменту роботи колони. За складом кубового залишку за допомогою рис. 1.20 можна точно визначити, яку кількість дистиляту необхідно відбирати, яка в цих умовах кількість пари піднімається, і яка повинна бути величина R на даний момент проведення періодичної ректифікації.

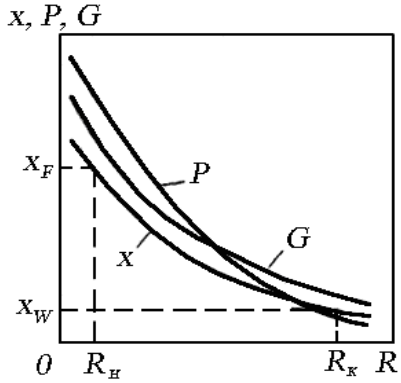


Рисунок 1.20 – Визначення робочого флегмового числа в початковий ($R_п$) і кінцевий ($R_к$) моменти поділу виходячи з залежності склад кубової рідини – флегмове число

Надалі розрахунок зводиться до знаходження висоти та діаметра колони. Для цього необхідно попередньо задати час проведення процесу, і відповідно до нього вирішити задачу необхідної продуктивності колони. Можна, наприклад, за одиницю часу відбирати певну кількість дистиляту.

В процесі проведення періодичної ректифікації з постійним флегмовим числом ($R = const$) концентрація НК у дистиляті змінюється у часі. Як правило, проводять так звану фракційну перегонку, коли дистилят збирають по фракціях певного складу в окремі збірники (рис. 1.21). З початкової суміші з концентрацією x_F по НК, отримують першу фракцію дистиляту і проміжний залишок з деякою заданою середньою концентрацією x_{Pcep}, відповідно. Далі цей залишок піддають повторному поділу – на фракцію з вмістом НК x_F і кінцевий залишок x_W.

Другу фракцію в наступному циклі знову завантажують разом з вихідною сумішшю до кубу. У разі необхідності першу фракцію можна ще раз розділити на більш концентрований по легколеткому компоненту продукт і залишок складу x_{W1}, який знову додають у вихідну суміш.

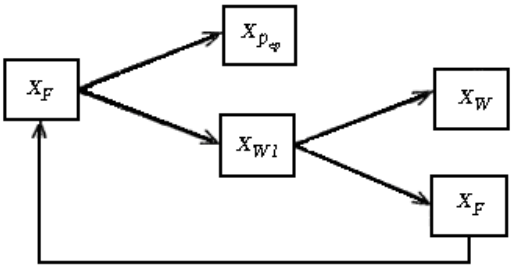


Рисунок 1.21 – Схема проведення фракційної перегонки

В результаті можна досягти необхідної чистоти кінцевих продуктів.

Розрахунок цього варіанту періодичної ректифікації зводиться до визначення робочого флегмового числа на початковий момент роботи установки і основних розмірів колони ректифікації. Для цього задаються складом першої краплі дистиляту x_P, оптимізують величину R, потім для цього значення R проводять робочу лінію до початкового складу вихідної суміші $x_F = const$ і знаходять необхідне число ступенів зміни концентрації N_m. Для визначення середніх фракцій будується залежність між складами дистиляту і кубової рідини $x_P = f(x_W)$. З цією метою (рис. 1.22) проводять ряд робочих ліній для довільних концентрацій x_{P1}, x_{P2},… паралельно лініям, знайденим раніше, і, вписуючи між цими робочими лініями і рівноважною лінією необхідне число теоретичних ступенів поділу концентрацій N_m, склади кубової рідини x_{W1}, x_{W2},… склади дистиляту x_{P1}, x_{P2}

Така залежність між x_P та x_W показана на рис. 1.23. Склад відібраних фракцій залежить від їх кількості, яку визначають за допомогою рівнянь матеріального балансу, нехтуючи величиною затримки рідини в колоні.

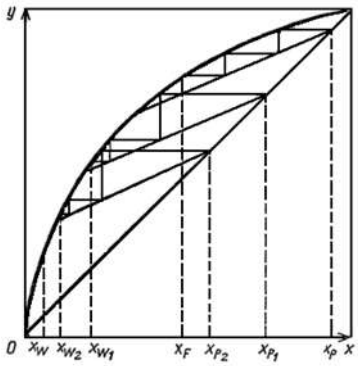


Рисунок 1.22 – Визначення складів кубової рідини, що відповідають різним значенням складів дистилятів x_{w1}, x_{w2},... для заданої кількості теоретичних ступінней N_m (тут N_m = 3)

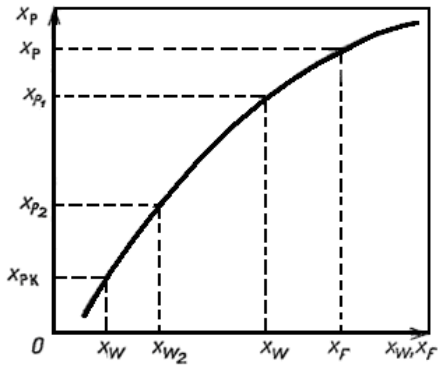


Рисунок 1.23 – Залежність складу дистиляту від складу кубової рідини

Ректифікаційні установки безперервної дії. Багатоколонні ректифікаційні установки, до яких відносяться брагоректифікаційні установки безперервної дії є основним типом обладнання для виділення і очищення спирту на підприємствах спиртової промисловості.

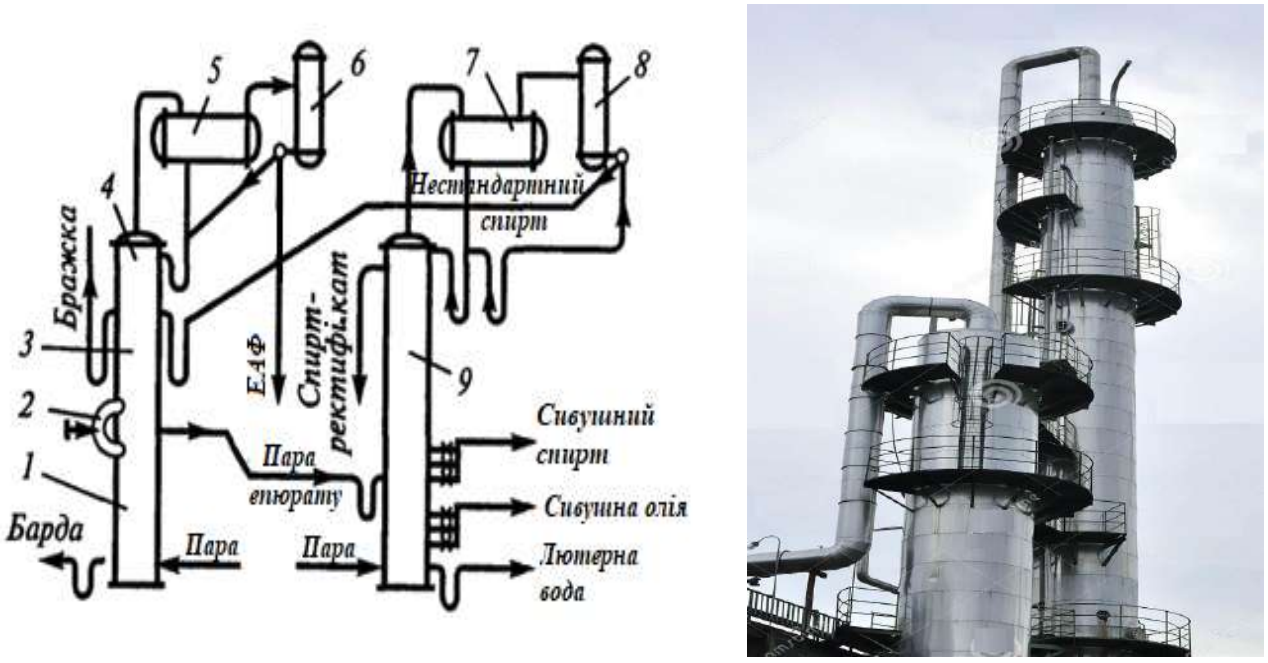
У спирті-сирці міститься понад 40 різних летких речовин. За хімічним складом вони дуже різноманітні, але з погляду ректифікації можуть бути розділені на три основні групи: головні, хвостові та проміжні. Цей поділ здійснено залежно від леткості домішок за умов роботи установок ректифікації.

Домішки відбирають безперервно з тих тарілок колон, де вони накопичуються в найбільшій кількості.

У безперервно діючих апаратах ректифікації на тарілках колон встановлюється певна міцність водно-спиртового розчину, що підвищується від нижніх тарілок до верхніх. Головні домішки проходять через всю колону, не затримуючись. Проміжні та хвостові – затримуються в зоні тих тарілок, на яких вони будуть мати коефіцієнт ректифікації, близький до одиниці. Звідси і відводяться.

Відходом ректифікації є лютерна вода. На спиртових заводах широко поширені установки, в яких в одній колоні зі спирту-сирцю спочатку виділяються більш леткі компоненти. Потім спирт-сирець, звільнений від основної маси головних продуктів, надходить у другу колону, де відбувається виділення спирту-ректифікату, відбір сивушної олії та відведення лютерної води. У цій колоні відбирається залишок головної фракції. Таким чином, поділ спирту-сирцю, здійснюється в установці, що складається з двох колон. Перша з них називається епюраційною (очисною), друга – ректифікаційною.

В установках прямої дії (рис. 1.24) епюрації (виділенню головних домішок) піддається бражка, яка являє собою слабоконцентрований розчин



1 – бражна колона; 2 – труба; 3 – епюраційна колона; 4 – концентраційна частина; 5, 7 – дефлегматори; 6, 8 – конденсатори; 9 – колона ректифікації

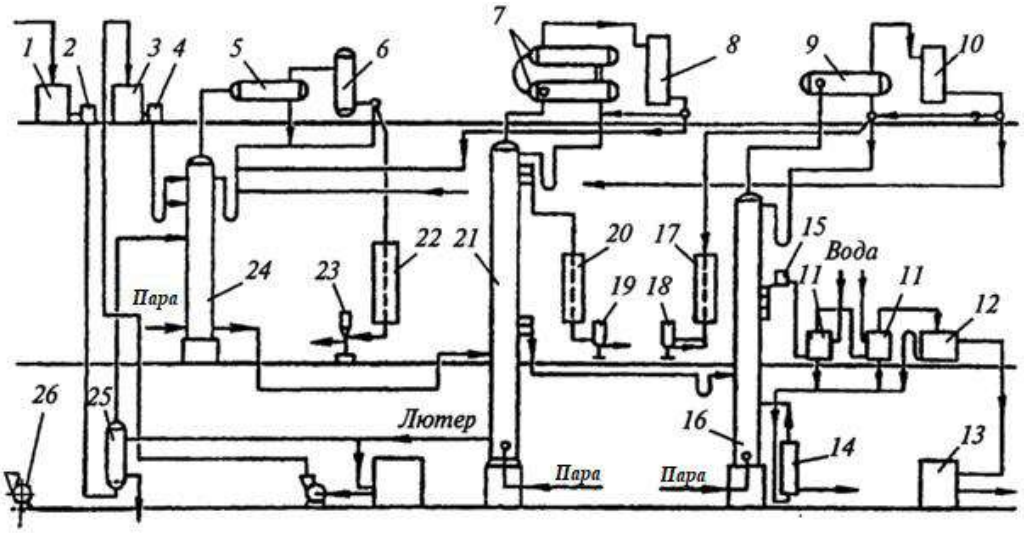
Рисунок 1.24 – Принципова схема та вигляд брагоректифікаційної установки прямої дії

спирту і домішок. В умовах низьких концентрацій спирту коефіцієнти ректифікації домішок мають великі значення, отже їх видалення буде більш інтенсивним. Установка складається з епюраційної колони 3 з концентраційною частиною 4 і колони ректифікації 9, до складу яких входять дефлегматори 5, 7, а також конденсатори 6, 8. Бражка надходить в бражну колону. Тут з неї

виділяються етиловий спирт, хвостові домішки та залишки головних та проміжних домішок.

Хвостові та проміжні продукти, а також залишки головних продуктів відбирають у колоні ректифікації. Ректифікат відводять у рідкому вигляді з однієї з верхніх тарілок колони ректифікації.

До складу триколонної ректифікаційної установки (рис. 1.25), поряд з



1, 3 – резервуари; 2, 4 – регулятори напору; 5 – дефлегматор епюраційної колони; 6 – конденсатор епюраційної колони; 7 – горизонтальний дефлегматор; 8 – конденсатор ректифікаційної колони; 9 – дефлегматор сивушної колони; 10 – конденсатор сивушної колони; 11 – сивуховідділювачі; 12 – декантатор сивушної олії; 13 – збірка; 14, 25 – теплообмінник; 15 – оглядовий ліхтар; 16 – сивушна колона; 17, 20, 22 – холодильники; 18, 19, 23 – ліхтарі; 21 – колона ректифікації; 24 – епюраційна колона; 26 – насос

Рисунок 1.25. – Принципова схема триколонної установки ректифікації

епюраційною і ректифікаційною входить також сивушна колона 16, в яку направляється сивушна рідина, що відбирається в колоні ректифікації. Колона призначена для видалення сивушної олії, що створює сприятливі умови для

ректифікації етилового спирту, а також для виділення сивушної олії та проміжних продуктів у більш концентрованому вигляді.

Крім триколонних ректифікаційних установок безперервної дії, застосовуються також установки, в яких є четверта колона – колона остаточного очищення. У неї направляється спирт-ректифікат із колони ректифікації. У колоні остаточного очищення виділяються залишки домішок спирту, що забезпечує підвищення якості.

Методика розрахунків. Робоча висота колони безперервної дії H визначається за формулою

$$H = h(n_д - 1), \tag{1.46}$$

де h – відстань між тарілками, м;

$n_д$ – кількість тарілок, шт.

Діаметр колони $D_к$ (м) розраховується як

$$D_к = \sqrt{V_п /(0{,}785 v_р)}, \tag{1.47}$$

де $V_п$ – витрата пари в колоні, м^3/с;

$v_р$ – робоча швидкість пари в колоні, м/с.

$$V_п = [22{,}4 G_д (R+1)(273+t_{сер})]/(3600 \cdot 273 M_а), \tag{1.48}$$

де $G_д$ – кількість дистиляту, кг/год;

R – робоче флегмове число;

$t_{сер}$ – середня температура пари в колоні, °С;

$M_а$ – молекулярна маса спирту.

Робочу швидкість парів у колоні визначають за гранично допустимою швидкістю $v_{доп}$

$$v_{доп} = 0{,}05\sqrt{\rho_р / \rho_п}, \tag{1.49}$$

де $\rho_р$ і $\rho_п$ – середні густини рідини та пари, кг/м^3.

Густина пари, що виходить з куба, $\rho_{п1}$, за умови припущення, що пара складається з чистої води, визначається за формулою

$$\rho_{п1} = 273 M_в / [22{,}4(273 + t_{сум})], \tag{1.50}$$

де $M_в$ – молекулярна маса води;

$t_{сум}$ – температура кипіння суміші у кубі, °С.

Густина пари, що надходить у дефлегматор, ρ_{n2}, приймаючи, що пара складається з чистого спирту, обчислюється так

$$\rho_{п2} = 273M_a / [22{,}4(273 + t_{сп})], \quad (1.51)$$

де $t_{сп}$ – температура кипіння спирту, °С.

Середня густина пари ρ_n дорівнює

$$\rho_{п} = (\rho_{п1} + \rho_{п2}) / 2. \quad (1.52)$$

Середню густину рідини в колоні знаходять як середню між густиною спирту $\rho_{р1}$ і води $\rho_{р2}$ за температури кипіння в кубі

$$P_{р} = (\rho_{р1} + \rho_{р2}) / 2. \quad (1.53)$$

Робочу швидкість пари в колоні v_p приймають нижче гранично допустимої $v_{доп}$ на 20%.

Загальна витрата теплоти $Q_{заг}$ визначається з теплового балансу ректифікаційної колони

$$Q = G_{д}(R+1)r_{д} + G_{к}c_{к}t_{к} - G_{р}c_{р}t_{р} - RG_{д}c_{д}t_{д}, \quad (1.54)$$

де $r_д$ – теплота пароутворення суміші, кДж/к;

$c_к$, $c_р$ і $c_д$ – питомі теплоємності кубового залишку, розчину що надходить на ректифікацію та дистиляту;

$t_к$, $t_р$ і $t_д$ – відповідно температури кипіння кубового залишку, розчину що надходить на ректифікацію та дистиляту, °С.

Втрати теплоти $Q_{вт}$ приймають у кількості 3 – 5 % від загальної витрати теплоти: $Q_{вт} = 0{,}03Q$.

Тоді $Q_{заг} = Q + Q_{вт}$.

Витрату гріючої пари D знаходять за формулою

$$D = Q_{заг} / (i'' - i'), \quad (1.55)$$

де i'' та i' – ентальпії гріючої пари і конденсату, що визначаються за тиском насиченої водяної пари, кДж/кг.

1.4. Ректифікація азеотропних сумішей

Рівень складності ректифікації сумішей з близькими температурами кипіння може бути оцінений за допомогою коефіцієнта відносної летючості α. Якщо значення невелике, то таку суміш можна розділяти під вакуумом.

Економічно більш доцільно введення в азеотропну суміш розділяючої речовини вибіркової дії, що характеризується різною розчинністю компонентів суміші в ньому і є ВК по відношенню до одного з них. Присутність екстрагента призводить до послаблення сил взаємного тяжіння нерозчинного компонента до решти частинок і внаслідок цього – збільшення його відносної летючості в системі (рис. 1.26).

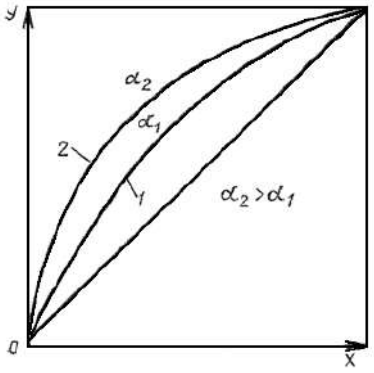


Рисунок 1.26 – Положення кривої рівноваги без (1) і в присутності розділяючого агента (2)

Підвищення тиску пари НК переважаюче, порівняно з тиском пари ВК. Збільшення α полегшує ректифікацію вихідного розчину, але тягне за собою необхідність подальшого поділу суміші добре розчинної речовини та екстрагенту.

Описаний процес називають екстрактивною ректифікацією (рис. 1.27). Вихідну суміш, що складається з компонентів A і B, подають на тарілку живлення колони для екстрактивної ректифікації. Дещо вище тарілки живлення вводять розділяючий агент C. Низькокиплячий компонент A відбирають у вигляді дистиляту, а суміш висококиплячого B і C з нижньої частини колони направляють на ректифікацію в колону 2. Розділяючий компонент, що відбирається у вигляді кубового залишку, повертають на зрошення колони.

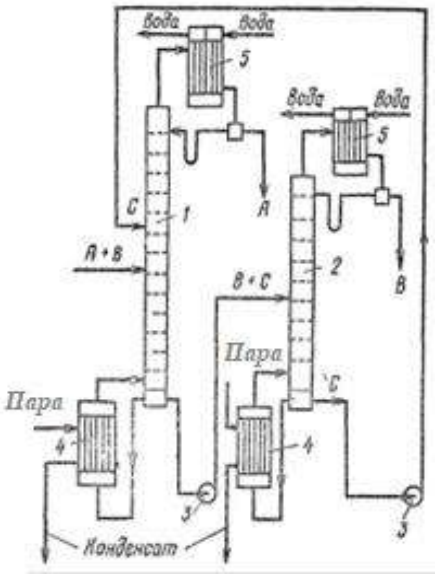
Метод азеотропної ректифікації застосуємо як для сумішей з малим коефіцієнтом відносної летючості, так і для азеотропоутворювальних сумішей (у тому числі за умови складів, близьких до азеотропних). На відміну від екстрактивної, в процесі азеотропної ректифікації розділяючий агент C утворює з будь-яким компонентом вихідної суміші азеотроп з іншим співвідношенням компонентів, ніж у вихідному розчині, якщо останній є азеотропоутворюючим. В якості розділяючих агентів можуть застосовуватися речовини, що утворюють гомоазеотропи з компонентами A або B (це можуть бути азеотропи з мінімумом або максимумом температур кипіння) або гетероазеотропи, що утворюють потрійні суміші A і B з агентом C. У всіх випадках один з компонентів суміші в колоні азеотропної ректифікації може бути отриманий практично чистому вигляді

На рис. 1.28 зображена принципова схема установки азеотропної ректифікації за умови роботи з розділяючим агентом C, що утворює з компонентом A гомоазеотроп з мінімумом температури кипіння. Розділяючий (азеотропоутворюючий) агент C подається в колону, не вище точки подачі вихідної суміші $A + B$, найчастіше – разом з вихідною сумішшю. Зверху колони у вигляді гомоазеотропа відводяться пари суміші $A + C$, що конденсуються в конденсаторі, а знизу – в якості кубового залишку – практично чистий компонент B.

Гомоазеотроп з колони азеотропної ректифікації підлягає розподілу (в особливому вузлі на рис. 1.28) на компонент A необхідної чистоти і розділяючий

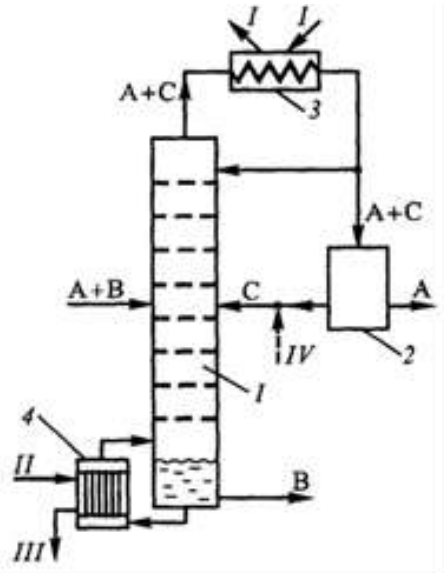
агент C. Останній знову повертається в колону. Незначні втрати розділяючого агента C з виділеними продуктами A і B доповнюються (додатковий потік IV). Найбільш складним і енергоємним є вузол поділу азеотропної суміші, який включає в себе дві колони з супутніми агрегатами.

Дещо простіше поділ суміші $A + B$ за допомогою розділяючого агента, що утворює гетероазеотроп, в якому конденсуються два рідких шари з різними співвідношеннями A і B в них.



1 – колона для екстрактивної ректифікації; 2 – колона для поділу продукту В і екстрагуючого компонента С; 3 – насоси; 4 – кип'ятильники; 5 – конденсатори

Рисунок 1.27. – Схема установки для екстрактивної ректифікації бінарної суміші



1 – колона для азеотропної ректифікації; 2 – вузол поділу компонентів *A* і *C*, 3 – конденсатор; 4 – кип'ятильник; *I* – вода, що охолоджує; *II* – гріюча пара; *III* – конденсат; *IV* – поповнення втрат розділяючого агента

Рисунок 1.28 – Схема установки для азеотропної ректифікації

Ця різниця у складах двох шарів супроводжується зменшенням необхідної ректифікаційної здатності самої колони (і її висоти) порівняно з утворенням гомоазеотропу. Температура кипіння гетероазеотропа нижче, ніж у компонентів *A* і *B*.

Якщо співвідношення *A/B* в парах гетероазеотропної суміші більше, ніж у вихідній, то знизу з цієї колони в якості кубового продукту відводиться висококиплячий компонент з концентрацією компонента *A* в ньому, що дорівнює x_0. Пари потрійного гетероазеотропа що йдуть зверху колони, конденсуються і розшаровуються у флорентійській посудині. Склади рівноважних шарів з різними концентраціями компонента *A* в них (x_V і x_{VI}) відрізняються від складу гетероазеотропа, що відбирається зверху.

Рівноважне розшаровування поряд із ректифікацією відіграє важливу роль у загальному процесі поділу бінарної суміші на чисті компоненти.

Найбільш складним завданням в процесах використання методів екстрактивної та азеотропної ректифікації є вибір розділяючого компонента, який повинен забезпечувати можливе підвищення коефіцієнта відносної летючості компонентів; досить легко регенеруватися; добре розчиняти розділяючі компоненти для запобігання розшарування рідкої фази за температурних умов у колоні; бути безпечним у користуванні, доступним, дешевим, термічно стабільним.

Контрольні питання

1. Що називається перегонкою?
2. Які два принципово відмінні види перегонки існують?
3. У чому полягає відмінність простої перегонки від ректифікації?
4. Як формулюється закон Рауля?
5. Як формулюється закон Дальтона?
6. Які види фазових діаграм Ви знаєте?
7. Яке рівняння описує лінію рівноваги для ідеальних бінарних систем?
8. Чим характеризується рівноважний стан?
9. Як класифікуються суміші рідин за ступенем розчинності компонентів?
10. Як формулюється перший закон Гібса–Коновалова?
11. У чому полягає перше правило Вревського?
12. Як формулюється другий закон Гібса-Коновалова?
13. У чому полягає друге правило Вревського?
14. У чому полягає суть азеотропної перегонки?
15. Як визначається матеріальний баланс азеотропної перегонки?
16. Яким є устрій і принцип роботи ректифікаційного апарату насадкового типу?
17. Як розраховується матеріальний та тепловий баланс процесу ректифікації?
18. Як будується робоча лінія колони ректифікації?
19. Які методи організації процесу ректифікації Ви знаєте?
20. У чому полягає відмінність складних ректифікаційних колон від простих?

21. Що таке флегмове число?
22. Що таке парове число?
23. Які чинники, що впливають ефективність роботи ректифікаційної колони, ви знаєте?
24. Яким є облаштування і принцип дії установки для проведення періодичної ректифікації?
25. У чому полягає графічний метод визначення числа теоретичних ступенів зміни концентрацій?
26. Яким є устрій і принцип дії ректифікаційних установок безперервної дії?
27. Як працює брагоректифікаційна установка прямої дії?
28. Як працює дво- та триколонна установка ректифікації?
29. Яким є устрій і принцип дії установки для азеотропної ректифікації?
30. Як визначається число теоретичних тарілок у гетероазеотропній ректифікації?

Розділ 2. АБСОРБЦІЯ

Розглянуто загальні кінетичні закономірності, рівняння матеріального та теплового балансу процесу адсорбції. Наведено опис основних видів абсорберів і методи їх розрахунку.

2.1. Загальні відомості про процес та область практичного застосування

Абсорбція – поглинання газу чи пари рідиною. Внаслідок різниць хімічних і фізичних властивостей гази і пари мають різну розчинність у рідинах. На цій відмінності засноване широке поширення абсорбції як методу поділу газових сумішей з метою вилучення цінного компонента або видалення шкідливої домішки. Якщо рідина і газ, що поглинається нею, вступають у хімічну взаємодію, то процес називається *хемосорбцією*.

Абсорбція відноситься до зворотних процесів. Виділення газу, поглинутого рідиною, називається десорбцією. Послідовне проведення абсорбції та десорбції дозволяє багаторазово використовувати абсорбент і виділяти газовий компонент.

Для отримання газу в чистому вигляді десорбцію проводять за умови підігріву абсорбенту або зниження тиску над абсорбентом відгоном у потоці інертного газу або водяної пари. Для регенерації абсорбенту після проведення хемосорбції застосовують хімічні методи або термічну дію.

У промисловості застосовують абсорбцію для отримання розчинів сірчаної, соляної, азотної кислот; виділення цінних компонентів із газових сумішей; очищення газових викидів від шкідливих домішок і речовин, що неприємно пахнуть, осушення газів.

Апарати, у яких здійснюють процес абсорбції, називаються *абсорберами*. Зниження температури і підвищення тиску в апараті позитивно впливають на процес абсорбції. Разом з тим експлуатація апаратури під високим тиском у промислових умовах небажана, тому в більшості випадків абсорбцію здійснюють під атмосферним або невеликим надлишковим тиском (0,05 – 0,30 МПа). Зростання температури сприяє інтенсифікації процесу десорбції, тому, щоб зменшити витрату поглинача, температуру необхідно підтримувати на можливо низькому рівні.

Екзотермічність процесу абсорбції веде до підвищення температури поглинача (абсорбенту), тепловий ефект особливо відчутний в процесах абсорбції парів речовин і хемосорбції (абсорбція аміаку, діоксиду сірки).

Для отримання цільового компонента з його розчину в абсорбенті, а також для регенерації останнього за наявності летких властивостей може застосовуватися ректифікація. Підбір *абсорбенту* і *абсорбтиву* ведуть з урахуванням їх фізичних і хімічних властивостей.

Наприклад, у промислових умовах діоксид вуглецю абсорбують водою (за умови високого вмісту CO_2), метанолом, моноетаноламіном, водними розчинами карбонатів (K_2CO_3), лугами ($NaOH$, KOH). Водна абсорбція

проводиться під тиском 1,5 – 2,5 МПа. У випадку абсорбції метанолом температуру підтримують не вище – 20 °С. Під час розчинення CO_2 в етаноламінах, лугах та карбонатах має місце хемосорбція. Для поглинання діоксиду сірки SO_2 використовують воду, розчини соди, сульфіту та бісульфіту амонію, органічні поглиначі. Абсорбцію аміаку ведуть водою, у виробництві кальцинованої соди – розчином хлористого натрію. Пари спиртів (етилового, метилового), ацетону абсорбують водою під атмосферним тиском.

2.2. Статика процесу абсорбції

Як відомо, молекули рідини і газу постійно знаходяться в хаотичному русі, володіючи певною кінетичною енергією, причому молекули газу більш рухливі і амплітуда елементарних переміщень молекул газу більша порівняно з молекулами рідини. На межі контакту фаз системи газ – рідина молекули газу безперервно переходить у рідину і назад. Швидкість абсорбції залежить від концентрації компонента, що поглинається або його парціального тиску в газовій фазі. Якщо швидкості обох процесів рівні, має місце динамічна рівновага. Такому стану системи відповідають певні концентрації компонента в газовій та рідкій фазах, звані *рівноважними концентраціями*. Залежність між ними встановлюється **законом Генрі**, *згідно з яким парціальний тиск компонента в газі, рівноважному з рідиною* p_x, *пропорційно його мольній частці* x *в рідині*

$$p_x^* = Ex \,. \tag{2.1}$$

З іншого боку, концентрація компонента рідини, рівноважної з газом, пропорційна його парціальному тиску

$$x^* = p_к / E \,, \tag{2.2}$$

де E – коефіцієнт пропорційності, названий коефіцієнтом, або константою Генрі.

Від розчинності газу в тому чи іншому абсорбенті залежить витрата останнього, що впливає на собівартість процесу поряд з такими факторами, як вартість абсорбенту, його токсичність, доступність, пожежо- і вибухонебезпечність.

Величина E залежить від природи абсорбенту, газу, що поглинається та температури і не залежить від загального тиску в системі.

Залежність константи Генрі від температури підпорядковується рівнянню

$$\ln E = -(q / RT) + c \,, \tag{2.3}$$

де q – диференційна теплота розчинення газу;

R – універсальна газова константа;

T – температура, К;

c – стала, яка залежить від природи газу та абсорбенту.

Відповідно до закону Дальтона парціальний тиск компонента в суміші $p_к$ дорівнює

$$p_k = py, \tag{2.4}$$

де p – загальний тиск;

y – мольна концентрація компонента в газі (мольна або об'ємна частка).

Можна виразити закон Генрі через мольні частки компонента в рідкій та газовій фазах, що дуже зручно в практичних розрахунках

$$y^* = mx, \tag{2.5}$$

де $m = E / p$ – коефіцієнт розподілу або константа фазової рівноваги.

Знаючи мольну масу компонента та його мольну концентрацію, можна однозначно обчислити його об'ємну концентрацію (кг/м^3) або масову концентрацію (кг/кг).

Таким чином, для системи газ-рідина справедливі такі аналогічні за формою вирази

$$P^* = m_{px} x; \tag{2.6}$$

$$y^* = m_{xy} x; \tag{2.7}$$

$$Y^* = m_{YX} X; \tag{2.8}$$

$$\overline{Y^*} = m_{YX} \overline{X}, \tag{2.9}$$

де P^* – парціальний тиск газу, що абсорбується;

x, y – мольна частка компонента, що поглинається в рідині та газі;

Y, X і $\overline{Y}$, $\overline{X}$ – відповідно відносні мольні та масові концентрації компонента в газі та рідині;

m_{px}, m_{yx}, m_{YX} – коефіцієнти фазової рівноваги, величина яких залежить від способу вираження складів фаз.

Для процесів абсорбції парів добре розчинних речовин, що утворюють у рідині ідеальні розчини, справедливий закон Рауля

$$p^* = Px, \tag{2.10}$$

де P – тиск насиченої пари речовини, що поглинається за температури абсорбції.

У випадку абсорбції парів речовин, що утворюють неідеальні розчини враховують коефіцієнт активності речовини, що поглинається в рідкій фазі γ.

$$p^* = \gamma Px.. \tag{2.11}$$

Коефіцієнт активності γ залежить від температури та складу рідкої фази, розраховується за експериментальними даними про рівновагу в системі рідина – пара.

Залежність константи Генрі від температури описується виразом

$$m_{px} = exp\left(25{,}704 - \frac{4425{,}6}{273{,}15 + t}\right). \tag{2.12}$$

2.3. Матеріальний і тепловий баланс абсорбції

Під час складання матеріального балансу концентрації компонента в газовій та рідкій фазах виражають у відносних концентраціях: Y, кг/кг, інертного газу, X, кг/кг, розчинника

$$Y = \frac{y}{1-y}\frac{M_к}{M_{ин}} \quad \text{і} \quad X = \frac{x}{1-x}\frac{M_к}{M_p}, \tag{2.13}$$

де $M_к$, $M_{ин}$, M_p – молекулярні маси компонента, що розчиняється, інертного газу і розчинника.

Рівняння матеріального балансу має такий вид

$$M = G_{ін}(Y_п - Y_к) = L_о(X_к - X_п), \tag{2.14}$$

де M – кількість компонента, що поглинається в одиницю часу;

$G_{ін}$ – витрата газової фази, що проходить через апарат;

$L_о$ – витрата абсорбенту;

$Y_п$, $Y_к$, $X_к$, $X_п$ – концентрації компонента в газовій та рідкій фазі відповідно.

На практиці кінцеву концентрацію компонента в розчині необхідно максимально збільшувати, тому що це дозволяє знизити витрату абсорбенту, а кінцеву концентрацію компонента в газі максимально знижувати, для збільшення повноти вилучення. Одночасно слід враховувати, що з наближенням до максимальної можливої кінцевої концентрації розчину і максимального

вилучення компонента з газу, тобто до рівноважного стану системи, рушійна сила процесу зменшується до нуля.

Це призводить до зниження швидкості процесу, збільшення розмірів апарату та невиправданих витрат. Тому на практиці не допускають рівноважних станів, а кінцеві концентрації компонента в газовій та рідкій фазах визначають техніко-економічними розрахунками.

На рис. 2.1 представлена протитечійна схема процесу абсорбції.

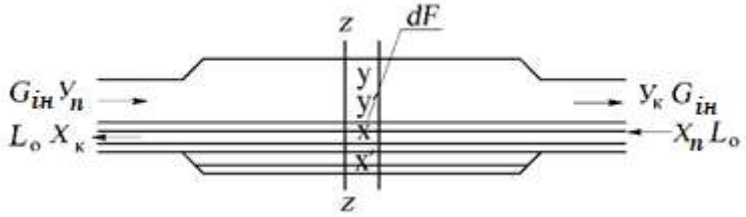


Рисунок 2.1 – Схема рівняння матеріального балансу процесу абсорбції

Особливий інтерес для оцінки енергетичних витрат представляє тепловий баланс процесу. Теплота, що виділяється в процесі абсорбції, істотно впливає на температуру процесу, тому необхідно враховувати залежність рівноважного стану від температури.

Тепловий баланс абсорбера може бути записаний рівнянням

$$Lc_p\theta_н + Gc_г t_н + Q_{абс} = Lc_p\theta_к + Gc_г t_к + Q_{вт}\,, \qquad (2.15)$$

де $t_п$, $t_к$, $\theta_п$, $\theta_к$ – температури рідини та газу на вході в апарат і на виході;

$c_г$ і $c_р$ – питомі теплоємності рідини та газу;

$Q_{вт}$ – теплові втрати і охолодження абсорбенту;

$Q_{абс}$ – теплота, що виділяється в процесі абсорбції.

За відсутності відведення теплоти ($Q_{вт} = 0$) і припущенні, що все тепло, що виділилося в результаті абсорбції, залишається в абсорбері, тобто за умови $t_п = t_к$, нагрівання стає максимальним, тоді

$$\theta_{к\max} = \theta + \frac{Q_{абс}}{Lc_p}\,, \qquad (2.16)$$

$$Q_{абс} = M\Phi = G(Y_п - Y_к)\Phi = L(X_к - X_п)\Phi\,, \qquad (2.17)$$

де Φ – теплота розчинення газу.

Теплота під час абсорбції парів речовин дорівнює сумі теплоти пароутворення і теплоти розчинення рідкого цільового компонента в поглиначі $\Phi_р$. Якщо рідка фаза – ідеальний розчин, $\Phi_р$=0. Під час проведення розрахунків, необхідно порівняти граничні значення насичення поглинача, що досягаються за температур $\theta_п$ і $\theta_{к\,max}$.

Під час складання теплового балансу, припускають, що теплота абсорбції повністю йде на нагрівання абсорбенту. За умови, що теплоємність газу значно менше теплоємності рідини, можна знехтувати також зміною температури газової фази, і тепловий баланс абсорбера набуде наступного вигляду

$$L_n c_n t_n + Q_{абс} = L_к c_к t_к , \tag{2.18}$$

де L_n, $L_к$ – витрата рідкої фази на вході та виході з апарату, кг / с, з урахуванням кількості поглиненого речовини;

c_n і $c_к$ – питома теплоємність рідкої фази на вході та виході з абсорбера, Дж/(кг °С).

Питома теплоємність розраховується за правилом адитивності. За незначних змін концентрації абсорбтиву в газовій фазі можна знехтувати зміною маси абсорбенту та питомої теплоємності рідкої фази та прийняти $L_п = L_к = L$ та $c_n = c_к = c$.

$Q_{абс}$ розраховують за формулою

$$Q_{абс} = q_{абс} L(\bar{X}_к - \bar{X}_n), \tag{2.19}$$

де $q_{абс}$ – питома теплота абсорбції, Дж/кг, рідкої фази.

Тепловий баланс слід подати так

$$Lct_n + q_{абс} L(\bar{X}_к - \bar{X}_n) = Lct_к , \tag{2.20}$$

тоді

$$t_к = \frac{q_{абс}}{c}(\bar{X}_к - \bar{X}_n) + t_n , \tag{2.21}$$

де c – середня питома теплоємність рідкої фази, Дж/кг, яка визначається як середнє арифметичне величин c_n і $c_к$.

В умовах незначної зміни температури рідкої фази ($t_n = t_к$) абсорбцію можна вважати ізотермічною. Сильна зміна температури рідини викликає зміщення рівноважного стану системи, що слід враховувати під час побудови рівноважної лінії. Підвищення температури рідкої фази призводить до зменшення рушійної сили процесу. Для збереження стабільних характеристик процесу в таких випадках необхідно підтримувати постійну температуру абсорбенту шляхом відведення теплоти, що виділяється в процесі за допомогою спеціальних охолоджуючих пристроїв.

2.4. Кінетика абсорбції

Процес абсорбції (рис. 2.2) характеризують трьома стадіями:

– підходом молекул компонента, що абсорбується з основної маси газу безпосередньо до поверхні розділу фаз;

– розчиненням молекул газу в поверхневому шарі рідини;

– переходом розчинених молекул з поверхневого шару в основну масу рідини.

Рушійна сила першої стадії – різниця концентрацій компонента, що абсорбується в основній масі газу y і в газі, який безпосередньо контактує з рідиною, y' причому $y' < y$.

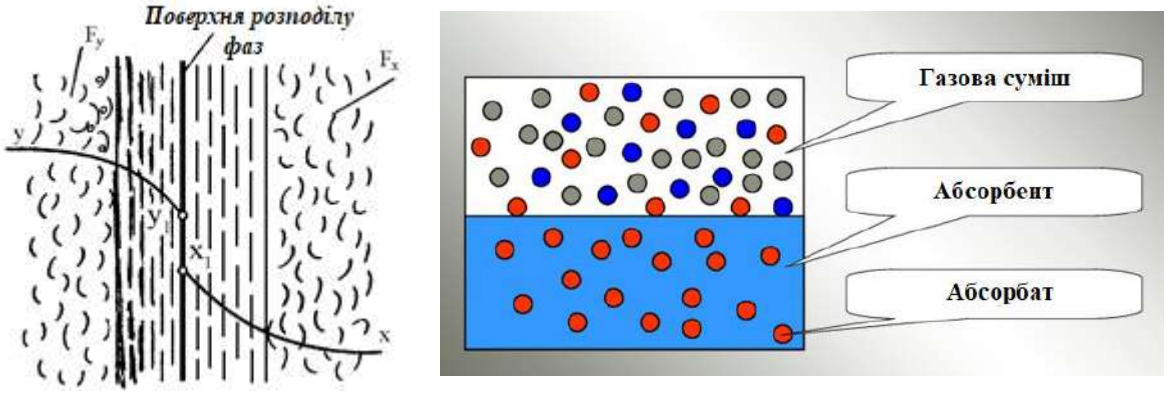


Рисунок 2.2 – Механізм процесу абсорбції

Цей перехід компонента має дифузійну природу, його швидкість виражається рівнянням

$$M_1 = \beta_y F\,(y - y^{/}), \tag{2.22}$$

де M_1 – кількість компонента, що переноситься в одиницю часу з газу до поверхні рідини;

β_y – коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі;

F – площа поверхні контакту фаз (поверхня рідини).

Друга стадія процесу абсорбції (розчинення) йде з високою швидкістю і не впливає на сумарну швидкість процесу, що лімітується найбільш повільною стадією. Приймають, що на поверхні розділу фаз існує стан рівноваги і виконується рівність

$$y^{/} = mx^{/}. \tag{2.23}$$

Рушйна сила третьої стадії – різниця концентрацій розчиненого газу в поверхневому шарі x' та в основній масі рідини x, аналогічно першій стадії швидкість процесу описується виразом

$$M_2 = \beta_x F\ (x - x^{/}\ ), \tag{2.24}$$

де M_2 – кількість компонента, що переноситься в одиницю часу з поверхні рідини в основну її масу, кг/(м^2 с);

β_x – коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі, кг/(с м^2 мол. частка).

Для процесу, що встановився, справедливо $M_1 = M_2 = M$. В іншому випадку ($M_1 \neq M_2$) концентрація компонента, що абсорбується буде зростати або зменшуватися на межі розділу фаз до тих пір, поки не буде досягнуто рівновагу і $M_1 = M_2$.

В умовах рівноваги, враховуючи рівняння (2.22) та (2.23), отримаємо

$$\frac{M}{\beta_y F} = y - y^{/}, \tag{2.25}$$

$$\frac{Mm}{\beta_x F} = y^{/} - mx. \tag{2.26}$$

Складемо ліві та праві частини цих рівнянь і отримаємо рівняння масопередачі

$$M = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} F(y - mx). \tag{2.27}$$

У рівнянні (2.27) $y - mx = y - y^{/} = \Delta y$ – різниця концентрацій компонента в газі і відповідної рівноважної концентрації – рушійна сила процесу. Коли $y \to y^{/}$ $\Delta y \to 0$ система газ-рідина наближається до стану рівноваги.

У формулі (2.27) $\frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} = K_y$ множник представляє коефіцієнт масопередачі, кг/(с м^2 мол. частка).

Вираз (2.27) доцільно подати у такому вигляді

$$M = K_y F(y - mx) = K_y F(y - y^{/}). \tag{2.28}$$

Коефіцієнт масопередачі K_y характеризує швидкість процесу. Чисельно він дорівнює кількості газу, що абсорбується рідиною в одиницю часу на площі поверхні контакту 1 м^2 коли різниця концентрацій $y - y' = 1$.

Загальний опір масопередачі – $\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}$.

Для газів з малою розчинністю величина m досить велика. В цьому випадку у виразі (2.27) величиною $\frac{1}{\beta_y}$ можна знехтувати, тоді $K_y \approx \frac{\beta_x}{m}$, і отримуєм

$$M \approx \frac{\beta_x}{m} F(y - mx). \tag{2.29}$$

У малорозчинного газу відмінність у концентраціях біля поверхні і в основному потоці невелика, отже, можна прийняти, що $y \approx y' \approx mx$. Тоді рівняння (2.30) запишемо як

$$M = \beta_x F(x' - x). \tag{2.30}$$

За умови малої розчинності газу, як це випливає з (2.30), швидкість абсорбції визначається швидкістю масовіддачі в рідкій фазі. Для добре розчинних газів величина m мала. Тож у виразі (2.27) можна знехтувати величиною m/β_x в порівняні з $1/\beta_y$ . . Тоді $K_y \approx \beta_y$ і $M \approx \beta_y F(y - y')$.

В даному випадку на швидкість абсорбції переважно впливає швидкість дифузії в газовій фазі.

Для підвищення швидкості абсорбції практично досить інтенсифікувати ту чи іншу стадію. У газів із середніми значеннями розчинності необхідно враховувати швидкість першої та третьої стадії процесу.

2.5. Фактори, що впливають на коефіцієнти масовіддачі

Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі залежить від коефіцієнта дифузії, фізичних властивостей газової суміші (густини, в'язкості) та гідродинамічних умов руху газу: чисел *Re, Ar, Eu, Pe, Fo*. У довідниковій літературі наводяться емпіричні залежності обчислення величини β_y, справедливі лише для конкретних умов.

Слід враховувати, що встановити значення коефіцієнтів масовіддачі безпосередніми вимірами не можна, тому що немає можливості точно виміряти концентрації компонента на межі розділу фаз. Для визначення коефіцієнта масовіддачі в рідкій фазі проводять досліди з абсорбції або десорбції погано

розчинного газу, наприклад O_2 у воді, нехтуючи опором газової фази згідно (2.27). Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі знаходять, або в ході дослідження абсорбції добре розчинного газу, наприклад NH_3 у воді, або випаровування чистого розчинника (води), нехтуючи опором рідкої фази.

Для розвиненого турбулентного режиму руху газу в прямих довгих каналах застосовують рівняння

$$\frac{\beta_Г d}{D_Г} = 0{,}023\left(\frac{wd\rho}{\mu}\right)^{0{,}5}\left(\frac{\mu}{\rho D_Г}\right)^{0{,}4}, \qquad (2.31)$$

де $\beta_Г = \beta_y \frac{M_{см}}{M_к \rho}$ – коефіцієнт масовіддачі у випадку вираження рушійної сили у вигляді різниці об'ємних концентрацій.

З виразу (2.31) випливає ряд висновків.

1. Коефіцієнт β_y незначно залежить від температури та тиску.

Як відомо,

$$D_Г = \frac{0{,}0043 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2}}{p(v^{1/3}{}_A + v^{1/3}{}_B)^2}\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}. \qquad (2.32)$$

Якщо прийняти $D_Г$ пропорційним $T^{1,5}$, μ пропорційним T, а зворотно пропорційним T, то $\beta_г$ виявляється пропорційним $T^{-0,1}$. Отже, $D_Г$ антибатний тиску, а ρ – симбатна тиску. Тоді (2.32) випливає, що $\beta_г$ зменшується пропорційно $p^{-0,2}$.

2. Значний вплив на $\beta_г$ надає швидкість газу w, що обумовлено турбулізацією потоку, що супроводжується зменшенням товщини пограничного ламінарного шару. Саме в цьому шарі, що утворюється в результаті дії сили тертя на поверхні розділу фаз системи газ–рідина, зосереджений в основному дифузійний опір у газовій фазі, і тому можна виразити значення $\beta_г$ у вигляді залежності

$$\beta_г = \frac{D_Г}{\Delta}, \qquad (2.33)$$

де Δ – приведена товщина ламінарного шару.

3. Збільшення діаметра каналу, яким рухається газ, незначно знижує $\beta_г$. Цей вплив можна спостерігати в насадкових абсорберах, застосовуючи один і той же тип насадки і змінюючи тільки розміри елементів насадки.

4. На величину коефіцієнта $\beta_г$ впливає концентрація компонента, що поглинається в газовій фазі. Враховуючи переміщення даного компонента з

газової суміші до поверхні контакту фаз, де відбувається його розчинення в рідині, коефіцієнт $\beta_г$ може бути визначений за рівнянням

$$\beta_г = \frac{D}{\Delta}\frac{C_{общ}}{C_{ін.сер}}, \qquad (2.34)$$

де $C_{ін.сер}$ – середня об'ємна концентрація інертної частини газової фази, що визначається як середня логарифмічна величина концентрацій інертного газу біля поверхні рідини і в загальній масі газу $C_{ін}$

$$C_{ін.сер} = \frac{C'_{ін} - C_{ін}}{\ln\frac{C'_{ін}}{C_{ін}}}. \qquad (2.35)$$

Величину загальної об'ємної концентрації газу, що поглинається та інертного газу $C_{заг}$ знаходять за виразом

$$C_{заг} = \frac{(C_г + C'_{ін}) + (C_г{}' + C_{ін})}{2}, \qquad (2.36)\backslash$$

де $C_г$ і $C_г'$ – об'ємні концентрації компонента, що поглинається, в масі газу та біля поверхні рідини.

У випадку абсорбції газів з малою концентрацією відношення $C_{заг}/C_{ін\cdot сер}$ близько до одиниці, і відповідно (2.25) коефіцієнт $\beta г$ можна вважати незалежним від концентрації поглинаємого компонента.

В процесі абсорбції газу з високою концентрацією компонента, що поглинається (близькою до 100%) величина $C_{ін.сер}$ наближається до нуля, і відповідно (2.35) величина $\beta_г$ значно зростає.

Для обчислення значень коефіцієнтів дифузії газів у рідинах $D_р$ (м^2/с) запропоновано ряд емпіричних залежностей, наприклад, відома формула Уілкі і Чанга

$$D_р = \frac{7{,}4\cdot 10^{-12}(aM)^{1/2}T}{\mu v_к^{0.6}}, \qquad (2.37)$$

де M – молекулярна маса розчинника;

T – абсолютна температура, К;

μ – динамічна в'язкість рідини, Па с;

$v_к$ – молекулярний об'єм дифундуючого компонента, см^3/моль;

a – поправочний коефіцієнт.

Наприклад, для води a дорівнює 2,6; для етанолу – 1,5.

Значення коефіцієнтів дифузії газів у рідинах у десятки тисяч разів менше, ніж коефіцієнти дифузії у газах. Як і для газової стадії, можна прийняти, що β_p не залежить від концентрації компонента і визначається коефіцієнтом дифузії D_p і товщиною пограничного ламінарного шару Δ_p

$$\beta_p = \frac{D_p}{\Delta_p}. \qquad (2.38)$$

Однак треба враховувати, що під час технологічного контакту рідини з газом останній не може сильно гальмувати рух рідини. У даному випадку Δ_p слід розуміти як величину, що характеризує гідродинамічні умови. Її значення визначатиметься режимом руху рідини і зменшуватиметься зі зниженням в'язкості та збільшенням інтенсивності перемішування рідини. Як відомо, в'язкість рідини знижується зі збільшенням температури, тоді в умовах зростання температури D_p буде також збільшуватися, а Δ_p – зменшуватися.

Слід враховувати, що з підвищенням температури знижується розчинність газів, що негативно впливає на інтенсивність процесу.

2.6. Середня рушійна сила абсорбції

Рушійна сила будь-якого процесу визначається ступенем відхилення системи від стану рівноваги.

У рівняннях (2.27) і (2.28) різниці $(y - y')$ і $(x - x')$ є рушійною силою абсорбції в газовій та рідкій фазах, яка виражена через концентрації компонента, що поглинається.

На вході газу в абсорбер і виході з нього в умовах протитечії рушійна сила дорівнює

$$\Delta y_{\text{поч}} = y_{\text{п}} - y'_{\text{к}} \text{ і } \Delta y_{\text{кін}} = y_{\text{к}} - y_n \quad \text{і} \quad \Delta x_{\text{поч}} = x_{\text{п}} - x'^{\text{к}} \text{ і } \Delta x_{\text{кін}} = x_{\text{к}} - x'_n, \qquad (2.39)$$

де y' і x' – концентрації компонента в газі, рівноважної з рідиною, і рідини, рівноважної з газом на початку і в кінці процесу.

У процесі абсорбції відбувається зміна концентрації поглинаємого компонента в газовій і рідкій фазах по всій довжині (висоті апарату). Отже, змінюватиметься і ступінь відхилення системи від стану рівноваги.

Для розрахунку площі поверхні F, необхідної для поглинання заданої кількості газу, необхідно обчислити середнє для всього апарата значення рушійної сили

$$F = \frac{M}{K_y \Delta y_{сер}} = \frac{M}{K_x \Delta x_{сер}}. \qquad (2.40)$$

Для визначення значень $\Delta y_{сер}$ та $\Delta x_{сер}$ розглянемо нескінченно малу ділянку апарату з площею поверхні dF (рис. 2.1). Кількість компонента, що поглинається цим елементом поверхні за одиницю часу, відповідно до рівняння матеріального балансу (2.27) дорівнює

$$dM = -Gdy = Ldx. \tag{2.41}$$

На основі рівнянь (2.27) (2.28) та (2.41) запишемо

$$-Gdy = K_y dF(y - y') \tag{2.42}$$

і

$$Ldx = K_x dF(x' - x). \tag{2.43}$$

Вирішуючи (2.42) і (2.43) щодо dF та інтегруючи отримане рівняння у відповідних межах, визначимо значення F за формулою

$$F = -\frac{G}{K_y}\int_{y_n}^{y_k}\frac{dy}{y - y'} = \frac{L}{K_x}\int_{x_к}^{x_n}\frac{dx}{x' - x}. \tag{2.44}$$

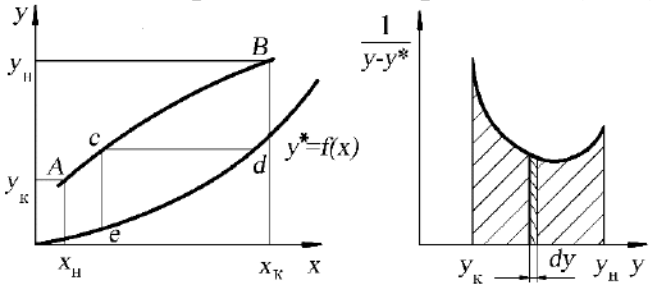
За значеннями G і L з рівняння матеріального балансу, отримаємо

$$\Delta y_{сер} = \frac{y_n - y_к}{\int_{y_к}^{y_n}\frac{dy}{y - y'}}, \tag{2.46}$$

$$\Delta x_{сер} = \frac{x_n - x_к}{\int_{x_n}^{x_к}\frac{dx}{x' - x}}. \tag{2.47}$$

Інтеграли правих частин рівнянь (2.46) і (2.47) складно знайти аналітично, тому що рівноважна лінія для реальних систем газ-рідина відхиляється від лінійної залежності і її аналітичне вираження в більшості випадків наперед невідоме. На рис. 2.3,а в координатах y–x побудована крива рівноваги $y = f(x)$ і робоча лінія AB. У довільно взятому робочому перерізі апарату рушійна сила процесу $(y - y')$ визначається величиною відрізка ce (рис. 2.3,а). Знаменник правої частини рівняння (2.15) знаходять зазвичай методом графічного інтегрування, як і представлено на рис. 2.3,б. Площа поверхні, обмежена кривою

$\frac{1}{y - y_p} = f(y)$ з обов'язковим урахуванням масштабних множників по координатних осях і значеннями y_n і $y_к$ (заштрихована на рис. 2.3,б), дорівнює істинному значенню інтеграла правої частини рівняння (2.4,6). Аналогічно визначають значення знаменника правої частини рівняння (2.47).



а б

а – побудова кривої рівноваги; б – графічне інтегрування функції $1/(y - y^*)$

Рисунок. 2.3 – До виведення формули середньої рушійної сили процесу

Якщо витрати фаз по висоті абсорбера постійні, вираз матеріального балансу для частини апарату, що лежить ліворуч від перерізу z–z, має вигляд

$$G(y_n - y_z) = L\,(x_к - x_z),$$

тоді

$$y_z = y_n - \frac{L}{G}(x_к - x_z).$$

За цим рівнянням може бути побудована робоча лінія процесу абсорбції у системі координат y–x. Тангенс кута нахилу робочої лінії до осі x дорівнює L/G.

В інженерній практиці широко використовують наступні наближені вирази для визначення середньої рушійної сили процесу абсорбції

$$\Delta y_{сер} = \frac{\Delta y_n - \Delta y_к}{2{,}3\lg\frac{\Delta y_n}{\Delta y_к}}, \qquad (2.48)$$

$$\Delta x_{сер} = \frac{\Delta x_к - \Delta x_n}{2{,}3\lg\frac{\Delta x_n}{\Delta x_к}}, \qquad (2.49)$$

де $\Delta_{хп}$, $\Delta_{хк}$, $\Delta_{уп}$, Δy – рушійна сила на початку та в кінці процесу абсорбції, виражена через різниці концентрації компонента, що поглинається у відповідних фазах.

Слід пам'ятати, що під час виведення рівнянь (2.48) і (2.49) використаний адаптований вираз для лінії рівноваги $y/= mx$. Таким чином, лінія рівноваги представлена у вигляді прямої, що не відповідає реальному положенню.

На практиці беруть різницю концентрацій на тому кінці абсорбера, де вона більша. Тоді по газовій і рідкій фазах отримаємо наступні вирази для $\Delta y_{сер}$ і $\Delta x_{сер}$

$$\Delta y_{сер} = \frac{\Delta y_б - \Delta y_м}{2{,}3\lg\frac{\Delta y_б}{\Delta y_м}} \qquad \text{і} \qquad \Delta x_{сер} = \frac{\Delta x_б - \Delta x_м}{2{,}3\lg\frac{\Delta x_б}{\Delta x_м}}, \qquad (2.50)$$

де $\Delta x_б$, $\Delta x_м$, $\Delta y_б$, $\Delta y_м$ – більші та менші значення відповідних рушійних сил.

Коли $(\Delta y_б / \Delta y_м) < 2$ або $(\Delta x_б / \Delta x_м) < 2$ приблизно можна використовувати середню арифметичну різницю.

Концентрації компонентів у газі можна замінити парціальним тиском, тоді

$$\Delta p_{сер} = \frac{\Delta p_б - \Delta p_м}{2{,}3\lg\frac{\Delta p_б}{\Delta p_м}}. \qquad (2.51)$$

Якщо $\frac{\Delta p_б}{\Delta p_м} < 2$, то $\Delta p_{ср} = \frac{\Delta p_б + \Delta p_м}{2}$.

Величина середньої рушійної сили процесу різна для прямотечійної та протитечійної організації руху газу і рідини в умовах рівних концентрацій поглинаємого компонента на вході в апарат і на виході з нього. За такої умови рушійна сила для прямотечії виявляється більшою, ніж для протитечії, і тоді відповідно до основного закону масопередачі площа поверхні масообміну для прямотечії менша, ніж у випадку протитечії, що призводить до зменшення розмірів апарату. Однак у промислових умовах більш краща протитечійна схема організації абсорбції, тому що забезпечується максимальний ступінь вилучення з парогазової суміші компонент, що поглинається.

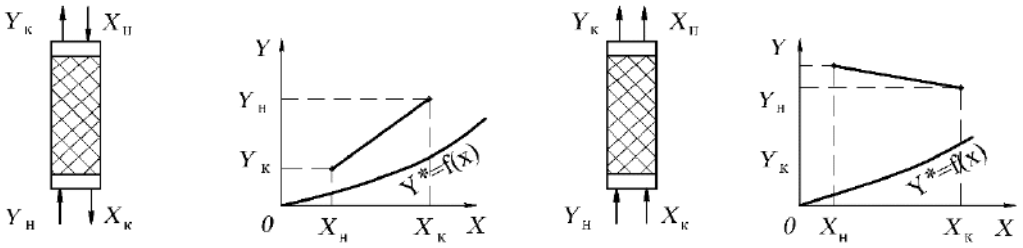
2.7. Способи організації руху фаз в процесах абсорбції

Відомі прямотечійна та протитечійна схеми процесу абсорбції, що визначаються характером руху фаз.

У протитечійній схемі абсорбції (рис. 2.4,а) парогазова суміш йде через абсорбер знизу вгору, а рідина стікає вниз. Газ, що йде, стикається зі свіжим абсорбентом, над яким парціальний тиск поглинаємого компонента менший. Тому у випадку протитечії можливе більш повне вилучення компонента з парогазової суміші в порівнянні з прямотечійною схемою (рис. 2.4,б), згідно з якою газ, що йде, контактує з концентрованим розчином поглинутого газу: $Y_к$

для протитечії менше значення $Y_к$ (інші умови рівні). Таким чином, в умовах протитечії витрата абсорбенту знижується.

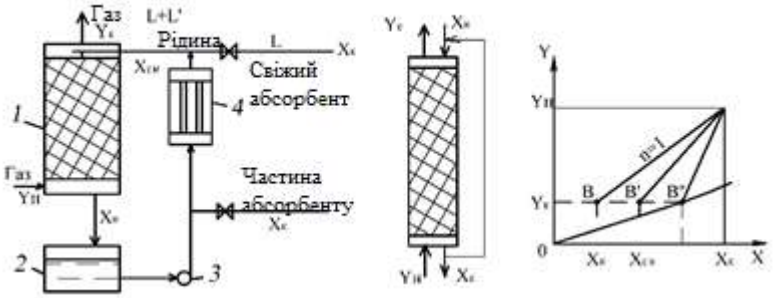
З метою відведення теплоти, економії дефіцитного абсорбенту та поліпшення змочуваності насадки застосовують рециркуляцію абсорбенту (рис. 2.5,а). Частину рідини з концентрацією $X_к$ відбирають з нижньої частини абсорбера, а іншу частину насосом з проміжної ємності повертають в абсорбер, змішуючи її з вихідним поглиначем.



а б

а – протитечія; б – прямотечія

Рисунок 2.4 – Схеми та зображення процесу абсорбції на *y–x* діаграмі:



а б

а – з рециркуляцією абсорбенту; *б* – без рециркуляції абсорбенту; 1 – абсорбер; 2 – проміжна ємність; 3 – насос; 4 – холодильник

Рисунок 2.5 – Одноступенева абсорбція з рециркуляцією рідини

У результаті утворюється суміш, концентрація якої дорівнює $X_{сум}$, причому $X_{сум}>Xn$. Перед абсорбером рідина може охолоджуватися в холодильнику, що сприяє зниженню її температури. У випадку низької розчинності газу в абсорбенті або високої вартості останнього застосовують схеми з рециркуляцією абсорбенту (рис. 2.5,а).

У цій схемі через абсорбер проходить nL кмоль/с і рециркулює $(n-1)L$ кмоль/с абсорбенту (де n – кратність циркуляції, відношення числа молей абсорбенту, що протікає через абсорбер, до молей вихідного абсорбенту). Рівняння матеріального балансу процесу із застосуванням рециркуляції має вигляд

$$G(Y_n - Y_к) = L(X_к - X_n) = nL(X_к - X_{сум}). \qquad (2.52)$$

Кратність рециркуляції *n* визначають за формулою

$$n = \frac{(X_к - X_п)}{(X_к - X_{сум})}. \qquad (2.53)$$

Якщо відомо значення n, то концентрація абсорбенту у суміші $X_{сум}$ на вході до колони дорівнює

$$X_{сум} = \frac{[X_п - (1-n)X_к]}{n}. \qquad (2.54)$$

Лінія AB на діаграмі $У–Х$ (рис. 2.5,б) відповідає абсорбції без рециркуляції. Нахил робочої лінії AB дорівнює відношенню витрат фаз L/G; під час рециркуляції нахил робочої лінії збільшується (nL/G) і виражається лінією AB'. Нахил робочої лінії збільшується зі зростанням n до граничної величини, коли точка B належатиме лінії рівноваги (лінія AB'').

Під час рециркуляції зростає кількість рідини, що проходить через абсорбер, за постійної витрати свіжого поглинача. Рециркуляцію, як прийом, що сприяє збільшенню коефіцієнта масовіддачі, слід застосовувати у тих випадках, коли опір масопередачі зосереджено в рідкій фазі.

2.8. Основні типи абсорбційних апаратів

Залежно від способу організації фазового контакту абсорбери поділяють на такі групи: поверхневі (плівкові та насадкові), барботажні, розпилювальні.

Вибір типу апарату залежить від ряду факторів: допустимої величини гідравлічного опору, продуктивності газу, співвідношення між об'ємними витратами фаз, характеру обмежень по забрудненнях контактуючих середовищ, хімічної агресивності фаз.

Тарілчасті колони доцільні за високих вимог до ефективності абсорбції. У випадку необхідності організації відведення тепла в процесі абсорбції вони забезпечують високу ефективність під час значних коливань витрати газу.

Насадкові колони стабільно працюють в умовах великих навантажень по рідині. Вони прості у виготовленні та монтажі, мають низький гідравлічний опір, що позитивно впливає на процес під тиском, близьким до атмосферного. Однак втрата тиску в газовому потоці має бути мінімальною з економічних міркувань.

Основні критерії для вибору абсорбера:

– максимальна площа поверхні контакту між газовою та рідкою фазами і максимальна ефективність масообміну.

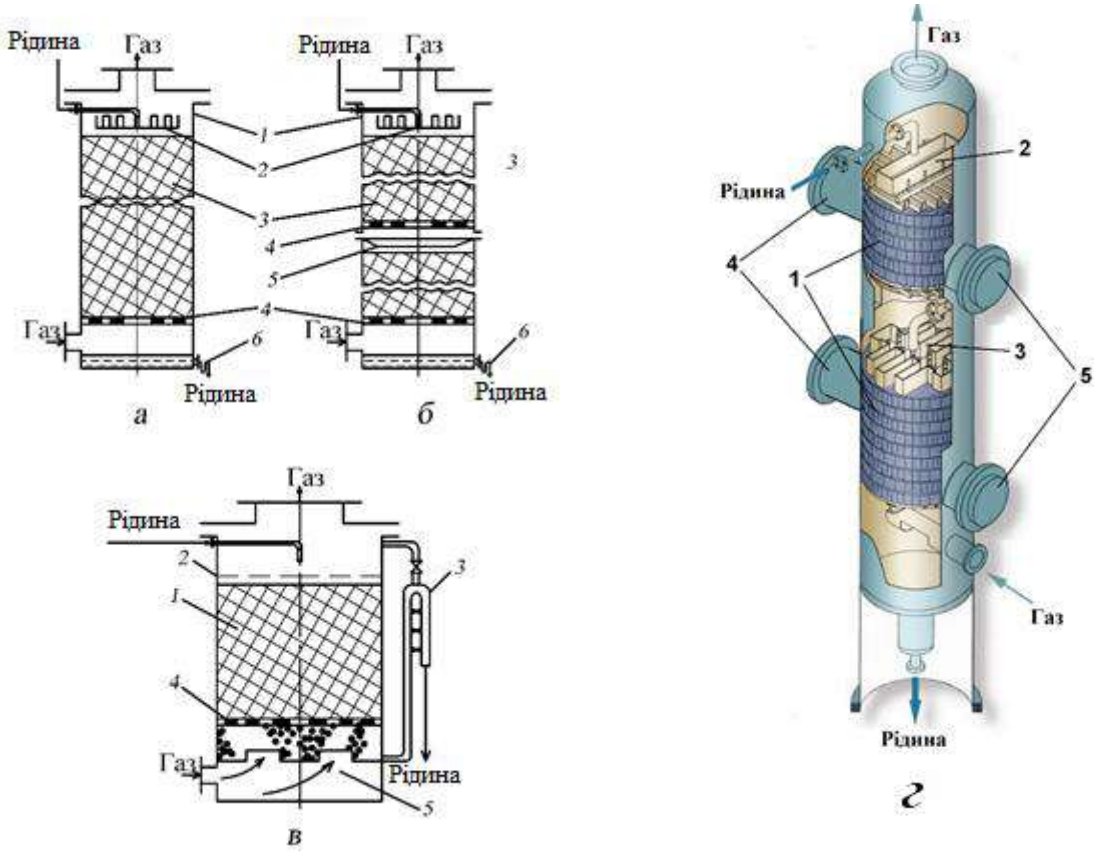
– максимальна пропускна здатність по газовій та рідкій фазах, що забезпечує високу продуктивність апарату і мінімальний гідравлічний опір.

– стійкість та рівномірність роботи по всьому перерізу та висоті в широкому діапазоні зміни навантажень по фазах.

– низька вартість, простота монтажу, обслуговування та ремонту.

– міцність, довговічність та корозійна стійкість.

Характеристика насадкових абсорберів. Насадкові абсорбери є колонами, заповненими насадкою – дрібними твердими тілами різної форми (рис. 2.6,а, б). Насадка укладається на опорні решітки, що мають отвори або щілини для проходження газу та відтоку рідини, яка розподіляється з метою рівномірного зрошення насадки розподільником.



а – із суцільним шаром насадки; *б* – із секційним завантаженням насадки:
1 – корпуси; 2 – розподільники рідини; 3 – насадки; 4 – опорні решітки;
5 – перерозподільники рідини; 6 – гідравлічні затвори; в – емульгаційна насадна колона:
1 – насадка; 2 – сітка; фіксуюча насадка; 3 – гідравлічний затвор; 4 – опорні решітки;
5 – розподільник газу; *г* – 1 – шари насадки, 2 – розподільний пристрій, 3 – перерозподільний пристрій, 4 – люки для завантаження насадки, 5 – люки для вивантаження насадки
Рисунок 2.6. – Насадкові абсорбери

Абсорбент стікає по поверхні насадкових тіл тонкою плівкою, на відстані чотирьох – п'яти діаметрів від точки введення абсорбенту, рідина практично повністю відтісняється до периферії – виникає пристінковий ефект, що перешкоджає рівномірному розподілу рідини по насадці (рис. 2.7). Виникнення пристінкового ефекту пов'язане з тим, що в центральній частині апарату динамічний напір газу виявляється максимальним за рахунок близького до параболічного розподілу швидкостей цього потоку.

Для запобігання негативного впливу пристінкового ефекту насадку завантажують у колону секціями висотою в чотири–п'ять діаметрів (але не більше 3 м у кожній секції), а між секціями (шарами насадки) встановлюють перерозподільники рідини (рис. 2.8), що направляють рідину від периферії колони до осі.

В умовах плівкового режиму течії поверхнею контакту фаз у насадних абсорберах є змочена поверхня насадки. Під час перетікання рідини з одного елемента насадки на інший відбувається руйнування плівки рідини і утворення нової плівки на нижче розташованому елементі насадки.

Перехід рідини відбувається у вигляді струмків, бризок, крапель. У місцях зіткнення насадкових елементів один з одним рідина часто нерухома і утворює застійні зони.

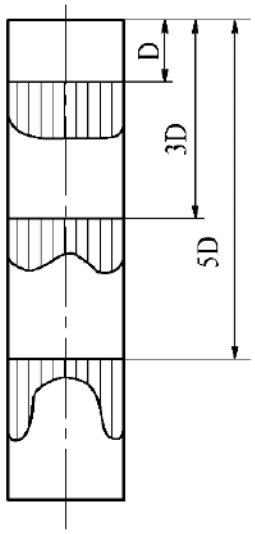
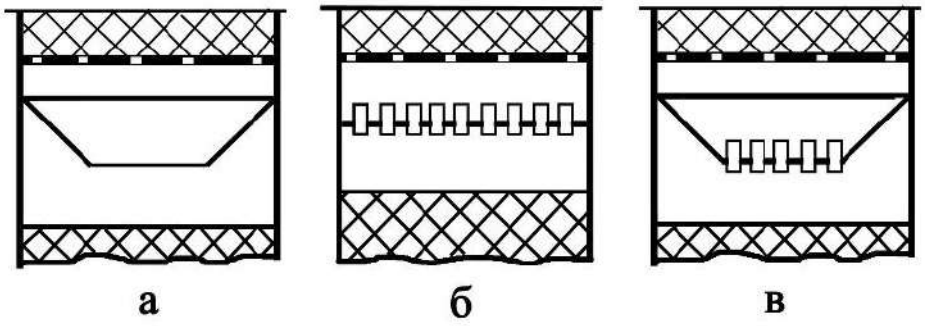


Рисунок 2.7. – Розподіл зрошуючої рідини по висоті насадкової колони

До основних характеристик насадки відносять її питому поверхню a (м^2/м^3), вільний об'єм (порозність) ε (м^3/м^3) та вільний переріз S (м^2/м^2). Величину порозності визначають шляхом заповнення об'єму пустот у насадці водою. Відношення об'єму води до об'єму, який займає вся насадка, дає величину ε. Приймають, що вільний переріз насадки дорівнює за величиною її вільному об'єму.

Насадкові колони виготовляють у двох виконаннях: царгові – діаметром 0,4 – 0,8 м та цільнозварні більшого діаметру з насипною та регулярною насадкою. Висота шарів визначається технологічним розрахунком апарату. Кожен шар регулярної насадки складається з декількох пакетів, висота яких визначається типом насадки.



а – конічний, *б* – патрубковий, *в* – конічний з патрубками
Рисунок 2.8 – Перерозподільники рідини між шарами насадки

Характеристики насадок. У насадкових абсорберах поверхнею контакту фаз служить змочена поверхню насадки. Слід прагнути максимально можливої площі поверхні поділу фаз в одиниці робочого об'єму апарату. Крім того, на ефективність процесу впливають наступні фактори:

– хороше змочування насадки зрошуючою рідиною – матеріал насадки повинен бути ліофільним по відношенню до рідини, що стікає;

– мінімальний гідравлічний опір газовому потоку;

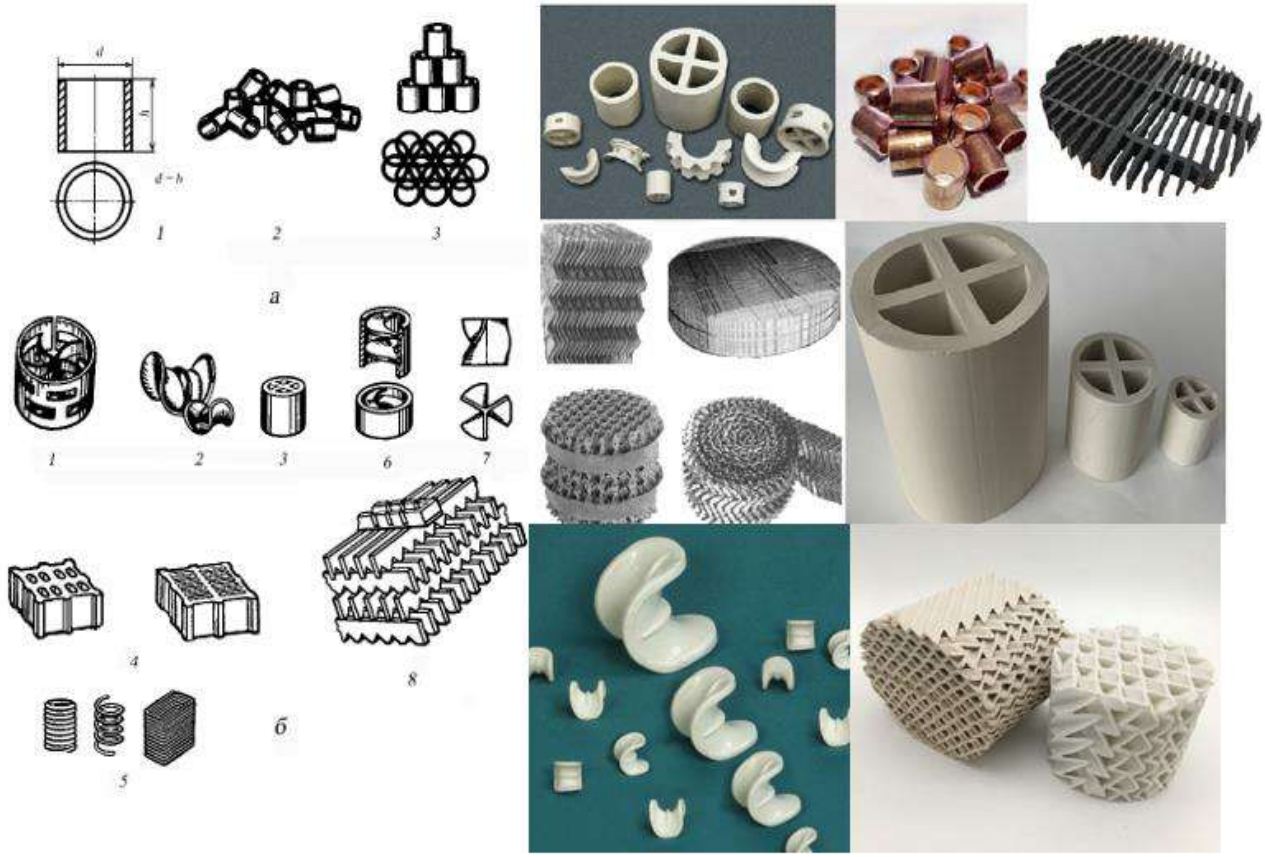
– максимальні значення порозності насадки для забезпечення високих навантажень апарату по рідині та газу;

– невисокі значення густини насадки;

– рівномірний розподіл зрошуючої рідини;

– корозійна та механічна міцність, низька вартість насадки.

У промисловості використовують різноманітні за формою та розмірами насадки (рис. 2.9), виготовлені з різних матеріалів (метал, кераміка, пластичні маси), які задовольняють вимогам для здійснення абсорбції. На жаль, домогтися виконання всіх перерахованих вимог неможливо, тому що відповідність одним вимогам виключає виконання інших. Вибір розмірів елементів насадки залежить від фізичних властивостей системи рідини.



а – кільця Рашига: 1 – окреме кільце, 2 – кільця навалом, 3 – регулярна насадка;
б – фасонна насадка, 1 – 2 – 3 – кільця з хрестоподібними перегородками, 4 – керамічні блоки, 5 – кручені з дроту насадки, 6 – кільця з внутрішніми спіралями, 7 – пропелерна насадка, 8 – хордова насадка
Рисунок 2.9. – Види насадки

В процесах абсорбції добре розчинних речовин (аміак, пари спиртів), коли основний опір масопереносу зосереджено в газовій фазі, використовується велика насадка, що дозволяє забезпечити найбільш високу швидкість газу.

У випадку абсорбції погано розчинних газів доцільна дрібна насадка, має більш розвинену питому поверхню, що сприяє інтенсифікації абсорбції.

Найбільш поширена насадка – кільця Рашига (рис. 2.9,а), висота яких від 15 до 150 мм і дорівнює діаметру. Кільця Рашига малих розмірів засипають у колону навалом. Великі кільця (50 на 50 мм і більше) укладають правильними рядами. Цей спосіб завантаження називається «регулярним», а завантажена таким способом насадка називається, відповідно, регулярною.

Перевага регулярної насадки в меншому гідравлічному опорі в умовах великих швидкостей газу. У цьому випадку забезпечується більш упорядкований рух фаз. Недолік – необхідність складніших зрошувачів.

В абсорберах великого діаметра застосовують хордову насадку (рис. 2.9,б). Однак ці насадки мають невеликі питомі поверхні та вільний переріз. Тому останніми роками вони витісняються складнішими і більш дорогими видами фасонних насадок. Під час вибору розмірів насадки необхідно враховувати, що зі збільшенням розмірів її елементів зростає допустима швидкість газу і знижується гідравлічний опір абсорбера. Загальна вартість абсорбера з великою насадкою буде нижчою за рахунок зниження діаметра абсорбера, незважаючи на деяке збільшення висоти насадки.

В умовах проведення абсорбції під підвищеним тиском використовується переважно дрібна насадка. Тоді втрата напору виявиться менш помітною на тлі загального тиску парогазової суміші.

Вибираючи розмір насадки, слід дотримуватись умови, за якою відношення діаметра D колони до еквівалентного діаметра d_e насадки $D/d_e > 10$.

Для забруднених середовищ і під час роботи під підвищеним тиском доцільно використовувати регулярні насадки. Застосовують також «плаваючі» насадки – легкі порожнисті кулі з пластмаси, які легко переходять у зважений стан. Внаслідок інтенсивної взаємодії тіл насадки в процесі абсорбції їхня поверхня практично не забруднюється. Істотне збільшення лінійної швидкості газового потоку в таких апаратах (до 3 – 5 м/с) не призводить до значного зростання їх гідравлічного опору.

У нормалізованих колонних апаратах застосовується насипна насадка з шамоту та порцеляни у вигляді кілець. Порцелянові кільця кислото-стійкі, мають менше вологопоглинання і високу механічну міцність.

Для перфорованої насадки характерна висока ефективність процесу, плоскопаралельна насадка застосовується в умовах великих навантаженнь газу (в колонах великого діаметра), Z–подібна – для переробки забруднених рідин. Регулярна насадка в апаратах діаметром менше 1 м небажана, оскільки ускладнюється процес виготовлення апарату.

Зрошувачі. Вони повинні забезпечити рівномірну подачу по всьому перерізу верхнього рівня насадки якомога більшої кількості дрібних струменів n на 1 м^2 поперечного перерізу колони (n = 10 – 50). Чим більше струменів та рівномірність розподілу їх за перерізом колони, тим кращі гідродинамічні умови створюються по висоті колони.

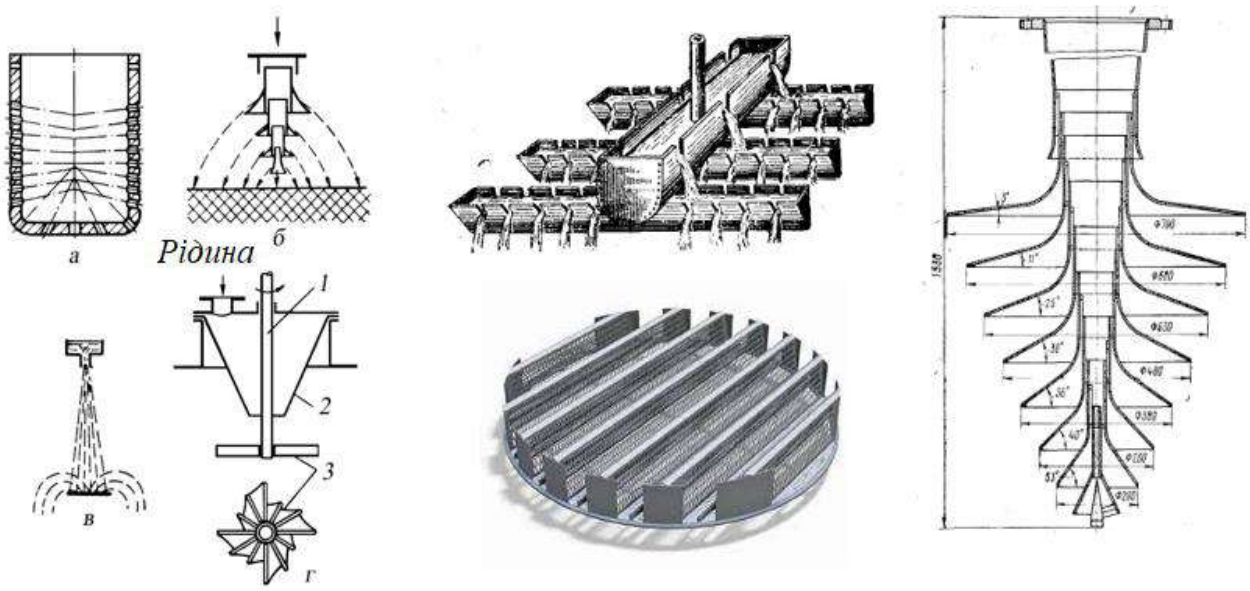
Найбільш поширені конструкції зрошувачів представлені на рис. 2.10.

Розподільний стакан циліндричної або сферичної форми забезпечений великою кількістю отворів діаметром 3 – 15 мм (рис. 2.10,а). Через отвори під підвищеним тиском продавлюється рідина. Кути нахилу отворів розраховуються таким чином, щоб весь переріз абсорбера зрошувався струменями рідини.

Зрошувачі цього типу прості і дешеві у виготовленні та експлуатації. Недоліками стаканів є неможливість застосування їх для забруднених рідин та порушення розподілу рідини після корозійного та ерозійного зношування

отворів. Рівномірність зрошення стаканами порушується зі зміною витрати рідини.

Багатоконусний зрошувач (рис. 2.10,б) складається з ряду розташованих один над одним конусів, насаджених на патрубки різних діаметрів. Рідина подається на верхній конус, частина її розбризкується, інша частина проходить на нижній конус, де частина її знову розбризкується. Рідина стікає з поверхні конусів у вигляді плівки, що має форму парасольки. Ця плівка розривається газом на краплі. Рідина досягає верхнього рівня насадки і утворює на ній кільцеву зону зрошення відповідного радіусу. Завдяки різним діаметрам конусів та різним кутам їх конусності досягається рівномірність зрошення по всьому перерізу абсорбера. Цей зрошувач не боїться забруднень. Однак рівномірність зрошення і тут порушується під час зміни витрати рідини.



а – розподільна склянка; б – багатоконусний зрошувач; в – тарілчастий (дисковий) зрошувач; г – відцентровий розбризкувач, що обертається; 1 – вертикальний вал; 2 – напрямний конус; 3 – зірочка

Рисунок 2.10 – Зрошувачі

Тарілчастий (дисковий) зрошувач (рис. 2.10,в) виконаний у вигляді тарілки, на яку подається струмінь рідини. Після удару об тарілку струмінь дробиться і бризки розлітаються на всі боки. Зазвичай встановлюється кілька зрошувачів з таким розрахунком, щоб зрошувані кожним із них площі перекривали одна одну. Це найдешевші розбризкувачі для колон великих діаметрів. Вони не бояться забруднень, а рівномірність зрошення майже не змінюється зі зміною витрати рідини.

Відцентровий розбризкувач, що обертається (рис. 2.10,г) являє собою обертову на вертикальному валу 1 зірочку 3 з жолобами різної довжини. Рідина, що подається на колесо напрямним конусом 2 розбризкується під дією відцентрової сили по всьому перерізу абсорбера. Цей розбризкувач не чутливий до зміни подачі рідини та не боїться забруднення. Діаметр зрошуваної ним площі легко змінюється шляхом зміни числа обертів. До недоліків цього розбризкувача

відносяться нерівномірне зрошення по перерізу колони і більш складна конструкція в порівнянні з іншими зрошувачами.

Чим вище розташований розподільний пристрій над рівнем насадки і більша швидкість газу, тим більше розбризкування рідини. Зміна бризковиносу досягається застосуванням розподільчих пристроїв з подачею рідини безпосередньо на насадку (рис. 2.10,а), наприклад, через перфоровані труби, укладені на насадку, або через розподільні плити, жолоби.

Спосіб зрошення впливає на інтенсивність бризковиносу і величину змоченої поверхні насадки. Під час використання розбризкуючих зрошувачів і витіканні рідини зі струменевих зрошувачів на досить великій відстані над насадкою спостерігається особливо велике винесення. Для зниження бризковиносу над зрошувачем укладають шар бризкоуловлювальної насадки, встановлюють пастки бризок на виході газу з колони.

Як згадувалося вище, під час роботи иасадкової колони в плівковому режимі поверхня насадки змочена не повністю, внаслідок чого поверхня масопередачі буде меншою за поверхню насадки. Відношення питомої змоченої поверхні $a_{зм}$ до питомої поверхні насадки називається коефіцієнтом змочування насадки і позначається через ψ. Значення ψ залежить від щільності та способу зрошення U. Зі збільшенням щільності зрошення до певного значення, величина коефіцієнта змочування зростає до певної межі і надалі залишається практично постійною. Обчислену щільність зрошення ($U = V/S$) порівнюють зі значеннями, що рекомендуються на практиці. При цьому значення U повинно бути не нижче 0,002 – 0,0045 м^3/(м^2 с). Вищі значення прийнятні лише для насадок внавал.

У процесі масопередачі бере участь лише рухома плівка рідини. Частина поверхні насадки, яка покрита нерухомою плівкою рідини, не є активною. Відношення питомої активної поверхні насадки a_a до всієї питомої поверхні насадки a характеризує частку її активної поверхні ψ_a, тобто $\psi_a = a_a/a$.

Значення ψ_a для $U < 0{,}003$ м^3/(м^2 с) для регулярної насадки (кільця, трубки тощо) може бути визначено за емпіричним рівнянням

$$\psi_a = \frac{U}{(0{,}0005 + 0{,}8U)}. \qquad (2.55)$$

Для $U > 0{,}003$ (м^3/(м^2 с) для регулярної насадки вся поверхня практично виявляється змоченою, а $\psi_a = 1$. Якщо насадка засипана внавал, то її активну поверхню визначають за формулою

$$a_a = \frac{85U}{(0{,}00125 + U)}. \qquad (2.56)$$

В умовах малої щільності зрошення змоченість насадки недостатня. Для досягнення більш ефективної роботи апарату необхідно перейти на більшу

насадку, збільшити швидкість газу та коефіцієнт надлишку зрошення, застосувати рециркуляцію рідкої фази. Якщо перелічені дії не дали позитивного результату, необхідно використовувати тарілчастий абсорбер.

Отже, основні переваги насадкових колон – простота облаштування і низький гідравлічний опір; недоліки – складність відводу тепла, погана змочуваність насадки в умовах низької щільності зрошення, великі розміри апарату.

Гідравлічний розрахунок насадкових колон. Правильно обраний гідродинамічний режим є важливою умовою високої ефективності абсорбційної насадкової колони. Гідравлічний розрахунок включає визначення швидкості газу w, діаметра колони D, щільності зрошення U, частки активної поверхні насадки ψ_a і гідравлічний опір шару насадки висотою 1 м .

Визначення швидкості газу та діаметра колони. У насадкових колонах можливі наступні гідродинамічні режими: плівковий, підвисання, емульгування. Для кожної системи рідина-газ режим визначається щільністю зрошення, видом насадки, швидкістю газу. Перелічені режими відрізняються один від одного величиною гідравлічного опору, здатністю до утримання (затримкою рідини в колоні), поверхнею контакту фаз і коефіцієнтом масопередачі. Максимальні значення останніх параметрів забезпечуються в режимі емульгування. Недоліком цього режиму є високий гідравлічний опір. Тому критична швидкість інверсії фаз (початку процесу емульгування) w_n характеризує верхню межу стабільної роботи колони. Робочу швидкість газу визначають рівнянням

$$w = kw_n . \qquad (2.57)$$

Значення коефіцієнта k приймають залежно від умов процесу. Для добре розчинних газів $k = 0{,}75 – 0{,}85$; для погано розчинних $k = 0{,}45 – 0{,}70$; в пінних системах $k = 0{,}25 – 0{,}40$.

Значення w_n знаходять за формулою

$$\lg\left(\frac{w_n a}{g\varepsilon^3}\frac{\rho_г}{\rho_p}\mu_p^{016}\right) = A - 1{,}75\left(\frac{L}{G}\right)^{1/4}\left(\frac{\rho_г}{\rho_p}\right)^{1/2}, \qquad (2.58)$$

де a – питома поверхня насадки, м^2/м^3;

ε – вільний об'єм насадки, м^3/м^3;

μ_p – динамічна в'язкість рідини, Па с;

L та G – витрати рідини та газу, кг/с;

Значення A: 0,26 – для сідла, 0,079 – для кільця та спіралі.

Далі визначають поперечний переріз абсорбера $S = V_г/w$ та його діаметр D. Необхідно підібрати діаметр найближчого стандартизованого апарату та за його значенням уточнити дійсну швидкість газу.

Опір зрошуваної насадки. Опір всієї насадки Δp розраховують після визначення її висоти H. Щоб переконатися в оптимальному характері гідродинамічного режиму роботи абсорбера, достатньо обчислити опір шару насадки заввишки 1 м (величину $\Delta p/H$).

Це можна зробити:

1) за графічною залежністю Едулджі (рис. 2.11), згідно з якою за значеннями комплексу Y та U/w знаходять $\Delta p/H$ і далі Δp;

2) за рівнянням

$$\Delta p = k\Delta p_{сух}, \tag{2.59}$$

де $\Delta_{сух}$ – опір сухої насадки;

k –емпіричний коефіцієнт, що розраховується за формулою

$$k = 0{,}12 Fr_p \; Re_p^{-0{,}8} (1 + 7{,}81 - Re_г),$$

де числа Fr_p, Re_p, $Re_г$ визначають за відповіднити формулами

$$Fr = \frac{u^2 a}{g}, \qquad \mathrm{Re}_p = \frac{4u\rho_p}{a\mu_p}, \qquad Re_г = \frac{4u\rho_г}{a\mu_г}$$

Опір сухої насадки дорівнює

$$\lambda = 1{,}33 / Re_г + 2{,}34. \tag{2.60}$$

За умови високих значеннь величини $\Delta p/H$ необхідно збільшити діаметр абсорбера або застосувати насадку більшого розміру.

Розрахунок висоти насадки в умовах ідеального перемішування фаз. Щоб обчислити висоту насадки (у разі ізотермічної абсорбції), необхідні співвідношення для визначення характеристик кінетики масопередачі, виражених через об'ємний або поверхневий коефіцієнти масопередачі. Фізичні властивості фаз передбачаються відомими. У випадку допущення про сталість по висоті колони характеристик кінетики процесу, витрат фаз, лінійності рівноважної залежності, поздовжнього перемішування фаз – можливе просте аналітичне рішення цього завдання. Остаточний вид співвідношень для визначення висоти насадки H може бути представлений різними методами.

Розрахунок значення H – через середню рушійну силу $\Delta y_{сер}$ та коефіцієнт масопередачі K_y (або $\Delta x_{сер}$ та K_x) – базується на застосуванні рівняння масопередачі

$$M = K_y \Delta y_{сер} F, \tag{2.61}$$

де значення F та H пов'язані співвідношенням

$$F = HSa\psi_a . \tag{2.62}$$

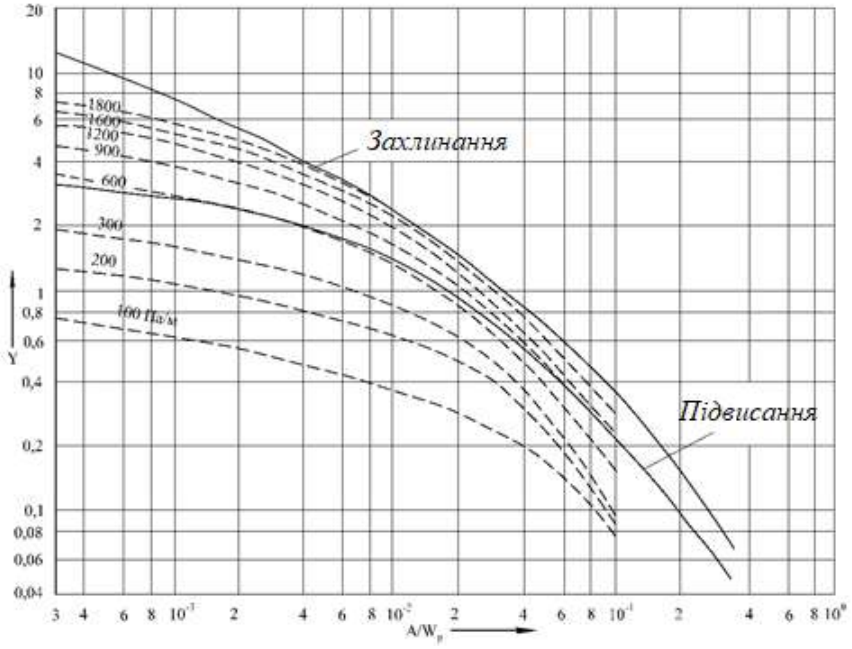


Рисунок 2.11 – Залежності для визначення швидкості газу та опору зрошуваної насадки

Визначення значення $\Delta y_{сер}$ розглянуто раніше.

Коефіцієнти масовіддачі в газовій $\beta_г$ і рідкій $\beta_р$ фазах, необхідних для розрахунку коефіцієнтів масопередачі, знаходять за допомогою відповідних критеріальних рівнянь:

для насадок, завантажених внавал

$$\mathrm{Nu}_г = 0{,}407\,\mathrm{Re}_г^{0{,}655}(\mathrm{Pr}_г)^{1/3}, \tag{2.63}$$

для кільцевої насадки

$$\mathrm{Nu}_р = 0{,}0021\mathrm{Re}_р^{0{,}75}(\mathrm{Pr}_р)^{0{,}5}, \tag{2.64}$$

для регулярної насадки по газовій фазі

$$\mathrm{Nu}_г = \frac{1}{8}\lambda_{тер}\,\mathrm{Re}_г(\mathrm{Pr}_г)^{1/3}, \tag{2.65}$$

де коефіцієнт тертя $\lambda_{тер}=\lambda_0(1=300\delta/d_е)$, а коефіцієнт тертя сухої насадки $\lambda_0 = 86/Re_г$;

δ – товщина плівки рідини,

у рідкій фазі

$$\mathrm{Nu}_p = 0{,}89\,\mathrm{Re}_p^{0,45}\,\mathrm{Pr}_p^{\,0,5}\left(\frac{\nu_{p\backslash}^2}{gh^3}\right)^{1/6}, \qquad (2.66)$$

де h – висота пакета.

Розрахунок висоти насадки можливий через число одиниць перенесення n_{oy} та висоту одиниці перенесення h_{oy} (або n_{ox} та h_{ox}).

Метод заснований на співвідношенні, що є результатом перетворення рівняння масопередачі. Висота насадки визначається виразом

$$H = h_{oy} n_{oy}. \qquad (2.67)$$

Її можна також розрахувати через число теоретичних ступенів (тарілок) n_{mc} і висоту, еквівалентну одному ступеню

$$H = h_{mc} n_{mc}. \qquad (2.68)$$

Робочу висоту насадки приймають із запасом 15 – 30%.

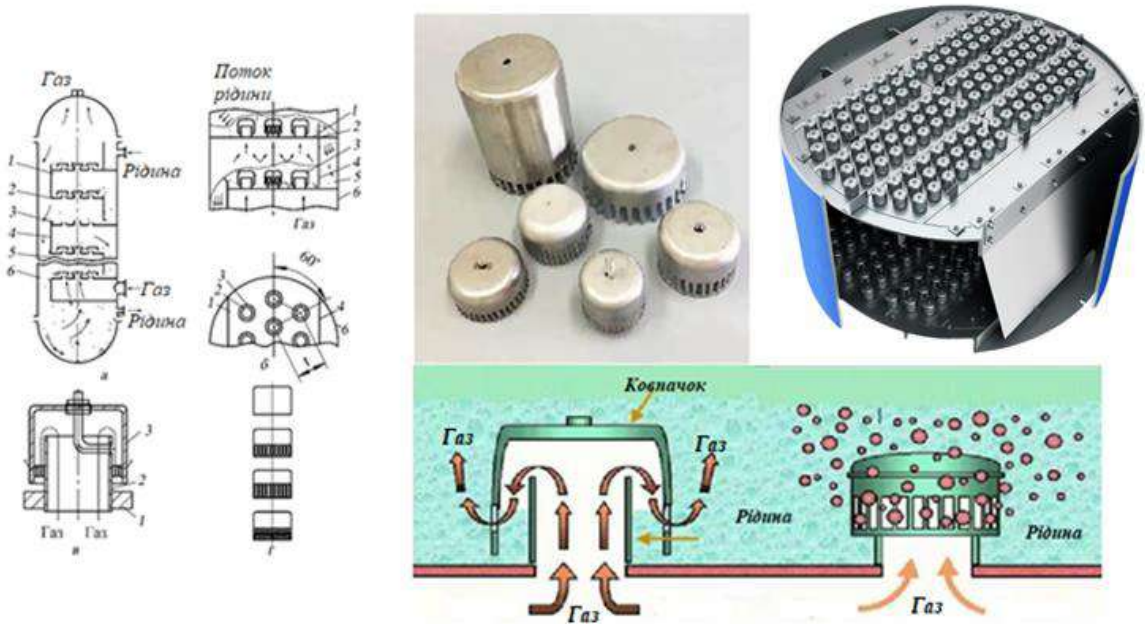
Характеристика та конструктивні елементи барботажних абсорберів. У барботажних абсорберах контакт фаз здійснюється в результаті диспергування газу на струмки і бульбашки, що барботують через шар рідини.

Найбільш поширені барботажні абсорбери – тарілчасті вертикальні колони, всередині яких на певній відстані одна від одної по висоті колони розташовуються горизонтальні тарілки, що забезпечують розвиток поверхні контакту фаз. У тарілчастих колонах процес масопередачі здійснюється в газорідинних системах, що утворюються на тарілках.

Ковпачкові, ситчасті, клапанні тарілки забезпечені спеціальними пристроями для перетікання рідини з однієї тарілки на іншу – зливними трубками, кишенями та іншими пристосуваннями. Нижні кінці зливних пристроїв занурені в рідину на нижчих тарілках для створення гідрозатвору, що запобігає проходженню газу через зливний пристрій (рис. 2.12). У тарілчастих абсорберах рідина подається на верхню тарілку, рухається вздовж тарілки від одного зливного пристрою до іншого, перетікає з тарілки на тарілку і видаляється з нижньої частини абсорбера. Переливні пристрої на тарілках розташовують таким чином, щоб рідина на сусідніх по висоті апарату тарілках протікала у взаємно протилежних напрямках. Газ надходить в нижню частину абсорбера, проходить через прорізи ковпачків (отвори, щілини) і потім потрапляє в шар рідини на тарілці, висота якого регулюється висотою зливного порогу. Газ у рідині розподіляється у вигляді бульбашок і струменів, утворюючи в ній шар піни, в якій власне відбувається процес масопереносу.

На рис. 2.12,б показано регулювання висоти шару рідини переливними трубками або перегородками. Іноді переливні трубки встановлюють зовні колони. Розміри переливних стоків розраховують у залежності від швидкості руху в них рідини. Для забезпечення стоку поверхневого шару піни цю швидкість приймають у межах 0,15 – 0,20 м/с. Щоб уникнути накопичення шару піни на тарілці периметр переливу верхнього краю стоку повинен бути максимальним.

Піна, що утворилася, нестабільна, і на підході її до зливного пристрою руйнується, і рідина освітлюється. Пройшовши через всі тарілки, газ виходить з верхньої частини апарату. Колони зазвичай представляють цільнозварний кожух або набір царг, з'єднаних на фланцях. Висота колони складається з кількості тарілок і відстані між ними. Діаметр колони визначається продуктивністю по газу. Розміри колони можуть коливатись в широких межах. Колони діаметром від 0,4 м до 3,0 м нормалізовані. Конструкції та устрій тарілок абсорбційних апаратів, а також способи організації барботажу досить різноманітні.



б – дві сусідні тарілки; в – капсульний ковпачок; г – форми капсульних ковпачків;
1 – тарілки; 2 – газові (парові) патрубки; 3 – круглі ковпачки; 4 – переливні перегородки (або труби); 5 – гідравлічні затвори; 6 – корпус колони

Рисунок 2.12 – Устрій колони та ковпачкових тарілок з капсульними ковпачками

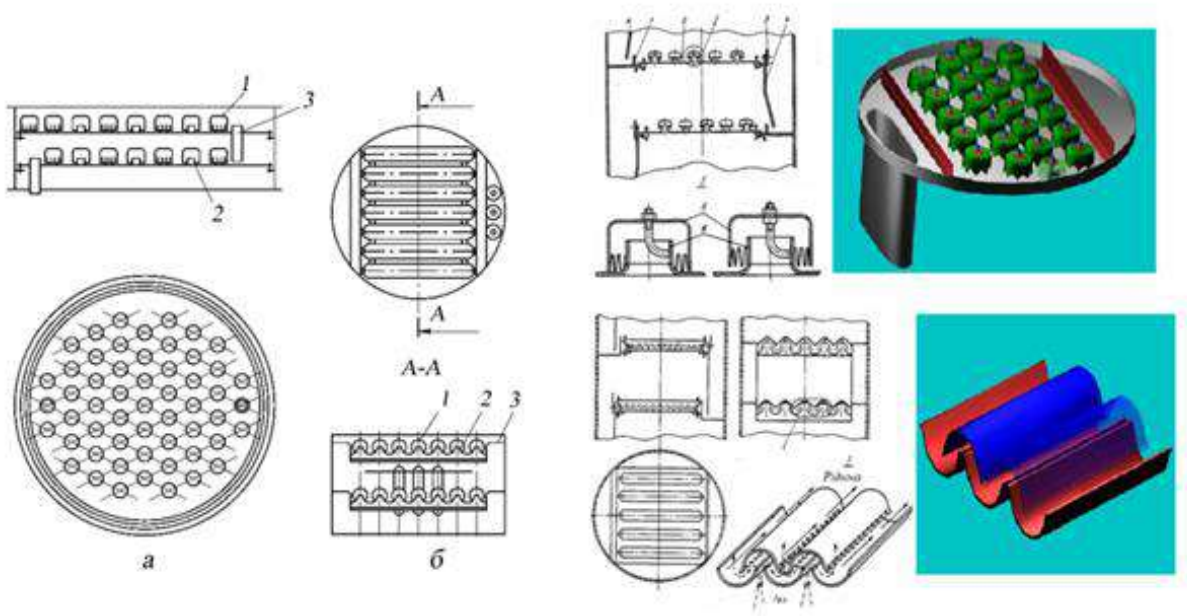
У ковпачкових тарілках барботаж здійснюється круглими (капсюльними) або тунельними (жолобчастими) ковпачками (рис. 2.13).

Ковпачки занурені своїми нижніми обрізами в рідину і розташовуються над патрубками, через які проходить газ і барботує крізь шар рідини. Вони розташовані рівномірно по робочому перерізу тарілки в шаховому порядку. Діаметр капсульних ковпачків невеликий (80 – 150 мм), а кількість їх на тарілці -– максимальна, що збільшує периметр барботажу. Поверхнею масовіддачі є сумарна поверхня розділу фаз. З метою інтенсифікації процесу слід прагнути до рівномірного розподілу газу на виході його з патрубків, для чого нижні обрізи ковпачків мають прорізи шириною 4 – 6 мм (рис. 2.13).

Збільшення діаметра колони вимагає значного підвищення числа капсульних ковпачків, це здорожує виготовлення апарату. З метою зниження вартості апарату і спрощення монтажу колони застосовують тунельні ковпачки (рис. 2.13,б), які являють собою штамповані напівкруглі кришки з гребінчастими краями. Кожен ковпачок встановлюється строго горизонтально над двома сусідніми жолобами, що заміщають патрубок, між якими залишається хід для газу,. Периметр барботажу тунельних ковпачків менше капсульних, але завдяки наявності спрямованого руху рідини на тарілці по ефективності масопередачі ці ковпачки рівноцінні.

На тарілках із штампованих елементів (рис. 2.14) спрямування руху рідини досягається внаслідок одностороннього виходу газу з під ковпачків.

У ситчастих тарілках (рис. 2.15) передбачено велику кількість отворів діаметром 1 –5мм, рівномірно розподілених по всій площі тарілки. Газ проходить через ці отвори та через шар рідини у вигляді дрібних струмочків та бульбашок.



1 – ковпачок, 2 – патрубок, 3 – переливна труба

Рисунок 2.13 – Схема розташування круглих (а) та тунельних (б) ковпачків на тарілці

На ситчастих тарілках досягається більш дрібне дроблення струменів і більша рівномірність потоку газу, що різко підвищує ефективність абсорбції. Фактори, що обмежують застосування цих тарілок, – ймовірність забруднення та можлива корозія отворів.

Рідина в пінних абсорберах переливається з тарілки на тарілку за допомогою переливних пристроїв коробчатого типу, в яких відбувається руйнування піни. Зі збільшенням висоти піни на тарілці зростає ефективність масопередачі.

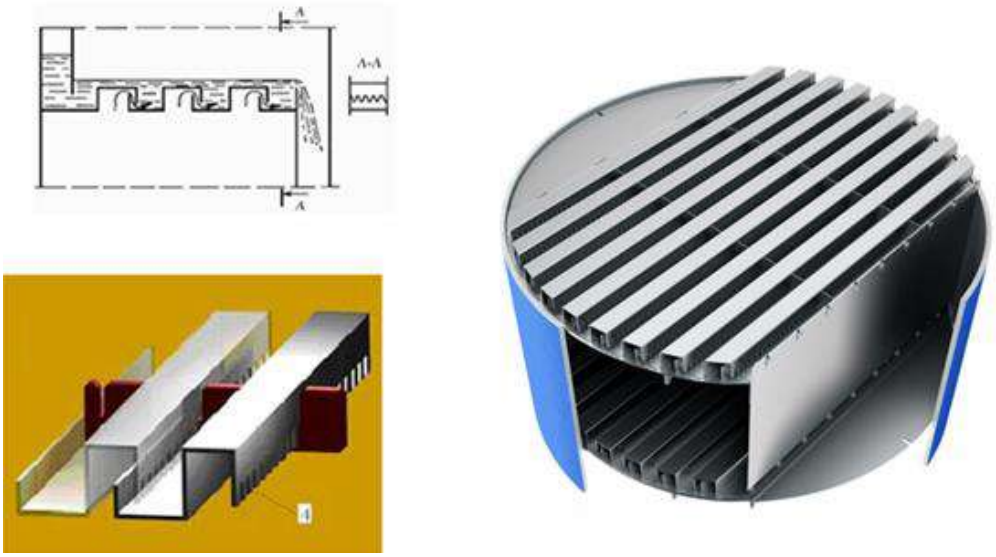


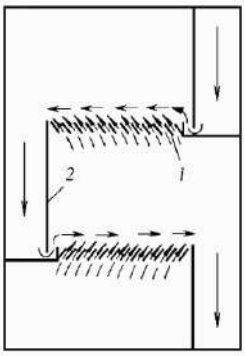
Рисунок 2.14 – Тарілки із штампованих елементів S-подібної форми

Однак одночасно зростає і гідравлічний опір, що обмежує сферу застосування пінних абсорберів.

а б

а – з ситчастими тарілками, б – пінного абсорбера

Рисунок 2.15 – Схема роботи апаратів



1 – отвори;
2 – переливний пристрій

Рисунок 2.16 – Схема роботи пластинчастих тарілок

У пластинчастих тарілках (рис.2.16) здійснюється односпрямований рух рідини і газу, кожен ступінь працює за принципом прямотоку, що дозволяє істотно підвищити навантаження по газу і рідині.

Газ проходить крізь щілини, утворені пластинами, під кутом 10 – 15°, зі швидкістю 20 – 40 м/с. У цих умовах рідина диспергується на дрібні краплі і

відкидається вздовж тарілки до наступної щілини, де контакт рідини і газу повторюється до переливу рідини через зливну кишеню.

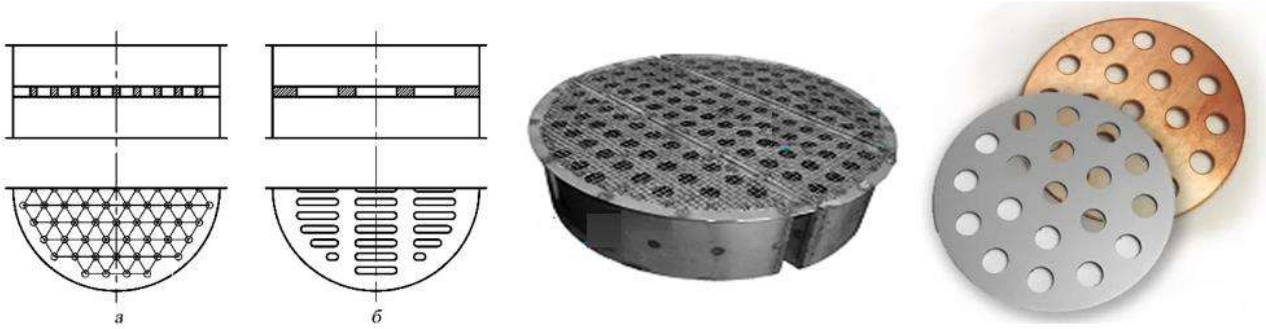
Відсутність переливного порога в тарілках цього типу зменшує гідравлічний опір. Перевага цих тарілок – можливість використовувати їх в роботі із забрудненими рідинами,

недолік – зниження ефективності у випадку невеликої витрати рідини.

У клапанних тарілках (рис. 2.17) отвори перекриті клапанами, що вільно лежать над ними. Висота підйому клапана обмежується скобою. Зі зміною витрати газу клапан своєю вагою автоматично регулює величину щілини для проходу газу і тим самим притримує його постійну швидкість. Тому клапанні тарілки можуть стабільно працювати з високою ефективністю в широкому діапазоні навантажень по газу.

Рисунок 2.17. – Схема роботи клапана та вигляд елементів клапанної колони

Провальні тарілки не мають переливних пристроїв (рис. 2.18).



а – дірчасті; б – ґратчасті
Рисунок 2.18 – Провальні тарілки

Рідина утримується на тарілці і утворює піну з барботуючим через отвори газом. Рідина перетікає (провалюється) на нижчу тарілку через ті ж отвори. Провал рідини відбувається періодично: після закінчення протікання рідини через отвори гідростатичний тиск стовпа піни над отвором зменшується, тому у

наступному періоді через цей отвір барботує газ. Висота шару піни регулюється швидкістю газу. Перевага цих тарілок – простота устрою, недолік – пульсуючий гідродинамічний режим тарілки та недостатнє подрібнення висхідного потоку газу, що знижує ефективність абсорбції.

Вибір типу тарілок визначається технічними умовами процесу абсорбції.

Розрахунок барботажних абсорберів. Діаметр колони визначають аналогічно діаметру насадкових абсорберів по прийнятій швидкості газу *w* у вільному перерізі, площа перерізу знаходять за рівнянням

$$S = \frac{V_г}{3600 w_o}, \qquad (2.69)$$

де $V_г$ – витрата проходить через колону газу, м^3/год;

w_0 – прийняте значення швидкості, м/с.

Під час вибору швидкості w_0 слід враховувати умови роботи тарілок (рівномірний режим або режим газових струменів і бризок), швидкість не повинна перевищувати критичних значень, що призводять до бризковиносу. В апаратах, що працюють під атмосферним тиском, швидкість змінюється в межах 0,5 – 2,0 м/с.

Відстань між тарілками повинна забезпечувати більш високе значення тиску в переливній трубі в порівнянні з гідравлічним опором тарілки. Ця умова дотримується коли

$$H > 1{,}8\Delta p / \rho_p g, \qquad (2.70)$$

де H – відстань між тарілками, м;

Δp – опір тарілки, Па;

ρ_p – густина рідини, кг/м^3.

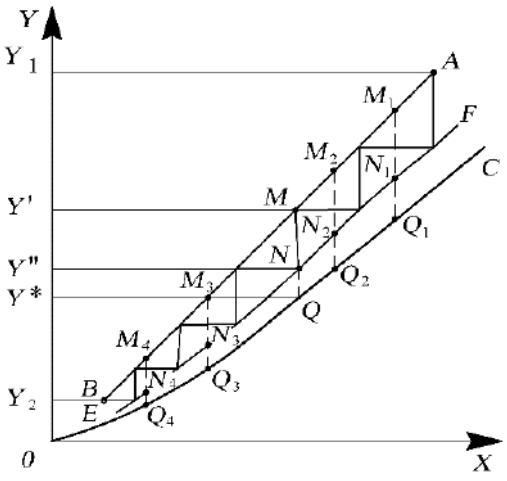


Рисунок 2.19 – Визначення числа тарілок

Визначення числа тарілок. Припускаючи, що рідина на тарілці має у всіх точках однаковий склад *X*, зміна складу газу на тарілці зобразиться на *Y–X* діаграмі вертикальним відрізком *MN*, рівним ($Y' - Y''$), де Y' і Y'' – концентрації компонента в газі на вході на тарілку і на виході з неї. Рівноважна концентрація Y^* також постійна на тарілці і зображується точкою *Q*, що лежить на перетині продовження відрізка *MN* з лінією рівноваги *0C*. Починаючи від точки *A*, що відповідає складу газу на вході в апарат, вписують між робочою лінією і кривою рівноваги ступінчасту лінію з

вертикальних та горизонтальних відрізків, як показано на рис. 2.19.

Число вертикальних відрізків цієї ступінчастої лінії між початковим і кінцевим складами газу Y_1 і Y_2 дорівнює числу тарілок, необхідних для досягнення заданої зміни складу газу за умови досягнення стану рівноваги на кожній тарілці. У реальних умовах вона не досягається, і ступінчасту лінію вписують між робочою лінією та кінетичною кривою, яку отримують з'єднанням точок $N_1, N_2, \ldots, N_n$, що розділяють відрізки M_nQ_n у відношенні

$$\frac{M_nN_n}{M_nQ_n} = \frac{Y' - Y''}{Y' - Y^*}. \qquad (2.71)$$

Число вертикальних відрізків отриманої ступінчастої лінії відповідає числу дійсних тарілок.

Визначити дійсне число тарілок можна, використовуючи значення коефіцієнтів масопередачі, віднесених до одиниці площі контактуючого пристрою. Наприклад, для ковпачкової тарілки необхідно знати кількість ковпачків на ній, їх розміри та розподіл за площею. За практичними даними сумарний живий переріз газових патрубків становить до 10% від робочого перерізу абсорбера

$$n\frac{\pi d_n^2}{4} = 0{,}1\frac{\pi D^2}{4}, \qquad (2.72)$$

де n – число ковпачків на тарілці;

d_n – внутрішній діаметр газового патрубка м;

D – діаметр абсорбера, м.

Основні розміри ковпачка розраховують із умови сталості швидкості газу у будь-якому робочому перерізі, що забезпечує мінімальний гідравлічний опір ковпачка (рис. 2.20).

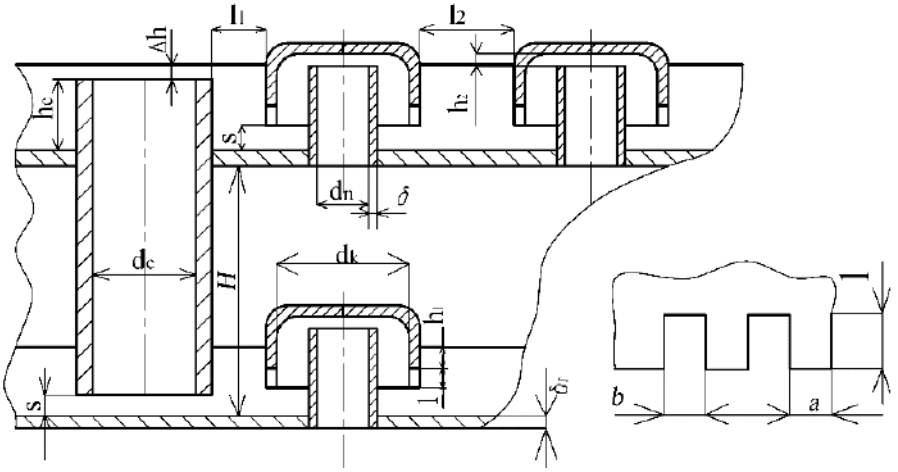


Рисунок 2.20 – Схема контактуючих пристроїв ковпачкової тарілки

Значення h_2 визначають з умови рівності живих перерізів газового патрубка і циліндричної поверхні, $\pi d_n h_2$ тобто $\pi d_n^2 / 4 = \pi d_n h_2$ тоді $h_2 = 0{,}25 d_n$.

Діаметр $d_к$ обчислюють з умови рівності площі патрубка та кільцевого простору між патрубком та ковпачком

$$\frac{\pi d_n^2}{4} = \frac{\pi d_к^2}{4} - \frac{\pi}{4}(d_n + 2\delta)^2, \tag{2.73}$$

де δ – товщина стінки газового патрубка.

Відстань від нижнього краю зубця ковпачка до тарілки приймають до 25 мм. Рівень рідини на тарілці перевищує верхній обріз прорізу ковпачка h_1 в межах 15 – 40 мм. Висота прорізу визначається умовами оптимального барботажу через прорізи за формулою

$$l = \frac{w_{відкр} \zeta \rho_г}{G \rho_р}, \tag{2.74}$$

де ζ – коефіцієнт опору прорізу ковпачка, ζ = 1,5 – 2,0.

Швидкість газу, що відповідає повному відкриттю прорізів, приймають рівною швидкості в газовому патрубку w_n і визначають за співвідношенням

$$w_{відкр} = w_n = \frac{4G}{\rho_г n \pi d_n^2}. \tag{2.75}$$

Ширина прорізів ковпачка b і кількість прорізів залежать від діаметра ковпачка $d_к$ і відстані між прорізами a. Розміри прямокутних прорізів зазвичай приймають b = *2 – 7* мм, l = *10 – 50* мм, a = *3 – 4* мм.

Мінімальний крок ковпачків l_{min} для шахового розташування знаходять за формулою

$$l_{min} = d_к + 2\delta_c + l_2, \tag{2.76}$$

де δ_c – товщина стінки ковпачка;

l_2 – мінімальний зазор між ковпачками. Значення l_2 дорівнює

$$l_2 = 12{,}5 + 0{,}25 d_к. \tag{2.77}$$

Мінімальну допустиму відстань між тарілками H_{min} перевіряють так

$$H_{\min} = 1455 \frac{\rho_г}{\rho_р} \left(\frac{D^2 w}{n d_к} \right)^2, \quad (2.78)$$

де D і $d_к$ – діаметри абсорбера і ковпачка, м;

w – швидкість газу, віднесена до робочого перерізу апарату, м / с.

Поверхня контакту фаз $f_{кф}$ для однієї тарілки розраховують таким чином

$$f_{кф} = \frac{\pi D^2}{4} - n \frac{\pi d_к^2}{4} + 2\pi d_к h n, \quad (2.79)$$

де h – глибина барботажу, м.

Масова кількість компонента, що перейшов з газової фази в рідку q, кг/с, визначається за рівнянням масопередачі

$$q = K_{кф} F_{кф} \Delta y_{сер}, \quad (2.80)$$

де $F_{кф} = N f_{кф}$ – поверхня фазового контакту всього апарату, м^2;

N – число дійсних тарілок абсорбера;

$\Delta y_{сер}$ – середня рушійна сила процесу;

$K_{кф}$ – коефіцієнт масопередачі, віднесений до одиниці поверхні фазового контакту, який дорівнює

$$K_{кф} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{гf}} + \frac{m}{\beta_{рf}}}, \quad (2.81)$$

де m – середній тангенс кута нахилу рівноважної лінії;

$\beta_{рf}$ та $\beta_{гf}$ – коефіцієнти масовіддачі для рідкої та газової фаз, віднесені до одиниці поверхні фазового контакту.

Гідравлічний опір ковпачкової тарілки, $\Delta p_т$ Н/м^2, визначають сумою гідравлічних опорів «сухої» тарілки, шару рідини на тарілці і опір викликаний силами поверхневої натягу

$$\Delta p_т = \Delta p_с + \Delta p_р + \Delta p_\sigma, \quad (2.82)$$

$$\Delta p_с = \xi \frac{w_n^2 \rho_г}{2}, \quad (2.83)$$

де w_n – швидкість газу, м / с;

ξ – коефіцієнт опору «сухої» тарілки (приймають 4 – 5 за практичними даними).

Опір шару рідини на тарілці Δp_p, Н/м^2, знаходять за формулою

$$\Delta p_p = (h_1 - \Delta h + l + \Delta/2)\rho_p g, \tag{2.84}$$

де Δh – різниця висот рідини біля зливного та переливного патрубків, що забезпечує рух рідини вздовж тарілки,

$$\Delta p_\sigma = \frac{4\sigma}{d_e}, \tag{2.85}$$

де σ – поверхневий натяг рідини на тарілці, Н/м;

d_e – еквівалентний діаметр прорізу в ковпачку, м.

Контрольні питання

1. Що називається абсорбцією?
2. Що називається хемосорбцією?
3. Як формулюється закон Генрі?
4. Які фактори впливають на абсорбцію?
5. Яка класифікація абсорберів?
6. Як розраховується матеріальний та тепловий баланс абсорбції?
7. Які чинники впливають на коефіцієнти масовіддачі?
8. Якими трьома стадіями характеризується процес абсорбції?
9. Як визначається середня рушійна сила абсорбції?
10. Які засоби організації руху фаз в абсорбції Ви знаєте?
11. Як зображується схема процесу абсорбції на y–x діаграмі в умовах протитечії?
12. Як зображується схема процесу абсорбції на y–x діаграмі в умовах прямотечії?
13. Як зображується схема одноступінчастої абсорбції з рециркуляцією рідини на y–x діаграмі?
14. Яким рівнянням описується матеріальний баланс процесу абсорбції із застосуванням рециркуляції?
15. На які групи поділяються абсорбери залежно від способу організації фазового контакту?
16. Яким є облаштування і який принцип дії поверхневих (плівкових та насадкових) абсорберів?
17. Яким є облаштування і який принцип дії барботажних абсорберів?
18. Яке облаштування і який принцип дії абсорберів, що розпилюють?
19. Якими основними критеріями керуються під час вибору абсорбера?

20. Якими основними характеристиками оцінюються насадки?

21. Які види пароросподільників рідини між шарами насадки Ви знаєте?

22. Які види насадок різноманітних за формою та розмірами використовують у промисловості?

23. Які види зрошувачів, що використовуються у насадкових абсорберах, Ви знаєте?

24. У чому полягає сутність гідравлічного розрахунку насадкових колон?

25. Як розраховується висота насадки за умови ідеального перемішування фаз?

26. Яке облаштування і який принцип дії ковпачкових, ситчастих та клапанних тарілок барботажних абсорберів?

27. У чому полягає розрахунок барботажних абсорберів?

Розділ 3. АДСОРБЦІЯ

Розглянуто умови рівноваги, рівняння матеріального балансу та кінетики процесу адсорбції, що дозволяють визначити можливості різних адсорбентів та оцінити тривалість та ефективність їх дії.

Наведено методи регенерації адсорбентів та уточнений розрахунок адсорберів для вибраного раціонального процесу адсорбції.

3.1. Загальна характеристика процесу адсорбції

Адсорбція -– процес поглинання газів (парів) або рідин поверхнею твердих тіл (адсорбентів). У разі вибіркового поглинання компонентів суміші з'являється можливість її поділу на складові компоненти. Явище адсорбції пов'язане з наявністю сил притягання між молекулами адсорбенту та поглинаємої речовини. Адсорбція є одним із ефективних методів поділу газоподібних та рідких сумішей компонентів, що відрізняються структурою молекул.

Тверда речовина, на поверхні або в порах якої відбувається концентрування речовини, що поглинається, називається *адсорбентом.* Поглинаєма речовина, що знаходиться поза порами адсорбенту, називається *адсорбтивом*, а після його переходу в адсорбований стан – *адсорбатом*.

Адсорбція використовується для очищення газових (рідких) сумішей від небажаної домішки або виділення цієї домішки як цільового продукту. Завдяки селективності поглинання різних компонентів адсорбція один із ефективних процесів поділу.

У харчовій технології адсорбція використовується для очищення дифузійного соку та цукрових сиропів у цукровому виробництві, освітлення пива та фруктових соків; очищення від органічних та інших сполук спирту, горілки, коньяку та вин, сиропів у крохмало-паточному виробництві та ін.

Адсорбція широко застосовується також для осушення газів та їх очищення з виділенням цінних компонентів, для вилучення (регенерації) розчинників з газових (парових) або рідких сумішей, для освітлення розчинів, очищення газових викидів та стічних вод та в аналітичних цілях.

Розрізняють два види адсорбції – фізичну та хімічну. В умовах *фізичної адсорбції* молекули поглиненої речовини, що знаходяться на поверхні адсорбенту, не вступають з ним у хімічну взаємодію. В процесі *хімічної*, або *хемосорбції*, молекули поглиненої речовини хімічно взаємодіють з адсорбентом. У фізичній адсорбції зв'язок молекул поглиненої речовини (адсорбату) з адсорбентом менш міцна, ніж у хемосорбції.

Після здійснення адсорбції, як правило, здійснюють десорбцію адсорбату. Це дозволяє виділити з сорбенту поглинаємий компонент (нерідко – цільовий продукт) і знову використовувати звільнений від нього сорбент: промислові сорбенти найчастіше дуже дорогі, так що одноразове їх використання економічно невигідно, іноді просто недопустимо. Після десорбції зазвичай необхідно провести активацію сорбенту, щоб відновити його адсорбційні

властивості. Стадії десорбції та активації адсорбенту (разом) є його регенерацією: після неї сорбент готовий до повторного використання в процесі адсорбції.

Процеси адсорбції, десорбції, активації можуть здійснюватися в *безперервному* режимі – тоді кожен з них проводиться в окремому апараті, а адсорбент переміщається з адсорбера в десорбер, далі – в регенератор (активатор) і знову в адсорбер. Адсорбція – один з небагатьох процесів, коли *напівбезперервні* режими (нерухомий шар сорбенту і рух через нього потоку суцільного середовища) цілком конкурентоспроможні з безперервними. Цілком *періодичні* процеси в промисловості використовуються нечасто (переважно для сорбції речовини з окремих порцій рідини). У напівбезперервних і періодичних процесах стадії адсорбції, десорбції та активації зазвичай проводять поетапно в тому самому апараті.

3.2. Рівновага, матеріальний баланс, кінетика і тепловий ефект процесу адсорбції

Природа сил, що викликають адсорбцію, може бути різною. Під час адсорбції відбувається концентрація молекул на поверхні адсорбенту під дією *ван-дер-ваальсових сил*. Цей процес часто супроводжується конденсацією парів поглинаємої речовини в капілярних порах адсорбенту, приєднанням молекул поглинаємої речовини за місцем ненасичених валентностей елементів, що становлять кристалічну решітку адсорбенту, та іншими процесами. Незалежно від природи адсорбційних сил на величину адсорбції впливають такі фактори: природа поглинаємої речовини, температура, тиск і домішки у фазі, з якої поглинається речовина.

Кількість речовини, адсорбованої одиницею маси або об'єму даного поглинача в умовах досягнення стану рівноваги, залежить від температури і концентрації речовини, що поглинається, в парогазовій суміші або розчині. Відповідно залежність між рівноважними концентраціями фаз в процесі адсорбції має вигляд

$$\bar{X}_p = f(\bar{Y}, T), \tag{3.1}$$

або за умови постійної температури

$$\bar{X}_p = f_1(\bar{Y}), \tag{3.2}$$

де $\bar{X}_p$ – відносна концентрація адсорбтиву в адсорбенті (називається також величиною адсорбції), рівноважна з концентрацією адсорбтиву в газовій або рідкій фазі, кг адсорбтиву/кг адсорбенту;

$\bar{Y}$ – відносна концентрація адсорбтиву у фазі, з якої адсорбується речовина, кг адсорбтиву/кг носія газової суміші або розчину.

Концентрація $\overline{Y}$ поглинаємої речовини може бути замінена її парціальним тиском p в парогазовой суміші. Тоді

$$\overline{X}_p = f(p) . \tag{3.3}$$

Залежності (3.2) і (3.3) є вираженими у загальному вигляді рівняннями ліній рівноваги в процесах адсорбції, або ізотермами адсорбції.

Ізотерми адсорбції визначаються дослідним шляхом. Вид ізотерми адсорбції залежить від багатьох факторів: питомої поверхні адсорбенту, об'єму пор, їх розподілу за розмірами та інших характеристик структури адсорбенту, властивостей поглинаємої речовини, а також від температури процесу. Як приклад на рис. 3.1,а зображені види типових ізотерм адсорбції для різних речовин, а на рис. 3.1,б ізотерми адсорбції окису вуглецю на активованому вугіллі (АВ) для різних температур.

На підставі положення хімічної термодинаміки рівноважні співвідношення в процесах адсорбції виражаються наступним чином

$$\overline{X} = kp^{-n}; \tag{3.4}$$

$$\overline{X} = \frac{\overline{abp}}{1+ap}; \tag{3.5}$$

$$\overline{X} = A\overline{Y}^{-B}, \tag{3.6}$$

де $\overline{X}$ – концентрація поглиненої адсорбентом речовини, кг/кг адсорбенту;

p – рівноважний тиск поглинаємої речовини в парогазової суміші, Па;

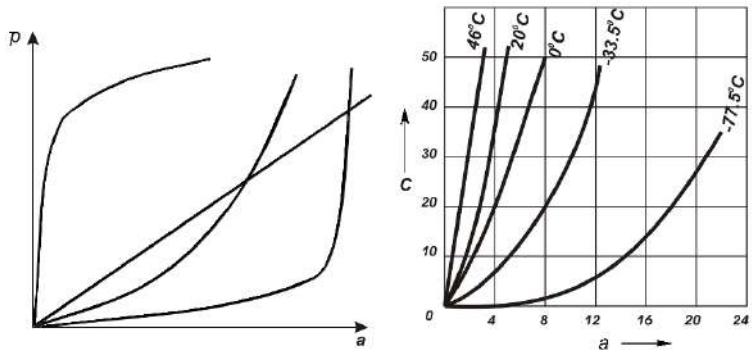
$\overline{Y}$ – рівноважна концентрація поглинаємої речовини в парогазової суміші або розчині, кг/кг інертної частини суміші;

k, n, a, b, A, B – константи, що визначаються дослідним шляхом.

На рівноважні співвідношення в процесі адсорбції впливають різні чинники. Адсорбція супроводжується зменшенням тиску пари поглинаємого компонента у вихідній суміші і помітним виділенням теплоти. Тому відповідно до принципу *Ле-Шательє* кількість адсорбованої речовини зростає зі зниженням температури і підвищенням тиску.

Таким чином, підвищення температури та зниження тиску негативно впливають на процес адсорбції, але сприяють десорбції поглиненої речовини з адсорбенту.

Кількість теплоти, що виділяється під час адсорбції, визначається експериментально. За відсутності дослідних даних про рівновагу (або даних, отриманих шляхом обробки емпіричних рівнянь) побудова ізотерми рівноваги можлива з використанням рівнянь, виведених на основі того чи іншого механізму, або теорії процесу адсорбції.



а б

а – види типових ізотерм (а – масова кількість поглиненої речовини, кг/м^3; p – парціальний тиск пари поглинається речовини, мм рт. ст); б – ізотерми адсорбції окису вуглецю на вугіллі для різних температур (с – концентрація окису вуглецю в газовій суміші, ммоль/л; а – кількість поглиненого окису вуглецю, ммоль/г поглинача)

Рисунок 3.1 – Ізотерми адсорбції різних речовин

Для ілюстрації складної залежності величини адсорбції a^* від різних факторів наведено рівняння ізотерми адсорбції, отримане для мікропористих адсорбентів і парів за будь-яких температур нижче критичної ($T < Tкр$)

$$a^* = \frac{W}{V_м} \exp\left[-B \frac{T^2}{\beta_a^2} \lg\left(\frac{P}{p}\right)^2 \right], \qquad (3.7)$$

де W – сумарний об'єм пор адсорбенту;

$V_м$ – об'єм адсорбованої речовини у рідкому стані;

B – константа, яка залежить від структурного типу адсорбенту;

β_a – коефіцієнт афінності, рівний відношенню молярних об'ємів в рідкому стані, що визначається за довідником;

T – абсолютна температура пари;

P і p – тиск насиченої пари і парціальний тиск пари адсорбуємої речовини відповідно (за температури T адсорбції).

Характер протікання процесу адсорбції у часі залежить від того, чи проводиться процес періодично чи безперервно.

Процеси адсорбції не відрізняються за механізмом від інших процесів масопередачі за участю твердої фази і слідують однаковими з ними загальними закономірностями. Однак періодичні процеси адсорбції характеризуються специфічними особливостями і тому будуть описані нижче стосовно адсорбції в нерухомому шарі адсорбенту.

Розглянемо випадок, коли в шар адсорбенту, що не містить адсорбтиву, безперервно надходить і рухається з ідеальним витісненням потік з деякою початковою концентрацією поглинаємої речовини. Через деякий проміжок часу на лобовій, або фронтальній, ділянці шару адсорбенту внаслідок різкого падіння рушійної сили поглинання адсорбтиву практично припиняється, і потік «проскакує» через цю ділянку без зміни концентрації, а зона поглинання переміщається в наступні за лобовою ділянки.

Якби швидкість поглинання була нескінченно великою, то адсорбція в наступних шарах відбувалася б тільки після повного насичення попередніх. Однак швидкість масопередачі кінцева, і розподіл адсорбтиву по висоті шару відбувається плавно з утворенням так званого фронту адсорбції. Зміна фронту адсорбції у часі схематично показано на рис. 3.2 де наведені криві розподілу відносної концентрації адсорбтиву в газі (або розчині) по довжині l нерухомого шару адсорбенту, причому $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ ..... $< \tau_i$, де τ_i – час, що пройшов від початку процесу. Згідно з довідниковими даними, після закінчення деякого кінцевого проміжку часу профіль фронту адсорбції стає практично незмінним (рис. 3.2). Час роботи шару до насичення його лобової ділянки в періодичному процесі адсорбції називається періодом формування фронту адсорбції і позначається через $\tau_ф$.

Таким чином, зона адсорбції переміщається у часі по всьому шару адсорбенту, причому концентрація адсорбтиву у зоні плавно змінюється. Ця зміна концентрації протікає порізному для лобового і наступних ділянок шару.

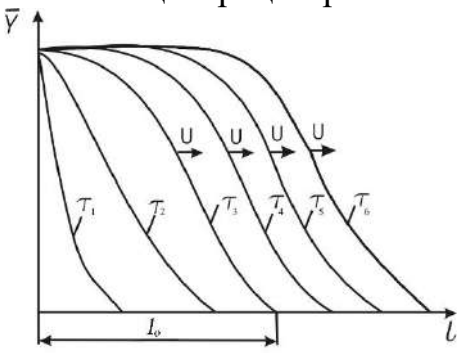


Рисунок 3.2. – Зміна фронту адсорбції у часі

Після закінчення першого періоду формування фронту адсорбції в нерухомому шарі адсорбенту починається другий період – паралельного переносу стаціонарного фронту адсорбції, який характеризується переміщенням незмінного профілю концентрацій у напрямку потоку з деякою постійною швидкістю u (рис. 3.2).

З моменту виходу з шару фронту газу (розчину) з нульовою концентрацією, що відповідає початку «проскоку» (практично з мінімально можливою концентрацією, доступною для визначення), завершується час адсорбційної, або захисної, дії шару. Середня концентрація адсорбтиву у всьому шарі адсорбенту даної довжини, досягнута до моменту «проскоку» адсорбтиву, отримала умовну назву динамічної активності шару адсорбенту. Ця величина, що характеризує ємність адсорбенту в динамічних умовах, може вимірюватися не тільки кількістю поглиненої речовини, але і проміжком часу, що пройшов від початку поглинання до моменту «проскоку»; вона часто використовується в практиці розрахунків процесів адсорбції.

Ділянку шару адсорбенту довжиною l_0 (рис. 3.2), на якому відбувається падіння концентрації адсорбтиву в потоці від початкової до нульової (точніше, до концентрації, що відповідає початку «проскоку»), називають працюючим шаром, або зоною масопередачі.

Розглянута вище модель відноситься тільки до тих систем адсорбент–адсорбтив, для яких ізотерма адсорбції є увігнутою по відношенню до осі абсцис.

Запропоновано емпіричне рівняння для режиму паралельного перенесення фронту адсорбції, що переміщається з постійною швидкістю u, (м/с). Відповідно до цього рівняння час захисного дії шару $\tau_{пр}$ становить

$$\tau_{\text{пр}} = Kl - \tau_0 = \frac{l}{u} - \tau_0 , \qquad (3.8)$$

де $K = 1/u$ – коефіцієнт захисної дії шару;

l – довжина шару, м;

τ_0 – втрата часу захисної дії шару, обумовлена тим, що формування шару відбувається не миттєво, с.

Залежність часу захисної дії $\tau_{пр}$ від довжини шару l у період формування фронту виражається плавною кривою (рис. 3.3), яка потім у період паралельного перенесення фронту адсорбції переходить у пряму.

Окремі величини, що входять до рівняння (3.8), можуть бути визначені з графіка (рис. 3.3). Тангенс кута нахилу прямолінійної частини кривої на ньому $tg\ \alpha = K$, тобто дорівнює коефіцієнту захисної дії шару, а відрізок, що відсікається продовженням прямої на осі ординат, відповідає величині τ_0 – втрати часу захисного шару.

Матеріальний баланс адсорбції. Процеси адсорбції проводяться періодично або, коли адсорбент рухається через апарат, безперервно,то матеріальний баланс такого процесу виражається рівнянням, загальним для усіх процесів масопередачі,

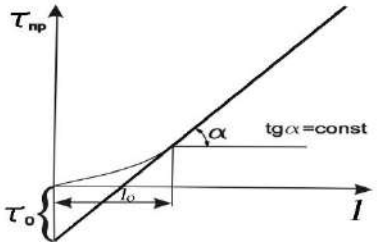


Рисунок 3.3. –Залежність часу захисної дії від довжини шару поглинача

$$G d\bar{Y} = L d\bar{X} , \qquad (3.9)$$

де G – витрата парогазової фази або розчину,в кг інертної частини, кг/год;

L – витрата адсорбенту в кг активної частини, кг/год;

$\bar{Y}$ – робочі концентрації речовини, що адсорбується в парогазовій фазі або розчині, кг/кг інертної частини;

$\bar{X}$ – робочі концентрації речовини, що адсорбується в адсорбенті, кг/кг адсорбенту.

Адсорбція в шарі нерухомого адсорбенту є періодичним процесом, коли концентрація поглинаємої речовини в адсорбенті змінюється в часі і просторі.

Приймемо, що концентрація газу (у кількості G за одиницю часу), що проходить за час $d\tau$ через шар адсорбенту заввишки dH, змінюється на величину $d\bar{Y}$. Отже, газ віддає кількість речовини, що дорівнює $G\,d\bar{Y}\,d\tau$. За цей же час концентрація поглинаємої речовини в елементі шару збільшується на $d\bar{X}$, і кількість речовини, поглиненої шаром заввишки dH, становить $SdH\rho d\bar{X}$ (S – площа поперечного перерізу адсорбенту, ρ – насипна густина адсорбенту). Тоді рівняння матеріального балансу матиме вигляд

$$-G d\bar{Y} d\tau = S dH \rho d\bar{X}, \tag{3.10}$$

або

$$d\bar{Y} = -\frac{S\rho}{G}\frac{dH}{d\tau} d\bar{X}. \tag{3.11}$$

Кінетика процесу адсорбції. Процес переміщення поглинаємої речовини в умовах адсорбції в загальному випадку описує критеріальне рівняння, виведене для систем з твердою фазою

$$\frac{\bar{X} - \bar{X}_p}{\bar{X}_н - \bar{X}_{р.н}} = f(\mathrm{Bi}_д, \mathrm{Fo}_д, \frac{z}{\delta}). \tag{3.12}$$

Однак численні досліди показують, що в процесах адсорбції дифузійні опори всередині твердої фази малі в порівнянні з зовнішнім дифузійним опором, тому в розрахунках адсорбції зазвичай використовується основне рівняння масопередачі

$$dM = K_Y\left(\bar{Y} - \bar{Y}_p\right) dF, \tag{3.13}$$

в якому з деяким припущенням приймають, що $K_Y = \beta_Y$.

Величини коефіцієнтів масовіддачі β_Y можна визначати за наступними рівняннями:

для зернистого адсорбенту в умовах ламінарного руху (Re < 30)

$$\mathrm{Nu}'_r = 0{,}883\,\mathrm{Re}^{0,47}\left(\mathrm{Pr}'\right)^{0,33}, \tag{3.14}$$

для турбулентного руху (Re = 30 – 150)

$$\mathrm{Nu}'_r = 0{,}53\,\mathrm{Re}^{0,54}\left(\mathrm{Pr}'\right)^{0,3}. \tag{3.15}$$

У цих рівняннях визначальним геометричним розміром в критеріях Nu'_r та Re є еквівалентний діаметр $d_{екв}$.

Для дрібнозернистого адсорбенту в киплячому шарі

$$\mathrm{Nu}'_r = 46{,}25\cdot 10^{-6}\,\mathrm{Re}^{1,67}. \tag{3.16}$$

У рівняннях (3.14) – (3.16) значення Re визначається за формулою

$$\mathrm{Re} = v_0\, d\, \rho / \mu, \tag{3.17}$$

а значення Nu'_r за формулою

$$\mathrm{Nu}'_r = \beta_0 d^2 / D_\Gamma , \qquad (3.18)$$

де v_0 – фіктивна швидкість пароповітряної суміші, м/с;

μ – динамічна в'язкість пароповітряної суміші, Па с;

β_0 – об'ємний коефіцієнт масовіддачі, кг/(м^{3}с кг/м^3);

d – середній діаметр зерна, м;

$D_Г$ – коефіцієнт дифузії у газовій фазі, м^2/с.

Тепловий ефект адсорбції. У процесі адсорбції виділяється певна кількість теплоти, (Дж/кмоль), що знаходиться дослідним шляхом; за відсутності дослідних даних цю величину обчислюють за рівнянням

$$r = \frac{4{,}575 \ln \frac{p_2}{p_1}}{(1/T_1) - (1/T_2)} , \qquad (3.19)$$

де p_1 і p_2 – рівноважний тиск речовини, що поглинається над адсорбентом, відповідний абсолютним температурам T_1 і T_2.

3.3. Основні характеристики адсорбентів

Ефективність процесу адсорбції багато в чому визначається вибором адсорбенту. Основні вимоги, що пред'являються до адсорбентів: селективність (здатність поглинати заданий компонент, не торкаючись інших компонентів суміші); за можливістю велика поглинальна здатність (ємність по адсорбату), яка дозволяє обійтися меншою кількістю сорбенту, що важливо для збільшення концентрації адсорбату та зниження витрат (насамперед – енергетичних) в десорбції; прийнятна вартість і доступність; легкість десорбції та регенерації; висока механічна міцність; зручність у роботі: негорючість, малий ерозійний вплив на елементи апаратури тощо.

На практиці повною мірою задовольнити всі вимоги (у ряді випадків вони суперечливі) не вдається, доводиться вибирати компромісні варіанти. Відповідають вимогам високої поглинальної здатності адсорбенти, найчастіше – високопористі тверді речовини, що використовуються, як правило, у вигляді зерен розміром від часток міліметра до кількох міліметрів. Пористість зерен забезпечує внутрішню поверхню в сотні і навіть тисячі квадратних метрів на один грам сорбенту, що на кілька порядків вище за його зовнішню поверхню. Саме завдяки настільки розвиненій внутрішній поверхні деякі сорбенти можуть поглинати адсорбат у кількостях, яка може бути порівняна з власною масою.

У харчових виробництвах широко використовуються такі адсорбенти: активне вугілля, силікагелі (гель кремнієвої кислоти), алюмогелі (гідроокис алюмінію), цеоліти, глини та інші природні адсорбенти. Адсорбенти, які безпосередньо контактують з продуктами, повинні бути біологічно нешкідливими, тобто вони повинні бути нетоксичними та міцними, не засмічувати продукт.

Залежно від розмірів розрізняють мікропори, проміжні пори (мезопори) та макропори.

До мікропор відносять пори з радіусом до 20 10^{-10} м; вони співмірні з розмірами молекул поглинаємого компонента. Саме для мікропористих сорбентів характерні вкрай розвинені внутрішні поверхні – від декількох сотень до 2000 $м^2$/г сорбенту (ця цифра наведена для порівняльної оцінки, тому що поняття геометричної поверхні до мікропор, строго кажучи, не застосовується). Проміжними вважають пори радіусом від 20 10^{-10} м до 1000 – 2000 10^{-10} м; питомі поверхні тут від 10 до 500 $м^2$/г. Вважають, що *мезопори* виконують дві ролі: власне адсорбційну (компонент сорбується на внутрішній поверхні пор) і транспортну (перенесення молекул адсорбату до мікропор, де і сорбується основна їх кількість).

Макропори (їхній радіус перевищує 2000 10^{-10} м) відрізняються невеликою питомою поверхнею (до декількох квадратних метрів на 1 г), їх вкладом у загальну сорбційну ємність сорбенту зазвичай можна знехтувати. Основна їхня роль – транспортна: перенесення речовини, що поглинається до мікро- і мезопор.

Промислові сорбенти можуть містити пори різних розмірів. Переважаюча більшість тих чи інших типів говорить про мікропористі, мезопористі або макропористі сорбенти. За наявності в зернах сорбенту різних пор в сумірних частках його відносять до змішаних.

Наведемо і коротко охарактеризуємо найбільш поширені промислові сорбенти (рис. 3.4).

Активне (або активоване) вугілля (АВ) одержують термічною обробкою без доступу повітря (або з обмеженим доступом) різних вуглецьвмісних речовин: деревини, вугілля, плодових кісточок – з подальшою активацією.

Активне вугілля широко використовується у спиртовому та лікеро-горілчаному виробництві для вилучення з водоспиртових сумішей та спирту - ректифікату альдегідів, кетонів, складних ефірів, карбонових кислот, високомолекулярних речовин. Їх застосовують також для освітлення пива, цукрових сиропів, коньяків, вин, фруктових соків, ефірних олій, желатину.

Силікагелі та алюмогелі являють собою продукти термічної обробки (зневоднення) гелів кремнієвої та алюмінієвої (гідроксид алюмінію) кислот. Ці сорбенти добре поглинають полярні речовини, зокрема воду, і тому часто використовуються для осушення газів. Механічна міцність силікагелів і алюмогелів значно вища, ніж АВ.

Активне вугілля, силікагелі та алюмогелі характеризуються вельми широким набором пор різних розмірів. Тому вони можуть поглинати відразу кілька компонентів з газової (рідинної) суміші.

Цеоліти – природні або синтетичні алюмосилікати – слабополярні сорбенти, придатні для сорбції як полярних, так і неполярних речовин; їх, зокрема, використовують для сорбції слабополярних органічних сполук з подвійним зв'язком. Цеоліти відрізняються високою однорідністю пор, а тому і високою селективністю, тобто здатністю адсорбувати з суцільного середовища молекул певного розміру (більші молекули в пори проникнути не можуть). Це дозволяє використовувати набір цеолітів з різними розмірами пор для почергової сорбції різних молекул (від дрібних до великих) поглинаємих компонентів з вихідної суміші (принцип «молекулярного сита»). Природні глинисті адсорбенти використовують у харчовій промисловості для знебарвлення вин, пива, фруктових соків, води, рафінування рослинних олій. Використовують бентонітові глини на основі монтморилоніту і відбілюючі глини – гумбрін, асканіт та ін., до складу яких входять SiO_2, AlO_3, Fe_2O_3, CaO, MgO та інші оксиди металів. Для активації природних глин їх обробляють мінеральними кислотами. Адсорбційна здатність глин підвищується зі збільшенням катіонообмінної ємності. Видалення з'єднань з рідини відбувається за рахунок хемосорбції на кислотних центрах поверхні адсорбентів.

а б в

а – крихта активованого вугілля; б – кульки цеоліту; в – кристали силікагелю

Рисунок 3.4 – Зовнішній вигляд адсорбентів

Дещо окремо в ряді сорбентів стоять іоніти – природні або (частіше) синтетичні іонообмінні смоли (аніоніти і катіоніти). Найчастіше їх застосовують у вигляді зерен (округлої чи неправильної форми) розміром до 1,0 – 1,5 мм. Сутність дії іонітів – в обмінних реакціях.

Іоніти, що містять кислі активні групи та обмінюються з розчином електроліту рухомими аніонами, називаються аніонітами, а іоніти, що містять основні активні групи та обмінюються рухомими катіонами – катіонітами. Існують також амфотерні іоніти, здатні до катіонного та аніонного обміну одночасно.

Типові реакції іонного обміну:

1) реакція аніонного обміну

$$2RCl + Na_2SO_4 \Leftrightarrow R_2SO_4 + 2NaCl,$$

де *R* – молекула іоніту, зв'язана з рухомим іоном;

2) реакція катіонного обміну

$$2NaR + CaCl_2 \Leftrightarrow CaR_2 + 2NaCl.$$

Причому в обох рівняннях виділені формули речовин, що становлять тверду фазу. Механізм іонного обміну обумовлений структурою та властивостями іоніту. Так, наприклад, іоніти з кристалічною решіткою містять у її кутах іони, утримувані електростатичними силами; під впливом цих сил і відбувається переважно іонний обмін. Властивості багатьох іонітів пов'язані з їхньою здатністю до набухання у водних розчинах; набухання зазвичай супроводжується дуже значним підвищенням тиску.

Іонообмінні смоли мають велику обмінну ємність, вибірковість до окремих іонів, хімічну стійкість і механічну міцність. Тому зараз вони є найпоширенішими іонітами, які практично витіснили в промислових умовах іоніти інших типів.

Зміною складу активних груп під час синтезу іонообмінних смол можна отримати іоніти з різноманітними властивостями.

З метою підвищення поглинальної здатності сорбенту прагнуть розвинути його внутрішню поверхню, що, однак, знижує його механічну міцність – очевидна суперечність. З іншого боку, спроби підвищити механічну міцність сорбенту призвели б до суттєвої ерозії апаратури, якщо він переміщається всередині апарату (безперервні процеси адсорбції). На практиці визначальною найчастіше є вимога великої поглинальної здатності сорбенту, що призводить до використання сорбентів невисокої механічної міцності. Очевидно, що безперервні процеси адсорбції з такими сорбентами, що переміщуються в апараті, будуть супроводжуватися механічним руйнуванням зерен і значним пилоутворенням. Саме тому безперервному здійсненню адсорбції нерідко протиставляють напівбезперервні процеси сорбції в апаратах з нерухомим шаром сорбенту, в яких проблема механічної міцності зерен сорбенту стоїть не настільки жорстко.

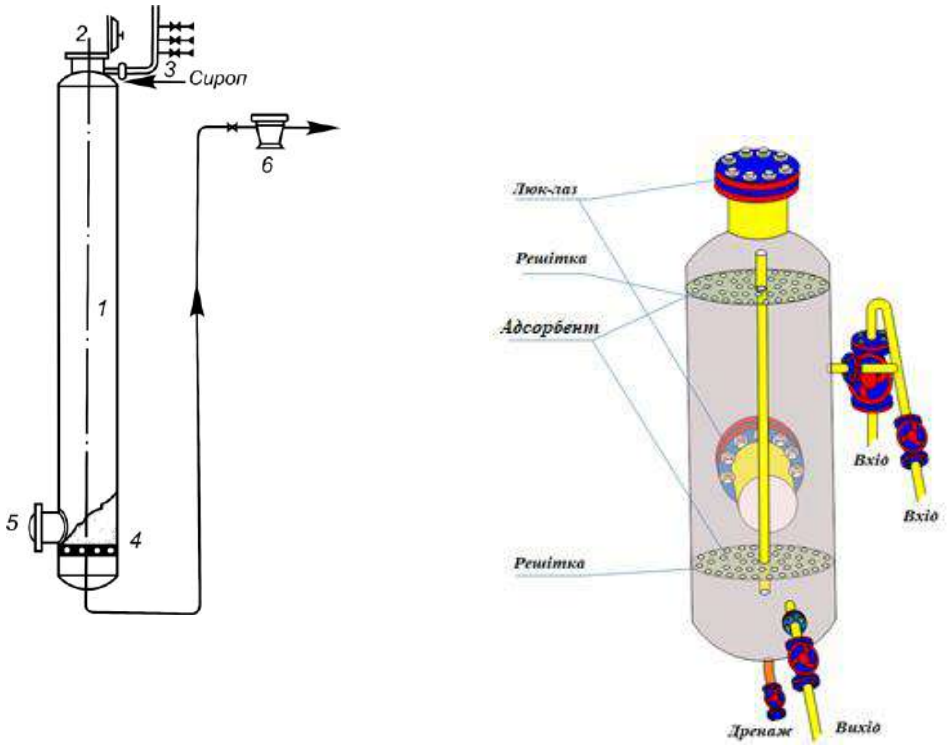
3.4. Класифікація і конструкції адсорберів

У таблиці наведено класифікацію адсорберів залежно від характеру їх роботи та конструктивних ознак:

У харчовій промисловості найбільшого поширення набули апарати періодичної дії для обробки рідких систем з метою їх знебарвлення. Ці апарати виготовляють у вигляді колон, фільтрів чи змішувачів.

Класифікаціна ознака	Адсорбери
За характером роботи	Безперервної дії Періодичної дії
За станом адсорбента	З рухомим зваженим адсорбентом З нерухомим адсорбентом
За агрегатним станом середовища	Для адсорбції із газової або парової фази Для адсорбції із рідкої фази
За конструкцією адсорбера	Колоного типу Фільтрпреси, мішалки
За типом адсорбента	Активованне вугілля, силікагель, костяне вугілля, целюлозна маса, глина, кизельгур та ін.

На рис. 3.5 наведено схему адсорбційної колони для знебарвлення сиропів за допомогою кістяного вугілля.



1 – циліндрична ємність; 2 – горловина; 3 – труба для подачі сиропу; 4 – решітка; 5 – люк; 6 – фільтр

Рисунок 3.5 – Колонний адсорбер

Адсорбер являє собою вертикальну циліндричну ємність 1 заввишки 6 – 10 м і діаметром 0,6 – 1,2 м. Адсорбент завантажується в адсорбер через горловину 2 з кришкою. Для вивантаження гранул є люк 5. Вугілля насипають на решітку 4, де розміщено металеве сито і полотно.

Сироп, що надходить на фільтрацію, подається через трубу 3, до якої приєднані патрубки з вентилями. По цих патрубках подаються сиропи різної кольоровості. У міру того, як поверхня вугілля насичується барвниками, направляють сиропи з більш високою кольоровістю. Це дозволяє найповніше використовувати адсорбційну здатність вугілля. Знебарвлений розчин по трубі

направляється на контрольний тканинний фільтр 6, в якому утримуються захоплені шматочки вугілля.

На рис. 3.6 представлена схема адсорбер-фільтра, що використовується для освітлення пива. Як адсорбент у цьому випадку застосовується фільтраційна маса, що виготовляється з бавовняних клаптиків. Шляхом хімічної та механічної обробки отримують тонку волокнисту масу, якою заповнюють рами фільтрпреса.

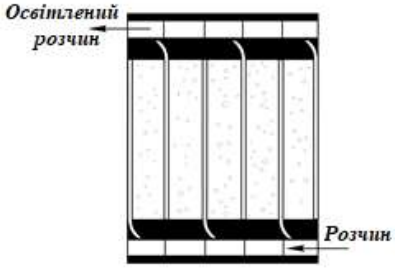
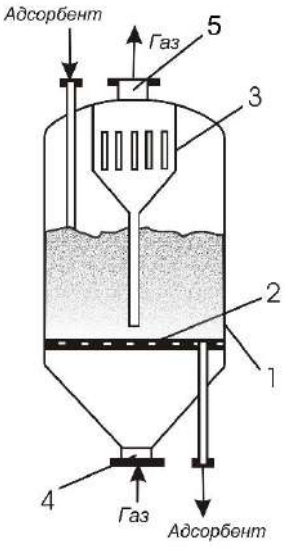


Рисунок 3.6 – Схема адсорбера-фільтра

Рами мають два прилива для подачі нефільтрованого пива і два прилива для відведення освітленого пива. Коли рами зібрані, приливи утворюють труби, якими рухається рідина. Напрямок її руху у фільтр-пресі показано на рис. 3.6 стрілками. У даному випадку адсорбція протікає одночасно з фільтруванням пива через шар маси з бавовняно-паперових клаптиків.

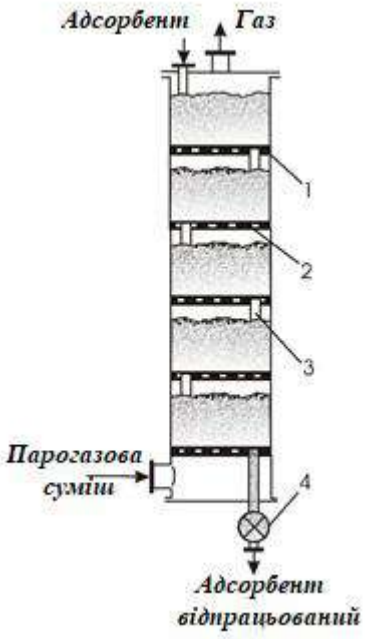
В даний час успішно застосовують адсорбери безперервної дії. Принципова схема установки з шаром адсорбенту, що рухається, представлена на рис. 3.6. У цій установці адсорбент (вугілля) безперервно циркулює, зустрічаючи на своєму шляху в протитечії гази, що піддаються очищенню. Гази подаються в нижню частину поглинальної зони 1, вугілля надходить з бункера 2 через холодильник 3. Вугілля, насичене сорбтивом, надходить у десорбер 4, де підігрівається і продувається перегрітою водяною парою. З десорбера вугілля направляється в трубопровід 5. Транспортуючий газ подається по штуцеру 6. Підйом вугілля в бункер відбувається пневматично.



1 – корпус; 2 – газорозподільча решітка; 3 – пиловлолюючий пристрій;4 – нижній патрубок; 5 – верхній патрубок
Рисунок 3.7 – Одноступінчастий адсорбер безперервної дії з псевдозрідженим шаром

Поряд із застосуванням рухомого адсорбенту дуже перспективні одно-і багатоступінчасті адсорбери з псевдозрідженим шаром, як це показано на рис. 3.7 та 3.8.

Адсорбер являє собою вертикальний циліндричний корпус 1, всередині якого змонтовані газорозподільна решітка 2 і пиловловлючий пристрій типу циклону 3 (рис. 3.7). Адсорбент завантажується в апарат зверху через трубу і виводиться через трубу знизу. Вихідна парогазова суміш



1 – корпус; 2 – газорозподільча решітка; 3 – переливний патрубок; 4 – шлюзовий затвор
Рисунок 3.8 – Багатоступінчастий адсорбер з псевдозрідженим шаром

вводиться в адсорбер зі швидкістю, що перевищує швидкість початку псевдозрідження, під газорозподільну решітку через нижній патрубок 4, а виводиться через верхній патрубок 5, пройшовши попередньо пиловловлюючий пристрій.

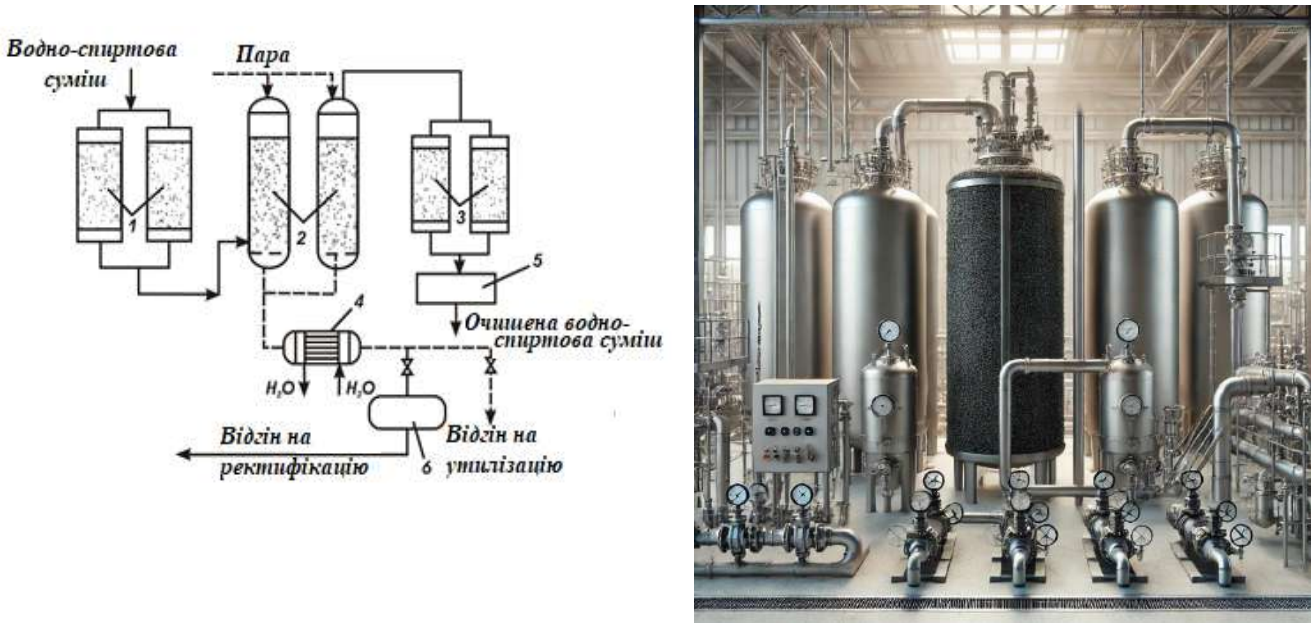
Багатоступінчастий тарілчастий адсорбер з псевдозрідженим шаром складається з корпусу 1, в якому розташовані газорозподільні решітки 2 з переливними патрубками 3, які є одночасно затворами для газового потоку (рис. 3.8). Адсорбент надходить у верхню частину адсорбера і пересипається з верхньої на нижчу тарілку. З нижньої тарілки адсорбент через шлюзовий затвор 4 вивантажується з адсорбера. Вихідна парогазова суміш надходить в адсорбер знизу і видаляється через верхній патрубок.

Багатоступінчастий адсорбер відрізняється від одноступінчастого тим, що працює за схемою, близькою до апаратів ідеального витіснення, що дозволяє проводити адсорбцію в протитечії.

3.5. Перспективні схеми адсорбційних процесів

Як приклад на рис. 3.9 показано установку для очищення в процесі фракціонування водно-спиртової суміші в нерухомому шарі АВ.

Водно-спиртову суміш фільтрують на пісочних або керамічних фільтрах, а потім освітлюють адсорберах. Маса вугілля в одному циліндричному адсорбері становить від 250 до 300 кг. Вугілля засипається на розподільні решітки. Водно-спиртову суміш подають знизу адсорбера.



1, 3 – фільтри; 2 – адсорбери; 5, 6 – ємності; 4 – холодильник-конденсатор

Рисунок 3.9. – Схема та загальний вигляд установки для очищення водно-спиртової суміші в нерухомому шарі активованого вугілля

Швидкість подачі напівпродукту в адсорбер зі свіжим або регенерованим вугіллям залежить від сорту горілки і становить від 30 до 60 дал/год. Адсорбери перемикають на регенерацію 3 – 4 рази на рік. Регенерацію відпрацьованого

активного вугілля проводять в адсорбері за температури 115 °С, пропускаючи насичену водяну пару через шар вугілля зверху вниз. Під час регенерації з одного адсорбера одержують від 50 до 60 дал спиртового відгону міцністю 55 – 60 % (за об'ємом). Установка з двох періодично працюючих адсорберів забезпечує безперервну роботу установки. Тривалість десорбції становить 3 – 4 год, витрата пари – 4 кг на 1 кг вугілля. Після регенерації вугілля охолоджують і підсушують гарячим повітрям. Регенерацію вугілля проводять у печах, що обертаються, за температури 800 – 850 °С. Втрати вугілля під час прожарювання становлять до 20%.

В процесі очищення водно-спиртових сумішей в адсорберах реакторного типу з механічним або пневматичним перемішуванням використовують гранульоване вугілля. Витрата вугілля становить 2 кг на 1000 дал горілки. Адсорбція відбувається протягом 30 хв з перемішуванням суспензії. Після адсорбції суспензію відстоюють, а потім фільтрують на рамних фільтрах і фільтр-пресах.

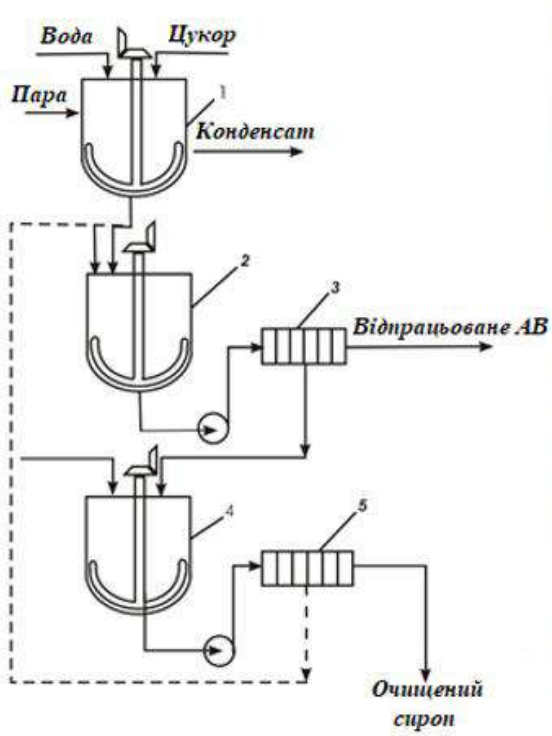
Інтенсифікацію адсорбційного очищення водно-спиртової суміші забезпечують проведенням адсорбції в псевдозрідженому шарі дрібнозернистого активного вугілля. Водно-спиртову суміш подають під розподільну решітку через перфоровану кільцеву трубу, розташовану в нижній частині циліндричного адсорбера. За певної швидкості шар вугілля, розташований на решітці, переходить у псевдозріджений стан.

Двоступінчаста установка для адсорбційної очистки цукрового сиропу призначена для знебарвлення цукрових сиропів за допомогою дрібнозернистого активного (кістяного) вугілля (рис. 3.10). Воду і цукор змішують в автоклаві, що обігрівається, в якому цукор розчиняють і утворюється цукровий сироп. Попереднє знебарвлення сиропу проводять в адсорбері 2, у який надходить частково відпрацьоване вугілля з другого ступеня очищення. Витрата вугілля становить 5 – 10 г на 1 л сиропу. Адсорбція продовжується близько 30 хв. Поділ суспензії відбувається на фільтр-пресі 3.

Відфільтрований цукровий сироп надходить на другий ступінь адсорбційного очищення. В адсорбер 4 подають свіже вугілля. Поділ суспензії відбувається як і першої стадії – у фільтр-пресі. Вугілля або регенерують, або направляють у відвал.

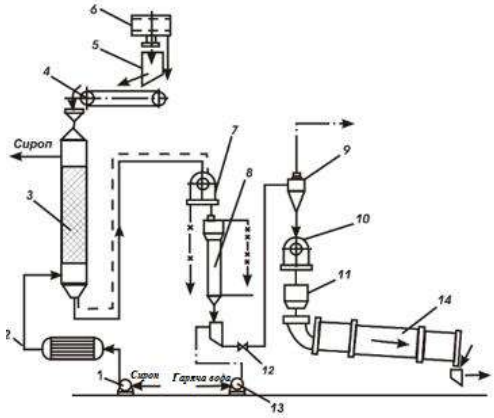
Для очищення цукрових сиропів застосовують також установки з гранульованим активним вугіллям. Циліндричні адсорбери висотою 8 – 10 м та діаметром 1 м працюють зі швидкістю сиропу 1,5 – 2,5 м/год. Час перебування сиропу в шарі адсорбенту становить до 6 год. Тривалість роботи до регенерації адсорбенту біля 80 діб. Відпрацьоване вугілля вивантажують з адсорберу, промивають від неорганічних сполук, підсушують і піддають термічній обробці за температури 1000 – 1100°С в слабоокислювальній атмосфері, а потім активують парою.

Для знебарвлення цукрових сиропів застосовують також адсорбери безперервної дії з шаром адсорбенту, що рухається.



1 – змішувач; 2, 4 – адсорбери; 3, 5 – фільтри
Рисунок 3.10. – Схема та вигляд установки для очищення цукрового сиропу

Адсорбційна установка для очищення рафінадних сиропів від барвників та розчинних солей показана на рис. 3.11. Рафінадний сироп після фільтру насосом 1 через підігрівач 2 подається в нижню частину адсорбера 3. Вугілля проходить вібросито 6, бункер 5 і конвеєр 4 і надходить в адсорбер, де його попередньо змочують очищеним сиропом відокремлюють цукор. Адсорбовані вугіллям речовини відмивають від нього у другій колоні.



1, 13 – насоси; 2 – теплообмінник; 3 – адсорбер; 4 – конвеєр; 5, 11 – бункери;
6 – вібросито; 7, 10 – вакуум-установки; 8 – колона; 9 – гідроциклон; 12 – ежектор; 14 – піч
Рисунок 3.11 – Установка для безперервного очищення сиропу

Вугілля, зневоднене в гідроциклоні 9 і вакуум-установці 10, надходить в бункер 11 і вібраційним живильником подається в піч 14 для регенерації. З печі вугілля надходить у бункер-охолоджувач, звідки знову подається на вібросито.Протитечією подають сироп, який очищають і безперервно відводять

з верхньої частини колони. Відпрацьоване активне вугілля видаляють з нижньої частини адсорбера з деякою кількістю сиропу. Відділення сиропу і цукровмісних промоїв здійснюється на двох вакуум-установках 7, 10. У колоні 8 відбувається знецукровування вугілля, а промой з верхньої частини колони відводять на розчинення або в стоки. Далі вугілля надходить на наступну вакуум-установку, де від нього більш повно Адсорбційна установка призначена для освітлення (рафінування) рослинної олії (рис. 3.12). У процесі адсорбційної очистки рослинних олій видаляють значну кількість перекисних сполук, барвників, фосфоліпідів, натрієвих мил жирних кислот.

В адсорбер 1 надходить неосвітлена рослинна олія, де інтенсивно змішується з глинистим адсорбентом під вакуумом. Адсорбція триває близько 30 – 40 хв. Потім насос 2 подає олію з адсорбентом в листовий фільтр 3. Перші порції фільтрату містять зазвичай частинки глини, їх повертають у змішувач (адсорбер). Наступні освітлені порції фільтрату направляють на подальшу переробку. Фільтрувальний осад продувають стисненим повітрям (або парою), для підсушування і розпушення. Одночасно з осаду видавлюють олію.

У пастці 4 відбувається відділення олії від повітря або крапель пари, що сконденсувалася. Потім відкривають клапан у нижній частині фільтра і здійснюють віброскидання осаду.

1 – адсорбер; 2 – насос; 3 – фільтр; 4 – пастка
Рисунок 3.12 – Адсорбційна установка для очищення олії

3.6. Іонообмінні процеси та апарати

Іонообмінні процеси широко застосовуються для водопідготовки: пом'якшення та знесолення води, очищення розчинів, поділу суміші речовин. У цукровій промисловості іоніти використовуються для очищення соків і сиропів. З їх допомогою можна видалити з цукрових розчинів майже всі нецукрові речовини. У виноробстві іоніти використовуються для видалення іонів заліза та кальцію, поліпшення якості вин, у молочній промисловості – для очищення молока від іонів кальцію та інших металів, у жировому виробництві – для очищення рослинної олії. Іонообмінні процеси здатні за техніко-економічними

показниками конкурувати з процесами екстракції, ректифікації та ін. В іонообмінних процесах здійснюється вибіркове поглинання одного або кількох компонентів з розчинів за допомогою іонітів.

Іонообмінні процеси відрізняються від адсорбційних тим, що відбувається обмін іонами між іонітами і розчином. В цьому випадку йде переміщення іонів з розчинів до поверхні іоніту, а іони з поверхні іоніту переходять у розчин.

Як іоніти використовуються тверді, практично нерозчинні у воді та органічних розчинниках природні або синтетичні матеріали. Іоніти є дрібнозернистими гранульованими частинками кулястої форми. Іонообмінні властивості іонітів характеризуються ємністю обміну, яка виражається числом міліграм-еквівалентів іонів, що обмінюються з 1 г іоніту.

Слід зазначити, що іноді гетерогенна хімічна реакція подвійного обміну, що протікає на поверхні розділу твердої та рідкої фаз, є найбільш повільною стадією іонообмінного процесу, що лімітує швидкість процесу в цілому.

Іонообмінна технологія набула широкого поширення після розробки синтетичних іонітів, що відрізняються великою обмінною ємністю, механічною міцністю, нерозчинністю у воді та агресивних розчинниках, здатністю до регенерування.

Іоніти розрізняються за хімічним складом та структурою. Проте всі вони побудовані за одним принципом: мають матрицю, що несе надлишковий заряд, і протиіони. Матриця іонообмінних смол складається з полімерної просторової сітки гідрофобних вуглеводневих ланцюгів. Будова матриці обумовлює здатність іонообмінних смол набухати у воді та розчинниках. У матриці розташовані функціонально активні групи, що надають смолі іонообмінні властивості. Від характеру активних груп залежать знаки зарядів матриці іоніту та рухомих іонів. По знаку заряду проіонів, що обмінюються, іоніти поділяють на катіоніти і аніоніти.

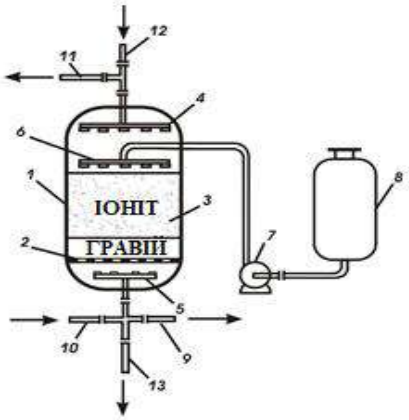
Катіоніти мають кислотний характер і здатні обмінювати позитивно заряджені іони. Катіоніти містять сульфогрупи, карбоксильні групи – НСОО, фосфонові групи, що несуть негативний заряд. Аніоніти містять амідогрупи, аміногрупи, що несуть позитивний заряд. Іоніти повинні мати механічну міцність, не розчинятися в оброблюваному продукті, не забруднювати його. До іонітів, що застосовуються для очищення цукрових розчинів, пред'являються, крім зазначених, такі вимоги: вони повинні бути стійкі в кислому і лужному середовищах, не розчинятися у воді і цукрових розчинах, мати розмір і форму, що забезпечує невисокий гідравлічний опір проходженню розчинів через шар. У виробничій практиці поширені іонообмінні установки періодичної дії з нерухомим шаром іоніту (рис. 3.13, 3.14).

Іонообмінний апарат складається з циліндричного корпусу 1 і опорної решітки 2, на якій розташований шар гранульованого іоніту 3. Для більш рівномірного розподілу розчину по площі поперечного перерізу апарату і запобігання винесенню дрібних частинок іоніту є розподільні пристрої 4 і 5 у вигляді труб, забезпечених ковпачками або щілинами для проходу розчину. Іноді як розподільчий пристрій використовують подушку (заввишки не більше

200 мм) з інертного зернистого матеріалу, наприклад гравію, насипаного на решітку 2

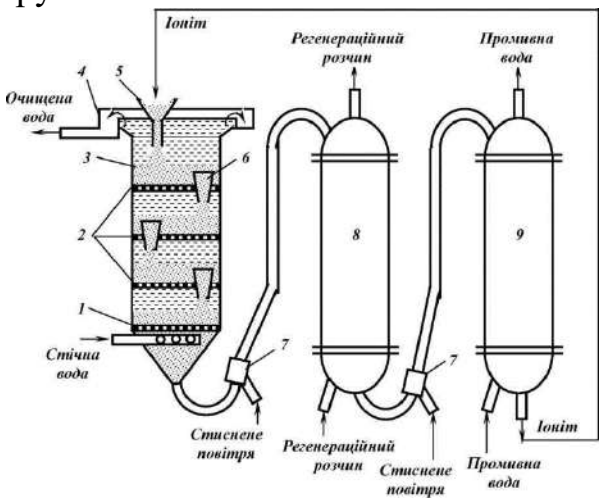
Повний цикл роботи апарату складається з наступних стадій: власне іонообмін; відмивання іоніту від механічних домішок; регенерації іоніту; відмивання іоніту від регенеруючого розчину. На першій стадії оброблюваний розчин надходить через розподільний пристрій 4, проходить крізь шар іоніту зверху вниз і видаляється через розподільний пристрій 5. На другій стадії через пристрій 5 подається під тиском промивна вода, яка проходить крізь шар іоніту знизу вгору і видаляється через розподільний пристрій 4. Для регенерації відпрацьованого іоніту через розподільний пристрій 6 (насосом 7 з бака 8) в апарат надходить регенеруючий розчин, який рухається крізь шар іоніту в тому ж напрямку, що і оброблюваний розчин на першій стадії.

Як регенеруючі розчини у випадку очищення води використовують розчини солей (наприклад, хлористого натрію), а також розчини різних кислот і лугів (сірчаної кислоти, їдкого натру та інш.), причому в деяких іонообмінних апаратах вихідний і регенеруючий розчини рухаються в протилежних напрямках. У цьому випадку ступінь очищення підвищується, тому що оброблюваний розчин, наближаючись до виходу з шару іоніту, взаємодіє з краще відрегенерованою частиною цього шару.



1 – корпус апарату; 2 – опорна решітка; 3 – шар іоніту; 4–6 – розподільники; 7 – відцентровий насос; 8 – бак з регенеруючим розчином; 9 – труба для виходу відпрацьованого розчину після іонообміну; 10, 11 – труба для подачі та виведення промивної води після іонообміну; 12 – труба для подачі вихідного розчину в процесі іонообміну та промивної води після регенерації; 13 – труба для виведення регенеруючого розчину та промивної води після регенерації

Рисунок 3.13 – Схема іонообмінної установки періодичної дії



1 – провальна решітека; 2 – безпровальна решітка; 3 – іонообмінна колона; 4 – зливний жолоб; 5 – конічна лійка для подачі іоніту; 6 – перетічні лійки; 7 – аероліфт; 8 – регенераційна колона; 9 – промивна колона

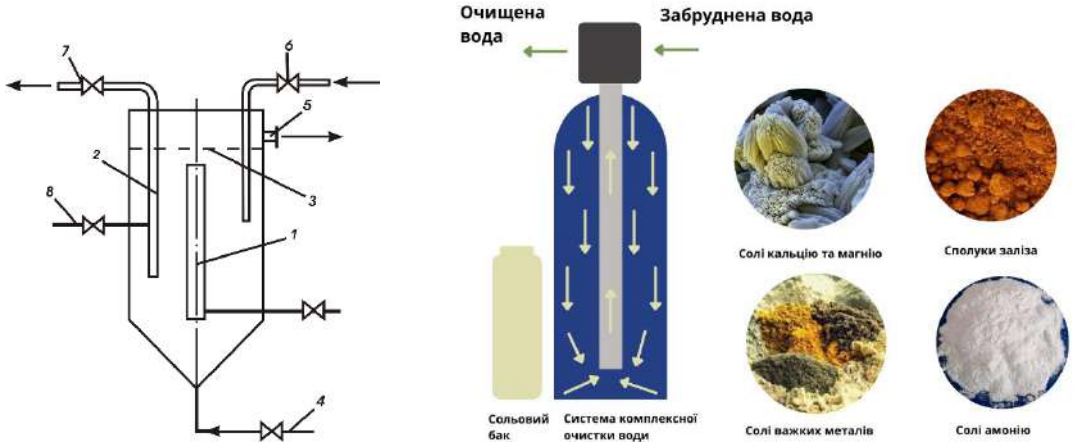
Рисунок 3.14 – Схема іонообмінного пристрою

Після закінчення стадії регенерації проводять ретельне відмивання іоніту від регенеруючого розчину водою, яка проходить крізь шар у напрямку зверху донизу. Після цієї завершальної стадії цикл роботи апарату починається знову. Робота іонообмінних установок у ряді випадків може бути інтенсифікована за рахунок використання рухомого або киплячого шару іоніту, що сприяє підвищенню швидкості сорбції і кращого використання ємності іоніту.

Іонообмінні колони періодичної дії з нерухомим і завислим шаром можуть застосовуватися (як і звичайні адсорбери) у вигляді колон в іонообмінних установках безперервної дії.

Іонообмінні колони безперервної дії можуть працювати з рухомим і киплячим шаром іоніту. Для проведення безперервних процесів іонообміну в киплячому шарі можливе використання ступінчасто-протитечійних апаратів з ситчастими тарілками і переливними пристроями на кшталт адсорбера, показаного на рис. 3.9. У цьому апараті рідина протікає знизу вгору зі швидкістю, більшою швидкості початку псевдозрідження частинок іоніту. На кожній тарілці іоніт знаходиться у зваженому стані, через переливні патрубки він «перетікає» на нижчі тарілки і з нижньої тарілки безперервно відводиться на регенерацію. У випадку проведення безперервного процесу стає можливим окремі його стадії (іонообмін, регенерацію та відмивання іоніту) здійснювати в окремих апаратах.

У промисловій практиці безперервну іонообмінну сорбцію з пульп у киплячому шарі іоніту проводять за допомогою декількох послідовно з'єднаних порожнистих колон з пневматичним перемішуванням (рис. 3.15).



1 – центральна ерліфтна труба для перемішування; 2 – ерліфт для транспортування іоніту; 3 – сітка; 4 – труба для подачі вихідної пульпи; 5 – штуцер для відведення пульпи; 6, 7 – труби для подачі та відводу іоніту; 8 – труба для подачі стисненого повітря

Рисунок 3.15 – Іонообмінна колона з пневматичним перемішуванням

У кожній колоні здійснюється інтенсивна циркуляція пульпи за допомогою стиснутого повітря, яке подається в центральну трубу 1, яка працює за принципом ерліфта.

Ерліфтний пристрій 2 додається також для транспортування іоніту від ступеня до ступеня. Винесення дрібних зерен іоніту з пульпою запобігається за допомогою сітки 3. Хоча кожен з апаратів працює в режимі, близькому до ідеального змішування, за достатньої кількості послідовних ступенів (колон) в

установці досягається високий ступінь насичення іоніту. Установки такого типу відрізняються простотою устрою.

Іонообмінні апарати під час роботи установок з хімічно активними середовищами забезпечують внутрішніми антикорозійними покриттями (гумування, різні полімерні матеріали, перхлорвінілові лаки та ін.

3.7. Регенерація поглиначів (десорбція)

Вилучення адсорбованої речовини з твердого поглинача (десорбція) є необхідною складовою всіх технологічних процесів адсорбції, що проводяться в замкнутому циклі. Вартість десорбції має великий вплив на загальну економічність проведення процесів поділу та очищення речовин адсорбційними методами.

До основних методів десорбції (регенерації адсорбенту) відносяться:

– *витіснення* з адсорбенту поглинених компонентів за допомогою агентів, що мають вищу адсорбційну здатність, ніж поглинені компоненти;

– *випаровування* поглинених компонентів, що мають відносно високу леткість, шляхом нагрівання шару адсорбенту.

У деяких випадках для видалення з адсорбенту смолоподібних та інших продуктів, що утворюються в результаті побічних процесів, остаточне очищення адсорбенту здійснюють випалюванням цих компонентів (окислювальна регенерація абсорбенту). Вибір того чи іншого способу десорбції здійснюється на основі техніко-економічних міркувань, причому найчастіше зазначені вище способи застосовуються в комбінації один з одним.

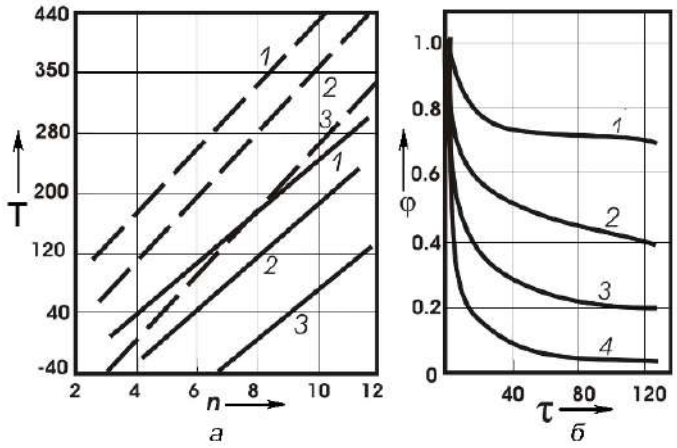
На практиці процеси десорбції зазвичай здійснюють шляхом пропускання пари або газу, що не містить адсорбтиву, через шар адсорбенту після завершення прямого процесу (адсорбції). Для збільшення швидкості вилучення, десорбцію проводять часто під підвищеними температурами, наприклад, пропускаючи через шар адсорбенту попередньо нагрітий десорбуючий агент. Як десорбуючі агенти використовують гостру насичену або перегріту водяну пару, пари органічних речовин, а також інертні гази. Так, для регенерації активованого вугілля його обробляють водяною парою за температури, що не перевищує 200°С. Силікагель регенерується в процесі нагрівання до 300°С.

У десорбції нагріванням адсорбенту велику роль відіграє прийнятна температура, тому що з її заниженням відбувається неповна десорбція (регенерація), а у випадку надмірного підвищення – руйнування структури адсорбенту. Оптимальна температура залежить від природи адсорбенту та адсорбату і визначається дослідним шляхом. Розрізняють дві характерні температури: порогову, коли у вакуумі (140 Па) протягом 10 хв видаляється 50% адсорбованої речовини, і температуру швидкої десорбції, що забезпечує відновлення адсорбційної здатності на 99% протягом 30 хв.

За умови високих швидкостей потоку зовнішній масообмін (випаровування адсорбату із зовнішньої поверхні гранул) практично не впливає на швидкість десорбції, контрольовану, головним чином, відривом молекул від поверхні адсорбенту та їх дифузією в його пористих каналах.

Швидкість десорбції в потоці газу, однак, менша, ніж у вакуумі, але ця різниця знижується в міру зменшення розмірів зерен або гранул адсорбенту. Процес десорбції може бути значно прискорений шляхом попереднього нагрівання шару адсорбенту зовнішнім теплоносієм і наступного продування невеликим об'ємом газу. У цьому випадку десорбція протікає практично за постійної температури. Зі зростанням останньої не тільки прискорюється процес десорбції, але зменшується витрата газу і зростає концентрація адсорбату в газовому потоці.

Для низки речовин і адсорбентів встановлені деякі закономірності зміни температур T' і T''. Так, для парафінових вуглеводнів знайдено залежності T' і T'' від числа атомів вуглецю в молекулі (рис. 3.16,а). Ми бачимо, що кожній речовині і кожному адсорбенту відповідають свої значення T' і T'', причому вони мінімальні для силікагелю, що найчастіше застосовується в промисловості.



а – залежність температур T' і T'' для нормальних парафінових вуглеводнів від числа атомів вуглецю в молекулі вуглеводню; 1 – цеоліт NaX; 2 – активне вугілля АР-3; 3 – силікагель КСМ; ——— температури T'; --------- - температури T''; б – залежність ступеня насичення цеоліту NaX нормальними парафіновими вуглеводнями від тривалості десорбції під вакуумом за температури 150°С; 1 – н-нонан; 2 – н-октан; 3 – н-гептан; 4 – н-гексан

Рисунок 3.16 – Кінетичні криві десорбції

Кінетичні криві десорбції майже завжди мають вигляд, аналогічний показаному на рис. 3.16,б, де по осі абсцис відкладено час τ (хв), а по осі ординат φ – ступінь насичення (зворотна ступеню десорбції) адсорбенту. Як видно із рис. 3.16,б швидкість десорбції залежить від властивостей адсорбенту і адсорбату, причому вона різко падає на початку процесу, а після закінчення деякого проміжку часу процес десорбції практично припиняється. Залишкове насичення адсорбенту або питома кількість речовини, що залишається в ньому, після досягнення $\varphi = const$ називається утримуючою здатністю адсорбенту. Вона відрізняється для різних систем адсорбент-адсорбат, визначається дослідним шляхом і має враховуватися під час розрахунку адсорбційних апаратів. Після проведення процесу десорбції шари адсорбенту зазвичай піддають сушінню та охолодженню.

Десорбцію гострою водяною парою найбільш часто застосовують у процесах рекуперації летких розчинників на активному вугіллі. Основна маса поглиненої речовини виділяється з поглинача на початку десорбції. У міру наближення до кінця процесу швидкість його значно знижується, а витрата водяної пари на одиницю продукту, що десорбується, сильно зростає. Тому з техніко-економічних міркувань адсорбуєму речовину вилучають з поглинача не повністю, залишаючи деяку кількість його в адсорбенті.

3.8. Технологічний розрахунок адсорберів

Розрахунок процесів адсорбції дуже складний, оскільки складний сам процес: тут присутні акти масообміну стосовно і до окремого зерна сорбенту, і до масиву зерен; на явище адсорбції накладається ще і перенесення теплоти. Точні розрахунки можливі лише найпростіших технологічних ситуацій, тому йдуть на істотне спрощення моделей процесів, їх рівнянь і умов. Але навіть і в цьому випадку найчастіше необхідний досить громіздкий математичний апарат. У зв'язку з цим часто використовують простіші емпіричні та напівемпіричні методи розрахунку, що забезпечують цілком достатню точність для визначення основних технологічних параметрів апаратів.

Нижче наведені розрахунки адсорберів з нерухомим, з рухомим і псевдозрідженим пилоподібним адсорбентом.

Адсорбери із нерухомим шаром. Тривалість T повного циклу в адсорбері з нерухомим шаром адсорбенту (як і в будь-якому адсорбері періодичної дії) складається з часу власне адсорбції τ, часу десорбції $\tau_д$, протягом якого через адсорбент продувають витісняючий агент, і часу сушіння і охолодження адсорбенту τ_c. Величини $\tau_д$ і $\tau_с$ встановлюють дослідним шляхом, сума яких становить тривалість допоміжних операцій

$$\tau_д + \tau_с = \tau_{доп}. \qquad (3.20)$$

Таким чином,

$$T = \tau + \tau_{доп}. \qquad (3.21)$$

Для проведення адсорбції безперервним способом застосовують установки, що складаються з декількох адсорберів періодичної дії, в яких поперемінно відбуваються адсорбція та допоміжні операції (десорбція та сушіння). Число адсорберів повинно бути рівним або кратним двом. Для роботи таких установок необхідне дотримання умови

$$\tau \geq \tau_{доп}. \qquad (3.22)$$

Приблизно тривалість τ власне процесу адсорбції можна визначити виходячи з середньої концентрації $\overline{X}_1$ адсорбованої речовини в початковий момент часу і концентрації $\overline{X}_2$ цієї речовини в кінцевий момент. Якщо маса

адсорбенту в шарі дорівнює $G_{ш}$, кг, то кількість поглиненої речовини за один цикл складе, кг

$$M = G_{ш}\left(\overline{X}_2 - \overline{X}_1\right). \tag{3.23}$$

Величина *M* може бути визначена і за рівнянням

$$M = \omega_0 S \rho_{см}\left(\overline{Y}_1 - \overline{Y}_2\right)\tau, \tag{3.24}$$

де ω_0 – фіктивна швидкість парогазової суміші, м/с;

S – площа поверхні перерізу адсорбера, м^2;

$\rho_{сум}$ – густина парогазової суміші, кг/м^3;

$\overline{Y}_1$ – концентрація поглинаємої речовини в газі, що надходить на адсорбцію, кг / кг;

$\overline{Y}_2$ – мінімальна концентрація речовини в газі, яку ще можна визначити аналізом, кг/кг.

Порівнюючи праві частини виразів (3.23) та (3.24), отримаємо

$$\tau = \frac{G_{щ}\left(\overline{X}_2 - \overline{X}_1\right)}{\omega_0 S \rho_{сум}\left(\overline{Y}_1 - \overline{Y}_2\right)}. \tag{3.25}$$

Більш точно τ можна визначити на основі наступного аналізу роботи шару адсорбенту.

Вміст поглиненої речовини $\overline{X}$ в адсорбері змінюється у часі та висоті шару. Нехай $\overline{X}_c$ – концентрація речовини в адсорбенті, відповідна $\overline{Y}_2$, причому концентрація $\overline{X}_1$ досягається певний час τ_1 на висоті шару H_1, як це показано на рис. 3.17.

Таким чином, практично можна вважати, що в шарі висотою H_1 речовина, що поглинається, адсорбована повністю.

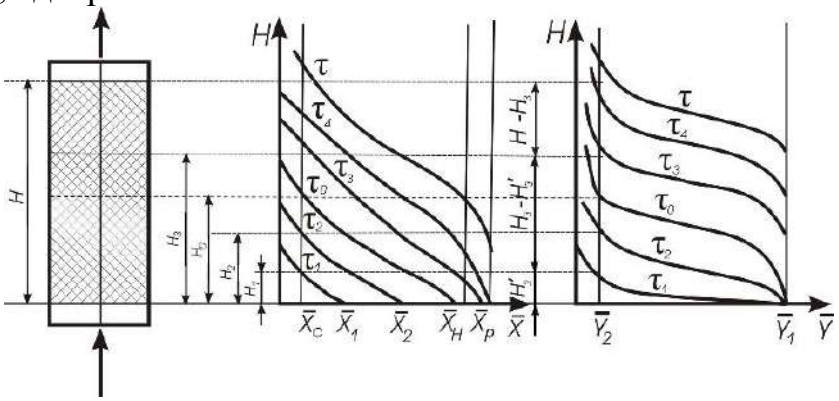


Рисунок 3.17 – Механізм адсорбції у шарі нерухомого зернистого адсорбенту

Після часу τ_2 від початку адсорбції концентрація поглиненої речовини на початку шару зростає до $\overline{X}_2$. Причому на висоті шару H_2 концентрація

поглиненої речовини становить $\overline{X}_{ш}$. Нарешті, на момент часу τ_0 концентрація на початку шару стає рівною $\overline{X}_{п}$, близькою до концентрації $\overline{X}_{р}$, рівноважної зі складом газу, що надходить $\overline{Y}_1$. У цей момент концентрації адсорбенту $\overline{X}_{с}$ і концентрація газу $\overline{Y}_2$ досягаються на висоті шару H_0.

Під час подальшого перебігу процесу адсорбції перерізи шару переміщатимуться вгору. Причому працювати в кожний момент буде лише шар, розташований між цими перерізами. Так, в момент τ_3 працюючим буде шар $H_3 - H_3'$.

Шар висотою H_3' (на висоті H_3' концентрація дорівнює $\overline{X}_{ш}$) буде відпрацьованим, а шар висотою $H - H_3$ (на висоті H_3 концентрація дорівнює $\overline{X}_{ш}$) ще не буде працювати.

За швидкістю переміщення поверхні рівних концентрацій, відповідних $\overline{X}_{ш}$ (чи за переміщенням фронту концентрацій $\overline{X}_{ш}$), процес адсорбції може бути розділений на два періоди.

1. Період швидкості, що зменшується, обмеженою часом τ_0 і висотою шару H_0.

2. Період постійної швидкості ($\tau > \tau_0$).

Залежність швидкості u, м/с, переміщення фронту рівних концентрацій від висоти шару H, м, показана на рис. 3.18.

Величина, зворотна швидкості u, називається коефіцієнтом поглинаючої дії шару і позначається $1/u = k$, с/м. Величина k є час насичення шару адсорбенту заввишки 1 м і визначається за рівнянням матеріального балансу за формулою

$$S \cdot 1 \rho_н \overline{X}_п = G \overline{Y}_1 k \cdot 1. \quad (3.26)$$

Тоді

$$k = \frac{S \rho_н \overline{X}_п}{G \overline{Y}_1}, \quad (3.27)$$

де S – площа поверхні перерізу адсорбера, м^2;

$\rho_н$ – насипна густина адсорбенту, кг/м^3;

G – витрати газу, кг/с.

Залежність часу адсорбції τ від H коли $H > H_0$ виражається прямою лінією, тангенс кута нахилу якої дорівнює k (рис. 3.19).

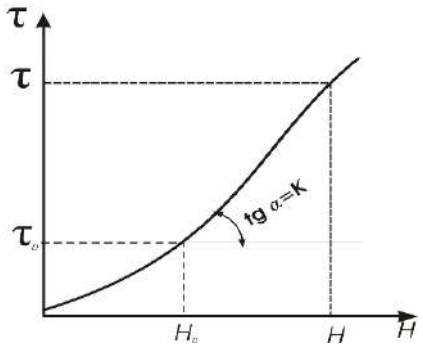


Рисунок 3.19 – Залежність часу адсорбції від висоти шару адсорбенту

Відповідно час поглинальної дії шару виражається рівністю

$$\tau = \tau_0 + k\left(H - H_0\right). \tag{3.28}$$

Вперше це рівняння було виведено Н.А. Шиловим стосовно часу захисної дії шару адсорбенту в протигазах. Величину τ_0, с визначають з виразу

$$\tau_0 = \frac{\rho_н}{K\sigma}\int_0^{\bar{X}_п}\frac{d\bar{X}}{\bar{Y}_1 - \bar{Y}_{1р}}, \tag{3.29}$$

де K – коефіцієнт масопередачі, кг/(м^2 с);

σ – питома поверхня адсорбенту, м^2/м^3.

Інтеграл правої частини виразу (3.29) визначають графічно у вигляді площі, обмеженої кривою зміни $\frac{1}{\bar{Y}_1 - \bar{Y}_{1р}}$, абсцисою і крайніми ординатами.

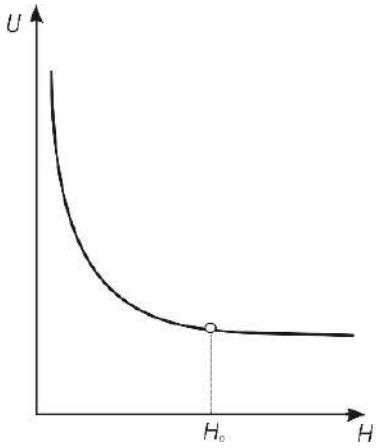


Рисунок. 3.18 – Залежність швидкості переміщення фронту рівних концентрацій від висоти шару адсорбенту

Висоту працюючого шару адсорбції H_0, м, в момент часу τ_0 визначають відповідно до рівняння

$$H_0 = mh, \tag{3.30}$$

де m – число одиниць переносу;

h – висота одиниці переносу, м.

Для визначення числа одиниць переносу m будують робочу лінію на момент часу τ_0.

Відповідно до викладеного маємо

$$\frac{dH}{d\tau} = u = \frac{1}{k} = \frac{G\bar{Y}_1}{S\rho_н\bar{X}_н}. \tag{3.31}$$

Після перетворень отримаємо рівняння робочої лінії на момент часу τ_0

$$d\bar{Y} = \frac{-\bar{Y}_1}{\bar{X}_н}d\bar{X}. \tag{3.32}$$

зміні концентрації газу від $\bar{Y}_1$ до $\bar{Y}_2$, є робочою лінією для моменту τ_0, коли на початку шару концентрація досягає $\bar{X}_п$.

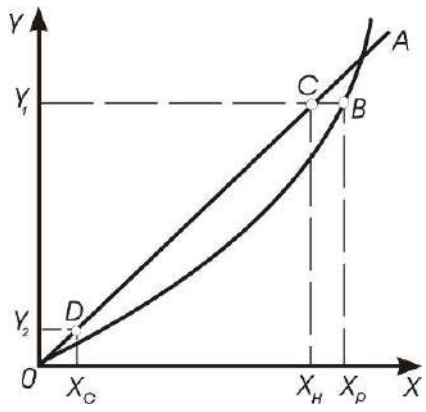


Рисунок 3.20 – Робоча лінія процесу адсорбції

Підставляючи значення k, τ_0 і H_0 у рівняння (3.28), визначають час роботи шару адсорбенту висотою H.

Площа перерізу, м^2, адсорберів описаного типу визначають з рівняння витрати

$$S = G/(W\rho_{\text{г}}), \tag{3.33}$$

де G – витрата газу, кг / с;

W – швидкість газу, віднесена до повного перерізу адсорбера $(0{,}08 \le W \le 0{,}25)$, м/с;

$\rho_{\text{г}}$ – густина газу, кг/м^3.

Апарати з зернистим адсорбентом, що рухається. У цьому випадку зернистий шар адсорбенту переміщається через апарат зверху вниз, проходячи послідовно зону охолодження висотою h_{ox}, зону адсорбції висотою h і зону десорбції і нагрівання висотою h_{∂} (рис. 3.21).

Загальна висота робочої частини апарату складає

$$H = h_{ox} + h + h_{\partial}. \tag{3.34}$$

Необхідна поверхня фазового контакту може бути визначена для цього процесу з основного рівняння масопередачі за формулою

$$F = \frac{M}{\beta \Delta \overline{Y}_m}, \tag{3.35}$$

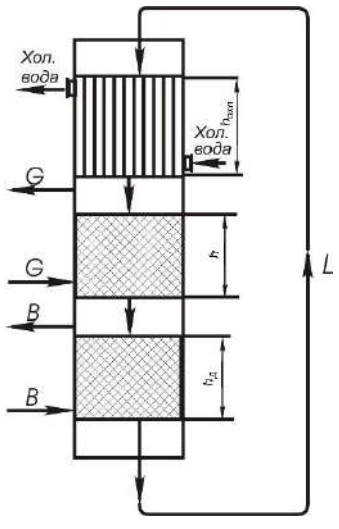


Рисунок 3.21 – Схема адсорбційного процесу з рухомим зернистим адсорбентом

де

$$\Delta \overline{Y}_m = \frac{\overline{Y}_{\text{н}} - \overline{Y}_{\text{к}}}{\int_{\overline{Y}_{\text{н}}}^{\overline{Y}_{\text{к}}} \frac{d\overline{Y}}{\overline{Y} - \overline{Y}_{\text{р}}}}, \tag{3.36}$$

M – кількість речовини, що адсорбується;

β – коефіцієнт масовіддачі;

$\overline{Y}_{\text{п}}$ – початкова концентрація речовини, що адсорбується в газовій суміші;

$\overline{Y}_{\text{к}}$ – кінцева концентрація речовини, що адсорбується, в газовій суміші;

$\overline{Y}_{\text{р}}$ – рівноважна концентрація;

$\overline{Y}_m$ – поточна концентрація.

Площа перерізу шару зернистого адсорбенту, що рухається, визначають за формулою

$$S = V_{\text{сум}} / W, \tag{3.37}$$

де $V_{сум}$ – витрата газової суміші в апараті, м^3/с;

W – лінійна швидкість газового потоку в апараті, м/с (має бути менше $W_{кр}$).

Висота зони адсорбції може бути знайдена із співвідношення

$$h = F/(\sigma S), \tag{3.38}$$

де σ – питома поверхня адсорбенту, м^2/м^3.

Інші висоти робочих частин апарату визначають із пропорцій $h/h_{ох} = \tau / \tau_{\text{ох}}$ та $h/h_{д} = \tau / \tau_{\text{д}}$.

Звідки

$$h_{\text{ох}} = h\frac{\tau_{\text{ох}}}{\tau}; \tag{3.39}$$

$$h_{\text{д}} = h\frac{\tau_{\text{д}}}{\tau}. \tag{3.40}$$

Величину τ визначають за формулою

$$\tau = Sh / L_{\text{с}}, \tag{3.41}$$

де L_c – витрати адсорбенту, м^3/с.

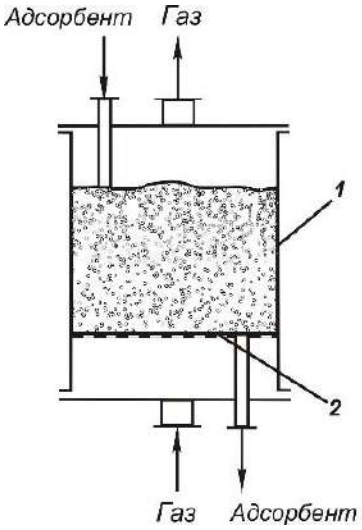
Апарати з циркулюючим псевдозрідженим пилоподібним шаром. Циркулюючий псевдозріджений пилоподібний адсорбент використовується у безперервно діючих установках, в яких можна проводити процес адсорбції з максимальною інтенсивністю (рис. 3.22).

Введемо такі позначення: V_a – робоча ємність апарату, м^3 адсорбенту;

$\overline{X}_{\text{к}}$ – концентрація поглинаємої речовини в адсорбенті, що знаходиться в апараті;

$\overline{X}_{\text{п}}$ – концентрація поглинаємої речовини в адсорбенті, що надходить в апарат.

Припустимо, що через апарат протікає інертний газ та адсорбент.



1 – корпус апарату; 2 – газорозподільні решітки
Рисунок 3.22 – Схема та установка з циркулюючим псевдозрідженим пилоподібним адсорбентом

Очевидно, що в цьому процесі адсорбції немає і концентрація $\overline{X}_{\text{п}}$ (для $\overline{X}_{\text{к}} > \overline{X}_{\text{п}}$) змінюється тільки за рахунок «вимивання» (заміщення) адсорбенту, що знаходиться в апараті, свіжим адсорбентом.

Якщо за час $d\tau$ в апарат вводиться адсорбент у кількості dL і в такій самій кількості відводиться, а концентрація $\overline{X}$ змінюється на $d\overline{X}$, то для запису матеріального балансу використовуємо рівність

$$V_{\text{а}}\left(\overline{X}_{\text{к}} - d\overline{X}\right) = \left(V_{\text{а}} - dL\right)\overline{X}_{\text{к}} + dL\overline{X}_{\text{п}}. \tag{3.42}$$

Звідки

$$V_{\text{а}}d\overline{X} = \left(\overline{X}_{\text{к}} - \overline{X}_{\text{п}}\right)dL. \tag{3.43}$$

Оскільки $dL = L_{\text{с}}d\tau$, останню рівність представимо у такому вигляді

$$\frac{d\overline{X}}{d\tau} = \frac{L_{\text{с}}}{V_{\text{а}}}\left(\overline{X}_{\text{к}} - \overline{X}_{\text{п}}\right) = \frac{\overline{X}_{\text{к}} - \overline{X}_{\text{п}}}{\tau}. \tag{3.44}$$

Після заміни інертного газу робочим концентрація $\overline{X}$ буде змінюватися в результаті адсорбції. Цю зміну можна визначити за основним рівнянням масопередачі наступним чином

$$V_{\text{а}}d\overline{X} = \beta F\Delta\overline{Y}_m d\tau = \beta V_{\text{а}}\sigma\Delta\overline{Y}_m d\tau, \tag{3.45}$$

де σ – питома поверхня адсорбенту за умов псевдозрідження.

З рівняння (3.45) слідує

$$\frac{d\bar{X}}{d\tau} = \beta\sigma\Delta\bar{Y}_m . \qquad (3.46)$$

В умовах стаціонарного процесу концентрація $\bar{X}_к$ в апараті залишається постійною, оскільки зміна концентрації в результаті «вимивання» компенсується її зміною в результаті адсорбції.

Тоді, використовуючи рівняння (3.44) і (3.46), визначають необхідний час перебування адсорбенту в апараті τ за формулою

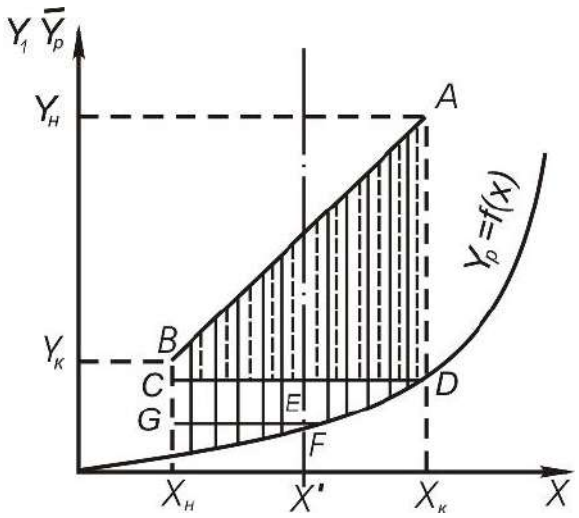


Рисунок 3.23 – Визначення рушійної сили під час секціонування

$$\tau = \frac{1}{\beta\sigma}\frac{\bar{X}_к - \bar{X}_н}{\Delta\bar{Y}_m} . \qquad (3.47)$$

Знаючи величину τ, визначають робочу ємність апарату за формулою

$$V_а = L_с\,\tau . \qquad (3.48)$$

Недоліком адсорбції в киплячому шарі порівняно з адсорбцією в шарі, що рухається, є втрата рушійної сили процесу (рис. 3.23).

Різниця ординат між робочою лінією *AB* і рівноважною кривою, яка являє собою зміну рушійної сили у протитечійному процесі адсорбції $\bar{Y}_р = f(X)$ в шарі адсорбенту, що рухається (поки процес йде у зовнішньодифузній області).

Приймаючи в псевдозрідженому шарі повне перемішування твердої фази, матимемо однакову робочу концентрацію у всьому обсязі шару, рівну концентрації виходу $\bar{X}_к$, а зміна рушійної сили виразиться різницею ординат між прямими *AB* і *CD* (штрих пунктирні прямі).

Контрольні питання

1. Яке призначення процесу адсорбції в харчових технологіях та які основні етапи його реалізації?
2. Які основні вимоги до промислових адсорбентів та які саме адсорбенти поширені у харчовій технології?
3. Як класифікуються пори адсорбентів за своїми розмірами?
4. Які способи підвищення поглинальної здатності сорбентів?
5. У чому переваги та недоліки періодичних та безперервних процесів адсорбції?
6. Якими факторами визначається рівновага у процесах адсорбції?
7. Якими величинами визначається час захисної дії адсорбенту?

8. Як змінюється фронт адсорбції у часі?

9. Що таке період формування фронту адсорбції?

10. Що таке динамічна активність шару адсорбенту?

11. Як графічно виражається залежність часу захисної дії від довжини поглинального шару?

12. Як записується матеріальний баланс процесу адсорбції?

13. Який вид має критеріальне рівняння, що описує кінетику процесу адсорбції?

14. Яка класифікація адсорберів?

15. Як представити схему колонного адсорбера, адсорбер-фільтра, одно- та багатоступінчастих адсорберів з псевдозрідженим шаром?

16. У чому сутність іонообмінних процесів у харчовій технології?

17. Які сфери застосування іонообмінних процесів у харчовій технології?

18. Як працює іонообмінна установка періодичної дії?

19. Як працює іонообмінна колона з пневматичним перемішуванням?

20. Які основні десорбуючі агенти?

21. Що таке утримуюча здатність адсорбенту та як вона визначається?

22. Яка послідовність технологічного розрахунку адсорбера з нерухомим шаром?

23. Який механізм адсорбції у шарі нерухомого зернистого адсорбенту?

24. Як виглядає залежність швидкості переміщення фронту рівних концентрацій від висоти шару адсорбенту?

25. Які порядок і цілі розрахунку апаратів з зернистим адсорбентом, що рухається?

26. Як працює апарат з циркулюючим псевдозрідженим пилоподібним адсорбентом?

27. Які схеми адсорбційних установок застосовуються для очищення розчинів та газових викидів?

Розділ 4. ПРОЦЕСИ ДИФУЗІЇ ТА ЕКСТРАКЦІЇ

Викладено загальні кінетичні закономірності процесу екстрагування. Наведено класифікацію та основні види екстракторів для систем рідина-рідина, рідина-тверде тіло.

4.1. Основні поняття та визначення

Екстрагуванням називається процес вилучення одного або кількох компонентів із суміші речовин шляхом обробки її рідким розчинником, що володіє здатністю вибірково розчиняти тільки цільові компоненти. Фізична сутність екстрагування полягає в переході компонента, який вилучається (екстрагується) з однієї фази (рідкої або твердої) у фазу екстрагента під час їх взаємного контакту. Екстрагування відноситься до гетерогенних масообмінних процесів і може проводитися періодично або безперервно. Воно використовується в різних галузях харчової промисловості: для отримання цукру, рослинних олій, розчинної кави, соків, вітамінів, настоянок, відварів .Це є причиною деякої нечіткості і різноманіття термінів, що виражаються в тому, що одне і те поняття позначається порізному. Наприклад, рідкий напівпродукт, що містить видобутий компонент, називають *«екстрактом», «соком», «місцеллою», «продуктом вилучення», «витяжкою»*. Має місце і різномаїття в назвах апаратів для екстрагування : «*екстрактор», «настійник», «перколятор», «розчинник», «дифузор»*. Навіть у спеціальній літературі нечітко встановлюється зміст таких основних понять, як *«дифузія», «екстрагування», «екстракція»*, *«вилуговування», «перколяція», «розчинення»*. Всі ці терміни рівноправні і означають у найбільш загальному випадку процес проникнення розчинника в масу твердої або рідкої частинки, розчинення екстрагуємої речовини, перенесення цієї речовини всередині частинки дисперсної фази і масовіддачу від поверхні частки до рідини (в дисперсійне середовище).

У харчовій промисловості найбільш поширений процес екстрагування в системах рідина-тверде тіло: вилучення цукру з буряка в цукробуряковому виробництві, вилучення олій з насіння у виробництві рослинних олій, отримання ефірних олій в ефіроолійному виробництві, екстрагування ферментів з культур цвілевих грибів у виробництві ферментних препаратів, виробництво вина, пива, крохмалю, лікеро-горілчаних виробів, розчинних кави та чаю та ін.

Рідинна екстракція (екстрагування в системах рідина-рідина) застосовується у виробництвах, пов'язаних з отриманням спирту, вина, рослинних олій та інших харчових продуктів.

Складність процесів екстрагування полягає в тому, що швидкість вилучення цільових компонентів визначається великою кількістю параметрів,

які важко піддаються узагальненню та аналізу. Вилучений компонент може знаходитися у твердому пористому матеріалі або краплях рідини, у твердому або рідкому стані; пористий дисперсний твердий матеріал або краплі рідини, що формують дисперсну фазу, мають складну внутрішню структуру будови і можуть бути інертними носіями цільового компонента або взаємодіяти з ним; розчинник може мати різну вибірковість по відношенню до компонентів, що містяться в твердій або рідкій фазі – носія, і, нарешті, фаза – носій (тверда або рідка) може чинити різний опір процесу вилучення. Крім того, на механізм процесу екстрагування істотно впливають умови рівноваги і кінетики, які залежать від фізико-хімічних властивостей розчинника і цільового компонента, температури, тиску, а також часу протікання процесу і продуктивності екстракційного обладнання.

Рушійною силою дифузії компонентів з вихідних технологічних середовищ в екстрагенти є різниця концентрацій в обох середовищах, тобто процес екстракції базується на законах дифузії і рівноважного розподілу перехідних компонентів між двома фазами (рідина – рідина, тверде тіло – рідина). Однак теоретичний опис, методи інженерного розрахунку та апаратурне оформлення процесів екстракції з рідких і твердих вихідних сумішей різні, тому вони нижче розглядаються окремо.

4.2. Екстракція в системі рідина-рідина

Рідкі фази, що беруть участь у процесі екстракції, носять назви *екстрагент (розчинник*) та *вихідний розчин*. Компонентами, що вилучаються, можуть бути органічні та неорганічні речовини.

У початковий момент процесу вихідні фази (первинний розчин та екстрагент) приводять у тісний контакт, що забезпечує великі поверхні взаємодії між ними. В результаті одержують дві фази, які називаються *екстрактом* та *рафінатом.* Екстракт являє собою розчин вилученого компонента в екстрагенті, рафінат – залишковий вихідний розчин. Зазвичай одна фаза є суцільною, а друга – дисперсною, що розподіляється у першій вигляді крапель.

Екстрагування включає такі основні операції:

1) змішування вихідної суміші речовин та екстрагента з метою більш тісного контакту між ними;

2) механічний поділ двох фаз, що не змішуються, на екстракт і рафінат;

3) видалення та регенерацію екстрагента та рафінату.

Для успішного проведення екстракції вихідний розчин та екстрагент повинні бути взаємно нерозчинні один в одному. Вибір екстрагента в кожному конкретному випадку являє собою складне завдання, оскільки необхідно вміти визначати або оцінювати характер сил взаємодії молекул екстрагента і речовини, що розчиняється.

Для промислового використання екстрагента необхідно, щоб він мав: малу розчинність у первинному розчиннику; гарною вибірковістю (селективністю), тобто здатністю витягувати з вихідної суміші або матеріалу тільки один (цільовий) компонент або групу компонентів; високим коефіцієнтом розподілу k_P, що дозволяє знизити витрату розчинника на одиницю вихідної суміші; високим коефіцієнтом дифузії D, що дозволяє збільшити швидкість процесу і, отже, зменшити розміри екстрактора; негорючістю чи вузькою межею температур спалаху; некорозійними властивостями по відношенню до матеріалу апаратури; низькою температурою замерзання чи застигання; нешкідливістю для здоров'я обслуговуючого персоналу; низькою теплоємністю, високою леткістю, низькою теплотою випаровування, низькими витратами на регенерацію.

Рівновага в системах рідина-рідина. **Розрахунок статики процесу**. У системах рідина-рідина зазвичай існує дві фази (дві рідини, що не змішуються) і три компоненти, тобто такі системи називаються потрійними. Тому згідно з правилом фаз число параметрів, що визначають стан системи, буде

$$3 + 2 = 2 + N, \quad N = 3.$$

Рівноважний розподіл третього компонента між двома рідкими фазами фіксується значеннями концентрацій у кожній фазі та температурою і наочно виражається за допомогою трикутної діаграми (рис. 4.1).

У цій діаграмі відсотковий вміст компонентів *A, B* і *C* відкладено на сторонах трикутника, склад суміші визначається точками (*M*), розташованими всередині нього, а точки *S*, що лежать на його сторонах визначають склади бінарних сумішей. Компонент розчинний в *A* і *C* у всіх співвідношеннях, компоненти *A* і *C* обмежено розчинні один в одному.

Склад потрійної суміші визначають на сторонах трикутника довжиною відрізків, що відсікаються паралельними сторонам лініями, проведеними через точку *M* (на рис. 4.1: 35% *A*; 25%; 40% *C*). Крива *RE* обмежує область взаємної розчинності компонентів і виражає рівноважний розподіл компонента *B* в *A* і *C*. Точки, що лежать під граничною кривою *RE*, відповідають області розшарування рідин *A* і *C*; точки, що розташовані вище граничної кривої, знаходяться в області повної взаємної розчинності компонентів, де існує лише одна фаза. Склад рідин, що розшаровуються в процесі рівноважного насичення під граничною кривою для точки *M* характеризується точками *R* і *E*. Всі суміші вздовж лінії RE утворюють два шари складу *R* і *E*.

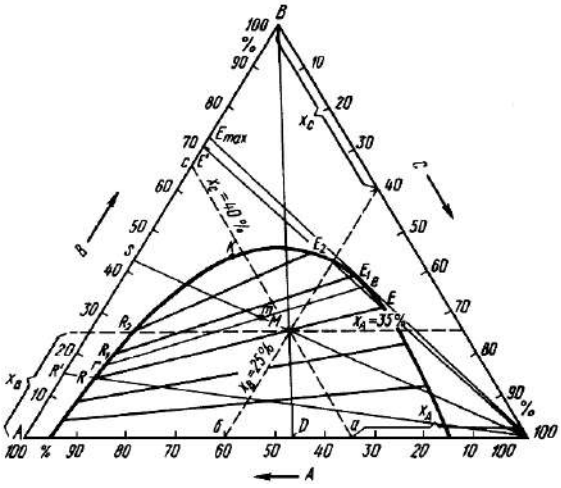


Рисунок 4.1. – Трикутна діаграма

Так як отримана після екстракції суміш розшаровується на дві фази: екстракт *E*, збагачений компонентом *B*, і збіднений рафінат *R*, які знаходяться в рівновазі, то побудована за експериментальними даними лінія *ER*, що з'єднує точки рівноважних концентрацій для рафінату і екстракту називається лінією рівноважних концентрацій (*конодою*) і буде перебувати всередині трикутної діаграми під граничною кривою *RE*. Кут нахилу цієї лінії залежить від коефіцієнта розподілу, що визначається як

$$k_{\text{р}} = y^*/x, \tag{4.1}$$

де y^* і x – рівноважні частки компоненту, що розподіляється в екстракті і рафінаті відповідно.

За величиною коефіцієнта розподілу судять про екстракційну здатність розчинника: чим більше k_p, тим вище здатність даного розчинника вилучати цільовий компонент.

Для оцінки розділяючої здатності розчинника використовують співвідношення

$$\frac{k_{P1}}{k_{P2}} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \frac{y_1}{y_2} : \frac{x_1}{x_2} = \beta \quad . \tag{4.2}$$

Величину β називають *коефіцієнтом, або фактором поділу в екстракції*, який показує, у скільки разів відношення рівноважних концентрацій компонентів, що розділяються, в екстракті більше порівняно з рафінатом. Концентрації частіше виражають в абсолютних або відносних масових частках (або відсотках).

За даними трикутної діаграми можна побудувати діаграму рівноваги типу x-y (x – вміст компонента, що екстрагується *B*, в рафінаті, а y – в екстракті), зручну для подальшого розрахунку процесу (рис. 4.2).

Випадку, представленому на рис. 4.1 відповідає $k_p > 1$; для $k_{\text{р}} < 1$ коноди будуть нахилені у зворотному напрямку, а коли $k_p = 1$ вони будуть паралельні стороні *AC*. Число таких конод в межах граничної кривої дорівнює безкінченності. У випадку перетину конод в одній точці можна визначити положення фокусу *O* за двома відомими конодами, що дозволяє наносити будь-які інші точки у випадку відсутності для них експериментальних даних і побудувати графік рівноважного розподілу.

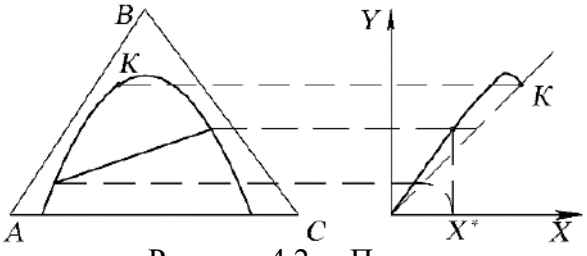


Рисунок 4.2. – Перетворення діаграми рівноваги екстракції

Коноди в межах граничної кривої зі збільшенням компонента стають все менше і менше, перетворюючись на точку перегину K (у критичну точку). Тут два рідинні шари стають ідентичними за складом і густиною. Рівноважний розподіл третього компонента (наприклад, B) між фазами (A і C) у розрахунках процесу екстракції можна подати у вигляді коефіцієнта розподілу k_p.

Зі зміною вмісту компонента B у суміші рівноважні склади будуть розташовуватися на інших хордах рівноваги. Переміщення від сторони трикутника AC до критичної точки K відповідає зникненню поверхні розділу між фазами в процесі їх розшаровування, тобто коли система стає гомогенною.

Під час розшаровування суміші M на фази R і E склади останніх знаходяться на одній прямій зі складом вихідної суміші. Маси фаз R і E відносяться як довжини відрізків MO і MR. Це правило пропорційності (правило важеля) є загальним, і тому воно справедливе для випадків, коли до суміші двох компонентів додається третій. Якщо до суміші A і B, склад якої виражається точкою S, доданий компонент, то склад отриманої потрійної суміші виразиться точкою M на прямій CS, причому

$$\frac{G_C}{G_S} = \frac{MS}{MC}, \tag{4.3}$$

Це рівняння виводиться з подібності трикутників СМб і MSc (на рис. 4.1).

Поділ суміші можливий, якщо точка M розташовується в ділянці діаграми, обмеженою бінодальною кривою. Проводячи через точку M пряму RE (коноду) під кутом

$$\alpha = arctg\frac{y-x}{x} = arctg(k_p - 1), \tag{4.5}$$

можна визначити на її кінцях, що лежать на бінодальній кривій, склади фаз після їх розшарування: склад рафінату – у точці R, екстракту – у точці E.

Кількість екстракту

$$G_E = G_M \frac{RM}{ME}, \tag{4.6}$$

де загальна кількість суміші

$$G_M = G_A + G_B + G_C; \tag{4.7}$$

кількість розчинника

$$G_C = (G_A + G_B)\frac{SM}{MC}. \tag{4.8}$$

Кількість рафінату

$$G_R = G_M \frac{ME}{RE}. \tag{4.9}$$

Кількість екстракту після випаровування розчинника C, якщо знехтувати розчиненням компонента B у рафінаті, можна визначити за формулою

$$G_E^{`} = G_E - G_C. \tag{4.10}$$

Вміст в екстракті компонента визначається відрізком $AE`$ на перетині лінії, проведеної з точки $C$ через точку $E$, зі стороною $AB$ трикутника. Вміст у рафінаті компонента визначається відрізком $AR`$. Якщо провести дотичну з точки C до бінодальної кривої і продовжити її до перетину зі стороною AB, то отримаємо відрізок AE_{max}, який характеризує максимально можливий вміст компонента в екстракті. Тут можна визначити положення точок m і r, якщо провести через точку дотику e коноду er.

Користуються також діаграмою, наведеною на рис. 4.3. Координати осей $C/(A+B)$ і $B/(A+B)$ це відношення компонентів C і B до суми $A+B$. Значення X та Z для певної хорди відповідають складу рафінату, а Y та Z для тієї ж хорди – складу екстракту.

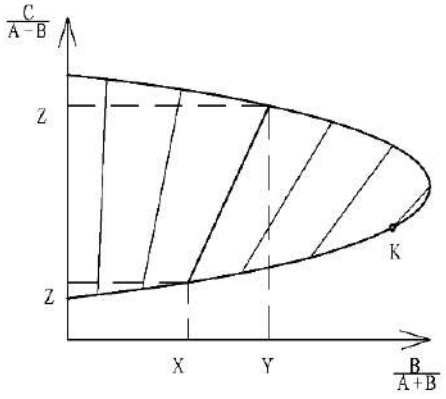


Рисунок 4.3 –Прямокутна діаграма рівноваги екстракції

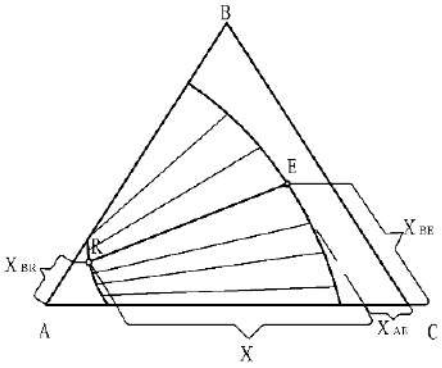


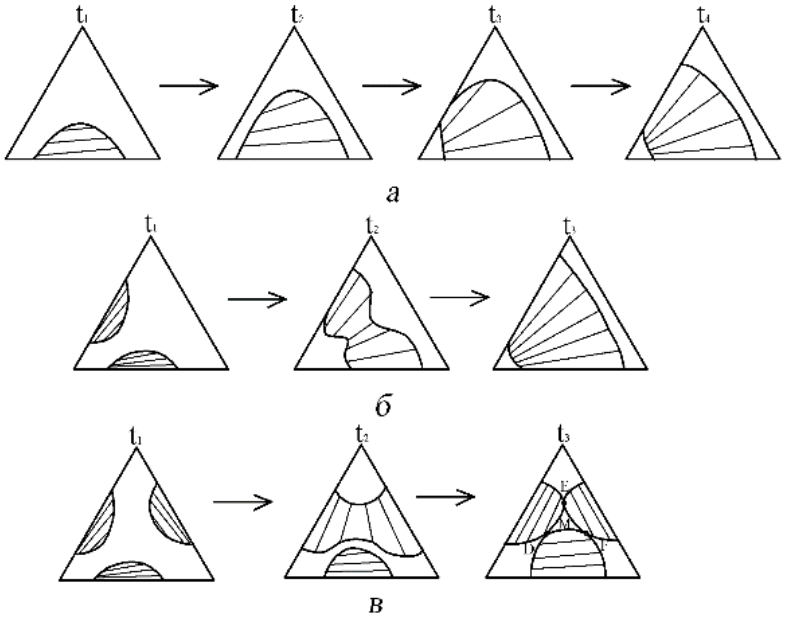
Рисунок 4.4 – Рівноважні криві другого роду

Крім розглянутих типових кривих рівноваги, зустрічаються криві другого роду, що не мають критичної точки (рис. 4.4).

Зі зміною температури система першого роду може перейти до системи другого роду (рис. 4.5 а).

Деякі системи мають за певної температури дві області обмеженої розчинності, які за зміни температури зливаються, утворюючи систему другого роду (рис. 4.5, б). Можлива також система з трьома областями обмеженої розчинності, яка після зміни температури може дати три рідкі фази складу *D*, *E* і *F* (рис. 4.5, в).

Зміна розчинності малорозчинних рідин, викликана зміною зовнішнього тиску, дуже невелика і в більшості випадків цим можна знехтувати. Отже, положення лінії рівноваги на трикутній діаграмі зі зміною зовнішнього тиску майже не змінюється, тобто діаграма рівноваги зберігає свій первісний вигляд для значної області тисків.



а – одна область обмеженої розчинності; б – дві області обмеженої розчинності;
в – три області обмеженої розчинності

Рисунок 4.5 – Вплив температури на рівновагу екстракції

4.3. Конструкції і принцип дії екстракторів

Відомо безліч конструкцій екстракторів для систем рідина-рідина, обумовлене різницею характеру та режиму технологічних процесів, що здійснюються. Ефективність роботи апаратів за інших рівних умов залежить від досконалості контактування рідкої вихідної суміші та екстрагента, а також від чіткості поділу отриманої гетерогенної суміші на екстракт і рафінат. Велика поверхня контакту досягається диспергуванням однієї з рідких фаз (екстрагента або вихідної суміші), а чіткість поділу (розшарування) – відокремленими гравітаційними відстійниками, поєднанням в одному корпусі спеціальних

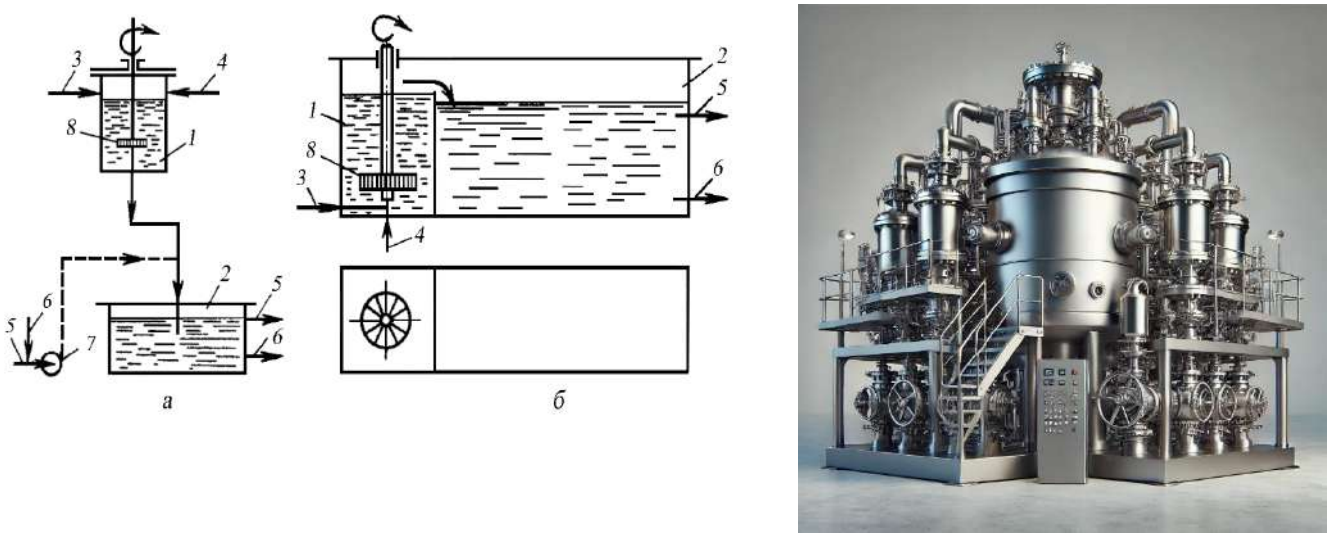
розшаровуючих пристроїв зі змішувальними та створенням поля відцентрових сил. До екстракторів пред'являють також ряд інших вимог: висока питома продуктивність, простота і надійність конструкції, мала металомісткість, низька витрата енергії.

Всеосяжна класифікація екстракційних апаратів складна, проте їх можна класифікувати за окремими характерними ознаками.

За принципом організації процесу всі екстрактори ділять на апарати періодичної та безперервної дії. Перші застосовують головним чином, в лабораторній практиці або малотоннажному виробництві.

В аспекті цієї проблеми напрошується класифікація за способом контакту взаємодіючих потоків (фаз). За цієї умови апарати можна розділити на дві відносно великі групи. До першої групи належать секційовані (ступінчасті) апарати, що характеризуються багаторазовим або ступінчастим (стрибкоподібним) міжфазним контактом. До другої – належать апарати з безперервним контактом взаємодіючих потоків на всьому шляху їх руху (диференційно-контактні апарати).

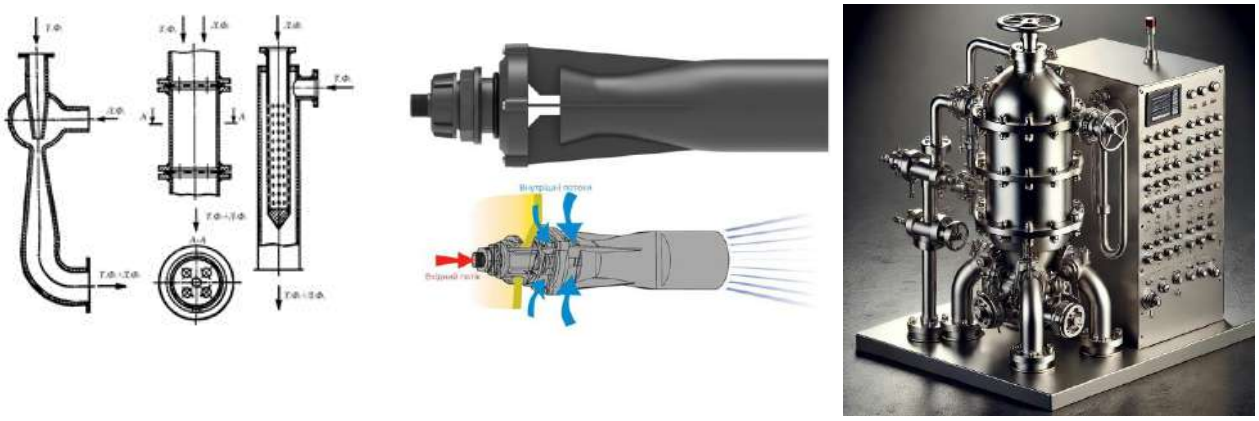
Найпростішим одноступенчастим змішувально-відстійним екстрактором є апарат з мішалкою (рис. 4.6 а). Після перемішування завантажених кількостей вихідної суміші та екстрагента мішалку зупиняють, надаючи суміші рідин можливість розшаровуватися.



а – апарат з відокремленими змішувальною та відстійною камерами; б – екстрактор з суміщеними камерами; 1 – змішувальна камера; 2 – відстійна камера; 3 – вихідна суміш; 4 – екстрагент; 5 – екстракт; 6 – рафінат; 7 – відцентровий насос; 8 – турбінна мішалка
Рисунок 4.6 – Схеми та вигляд одноступінчастого змішувально-відстійного екстрактора

Отримані екстракт та рафінат вивантажуються і процес повторюється. Одноступінчасті екстрактори можуть працювати також безперервно, якщо поєднувати змішувальну камеру з відстійною камерою безперервної дії (рис. 4.6, а, б). Обидві камери можуть бути або відокремлені і з'єднані трубопроводом (рис. 4.6 а), або більш компактно розташовані в одному корпусі

(рис. 4.6 б). Змішувальна камера може бути замінена відцентровим насосом (показано пунктиром на рис4.6, а).



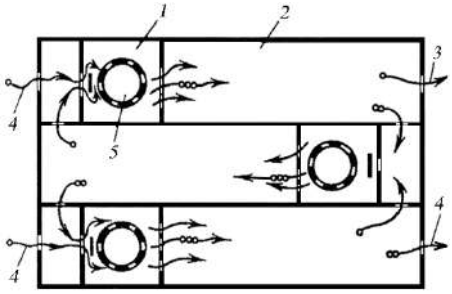
а б в г д

а, г – інжекторний; б, д – діафрагмовий; в – трубчастий;
Рисунок 4.7. – Типи змішувачів

Крім мішалок, застосовують інжекторні, діафрагмові, трубчасті змішувачі, відцентрові насоси. На рис. 4.7 наведено деякі з найбільш поширених типів змішувачів (*ВФ* – важка фаза, *ЛФ* – легка фаза).

Для більш повного вилучення цільових компонентів з вихідної суміші та отримання екстракту високої концентрації застосовують багаторазову екстракцію, тобто забезпечується багаторазове контактування вихідного розчину зі свіжими порціями або зустрічним потоком екстрагента. Процес проводять часто в апаратах, що являють собою ряд послідовно з'єднаних одноступінчастих екстракторів.

Серед апаратів типу «змішувач-відстійник» знайшли застосування багатоступінчасті або багатосекційні ящикові екстрактори (рис. 4.8), які складаються з ряду одноступінчастих апаратів, схематично показаних на рис.4.6 б, із загальним корпусом. Тут вихідний розчин і екстрагент рухаються протитечією, послідовно перемішуючись в кожній секції і розшаровуючись перед надходженням в змішувальну камеру наступної секції. Турбінні мішалки здійснюють не тільки перемішування обох рідин, але також транспортують їх подібно до відцентрових насосів.



1 – камера змішування;
2 – камера відстоювання;
3 – легка фаза; 4 – важка фаза;
5 – турбінна мішалка
Рисунок 4.8. –
Триступінчастий ящиковий
екстрактор (план)

Перевагою ящикових екстракторів є: висока ефективність (великий ступінь наближення до рівноваги), можливість роботи з будь-яким співвідношенням витрат вихідної суміші та екстрагента, мала чутливість до

присутності в рідинах зважених твердих частинок, доступність нарощування числа секцій, збереження розподілу робочих концентрацій обох фаз під час тривалих зупинок, надійність переходу від малих моделей до промислових апаратів. До недоліків цих конструкцій відносяться: громіздкість, обумовлена великим об’ємом відстійних камер; велика займана площа та наявність великої кількості приводів.

Групу диференційно-контактних екстракторів формує безліч конструкцій колонних апаратів, які можна розділити на апарати з безперервним контактом взаємодіючих потоків на всьому шляху їх руху і на секційовані колонні апарати, що характеризуються переривчастим багаторазовим або ступінчастим (стрибкоподібним) міжфазним контактом.

Найбільш простими за устроєм є односекційні барботажні апарати з зернистими твердими речовинами. Ці апарати застосовуються у випадках, коли для проведення процесу екстракції достатньо одного контакту вихідного потоку з одним шаром рідини. Для прискорення протікання процесів ці апарати часто забезпечуються механічними, інжекційними, пульсаційними і вібраційними пристроями для перемішування.

Простотою конструкції і доступністю використання численних металевих і неметалевих конструкційних матеріалів відзначаються насадкові колони (рис. 4.9). Застосовують ці колони для здійснення процесу екстракції за умови невисокої необхідної ефективності.

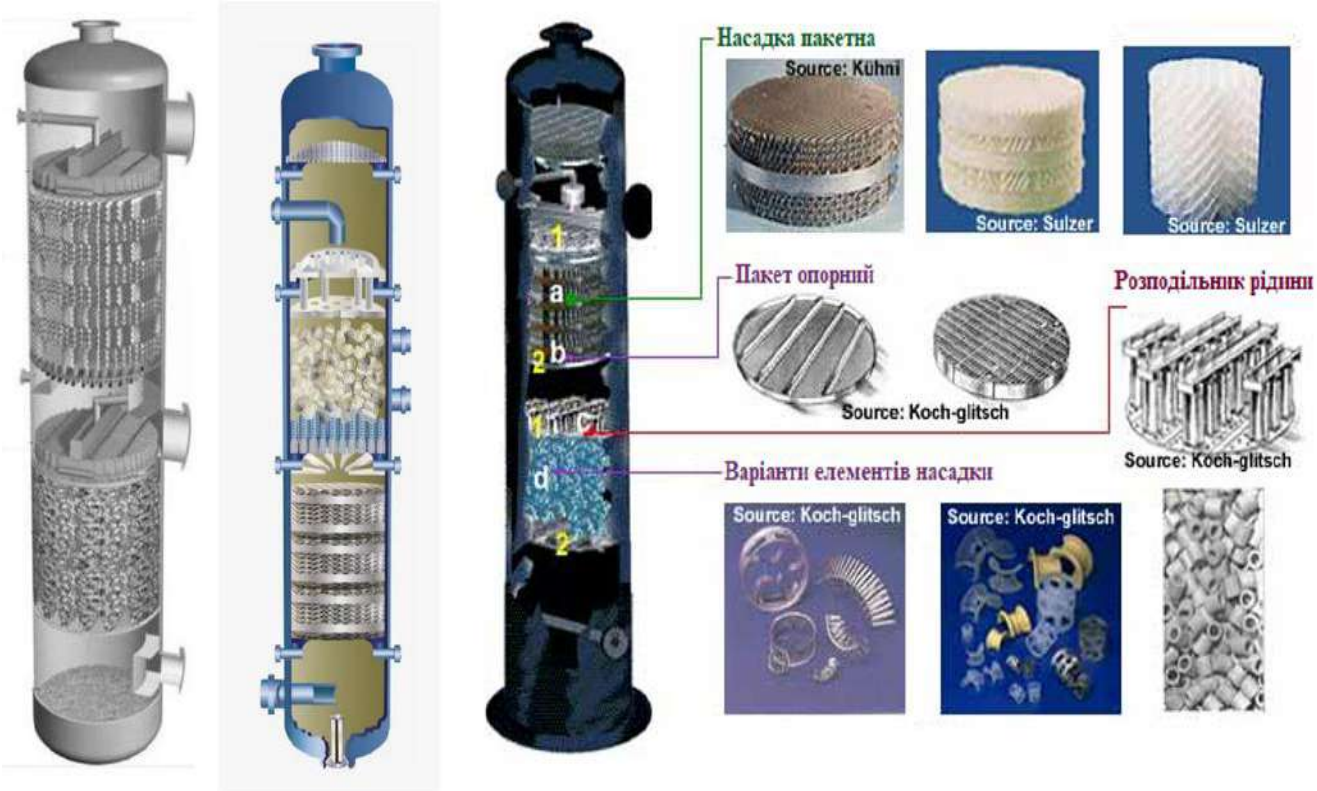
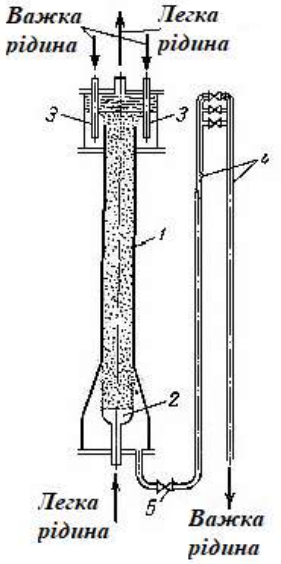


Рисунок 4.9. – Насадкові колони та типи насадок

Безперервний міжфазний контакт відбувається також у розпилювальних колонах (рис. 4.10), де одна з взаємодіючих фаз завжди попередньо диспергується і рухається назустріч суцільному потоку іншої фази. Проходячи через отвори розподільника, легка фаза у вигляді крапель рухається знизу вгору крізь важку фазу, що заповнює сумішеві зони колони. До цієї зони зверху і знизу примикають відстійні зони, що зазвичай мають більший порівняно із змішувальною зоною діаметр для кращого відстоювання рідин. У верхній відстійній зоні краплі зливаються і утворюють шар легкої фази, яка відводиться зверху колони. Важка рідина видаляється з нижньої частини колони через гідравлічний затвор, за допомогою якого досягається повне заповнення рідиною технологічного простору екстрактора.



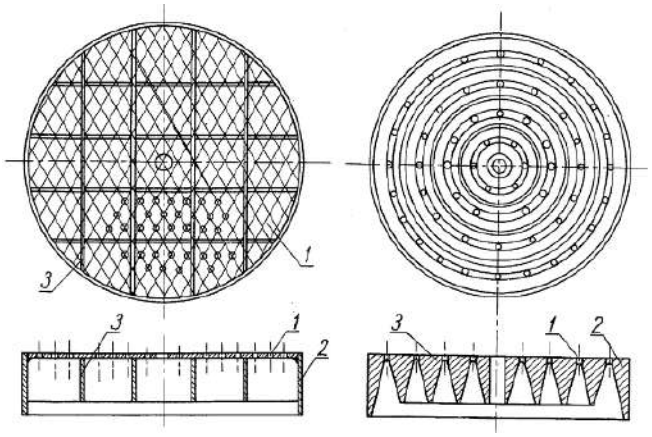
1 – корпус;
2 – розпилювач легкої рідини;
3 – труби для вводу важкої рідини;
4 – гідравлічний затвор;
5 – регулюючий вентиль
Рисунок. 4.10 – Розпилювальний екстрактор

Кожній швидкості важкої рідини повинна відповідати деяка гранично допустима швидкість легкої рідини, і навпаки. Наслідком порушення допустимого технологічним регламентом для конкретного апарату співвідношення між витратами важкої і легкої фаз може супроводжуватись порушенням протитечії і «захлинанням» колони. Аналогічний вплив має зменшення частки поперечного перерізу апарату розподільником для дисперсної фази: краплі укрупняються і легко захоплюються суцільною фазою. Для зменшення ймовірності виникнення явища «захлинання» розподільник дисперсної фази встановлюють у нижній розширеній частині колони, де швидкість суцільної фази зменшується, а суцільну фазу виводять, як показано на рис. 4.10, щоб усунути збурення потоку на вході в колону.

Розпилювальні екстрактори характеризуються високою продуктивністю, але разом з тим дуже низькою інтенсивністю масопередачі, обумовленою зворотним (поздовжнім) перемішуванням (осьовою дисперсією). Величина висоти одиниці перенесу (*ВЕП*) в них досягає декількох метрів, що і є основною причиною дуже обмеженого промислового застосування розпилювальних колон.

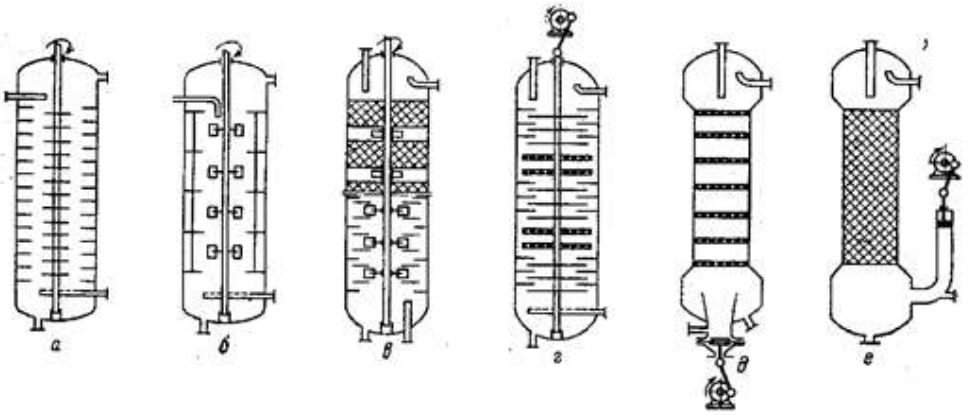
Основною відмінною особливістю колонних апаратів з багатократним ступінчастим контактом взаємодіючих потоків є поділ їх на секції горизонтальними розподільними пристроями. В основі кожної секції є такий пристрій, призначений для створення тісного контакту взаємодіючих потоків, тобто максимально можливої міжфазної поверхні. Ці розподільні пристрої зазвичай називають тарілками, а колонні апарати – тарілчастими.

Загальною ознакою всіх тарілчастих колонних екстракторів є барботаж диспергованого потоку легкої фази через шар суцільної рідкої фази на кожній тарілці. У техніці рідинної екстракції знайшли застосування лише апарати із ситчастими тарілками (рис. 4.11). Специфічні особливості процесів рідинної екстракції (необхідність диспергування одного з взаємодіючих потоків і подальшого розшарування емульсії в кожній секції) зажадали розробки апаратів, в яких здійснюється примусове диспергування з передачою взаємодіючим потокам зовнішньої енергії.



1 – тарілка; 2 – бортик; 3 – перегородки
Рисунок – 4.11. Тарілка ситчаста

Серед цих апаратів найбільшого поширення набули конструкції, схематично представлені на рис. 4.12: роторно-дискові екстрактори *(РДЕ)*, асиметричні роторно-дискові екстрактори (*АРДЕ*, на рисунку не показаний), колони з зонами механічного перемішування і розшарування, що чергуються (типу «Мікско» і Шейбеля), з вібруючими перфорованими тарілками

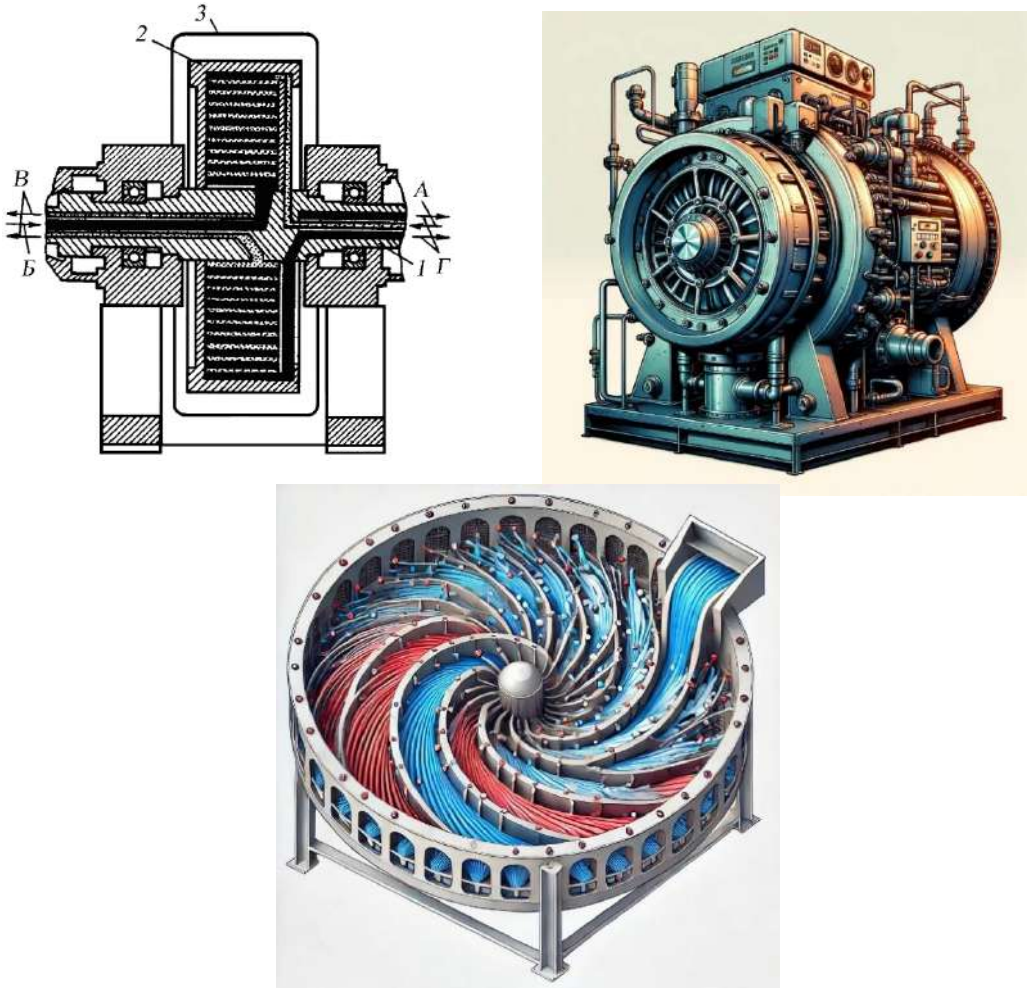


а – роторно-дисковий екстрактор; б – колона «Мікско»; в – колона Шейбеля (1 – з шарами насадки; 2 – з капсульованими мішалками); г – вібраційна колона; д – пульсаційна ситчаста колона; е – пульсаційна насадкова колона
Рисунок 4.12. – Колонні апарати з механічними пристроями перемішування

також пульсаційні колони, де перемішування та диспергування рідинних потоків здійснюється шляхом передачі їм коливального руху. Поліпшене контактування

фаз досягається в колонах з мішалками, проте супроводжується посиленим поздовжнім перемішуванням.

Особливе місце серед екстракторів із фіксованою поверхнею контакту займають відцентрові апарати. На рис. 4.13 представлена схема екстрактора. Основною частиною апарату є ротор, насаджений на вал, який обертається із частотою від 2000 до 5000 хв$^{-1}$. Ротор виконано у вигляді спіралі. Масообмін здійснюється у її каналах. Важка та легка рідини безперервно подаються насосами, причому легка рідина підводиться до периферії спіралі, а важка – до центру. Під час обертання ротора під дією відцентрової сили, що виникає, важка рідина відкидається до периферії, проходячи через легку. Стінки спіралі можуть бути зроблені з отворами. Подача і відведення рідин зазвичай здійснюється через порожнистий вал.



1 – порожнистий вал; 2 – ротор; 3 – кожух; А – вхід легкої рідини; Б – вхід тяжкої рідини; В – вихід легкої рідини; Г – вихід важкої рідини

Рисунок 4.13 – Схема та вигляд відцентрового екстрактора

Внаслідок відносно малої різниці питомої ваги рідин і великої сили тертя між шарами, хвилеутворення руйнує спокійну струменеву течію за умови порівняно малих відносних швидкостей рідин. Зустрічний рух у вигляді плоских шарів у каналах екстрактора неможливий, тому необхідно, щоб у стрічці були отвори. У цьому випадку рідини рухаються не тільки вздовж каналів, утворених спіраллю, але також у радіальному напрямку, перетікаючи з каналу в канал. За

умови відносно невеликої кількості легкого екстрагенту важка рідина, що просувається від осі барабана до його периферії, захоплює легку рідину і обидва шари рухаються відносно стінок каналу в напрямку, зворотному обертанню барабана. В результаті тертя об стінки потік турбулізується, і масообмін між шарами інтенсифікується. На рис. 4.14 показана схема руху рідин у каналах барабана, що обертається за годинниковою стрілкою. Важка рідина перетікає з каналу *А* у канал *Б* і далі в канал В, легка рідина проходить канали в зворотному напряму. Обидва шари рухаються в каналах у напряму, зворотному обертанню барабана.

Рисунок 4.14 – Схема руху рідини в каналах барабана відцентрового екстрактора

За певних співвідношень між кількістю легкої рідини, що пропускається через екстрактор, та її тиском на виході з екстрактора створюються оптимальні умови роботи. Зменшення тиску на виході легкої рідини за постійної витрати може викликати затоплення екстрактора: в лінії, що відводить з апарату легку рідину, з'являється важка рідина. Найбільша ефективність екстракції спостерігається за умови роботи в режимі, близькому до затоплення у зворотній лінії легкої фази. Збільшення тиску на виході легкої рідини може супроводжуватись затопленням екстрактора, що характеризується появою легкої фази в лінії, яка відводить з екстрактора важку рідину.

Максимальний тиск, що досягається на виході легкої рідини, що відповідає затопленню, визначається як граничний тиск. Максимальна кількість обертів ротора визначається за рівнянням

$$\Delta P_{л.ф.} = 2\Delta\rho\varpi^2 r^2 g, \qquad (4.11)$$

де $\Delta\rho$ – різниця густини рідин;

ϖ – частота обертання роторів, с$^{-1}$;

r – радіус ротора, м.

Затоплення екстрактора відбувається за умови

$$\Delta P_{л.ф.з} = 2\Delta\rho\varpi^2\left(r^2 - V_c / \pi b\right)g, \qquad (4.12)$$

де $\Delta P_{л.ф.з}$ – тиск легкої фази на виході в умовах захлинання;

V_c – місткість ротора по суцільній фазі, м^3;

b – ширина ротора, м.

Сумарна продуктивність по легкій і важкій рідині промислових екстракторів становить до 9 м^3/год, число теоретичних ступенів поділу досягає порядку 7 – 8. Складність виготовлення та обслуговування екстрактора, а також порівняно велика питома витрата енергії обмежують його застосування в харчовій промисловості.

4.4. Екстракція шляхом однократного контакту

Схема процесу екстракції шляхом одноразового контакту наведено на рис. 4.15. Якщо рідини взаємно нерозчинні, інтегрування рівняння матеріального балансу

$$G\,dy = -L\,dx, \tag{4.13}$$

проводиться в межах

$$-L\int_{x_0}^{x_1} dx = G\int_{0}^{y_1} dy, \tag{4.14}$$

звідки

$$-L(x_1 - x_0) = Gy_1, \tag{4.15}$$

або

$$\frac{y_1}{x_1 - x_0} = -\frac{L}{G}, \tag{4.16}$$

де x_0 – початковий вміст компонента *B*, що екстрагується в *A*;

x_1 – кінцевий вміст екстрагуємого компонента *B* в *A*;

y_1 –вміст компонента В в екстрагенті;

L – кількість чистої рідини *A*;

G – кількість чистої рідини *C* (екстрагент).

Знак «–» у співвідношенні (4.14) вказує на те, що концентрація компонента, що розподіляється, в даній фазі падає.

Як випливає із рівняння (4.13), у координатах y–x робоча лінія є прямою з негативним тангенсом кута нахилу (рис. 4.16,а). Якщо лінія рівноваги – пряма, тобто справедливий лінійний закон розподілу, то спільне рішення двох рівнянь (рівноваги та робочої лінії) призводить до співвідношення

$$Lx_o = Lx_1 + k_p G x_1, \tag{4.17}$$

або

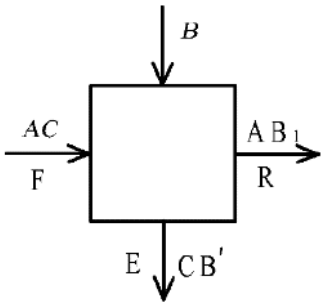
$$x_1 = \frac{L}{L + k_p G} x_o \,. \qquad (4.18)$$

Рівняння (4.18) дозволяє безпосередньо обчислити склад рідини після екстрагування (склад рафінату).

Статичні параметри одноразового контакту найбільш

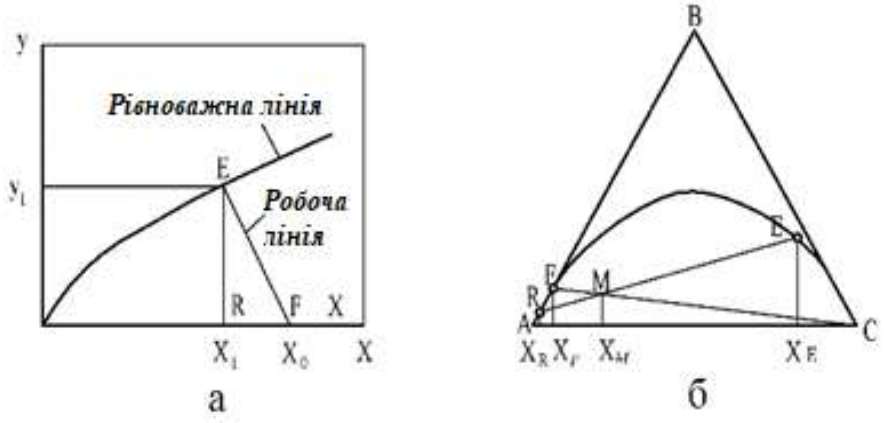
повно можна проаналізувати на потрійній діаграмі, як для рідин що частково змішуються, так і для рідин, що не змішуються. На рис. 4.16,б представлена графічна інтерпретація процесу за умови, якщо розчинником служить компонент C, а вихідна суміш (точка F) містить компонент, розчинений в A; компоненти A і C за умови малих концентрацій взаєморозчинні. Точка M являє собою склад, що утворюється в результаті змішування вихідної суміші F з екстрагентом (CM:MF), що дає екстракт (точка E) і рафінат R (MR:EM). Лінія FC – робоча лінія процесу, лінія RE – рівноважна лінія. по трикутній діаграмі

Кількість екстрагента визначається відповідним положенням точки M на прямій FC, що не виходить за межі граничної кривої, де двофазна система стає



A – рідина, в якій розчинена екстрагуєма речовина; C – розчинник (екстрагент); E – екстракт; B – речовина, що екстрагується; R – рафінат; F – вихідна суміш

Рисунок 4.15. – Схема одноразового контакту



а – положення робочої лінії; б – розрахунок

Рисунок 4.16 – Екстракція за умови одноразового контакту

однофазною. В результаті одноразового контакту утворюються два шари: екстрактний шар (на гілці граничної кривої, розташованої на стороні розчинника C) і рафінатний шар, що містить меншу кількість компонента, ніж вихідна суміш F, і розташованої на лівій гілці граничної кривої. Якщо рафінат видалити з апарату і знову обробити його свіжим розчинником, то вміст компонента в рафінаті буде ще менше. Таким чином, буде здійснюватися принцип багаторазового контактування, що дозволяє практично повністю виділити продукт.

Кількість екстрактного і рафінатного шарів може бути визначено або по трикутній діаграмі за співвідношенням відповідних відрізків, або з матеріального балансу компонента, що екстрагується.

Під час розгляду матеріального балансу відповідно до рис. 4.16 б має місце наступна рівність

$$G_F + G_C = G_M = G_R + G_E . \tag{4.19}$$

Якщо через x_F і x_M позначити вміст екстрагованого компонента B у вихідній суміші і в точці M, то за балансом

$$G_F x_F = G_M x_M , \tag{4.20}$$

звідки

$$x_M = \frac{G_F x_F}{G_M} = \frac{G_F x_F}{G_F + G_C} , \tag{4.21}$$

а кількість екстрагента, що витрачається, визначиться зі співвідношення

$$G_C = G_F \left(x_F - x_M \right) / x_M . \tag{4.22}$$

Якщо через y позначити вміст компонента, що екстрагується в екстракті і через x – в рафінаті, то можна записати

$$G_E y + G_R x = G_F x_F , \tag{4.23}$$

звідки з урахуванням рівняння (4.22) кількість екстракту складе

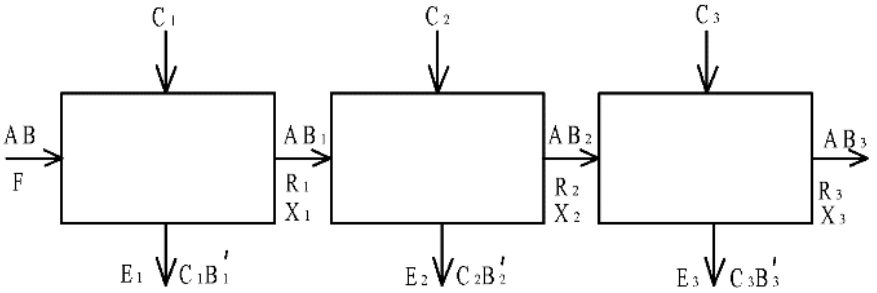
$$G_E = \frac{G_F x_F - (G_F + G_C) x}{y - x} \tag{4.24}$$

і кількість рафінату

$$G_R = G_F + G_C - G_E . \tag{4.25}$$

4.5. Багаторазовий контакт з подачою свіжого розчинника у кожний ступінь

Схема процесу багаторазового контакту з подачею свіжого розчинника в кожний ступінь наведена на рис. 4.17.



A – рідина, в якій розчинена речовина В; *C* – екстрагент; *B* – речовина, що екстрагується; *E* – екстракт; *R* – рафінат; *F* – вихідна суміш

Рисунок 4.17 – Схема багаторазового контакту з подачею свіжого розчинника в кожний ступінь

Приймаючи кількість екстрагента G, що подається в кожний ступінь, однаковим і вважаючи, що система слідує лінійному закону розподілу, на підставі рівняння (4.18)

для одного ступеня будемо мати

$$x_1 = \frac{L}{L + k_p G} x_o \quad . \tag{4.26}$$

Для другого ступеня за умови зміни концентрацій від x_1 до x_2 аналогічно отримаємо

$$x_2 = \frac{L}{L + k_p G} x_1 = \left(\frac{L}{L + k_p G} \right)^2 x_o \tag{4.27}$$

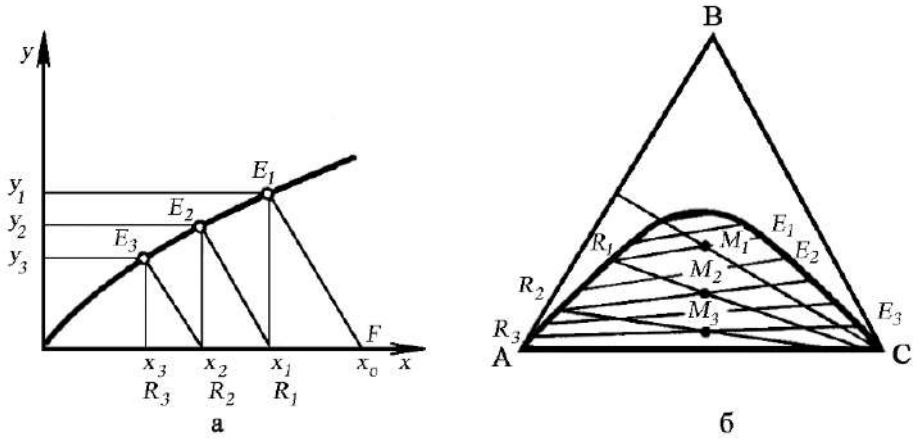
і для будь-якого ступеня

$$x_n = \left(\frac{L}{L + k_p G} \right)^n x_{o.} \tag{4.28}$$

Логарифмуючи рівняння (4.28), знайдемо число теоретичних ступенів контакту, необхідних для зміни концентрацій в рафінаті від x_o до x_n

$$n = \frac{\lg(x_n / x_o)}{\lg\left[L/(L + k_p G) \right]}. \tag{4.29}$$

Графічно рівняння (4.28) представлено на рис. 4.18, а.



а – розрахунок за діаграмою у–х ; б –розрахунок по трикутній діаграмі

Рисунок 4.18 – Схема для розрахунку екстракції за умови багаторазового контакту з подачею свіжого екстрагента в кожний ступінь

Графічне подання екстракції в потрійній діаграмі з подачею свіжого розчинника в кожний ступінь (три ступені) показано на рис. 4.18 б, де видно, що після триступеневої екстракції в рафінаті R_3 залишається незначна кількість вилучаємого компонента B. Найбільший ступінь поділу досягається на першому ступені, сильно зменшуючись на наступних. Екстракція в кожному ступені може бути проведена різними кількостями розчинника. За більшого числа ступенів можна отримати практично чистий компонент A, і, таким чином, трикомпонентна суміш ABC ділиться на компонент A і суміш BC.

У даному випадку кількість розчинника G, що подається в кожний ступінь, те саме. Це забезпечує більш повне вилучення компонента в порівнянні з неоднаковою кількістю на кожному ступені за умови однакової загальної кількості екстрагента, що можна показати на прикладі триступінчастої екстракції.

Наприклад, коли $n = 3$ залишкову кількість компонента в рафінаті визначається за рівнянням (4.28)

$$x_3 = \frac{L^3 x_0}{(L + k_p G_1)(L + k_p G_2)(L + k_p G_3)}. \quad (4.30)$$

Оскільки

$$L^3 x_0 = const, \quad 4.31)$$

Щоб x_3 було мінімальним, знаменник у рівнянні (4.30) повинен мати максимальне значення. Позначимо знаменник через u і прирівняємо часткові похідні від G_1 і G_2 нулю, враховуючи, що $G_1 + G_2 + G_3 = G$, отримаємо

$$G_3 = G - G_1 - G_2 , \quad (4.32)$$

$$u = (L + k_p G_1)(L + k_p G_2)(L + G k_p - G_1 k_p - G_2 k_p), \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G_1}\right)_{G_2} = (L + G_2 k_p)\left[k_p(L + G k_p - G_1 k_p - G k_p) - k_p(L + G_1 k_p)\right] = 0 \quad . \quad (4.34)$$

Оскільки

$$L + G_2 k_p \neq 0, \quad (4.35)$$

рівняння (4.34) прийме виигляд

$$k_p(L + G k_p - G_1 k_p - G_2 k_p) - k_p(L + G_1 k_p) = 0. \quad (4.36)$$

Після скорочення L і k_p отримаєм

$$G - G_1 - G_2 = G_1. \tag{4.37}$$

Враховуючи вираз (4.32)
$G - G_1 - G_2 = G_3 = G_1,$
знайдем, що

$$G_3 = G_1. \tag{4.38}$$

Аналогиічно отримаємо для $\left(\frac{\partial u}{\partial G_2}\right)_{G_1}$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial G_2}\right)_{G_1} = \left(L + G_1 k_p\right)\left[\left(L + Gk_p - G_1 k_p - G_2 k_p\right)k_p - k_p\left(L + G_2 k_p\right)\right] = 0. \tag{4.39}$$

Для $L = const$ і $L + G_1 k_p \neq 0$ із (4.39) з урахуванням (4.32) знайдемо

$$G - G_1 - G_2 = G_2; \tag{4.40}$$

$$G - G_1 - G_2 = G_3 = G_2. \tag{4.41}$$

Таким чином, доведено, що коли

$$G_3 = G_2 = G_1 \tag{4.42}$$

знаменник має максимальне значення, тоді x_3 буде мінімальним.

Подібна побудова в потрійній діаграмі є справедливою для систем з будь-якою взаємною розчинністю рідин, і тому цей метод є найбільш загальним методом розрахунку екстракції.

4.6. Протитечійна екстракція

За допомогою рівноважної багатоступінчастої екстракції можна досягти будь-якого ступеня чистоти рафінату, але одночасно отримати ряд слабких екстрактів. Однак такі продукти можна спрямувати на попередні ступені і організувати протитечійний процес з нормальним матеріальним балансом (рис. 4.19).

У разі повної нерозчинності компонентів A і C (розчинників) матеріальний баланс n-ступінчастого процесу екстракції виражається рівнянням

$$Lx_o + Gy_{n+1} = Lx_n + Gy_1, \qquad (4.43)$$

де L, G – кількості розчинників;

x,y – склади екстрагованого компонента B, кг/кг або моль/моль розчинника A або C;

x_0 – склад початкового розчину;

y_1 – склад отриманого екстракту;

y_n+1 – склад розчину, що надходить на n – ступінь (якщо надходить чистий розчинник, то $y_n+1 = 0$);

x_n – склад рафінату, що залишає n – ступінь.

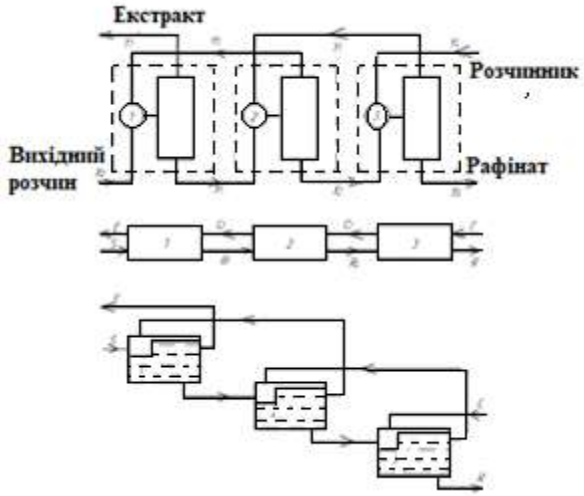


Рисунок 4.19 – Схема процесу протитечійної багатоступінчастої екстракції

Після перетворення рівняння матеріального балансу виходить рівняння робочої лінії

$$y_{n+1} = \frac{L}{G}\left(x_{n+1} - x_0\right) + y_1, \qquad (4.44)$$

тобто. залежність між складами обох фаз між n – і $(n + 1)$-м ступенями (аналогічно рівнянню робочої лінії процесу ректифікації в прямокутних координатах з тангенсом кута нахилу L/G). Якщо на діаграму нанести ізотерму рівноваги, то, як і у випадку ректифікації, ступеньки між робочою лінією та кривою рівноваги становлять ступені екстракції (рис. 4.19). Це – теоретичні ступені, що відповідають теоретичним тарілкам. Практично ж ступені лише наближаються до теоретичних.

У разі розрахунку процесу екстрагування за допомогою трикутної діаграми (рис. 4.20) кількість потоків виражаються положенням точки M, що характеризує фіктивний (умовний) загальний склад суміші в установці, і визначаються за правилом важеля із співвідношень

$$G_F + G_C = G_R + G_E = G_M;$$

$$\frac{G_F}{G_C} = \frac{MC}{FM}; \quad \frac{G_E}{G_R} = \frac{MR}{ME}. \qquad (4.45)$$

Необхідне число теоретичних ступенів екстрагування визначається числом хорд рівноваги E_nR_n, що вміщуються в результаті побудови на діаграмі до досягнення заданого складу рафінату x_R.

Точка P, названа полюсом екстрагування, є точкою перетину прямих, проведених через точки F і E, R і C, R_n і E_{n+1}, і служить для знаходження фігуративних точок екстрактів на екстрактній гілці граничної кривої (полюс екстрагування може знаходитися як праворуч, так і ліворуч від трикутника).

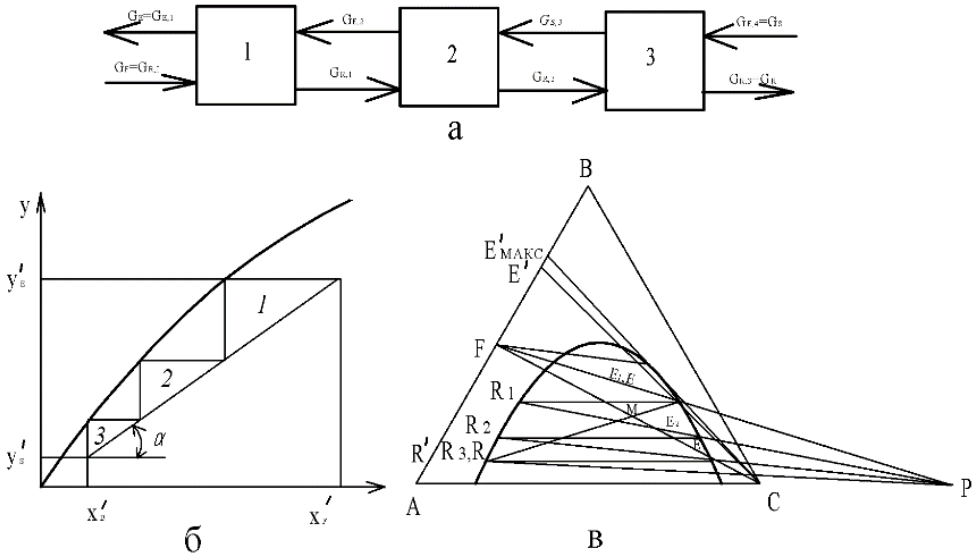


Рисунок 4.20. – Протитечійна рідинна екстракція

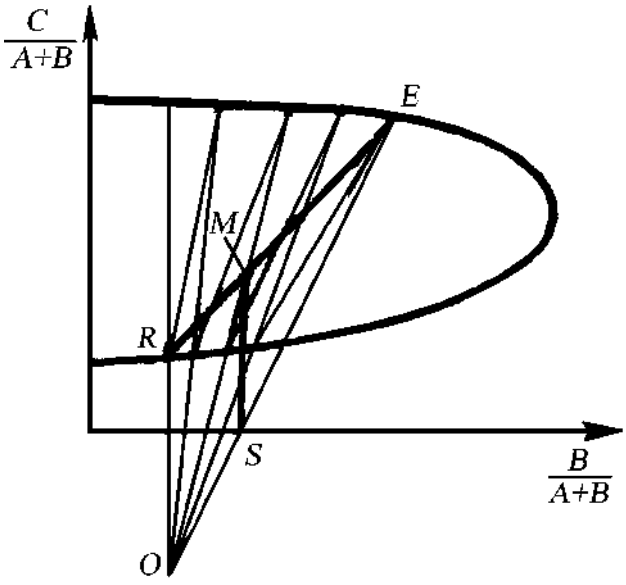


Рисунок 4.21 – Розрахунок числа ступенів рідинної екстракції на прямокутній діаграмі

Розрахунок протитечійної екстракції можна провести також і на прямокутній діаграмі (рис. 4.21). Вихідний розчин представляє точка S на осі $B/(A+B)$. Якщо відомо відношення GC/GS, то можна знайти положення точки M – суміші вихідного розчину і екстрагента C. Розчинник C символізує точка, що знаходиться в нескінченному віддаленні від осі абсцис. Матеріальний баланс, як і на трикутній діаграмі, за правилами прямої лінії та важеля дають точки E (екстракт) та R (рафінат).

Робоча точка знаходиться на перетині прямих, що проходять через точки E, S і R, C. Але точка C знаходиться в безкінченності, тому через R проводиться пряма, паралельна осі $C/(A+B)$. Якщо відомі хорди рівноваги, то побудова ведеться аналогічно побудові на трикутній діаграмі: з точки O проводяться промені, що визначають склади фаз на послідовних ступенях протитечії і число цих ступенів.

4.7. Розрахунок кінетики процесу рідинної екстракції

Принципова відмінність процесів рідинної екстракції від інших масообмінних процесів у системах з рухомою межею розділу фаз полягає у більш значному перемішуванні у взаємодіючих фазах у зв'язку з відносно малою відмінністю їх густини. Аналіз та математичний опис процесів екстракції утруднюється тим, що під час диспергування однієї з фаз утворюються краплі різних розмірів. Лише найдрібніші з них зберігають під час руху сферичну форму. Більші краплі безперервно деформуються в рухомому дисперсійному (суцільному) середовищі.

На кінетику масопереносу через межу розділу фаз істотний вплив надає рух рідини в граничних шарах, обумовлений залежністю поверхневого натягу від складу. *Якщо в сусідніх точках поверхневі натяги різні, то рідина самовільно рухається від місця з меншим поверхневим в місце з великим поверхневим натягом. Це явище називається ефектом* **Марангоні**.

Під впливом факторів, що мають випадковий характер, швидкості перенесення речовини у різних точках поверхні краплі різні. Тому неминуче виникає рух рідини у поверхневих шарах, зумовлений ефектом Марангоні. Поряд з цим рухом за певних умов може виникати спонтанна поверхнева конвекція, що призводить до міжфазної турбулентності. Все це призводить до того, що суворий математичний опис процесів рідинної екстракції представляє великі труднощі. Тому коефіцієнти масопередачі визначаються зазвичай за дослідними даними, що подаються у вигляді емпіричних рівнянь (найчастіше в критеріальній формі). В цьому випадку використовують принцип опису елементарного акту міжфазного перенесення, згідно з яким питомий потік речовини *j* виражається співвідношеннями

$$j = K_{ox}\left(x - x_p\right) = K_{oy}\left(y_p - y\right), \tag{4.46}$$

де K_{ox} і K_{oy} – коефіцієнти масопередачі у взаємодіючих фазах;

x і y – вміст речовини, що переноситься у взаємодіючих фазах;

y_p – склад фази екстрагента, рівноважної з фазою вихідного розчину складу x;

x_p – склад фази вихідного розчину, рівноважної з фазою екстрагента складу y.

Приймається, що на межі розділу фаз встановлюється рівновага.

Оскільки хімічні потенціали компонентів неідеальних сумішей є складними функціями, у розрахунках процесів масопередачі (екстракції) зазвичай розглядають зміну не хімічних потенціалів, а концентрацій компонентів. Це виправдано тим, що концентрації компонентів піддаються

безпосередньому визначенню і найчастіше розглядаються як параметри стану технологічних систем.

В процесі перенесення речовини в межах однієї фази, тобто до межі розділу або в зворотному напрямку, як рушійна сила приймається різниця концентрацій цільового компонента на межі розділу і в об'ємі аналізованої фази. Згідно з правилом лінійності, потік речовини можна представити наступним чином

$$j_i = \beta_y (y - y_г) = \beta_x (x_г - x), \tag{4.47}$$

де β_y і β_x – коефіцієнти масовіддачі в приймаючій і віддаючій фазах;

y, x і $y_г$, $x_г$ – концентрація цільового компонента в ядрі екстрагента та вихідної суміші та на межі розділу фаз.

Рівняння (4.47) виражає той очевидний факт, що потік цільового компонента у фазі, що віддає і приймає, однаковий. З нього випливає, що чим більший коефіцієнт масовіддачі, тим менша різниця концентрацій у цій фазі та на межі розділу. Якщо $\beta_x > \beta_y$, то $(x_г - x) < (y - y_г)$, тобто найбільша зміна концентрацій відбувається у фазі з більшим фазовим опором масопереносу (меншим β).

Якщо в аналізованому діапазоні зміни складу фаз умови рівноваги можна описати рівнянням прямої лінії

$$y = mx + b, \tag{4.48}$$

то зв'язок між коефіцієнтами масовіддачі та масопередачі визначатиметься співвідношеннями

$$\frac{1}{K_{ox}} = \frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}, \tag{4.49}$$

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}. \tag{4.50}$$

З рівнянь (4.49) і (4.50) слідує, що за високих значень m, тобто у випадку великого нахилу лінії рівноваги, визначальну роль грає опір перенесення речовини у фазі, склад якої позначений через x.

Щоб знайти масу речовини, що переноситься у певному апараті, потрібно питомий потік, що розраховується за формулою (4.46) або (4.47), помножити на поверхню контакту фаз.

Визначення поверхні контакту фаз часто становить великі труднощі, особливо для систем з рухомою межею розділу. Тому для розрахунків використовують так звані об'ємні коефіцієнти масовіддачі, і масопередачі, віднесені до одиниці місткості апарату. Тут a – поверхня контакту фаз в одиниці об'єму апарату, м^2/м^3.

Тоді маса компонента, що переноситься визначається виразами

$$G_i = K_{ox} aFH(x_p - x) = K_{oy} aFH(y - y_p) = \kappa_x aFH(x_г - x) = \kappa_y aFH(y - y_г), \tag{4.51}$$

де F і H – площа поперечного перерізу і висота апарату, відповідно.

Коли фазові опори масовіддачі значно розрізняються, коефіцієнт масопередачі приблизно дорівнює меншому коефіцієнту масовіддачі, тобто загальний опір перенесення речовини лімітується тією фазою, у якій коефіцієнт масовіддачі має менше значення.

Кожен з коефіцієнтів масовіддачі характеризує кінетику переносу в окремій фазі і залежить від її фізичних властивостей і гідродинамічної обстановки в цій фазі. Коефіцієнт масопередачі характеризує кінетику перенесення розглянутого компонента з віддаючої фази в прийомну, тобто у всій системі в цілому. Величини, обернені коефіцієнтам масовіддачі мають сенс опорів перенесення речовини у відповідних фазах і називаються фазовими опорами масовіддачі. У процесах масопередачі відносний внесок фазових опорів у загальний опір залежить від умов фазової рівноваги.

Гідродинамічна обстановка у екстракторі описується за допомогою моделей структур потоків, деякі з яких були розглянуті вище. Вплив структури потоків на хід процесу екстракції виражається за допомогою безрозмірної величини ε, що визначає частку непроекстрагованої речовини,

$$\varepsilon = (x - x_p)/(x_n - x_p), \tag{4.47}$$

де x_n і x_p – початкова та рівноважна концентрація.

Однією з найпростіших, хоча повною мірою відбивають фізичну картину процесу, є осередкова модель. Для довільного i–го осередку матеріальний баланс можна подати у такому вигляді

$$L_x(x_i - x_{i-1}) = G_y(y_{i+1} - y_i), \tag{4.48}$$

де L_x і G_y питомі витрати фаз, м^3/(м^2 с).

Масопередача в i-му осередку описується рівнянням

$$x_i - x_{i-1} = \frac{K_{ox} a h_o}{L_x}\left(x_i - x_{ip}\right), \tag{4.49}$$

де a – питома поверхня контакту фаз;

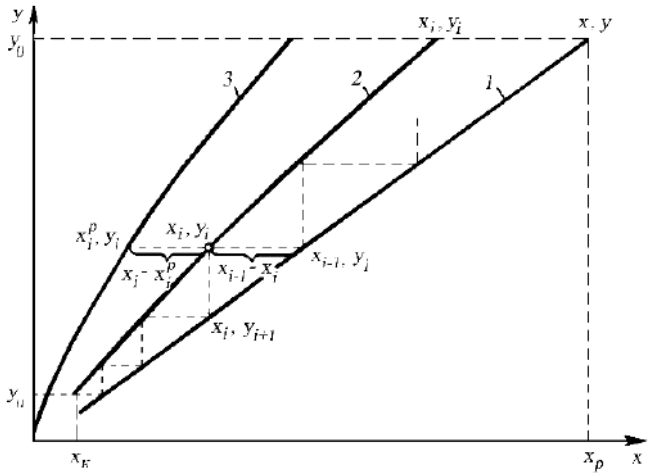
h_o – висота колони, що відповідає одному осередку.

Рівняння (4.48) і (4.49) можуть бути вирішені спільно графічним методом. У цьому випадку рівняння (4.49) буде мати вигляд

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{x_i - x_{ip}} = \frac{h_o}{h_x}, \tag{4.50}$$

де h_x – висота одиниці переносу маси по фазі x (вихідний розчин).

Розрахунок виконується в такий спосіб (рис. 4.22). На графіку зображується лінія матеріального балансу (робоча лінія без урахування поздовжнього перемішування) та лінія рівноваги. Потім шляхом розподілу відрізків по горизонталі між лініями матеріального балансу і рівноваги щодо h_x/h_o будується лінія взаємозвязаних складів фаз з урахуванням поздовжнього перемішування; за допомогою ступінчастої побудови між цією лінією та лінією матеріального балансу знаходиться число осередків n.



1 – лінія матеріального балансу; 2 – лінія складів фаз з урахуванням поздовжнього перемішування; 3 – лінія рівноваги

Рисунок 4.22 – Графічний розрахунок процесу екстракції за осередковою моделлю

Висота колони H визначається як добуток числа осередків (числа одиниць переносу) n на h_o. Для визначення параметрів моделі h_x і h_o використовуються дослідні дані про склади матеріальних потоків на вході і виході з колони, а також хоча б в одному перерізі в її середній частині. Через точки, що відповідають зазначеним сумішам, проводиться лінія взаємозвязаних складів фаз і

визначається відношення h_x/h_o. Потім за допомогою описаної вище побудови знаходиться число осередків n і розраховується $h_x = \frac{h_x H}{h_o n}$.

Крім описаного методу розрахунку екстракторів на основі осередкової моделі використовуються дифузійна модель, і різні комбіновані моделі, визначення параметрів яких наводиться в спеціальній літературі.

4.8. Екстрагування в системі тверде тіло – рідина

Під екстрагуванням у системі тверде тіло – рідина розуміються процеси розчинення, вилуговування, а також безпосередньо процес екстрагування, в результаті проведення яких вилучається один або кілька цільових компонентів з твердої фази на основі їх вибіркової розчинності в рідкому розчиннику. Процес проходить через наступні стадії:

1) підведення екстрагента (розчинника) до поверхні розділу твердої та рідкої фаз;

2) перенесення екстрагента до цільового компонента, що знаходиться в твердому матеріалі;

3) взаємодія розчинника в результаті проведення хімічної реакції або фізичного розчинення з компонентом, що видобувається;

4) перенесення вилученого компонента до межі розділу твердої та рідкої фаз;

5) відведення цільового компонента в ядро потоку розчинника (екстрагента).

В процесі екстрагування розчинних речовин із тканини рослинної сировини зазвичай в повному обсязі мають місце перелічені вище стадії процесу, або всі грають істотну роль.

Механізм екстрагування залежить від того, в якому фазовому стані знаходиться цінний компонент у твердому тілі-носії. Наприклад, якщо цільовий компонент знаходиться в твердому тілі у вигляді розчину, то процес екстрагування зводиться до внутрішньої дифузії молекул цільового компонента до зовнішньої поверхні частинок, а потім до переходу в ядро потоку рідини в результаті зовнішньої дифузії. Якщо ж цільовий компонент міститься в твердих частинках у вигляді твердих включень, то попередньо відбувається розчинення цих частинок, а потім перенесення розчиненого компонента до поверхні частинки і в ядро потоку рідини. Так, у самому багатотоннажному з харчових виробництв, пов'язаних з екстрагуванням, – цукробурякове екстрагування проходить з рослинної тканини, в якій екстрагуєма речовина знаходиться в рідкій фазі вже в розчиненому стані.

Швидкість процесу екстрагування залежить від великої кількості параметрів – наприклад, від форми знаходження цільового компонента, характеру взаємодії інертного твердого носія з видобутим компонентом, відмінності у вибірковій здатності екстрагента по відношенню до компонентів,

що містяться в твердій фазі, від структури пористого матеріалу, а також від умов рівноваги та кінетики процесу. Зазвичай вона визначається або лімітується швидкістю протікання найповільнішої стадії, якою в процесах екстрагування є стадія підведення або відведення розчинника та екстрагованого цінного компонента. Так як процес протікає в дифузійному режимі, то його швидкість визначається швидкістю дифузії, а рушійною силою процесу є різниця концентрацій.

Структура твердих тіл та шару матеріалу. Структурні особливості будови твердих тіл істотно впливають на вибір методу підготовки сировини до екстрагування, кінетику процесу екстрагування і безпосередньо його апаратурне оформлення. Для суцільних тіл використовуються дані про їх форму, розміри і хімічний склад, а для пористих тіл додатково враховуються особливості їх внутрішньої будови, яка характеризується розмірами і геометрією пор.

Якщо розмір пор значно більше розмірів молекул рідини, то перенесення речовини всередині твердої частки відбувається за рахунок конвективної дифузії. Якщо ж розмір пор можна порівняти з розміром молекул рідини, речовина в порах переноситься тільки за рахунок молекулярної дифузії.

Внутрішня структура твердого матеріалу залежить від його походження, фізичних і фізико-механічних характеристик (таких, як спосіб подрібнення або, навпаки, агломерування), що прагнуть врахувати такими характеристиками, як *коефіцієнт проникності, внутрішня пористість, коефіцієнти дифузії та масопровідності.*

Основу структури речовин, що піддаються екстрагуванню в харчовій промисловості, складають капілярно-пористі системи рослинного або тваринного походження.

Так, наприклад, рослинна клітина складається з наступних частин, що створюють перешкоди для дифузії речовин, розчинених у вакуолі клітинної оболонки, що складається з волокнистих пучків різних розмірів (мікро-і макрофібрил), цитоплазми і напівпроникних мембран, що знаходяться на межах протоплазми з оболонкою клітини, і вакуоля (рис. 4.23).

Основний опір для проникнення речовини в клітину створюють мембрани, що оточують цитоплазму, і включені до неї органели. Через наявність цих бар'єрів швидкість дифузії речовин у живій рослинній тканині на кілька порядків нижча, ніж у чистих рідинах.

Дифузійний опір мембран і цитоплазми грає істотну роль тільки до тих пір, поки не денатуровані білки, з яких вони побудовані. Тому рослинна тканина, в клітинах якої протоплазма не зруйнована, повинна перед проведенням процесу екстрагування або в початковій його стадії піддаватися спеціальній обробці (нагріванняю, ферментації та ін.). Після цього основним бар'єром на шляху перенесення речовини у рослинній тканині залишається оболонка клітини.

Структурну основу оболонок рослинних клітин, що визначає міцність, пружність та еластичність рослинної тканини, утворює целюлоза або клітковина, інкустрована пектинами, низькомолекулярними фракціями целюлози, пентозанами та іншими вищими полісахаридами.

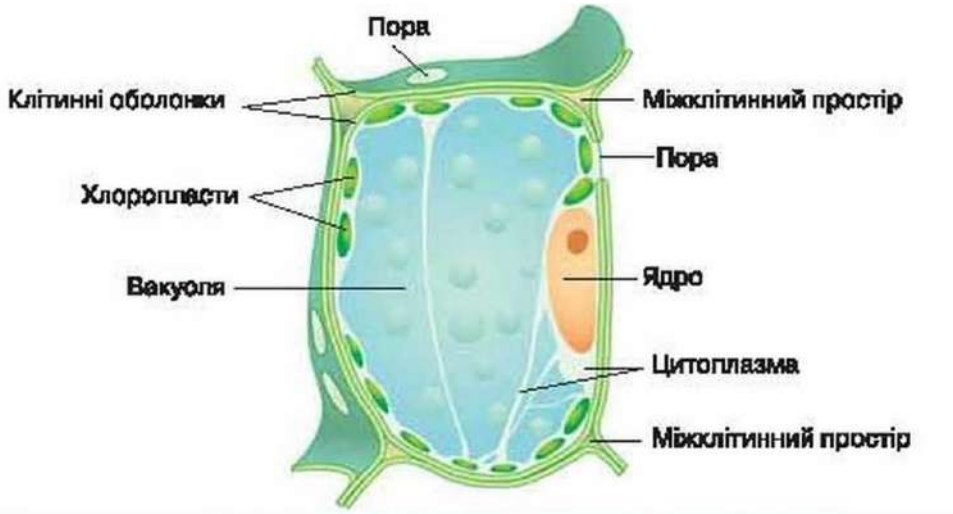
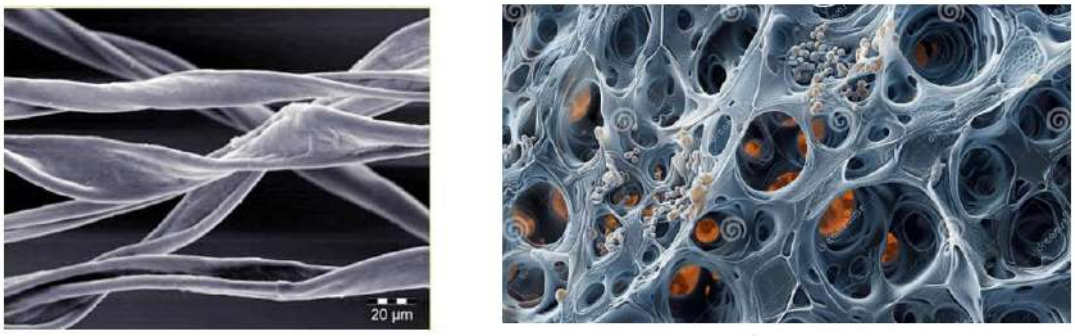


Рисунок 4.23. – Схема будови рослинної клітини

Целюлоза являє собою природний полімер з лінійними жорсткими макромолекулами, що відрізняються великою довжиною ланцюгів з молекулярною масою до декількох мільйонів і значною енергією взаємодії між ними. Окремі макромолекули целюлози, розташовані більш менш паралельно, асоціюються в довгі пучки, що отримали назву пачок, які можуть складатися з сотень макромолекул. Розмір пачок $5\ 10^{-9}$ – $6\ 10^{-9}$ м. Вони створюють більші утворення – фібрили, зберігаючись у формі окремих елементів. Фібрили, у свою чергу, формуються в ще більші надструктури. Діаметр мікрофібрил $2\ 10^{-8}$ – $3\ 10^{-8}$ м, завдяки чому їх добре видно в електронному мікроскопі (рис. 4.24). У клітинній оболонці є також певна кількість нецелюлозних мікрофібрил.



а *б*

Рисунок 4.24 – Схема будови пачки макромолекул природного полімеру (а) та стінка клітини під електронним мікроскопом

Відповідно до двох видів структур – почкової та фібрилярної – у волокнах целюлози є два види пор: вузькі, що відрізняються гомокапілярністю, проміжки між пачками макромолекул, діаметром $1\ 10^{-10}$ м і більші, що відрізняються гетерокапілярністю міжфібрилярні проміжки 10^{-8} м.

На рис. 4.25 схематично показано структуру целюлозних оболонок рослинної тканини. Менші і великі капіляри вільно сполучаються один з одним, утворюючи безперервний ряд переходів. Однак, якщо тонкі пори доступні лише для розчинів, що викликають набухання середовища, то у великі міжфібрилярні проміжки вільно проникають набагато більші молекули цінних компонентів,

наприклад, молекули цукрози. Наявність таких пор пояснює проникність оболонок рослинних клітин, їх участь у пересуванні речовин, необхідних для життя та зростання рослин, і роль у ряді технологічних процесів.

Рисунок 4.25 – Вигляд структури целюлозної оболонки рослинної клітини під мікроскопом

Температура, концентрація розчину, гідроліз протопектину і геміцелюлози дуже складним чином впливають на розмір пор пектат – целюлюзної мембрани клітини, гідрофільність і гідрофобність матеріалу з якої ця мембрана складається, і в результаті визначають характер зміни проникності рослинної тканини в процесі екстракції.

Для оцінки дифузійної провідності матеріалу використовується коефіцієнт масопровідності, величина якого повинна бути незмінна у всіх напрямках і для більшості твердих нерослинних матеріалів прямо пропорційна коефіцієнту дифузії і залежить від пористості тіла, геометрії пор, а також від зміни в'язкості рідини в результаті розчинення стінок пор. Для оцінки дифузійної провідності пористого матеріалу використовується ефективний коефіцієнт дифузії, значення якого визначаються експериментально. Для пористих тіл розрізняють коефіцієнти стисненої та вільної дифузії. Величина пористості твердого тіла визначається геометрією пор та капілярів. У розрахунках зазвичай використовуються їх середні значення, розподіл їх за величиною, розгалуженість, наявність застійних зон та інш.

Для визначення величини середнього радіусу пор, що мають різну геометричну форму, використовується залежність

$$\bar{R}_n = \frac{2V_n}{S_n}\frac{1}{K_n}, \qquad (4.51)$$

де V_n – об’єм пор;

S_n – внутрішня поверхня пор;

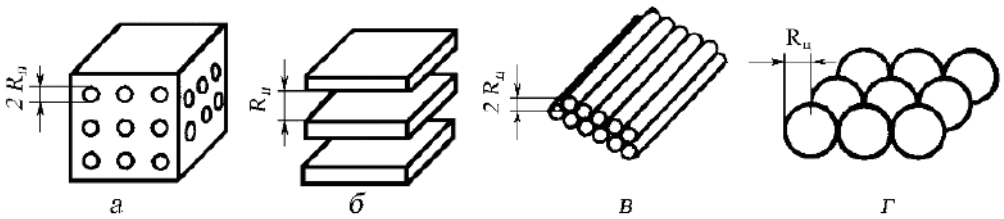
K_n – коефіцієнт, що враховує відхилення геометричної форми пор від циліндричної (для пор, що мають форму циліндра, $K_n = 1$).

Для характеристики складної структури пор додатково використовуються інші параметри (наприклад, $R_ч$ – радіус частки). Геометричні моделі структури пористих тіл мають однорідну структуру, наведені на рис. 4.26, а одновимірних та двовимірних капілярів – на рис. 4.27 та 4.28.

Розрізняють відкриту та закриту пористість. Відкриту пористість мають тверді тіла, у яких пори перетинаються і виходять на поверхню зразка. Величина

доступної (відкритої) пористості визначається шляхом зважування сухого та насиченого водою зразка

$$\varepsilon_Д = \frac{m_н - m_с}{V_m \rho_в} 100\%, \tag{4.52}$$



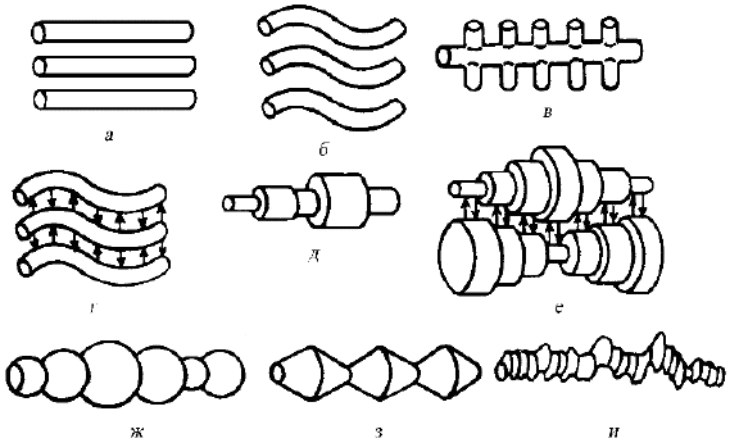
а, в – циліндричні капіляри ($K_п$ = 1), що не перетинаються, і щільно упаковані стрижні ($K_п$ = 0,104), відповідно; б – тріщини; г – кулясті частинки (у кубічній упаковці $K_п$ = 0,613, у орторомбічній упаковці $K_п$ = 0,433, у ромбоедричній упаковці $K_п$ = 0,229)

Рисунок 4.26 – Ідеалізовані моделі структури пористих тіл

Величина загальної пористості визначається за формулою

$$\varepsilon_o = \frac{\rho_{ icm} - \rho_{об}}{\rho_{об}} 100, \tag{4.53}$$

де $\rho_{ icm}$, $\rho_{об}$ – істинна та об'ємна густина зразка (тіла).



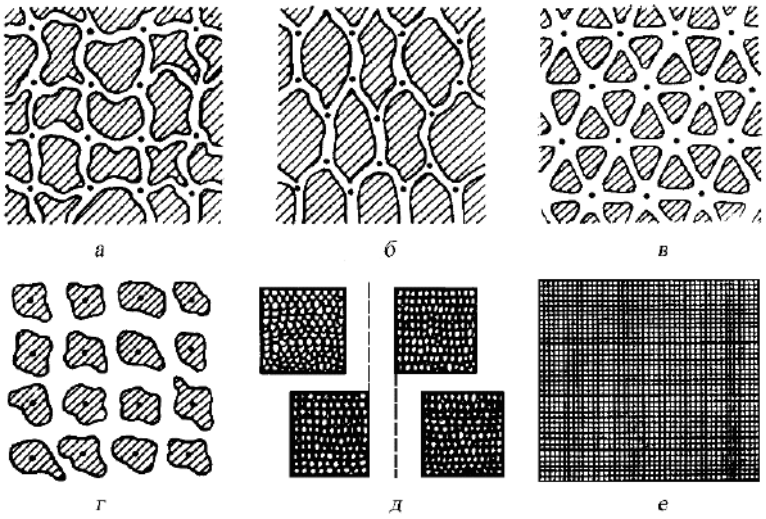
а – прямі капіляри; б – звивисті капіляри; в – капіляри з тупиковими порами; г – паралельні капіляри з ідеальним зв'язком; д – серійна модель; е – модель Форстера-Бата; ж – серійна модель із сферичних порожнин; з – періодично гофровані капіляри; і – модель гофрованої пори

Рисунок 4.27 – Одновимірні капіляри

Процес проникнення рідини в шар твердого матеріалу визначається особливостями його структури. Основними характеристиками шару, що впливають на його взаємодію з рідиною, є крупність частинок твердого матеріалу та його питома поверхня. Два цих фактори визначають діаметр пор (ефективний, еквівалентний) і величину тертя рухомої по порах рідини. Якщо розмір твердих частинок малий у порівнянні з товщиною шару, то такий шар ізотропний, тобто коефіцієнт його масопровідності по всіх напрямках

однаковий.

Практично внутрішня поверхня пористих твердих тіл зазвичай на кілька порядків більша ніж зовнішня. Таким чином, для великих шматків твердих матеріалів повна поверхня буде в основному внутрішньою. Якщо твердий матеріал (цукровий буряк, насіння соняшнику, чай) подрібнений, його зовнішня поверхня буде визначальною в процесі екстрагування.



а – квадратна; б – стільникова; в – потрійна гексагональна; г – система частинок у вузлах квадратних ґрат; д – бідисперсна модель Вакао-Сміта; е – бідисперсна модель на основі квадратної решітки

Рисунок 4.28 – Двовимірні граткові моделі

Мірою стану дисперсної системи зазвичай служить діаметр частинок $d_ч$ або зворотна величина $1/d_ч = D$, яку називають *дисперсністю*. Дисперсність визначає технологічні властивості сипучого дисперсного матеріалу і може бути виражена функцією розподілу частинок за розмірами або величиною питомої поверхні. Оптимальний розмір частинок повинен вибиратися, виходячи з особливостей перебігу процесів екстрагування та подальшого поділу фаз.

Для екстракційних процесів найбільш важливим параметром є питома поверхня частинок, тому в розрахунках за еквівалентний діаметр треба приймати розмір сфери з такою ж питомою поверхнею, що й частка. Питома поверхня шару частинок, коли вона віднесена до одиниці об'єму шару, дорівнює

$$a = (6\varphi_1 / d_2)(\rho_3 / \rho_4), \qquad (4.54)$$

де $\varphi_ч$ – фактор форми (відношення площі поверхні частинки до площі поверхні кулі, що має об’єм, рівний об’єму частинки);

d_e – еквівалентний діаметр (діаметр сфери, що має таке ж значення визначальної властивості, що і розглядана частка);

$\rho_н$ – насипна густина шару;

ρ_S – густина твердої частинки.

Якщо суміш фракцій частинок має різний еквівалентний діаметр d_{ei}, величина питомої поверхні шару a визначається за наступною залежністю

$$a = (6/\rho_S)\sum(\varphi_{чi} x_i / d_{ei}) \ , \qquad (4.55)$$

де x_i – масова частка послідовних фракцій.

Однак зустрічаються матеріали, що мають яскраво виражену асиметрію форми, для яких припущення про сферичність може бути некоректним (наприклад: бурякова стружка, «сирі пелюстки» олійного насіння, квіткові пелюстки та інш.).

Величина дисперсності твердих матеріалів в лабораторних умовах може бути визначена декількома мало порівнянними між собою способами: ситовим аналізом, седиментаційним методом, мікроскопічним аналізом, безпосереднім методом вимірювання лінійних розмірів частинок. Знаючи функцію розподілу твердих частинок, їх сумарну площу поверхні, яка, суворо кажучи, не є дійсно площею поверхні частинок матеріалу, оскільки буде отримана в результаті грубих припущень і залежить від кількості обраних фракцій. В даний час в лабораторній практиці питома поверхня частинок твердих матеріалів та їх пористість визначаються за величиною повітропроникності шару під час просмоктуваннія через нього повітря під тиском, близьким до атмосферного, а також сильно розрідженого повітря піл високим вакуумом.

Величина питомої поверхні шару пов'язана з його порозністю ε і еквівалентним діаметром порожнин у шарі d_e співвідношенням

$$a = \varepsilon / \left[(1-\varepsilon) d_e\right]. \qquad (4.56)$$

Вибір типу екстрагента. Застосування того чи іншого екстрагента залежить від механізму і технологічних особливостей процесу. Для його вибору необхідно мати інформацію про розчинність, кінетику процесу, рівноважні характеристики, а також про склади твердих фаз, що виходять.

У харчовій промисловості широкого поширення набули різні екстрагенти – вода, етиловий спирт, бензин, зріджені гази та ін. Для екстрагування ряду речовин (наприклад, рослинних олій) широко використовуються як суміші органічних розчинників, так і їх суміші з водою. Застосування змішаних розчинників дозволяє підвищити величину коефіцієнта поділу. За умови використання декількох розчинників їх підбирають зазвичай таким чином, щоб забезпечити малу взаємну розчинність. Ступінь взаємної розчинності рідин залежить від температури суміші, а повне змішування може наступати як за підвищенної, так і зниженної температури (відповідно, верхній і нижній критичній температурі розчинення).

Під час вибору типу розчинника досліджують діаграми рівноваги, якими встановлюють можливість застосування екстрагента в різних діапазонах зміни концентрацій.

Криві розчинності представляють у прямокутній системі координат (у вигляді графіка залежності розчинності від температури), а також на трикутних діаграмах.

4.9. Фазова рівновага у системі тверде тіло – рідина

Умови рівноваги системи можуть бути описані рівняннями

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dV_i = 0; \quad dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i = 0;$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i = 0, \qquad (4.57)$$

де U – внутрішня енергія;

T – температура;

S – ентропія;

p – тиск;

V – об'єм системи;

μ_i, N_i – хімічний потенціал і число молей компонента i;

H – ентальпія;

G – вільна енергія Гібса.

Умови рівноваги ізольованої системи записуються як $dT = 0$; $dp = 0$; $dc_i = 0$ де c_i – концентрація компонента i.

Для ізольованої системи ентропія S у стані рівноваги досягає максимуму, отже, можна записати ще одну умову: $dS = 0$.

Для відкритої системи рівноважний стан можливо досягнути лише за її рівноваги з довкіллям. Таким чином, рушійна сила процесів, що призводить до зміни властивостей системи, виникає внаслідок відхилення від рівноваги в самій системі або навколишньому середовищі. Швидкість перебігу процесу залежить від величини відхилення системи від стану рівноваги.

У цілому фазова рівновага досягається тоді, коли температура, тиск і хімічні потенціали обох фаз рівні: $T_1 = T_{11}$, $p_1 = p_{11}$, , де індекси «*1*» і «*11*» відносяться до різних фаз. Ці рівності виражають умови термічної та механічної рівноваги та умову відсутності рушійної сили для перенесення компонента через межу розділу фаз.

Рівновага в процесі екстрагування в системі тверде тіло – рідина настає, коли хімічний потенціал розчиненої речовини стає рівним величині її хімічного потенціалу у вихідному твердому матеріалі.

Для $p = const$ та $T = const$ рівняння Гібса-Дегюма для двофазної системи має вигляд

$$(V^{11} - V^1)dp = (S^{11} - S^1)dT + \sum_{i=1}^{n}(X_i^{11} - X_i^1)d\mu_i \quad , \qquad (4.58)$$

де V – об’єм 1 моля суміші;

S – ентропія 1 моля суміші.

X_i – вміст будь-якого компонента, виражений у мольних частках.

Рушійною силою процесу екстрагування в системі тверде тіло – рідина є різниця між концентрацією речовини, що розчиняється, біля поверхні твердого тіла і його середньою концентрацією c_0 в основній масі розчину. Концентрація на межі розділу фаз зазвичай приймається рівною концентрації насиченого розчину $c_н$. Тоді рушійна сила процесу може бути виражена як $c_н - c_0$.

Теоретичний опис процесу екстракції з твердих тіл викликає великі труднощі, і навіть у поєднанні з експериментом може бути основою лише для наближених інженерних розрахунків. У зв'язку з цим на практиці часто оцінюють ефективність екстракторів безперервної дії за *кількістю досягнутих ступенів рівноваги*, методика визначення яких багато в чому аналогічна для процесу екстрагування в системах рідина – рідина.

4.10. Апаратурне оформлення процесів екстрагування з твердих тіл

Апаратурне оформлення процесу екстрагування з системах тверде тіло – рідина визначається фізичними властивостями твердого матеріалу, що переробляється, і екстрагента – розмірами частинок, їх механічною міцністю, розмірами пор і характером розподілу в них вилучаємої речовини, густиною рідкої і твердої фаз. Має значення врахування вимог до ступеня відпрацювання матеріалу, до кінцевої концентрації екстракту. Усе це призводить до різноманітного оформлення даного процесу.

До конструкцій апаратів для екстрагування пред'являють такі вимоги:

1) висока продуктивність на одиницю робочої місткості апарату;

2) висока концентрація розчину, що утворюється;

3) низька витрата енергії.

Класифікація екстракторів може бути проведена за допомогою різних ознак.

В даний час використовують в основному екстрактори періодичної, напівбезперервної і безперервної дії, причому застосування безперервнодіючих екстракторів більш ефективне внаслідок можливості забезпечення більшої продуктивності та здійснення автоматизованого контролю за їх роботою.

Можна класифікувати їх за напрямом руху екстрагента і твердої фази (протитечійні, прямотечійні, з процесом повного змішування, з процесом у шарі і комбіновані), характером циркуляції розчинника (з одноразовим проходженням, з рециркуляцією та зрошувальні), параметрами процесу (працюють під атмосферним тиском, під вакуумом або під надлишковим тиском), властивостями оброблюваного твердого матеріалу (для

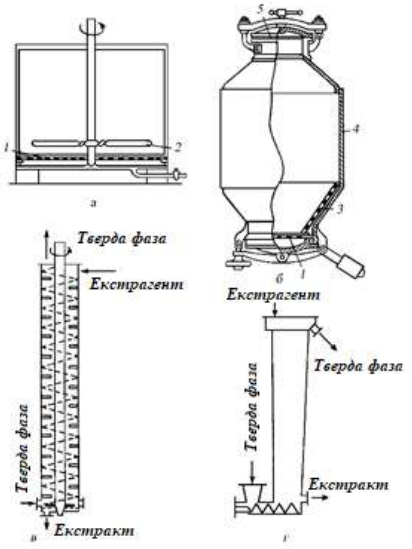
тонкодисперсних, дрібнодисперсних, крупнозернистих, пастоподібних, волокнистих та інших матеріалів), гідродинамічного характеру процесу (з нерухомим, рухомим, зваженим шаром твердої фази).

За способом та напрямом руху фаз у процесі екстрагування екстрактори можна розділити на такі типи: 1) карусельні; 2) конвеєрні; 3) вертикальні колонні; 4) горизонтальні шнекові та лопастні; 5) барабанні; 6) змішувально-розділяючі (змішувально-відстійні).

Число конструкцій екстракторів для систем рідина – тверде тіло надзвичайно велике і постійно збільшується. Тільки для екстрагування рослинних олій в даний час використовують більше 25 екстракторів різних конструкцій, що виготовляються вітчизняною промисловістю і зарубіжними фірмами.

Тому обмежимося розглядом лише деяких найбільш поширених у харчовій промисловості конструкцій.

Екстрактор періодичної дії являє собою ємність з хибним дном, що грає роль фільтруючої перегородки, в яку одночасно завантажується матеріал, що переробляється, і екстрагент. Апарат зазвичай забезпечується мішалкою (рис. 4.29, а) або циркуляційним контуром для інтенсифікації процесу. Після закінчення екстрагування екстракт через хибне дно зливається з апарату, після чого тверда фаза вивантажується. У таких апаратах отримують настоянки, морси, проводять знежирення кісток, екстракцію желатину.



а – екстрактор періодичної дії з мішалкою; б – дифузор (перколятор); в – колонний апарат із шнековим транспортером; г – колонний апарат без транспортного пристрою; 1, 3 – хибне дно; 2 – мішалка; 4 – корпус; 5 – кришка

Рисунок 4.29 – Екстракційні апарати

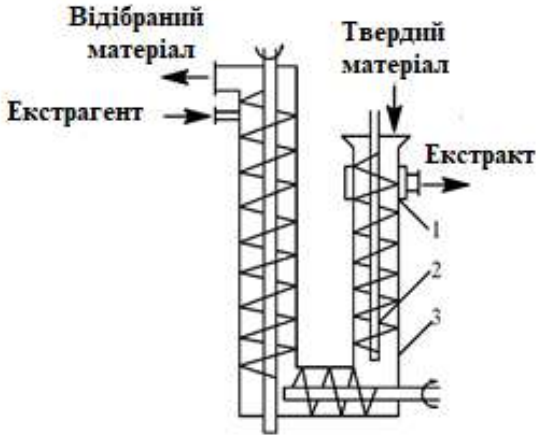
В апаратах напівбезперервної дії (дифузорах або перколяторах) частинки твердого матеріалу утворюють нерухомий зернистий шар, що спирається на хибне дно, покрите фільтруючим матеріалом (рис. 4.29, б), а розчинник безперервно пропускають через шар. Зазвичай процес ведеться в батареї дифузорів, що складається з 10 – 15 апаратів, з'єднаних послідовно. У міру збіднення твердого матеріалу дифузори відключаються від загальної схеми для видалення відпрацьованої сировини і для завантаження нової порції твердої

фази, що підлягає екстрагування. Дифузори працюють у напівбезперервному режимі, що пов'язано з їх низькою продуктивністю і великими витратами ручної праці, і використовуються в основному для переробки невеликої кількості твердого матеріалу. Їх переваги – простота конструкції та легкість відокремлення рідкої фази від твердої. Відсутність механічного впливу на шар твердого матеріалу у дифузорах сприяє збереженню початкового розміру частинок, виключає стирання частинок, що в ряді випадків має важливе значення для отримання якісних екстрактів.

Для екстракторів безперервної дії характерною особливістю є наявність в них різних транспортних пристроїв, що забезпечують переміщення твердої фази (шнеки, лопаті, ковші, стрічки). Апарати зі стрічковими транспортерами робляться горизонтальними, а з іншими видами переміщуючих пристроїв можуть бути горизонтальними, похилими, вертикальними або включати комбінацію таких елементів.

Широке застосування у харчовій промисловості отримали колонні апарати, які в залежності від кількості колон діляться на одно та багатоколонні. За розташуванням основного корпусу (корпусів) вони можуть бути вертикальними і горизонтальними, а по виду транспортного пристрою – лопатевими, шнековими і ланцюговими.

Одноколонний екстрактор (рис. 4.29,в) відноситься до найпростішого типу апаратів безперервної дії. Тут переміщення твердого матеріалу виконується знизу вгору за рахунок шнека або лопатевого транспортера, а подача вихідного твердого матеріалу здійснюється в низ апарату за допомогою спеціального насоса, у який вихідна тверда фаза надходить у вигляді суспензії в екстракті, що відбирається з апарату. Механічне подрібнення твердої фази і поздовжнє перемішування, створюване транспортером, є недоліками апаратів цього типу. Якщо густина твердої фази значно перевищує густину рідини, колонний апарат може працювати без транспортного пристрою. В цьому випадку подача матеріалу здійснюється за допомогою шнека (рис. 4.29, г).



1 – роздільне сито; 2 – шнеки; 3 – корпус

Рисунок 4.30 – Екстрактор тришнековий

Для відділення рідкої фази від твердої рівень рідини в них підтримується нижче за рівень, з якого відводиться відпрацьована тверда фаза. Однак таким шляхом не можна домогтися ефективного поділу фаз, отже, тверда фаза, що відбирається з цих екстракторів, містить у собі значну кількість екстрагента.\

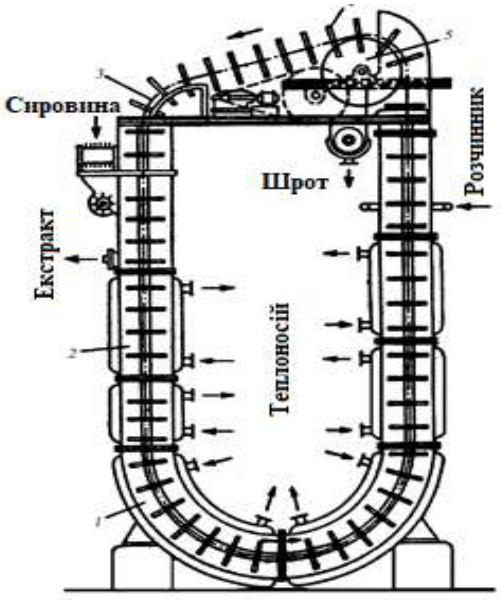
На рис. 4.30 наведена схема тришнекового екстрактора, дві колони якого з метою економії виробничої площі розташовані вертикально. У апарати цього типу завантаження вихідного матеріалу здійснюється простіше, ніж в одноколонні апарати, але в них може виникати закручування маси твердих частинок разом з органом, що обертається, що

ускладнює їх транспортування по апарату. Має місце підвищене дроблення частинок при переході їх з однієї колони в іншу, рециркуляція рідини.

За аналогічним принципом працюють екстрактори з ланцюговим лопатевим транспортером (рис. 4.31). Перевагою цих екстракторів є те, що твердий матеріал розташовується на кожній перфорованій лопаті шаром невеликої висоти, завдяки чому під час руху він не деформується. У цих апаратах легко витримувати заданий температурний режим. За масообмінними характеристиками такий апарат близький до колонного апарату зі шнековим транспортером, але складний в експлуатації, займає більший об'єм і площу приміщень в порівнянні з одноколонними. Крім того, після переходу з однієї колони в іншу рівномірність розташування шару частинок на сітці порушується, що негативно впливає на гідродинамічний режим взаємодії рідкої та твердої фаз.

Для вилучення цукрози з бурякової стружки широко застосовуються двошнекові похилі апарати, що являють собою коритоподібний похило встановлений корпус з сорочками на зовнішній поверхні для обігріву парою (рис. 4.32).

Усередині корпусу, що має в поперечному перерізі ω-подібну форму, розташовані два шнеки, що обертаються назустріч один одному, спираються на ряд рівномірно розташованих по довжині апарата підшипників.



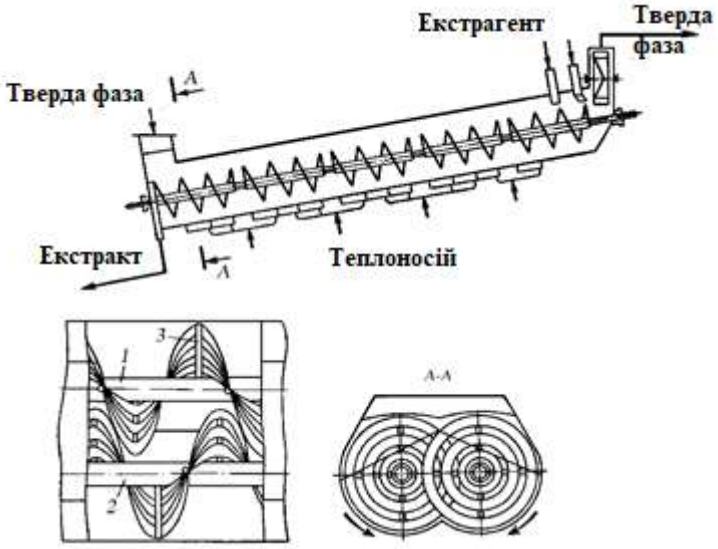
1 – кругла ділянка; 2 – вертикальна колона; 3 – роликовий ланцюг; 4 – рамки; 5 – привідний барабан
Рисунок 4.31 – Дифузійний апарат безперервної дії типу J

Витки шнеків частково заходять один в інший, що запобігає обертанню частинок разом зі шнеками. Перед нижньою торцевою стінкою апарату знаходиться сито, яке разом зі стінкою утворює камеру для відділення екстрагента.

Сито очищається скребками, що обертаються. Над головною частиною апарату знаходиться приймальний бункер, одна зі стінок якого є продовженням нижньої торцевої стінки апарату.

Шнеки приводяться в обертання двома спеціальними приводами, встановленими у нижній і верхній торцевих стінках апарату.

Для видалення частинок з апарату у верхній частині є колесо з черпаками. Розчинник подається в апарат спеціальними поворотними патрубками з соплами у верхній частині апарата над останніми витками шнеків.



1, 2 – вали гвинтових транспортерів; 3 – гвинтовий транспортер

Рисунок 4.32. – Екстракційний апарат похилого двошнекового типу

Конструкції двошнекових колонних екстракторів досить прості. Вони мають найменшу з усіх типів екстракторів металоємність, широко застосовуються в промисловості, займають найменший об’єм будівель, мають меншу витрату енергії і меншу вартість всієї установки в порівнянні з іншими апаратами такої ж продуктивності.

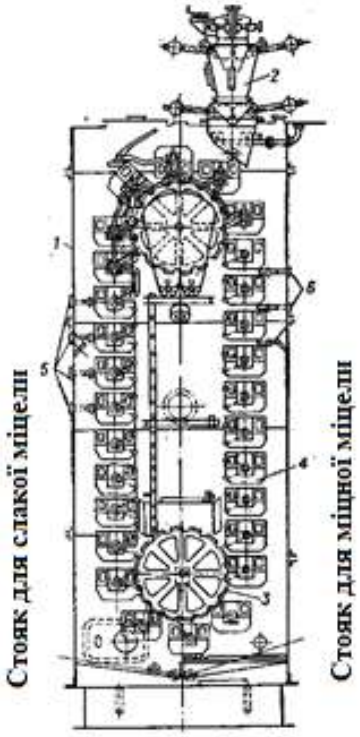
Але в їх роботі спостерігаються часті зупинки та пошкодження через спресування твердої фази та закручування волокнистих матеріалів на шнеку, абразивне зношування корпусів колон і шнеків у процесі роботи. Інтенсивність масообміну по довжині апаратів нерівномірна, що знижує ефективність процесу.

Зрошувальні екстрактори відносяться до типу апаратів, в яких не вся маса твердих частинок знаходиться у постійному контакті з рідиною. Однак це не повинно розглядатися як недолік, тому що рідина, що рухається по поверхні твердого тіла у вигляді плівки, більшою мірою інтенсифікує процес на межі розділу фаз, ніж у суцільному середовищі.

За конструктивним принципом зрошувальні апарати поділяються на стрічкові, ковшові та шнекові.

У колонних ковшових екстракторах (рис. 4.33) органом, що транспортує тверду фазу, служить нескінченний ланцюг, одягнений на зірочки 3, який несе на собі сітчасті ковші 4 з розміщеним в них твердим матеріалом. В торцевих сторонах ковша є кишені, в які подається чистий розчинник 5 або екстрагент 6 Кишені з'єднані між собою трубками з отворами, через які подається форсунками рідина на зрошення матеріалу в розташовані нижче ковші. Днище ковша є рамкою з густою дротяною сіткою, розташовану над зрошувальними трубками. У нижній частині транспортера є спеціальний перекидний механізм, який перевертає і струшує ковші над бункером для прийому шроту.

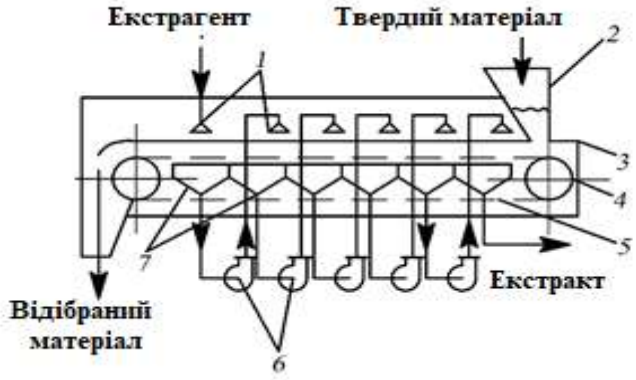
Матеріал завантажується зверху у верхній ківш ряду, що спускається і зрошується за допомогою форсунок і трубок розчинником, частково збагаченим екстрагуємою речовиною.



1 – корпус; 2 – дозатор;
3 – приводна зірочка; 4 – ківш;
5, 6 – форсунки
Рисунок 4.33 – Вертикальний зрошувальний екстрактор ковшового типу

Проходячи через шар матеріалу в ковші і дірчате дно, екстрагент надходить у наступний ківш. Таким чином, в ряду ковшів, що опускаються, має місце прямотечійний процес. Верхні ковші ряду, що піднімається, зрошуються таким же чином, але чистим розчинником, отже, в цьому ряду має місце протитечійний процес. Рідина, що пройшла через останній ківш цього ряду, збирається на дні апарату і направляється у верхній ківш ряду, що опускається.

На рис. 4.34 схематично показаний стрічковий екстрактор безперервної дії.

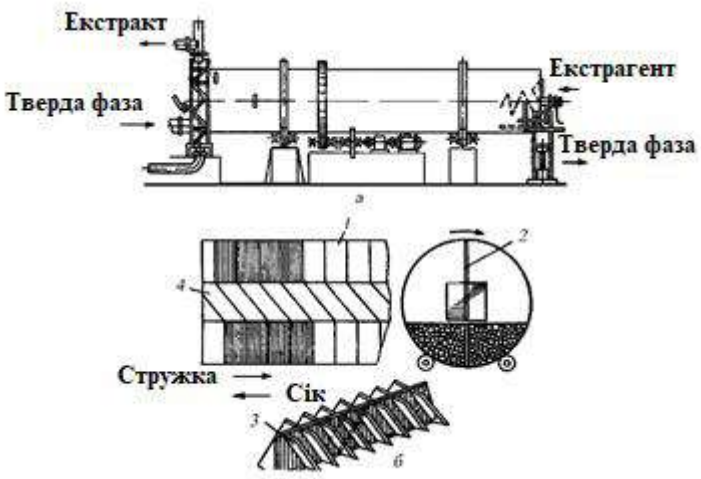


1 – розпилювачі; 2 – живильний бункер;
3 – корпус; 4 – зірочка; 5 – перфорований стрічковий транспортер; 6 – насоси;
7 – приймальні ємності
Рисунок 4.34 – Зрошувальний стрічковий екстрактор

Дисперсний твердий матеріал з бункера 2 надходить на стрічковий транспортер 5.

Матеріал рухається шаром висотою 0,6 – 1,0 м по верхній гілці транспортера, що виключає деформацію частинок. Свіжий екстрагент подається в лівий розпилювач 1, потім проходить поперек рухомого шару матеріалу і стікає в приймальну ємність 7. Насос 6 подає ще не повністю насичений екстрагент на наступну ділянку шару матеріалу і процес повторюється. Таким чином, в апараті здійснюється перехресний рух фаз на окремих ділянках та протитечійний рух загалом. Очевидно, що тут можливі будь-які варіанти рециркуляції екстрагента. За аналогічним принципом працюють горизонтальні ковшові екстрактори, в яких нескінченна перфорована стрічка замінена транспортним пристроєм з контейнерами, що мають ситчасті днища. Головним недоліком зрошувальних екстракторів є те, що протягом певної ділянки довжини апарату рідина має однакову концентрацію, що призводить до відомого порушення принципу протитечії. Слід зазначити і великі габарити апаратів даної групи, їх значну металомісткість і погане використання технологічного об'єму.

Для великих кускових матеріалів часто застосовуються ротаційні апарати, які бувають двох видів. Апарати, корпус яких обертається навколо горизонтальної осі, відносять до групи апаратів барабанного типу, а апарати, корпус яких обертається навколо вертикальної осі карусельного типу.



а – загальний вигляд; б – елементи апарату;
1 – гвинтові поверхні;
2 – решітки; 3 – напрямні площини; 4 – суцільні перегородки

Рисунок 4.35. – Ротаційний апарат

Ротаційний апарат барабанного типу (рис. 4.35) являє собою горизонтально розташований циліндричний корпус, що обертається на катках, в якому частинки твердого матеріалу безперервно переміщуються за рахунок тертя об його стінку.

Робоча порожнина апарату по всій його довжині розділена по діаметру дірчастою перегородкою 2 (рис. 4.35, а). На внутрішній поверхні корпусу розташовані гвинтові перегородки 1, що не доходять до центру барабана. У центральній його частині знаходяться похилі перегородки 3 (рис. 4.35 б), що з'єднують між собою гвинтові перегородки сусідніх витків.

Апарат заповнений сумішшю частинок і рідиною тільки до рівня похилих перегородок (приблизно 25 – 33% місткості). В процесі обертання барабана екстрагент, що знаходиться завжди в нижній частині апарату між суцільними гвинтовими поверхнями, переміщається вздовж барабана, а тверді частинки захоплюються дірчастою перегородкою 2. Потім відокремлюються на ній від рідини і після певного кута повороту барабана по похилих перегородках сповзають в порожнину між сусідніми витками і, таким чином, переміщаються по апарату в протилежному напрямку.

Процес екстрагування в кожному проміжку між витками протікає прямотечійно, а перехід між камерами здійснюється за принципом протитечії, тобто має місце комбінований процес. Транспортна система цього апарату досить проста і не призводить до деформації твердих частинок.

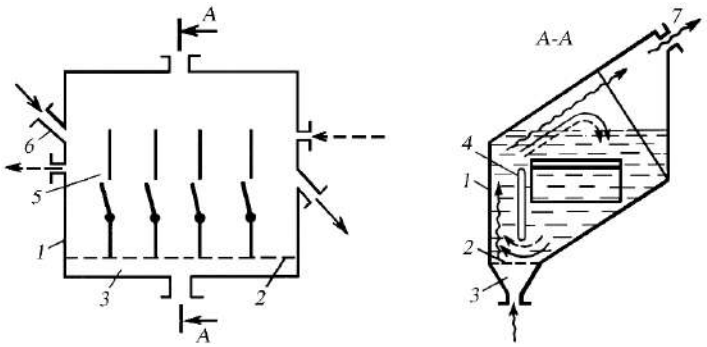
Головним недоліком цих апаратів є дуже низький коефіцієнт використання об’єму і складність підтримки необхідного температурного режиму по його довжині.

Слід зазначити, що в апаратах ротаційного типу коефіцієнт масовіддачі зі збільшенням розміру часток зростає значніше, ніж в апаратах інших типів. Це пов'язано з особливостями процесу в цих екстракторах, де маса частинок розділена на незалежні шари, які не стискаються загальним потоком рідини. Пористість такого шару переважно залежить від розміру частинок. Тому збільшення співвідношення між витратою твердої фази і екстрагенту не призводить до сильного стиснення шару, а сприяє збільшенню коефіцієнта

масовіддачі.

Екстрактори з гідродинамічним і газодинамічним механізмом перемішування твердих частинок зручні для обробки тонкодисперсних, у тому числі і важкорозчинних матеріалів, оскільки механізм переміщення частинок по апарату потоками рідкої або газової фази передбачає утворення зваженого (киплячого) шару твердих частинок, що витають в рідині або газі.

Простотою конструкції та високою ефективністю відрізняється апарат, з використанням зваженого стану (рис.4.36).



1 – корпус; 2 – перфороване днище; 3 – камера для подачі газу; 4 – перегородка; 5 – отвір для перетікання; 6 – штуцер для подачі твердої фази; 7 – штуцер для відведення газу

Рисунок 4.36 – Екстрактор з використанням зваженого стану

В апараті розміщені паралельно встановлені на перфорованій перегородці вертикальні пластини з переточними вікнами та поворотними планками. Корпус 1 виконаний у вигляді паралелепіпеда, причому горизонтальна поздовжня перегородка 2 зроблена порожнистою (для підведення теплоносія). Корпус відокремлений від газової камери 3 горизонтальною перегородкою 4, розташованою над перфорованою перегородкою 2. В результаті утворюється циркуляційний контур. У корпус вмонтовані штуцери для введення та виведення фаз. На перфорованій перегородці 2 встановлені вертикальні перегородки з переточними вікнами 5, в яких шарнірно закріплені поворотні планки. Твердий матеріал надходить у корпус через штуцер 6 в першу секцію, де змішується з рідиною (екстрагентом або промивною водою), рівень якої регулюється положенням зливного штуцера. Отримана суміш твердої та рідкої фаз переміщається по похилому днищу і далі приводиться у зважений стан газом (повітрям) низького тиску, який подається через перфоровану перегородку 2 в секції апарату. Від похилої кришки завись відбивається в сепараційний простір, звідки газ через збірку по штуцеру 7 відводиться з апарату.

Тверда фаза надходить вниз, причому частина потоку планками спрямовується в наступну секцію, куди протитечією до нього подається рідка фаза. Таким чином, у кожній секції апарату створюється інтенсивний потік суміші фаз по замкнутому циркуляційному контуру з протитечійною подачею рідкої та твердої фаз з секції в секцію.

Апарати цього типу прості по конструкції. Основними їх недоліками є абразивне зношування внутрішніх поверхонь корпусів і неможливість застосування для переробки дисперсних сумішей, що мають великий розмір частинок.

Розглянуті вище апарати не вичерпують різноманіття конструкційних реалізацій екстракторів, що працюють із системами рідина – тверде тіло, а лише ілюструють загальну тенденцію їх розвитку.

4.11. Кінетика процесу екстрагування в системі рідина – тверде тіло

Кінетика перенесення цільового компонента з частинок твердої фази у суцільне середовище екстрагента може бути суттєво різною.

У загальному випадку перенесення речовини описується диференційним рівнянням конвективної дифузії

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\nabla^2 c - \left(w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) + r_{iv}, \qquad (4.59)$$

де c – концентрація цільового компонента, кмоль/м^3;

D – ефективний коефіцієнт дифузії цільового компонента в екстрагенті, м^2/с;

τ – час, с;

w_x, w_y, w_z – проекції вектора дійсної швидкості на осі x, y та z;

r_{iv} – швидкість утворення компонента в одиниці об’єму.

Рішення рівняння (4.59) виходить у вигляді функцій $c = f(x, y, z, \tau)$, що описують поле концентрацій в екстрагенті або в твердій частинці.

Швидкість перенесення речовини в середовищі, що рухається, залежить не тільки від поля концентрацій і властивостей середовища, але і від умов руху, тобто від гідродинамічної обстановки, в якій протікає процес екстрагування. Для системи, що складається з n компонентів, можна написати $n-1$ незалежне рівняння (4.59) для $n-1$ компонента. Рівняння для n-го компонента не є незалежним внаслідок очевидної умови $\sum_{i=1}^{n} c_i = \rho$, де ρ – густина суміші. Ці рівняння мають бути доповнені рівняннями Нав'є-Стокса або подібними до них, що визначають поле швидкостей. Таким чином, для опису процесу переносу в n – компонентної суміші необхідна система з $n+2$ диференційних рівнянь у часткових похідних, яка повинна бути доповнена співвідношеннями, що описують залежність фізичних властивостей суміші від складу. Вирішенням цієї системи рівнянь є функція, що визначає поле концентрацій всіх компонентів.

Особливість процесів масопереносу з твердих тіл полягає в тому, що у випадку малих розмірів пор швидкість масового руху рідини через них невелика. Тому зазвичай приймають, що перенесення цільового компонента усередині твердої частки відбувається шляхом молекулярної дифузії.

Відповідно до закону молекулярної дифузії Фіка, витрата речовини з частки у екстрагент дорівнює

$$M = -D\left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{П} S \quad , \tag{4.60}$$

де X – вміст речовини, що переноситься, в одиниці об'єму твердої фази;

$(\partial X / \partial n)_{П}$ – градієнт концентрації на поверхні частки;

S – площа поверхні частки.

Для знаходження значення потрібно знати поле концентрацій речовини, що вилучається із твердої частинки. Воно описується диференційним рівнянням (4.59), яке після відкидання в ньому членів, що враховують конвективне перенесення, набуває вигляду

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = D_T\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}\right) \tag{4.61}$$

або

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = D_T\left(\frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2} + \frac{\Gamma}{\xi}\frac{\partial X}{\partial \xi}\right), \tag{4.62}$$

де D_T – коефіцієнт масопровідності (коефіцієнт дифузії цільового компонента у твердому тілі);

ξ – постійна координата (для пластини $\xi = x$, для сфери та циліндра $\xi = r$);

r – відстань від осі;

Γ – постійна, величина якої залежить від форми частинок (для пластини сфери і циліндра значення Γ, рівні 0; 2 і 1, відповідно).

Для інтегрування диференційних рівнянь (4.61), (4.62) задаються початковими умовами (форма і розміри частинок, характер розподілу концентрації в твердому тілі в момент, прийнятий за початок відліку часу) і граничними умовами, що відображають взаємодію твердого тіла з оточуючим його розчином. Вони можуть бути задані двома способами. По першому їх концентрація на поверхні твердого тіла X_n дорівнює концентрації у навколишньому розчині, тобто $X_n = y$. Другий спосіб ґрунтується на умові рівності потоків речовини, що підводиться до поверхні частинки за рахунок дифузії і відводиться від неї в екстрагент, що виражається наступним співвідношенням

$$M = -D(\partial X / \partial n)_n S = \beta(X_n - y)S \quad , \tag{4.63}$$

де β – коефіцієнт масовіддачі від поверхні частинки в об'єм суцільної фази.

Величина коефіцієнта масовіддачі залежить від структури потоку, причому з підвищенням інтенсивності перемішування значення β зростає, а $(X_n - y)$ зменшується.

Істотно на протікання екстракційного процесу впливає співвідношення тверде тіло – рідина, тобто відношення витрат взаємодіючих фаз (G/L).

Аналітичне рішення системи диференційних рівнянь, що описують процес екстрагування, пов'язане із значними математичними труднощами. Тому для вирішення завдань дифузійної кінетики у якості узагальнених змінних використовують безрозмірні комплекси (критерії подібності), що одержують шляхом подібного перетворення (4.59): критерій Фур'є $Fo_Д = D\tau /l^2$ та критерій Пекле $Pe_Д = wl/ D$. Специфічний для даного процесу дифузійний критерій Біо $Bi = \beta l/D_T$ одержують шляхом подібного перетворення граничної умови (4.63). За формою він аналогічний дифузійному критерію Нусельта $Nu = \beta l / D$, але між ними є важлива різниця. У критерій Біо входить коефіцієнт масовіддачі β в рідині і коефіцієнт дифузії речовини D_T в твердому тілі, тоді як в дифузійному критерії Нусельта всі величини відносяться до однієї фази. Величини l/D_T і $1/\beta$ виражають опори масопереносу, зумовлені дифузією всередині твердого тіла (внутрішня дифузія) і перенесенням речовини з поверхні твердого тіла у екстрагент (зовнішня дифузія). Отже, критерій Біо є узагальненою перемінною, що виражає відношення внутрішньодифузійного опору до зовнішньодифузійного. Якщо швидкість екстракції лімітується внутрішньою дифузією, тобто $l/DT >> 1/\beta$, значення критерію Біо стають великими (коли $D \to 0$ критерій $Bi \to \infty$). Якщо лімітуючим фактором є зовнішня дифузія, тобто $l/D << 1/\beta$ (внутрішньодифузійний опір набагато менший за зовнішньодифузійний), то значення Bi стають невеликими і в кінці $Bi = 0$. У реальних умовах значення Bi знаходяться в межах $0 < Bi < \infty$.

Велике практичне значення мають два крайні випадки, коли критерій Біо дуже великий ($Bi >> 1$) і дуже малий ($Bi << 1$). У першому випадку перепад концентрацій у середовищі екстрагенту несумірно малий порівняно з перепадом концентрацій у твердій частинці, отже, зовнішнім дифузійним опором можна знехтувати, тобто концентрація на поверхні твердого тіла стає рівною концентрації у навколишньому середовищі. Це значно полегшує завдання, критерій Біо взагалі випадає з розгляду.

У другому випадку можна знехтувати внутрішнім дифузійним опором і вважати, що у будь-який час концентрація у всіх точках частки однакова.

Зв'язок між вмістом речовини, що екстрагується в твердому тілі і екстрагенті визначається способом проведення процесу масообміну. У практиці застосовуються як періодичні, так і безперервні способи екстрагування з твердих тіл. Якщо питомий об’єм пор, зайнятих розчином у твердому тілі, відносно невеликий, а густина розчину ρ_p змінюється не дуже сильно, то рівняння матеріального балансу по речовині для періодичного процесу можна представити в наступному вигляді

$$\overline{y} - y_n = \frac{G\varepsilon}{V\rho}(X_n - \overline{X}), \qquad (4.64)$$

де G – маса твердої речовини;

ε – питомий об’єм пор, зайнятих розчином у твердому тілі.

V – об'єм рідкої фази;

ρ – густина твердого тіла.

В аналогічній формі можна уявити рівняння матеріального балансу для безперервного прямотоку та протитечії.

Ці рівняння можна об'єднати в одне, якщо величині b, що характеризує відношення витрат матеріальних потоків, приписувати різні знаки для різних варіантів проведення процесу

$$\overline{y} - y_o = b(X_n - \overline{X}), \tag{4.65}$$

де для періодичного та прямотечійного процесів $y_0 = y_n$ і $b > 0$, а для протитечійного процесу $y_0 = y_K$ та $b < 0$.

Під час проведення процесу екстрагування в шарі зв'язок вмісту речовини, що переноситься, в твердому тілі і екстрагенті виражається рівнянням матеріального балансу:

$$w\frac{\partial y}{\partial x} + D_e\left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_n = 0, \tag{4.66}$$

де D_e – ефективний коефіцієнт дифузії цільового компонента в твердому тілі, віднесений до поверхні частинок що містяться в одиниці об'єму шару;

$(\partial X / \partial n)_П$ – градієнт концентрації компонента, що переноситься в твердому тілі на межі розділу з рідиною.

Другий доданок у рівнянні (4.66) виражає кількість речовини, що переноситься в розчин з одиниці об'єму шару.

Кінетику перенесення речовини з твердого тіла в рідину можна описати узагальненою залежністю

$$\frac{X_n - \overline{X}}{X_n - y_o} = f(Fo, Bi, \Gamma, b), \tag{4.67}$$

де X_n – початковий вміст цільового компонента у твердому тілі;

$\overline{X}$ – середній вміст речовини, що переноситься, в частках у довільний момент часу;

y_0 – вміст переносимої речовини в розчині, рівний y_n для періодичного і прямотечійного процесів і y_K для протитечійного процесу;

Γ – симплекс геометричної подібності, що характеризує форму та розміри частинок;

$b = G\varepsilon/(\rho V)$.

Конкретний вид залежності (4.67) виходить із спільного рішення рівняння

дифузійного перенесення (4.62), рівняння (4.66) та рівнянь матеріального балансу (4.68) або (4.69) з урахуванням початкових умов. Рішення цієї системи рівнянь може бути виконано аналітично за умови незалежності коефіцієнтів дифузії і масовіддачі від концентрації цільового компонента (за умови, що *Bi = const*). Для періодичного прямотечійного та протитечійного процесів рішення має вигляд

$$\frac{X_n-\overline{X}}{X_n-y_o}=\frac{1}{1+b}-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4(\nu+1)\exp(-\mu_n^2 Fo_Д)}{\left(1+\frac{2}{Bi}\right)\mu_n^2-2(\nu+1)\left[\frac{\mu_n^2}{}-2(\nu+1)b\right]+\left[\frac{\mu_n^2}{Bi}-2(\nu+1)b\right]^2}, \quad (4.68)$$

де $\nu=1/2(Г-1)$;

n – числа натурального ряду;

μ_n – корінь характеристичного рівняння.

Для пластини $\nu=-1/2$, для циліндра $\nu=0$ і для сфери $\nu=1/2$. Визначальним розміром за умов $Bi=\beta\ell/D$ і $Fo=D\tau/\ell^2$ є для пластини половина її товщини, для циліндра і сфери радіус R.

Коли $Bi\rightarrow\infty$ (процес лімітується внутрішньою дифузією) рівняння (4.67) набуває вигляду

$$\frac{X_n-\overline{X}}{X_n-y_o}=\frac{1}{1+b}-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4(\nu+1)\exp(-\mu_n^2 Fo_Д)}{\mu_n^2+4(\nu+1)^2 b(1+b)}. \quad (4.69)$$

Коли $Bi << 1$ (процес лімітується зовнішньою дифузією)

$$\frac{X_n-\overline{X}}{X_n-y_o}=\frac{1}{1+b}\left[1-\sum_{n=1}^{\infty}\exp(-\mu_n^2 Fo_Д)\right]. \quad (4.70)$$

Значення коренів характеристичних рівнянь μ_n для тіл різної форми наводяться у довідковій літературі, а b і Bi та коефіцієнти дифузії, що входять до критеріїв $Fo_Д$ та Bi, визначаються за експериментальними даними. Найбільш простим способом експериментального дослідження кінетики процесу масообміну в системі тверде тіло – рідина є проведення періодичного процесу екстрагування в апараті з мішалкою. У цих умовах спостерігається зміна складу екстрагента в часі до стану рівноваги в системі ($\tau\rightarrow\infty$, $Fo_Д\rightarrow\infty$). Тоді з рівняння (4.67) випливає (для періодичного процесу $y_0=y_n$)

$$\frac{X_n-y_p}{X_n-y_n}=\frac{1}{1+b} \quad (4.71)$$

або

$$b = (y_p - y_n)/(X_n - y_p)$$

Підстановка значення *1/(1+b)* з (4.71) до (4.67), якщо обмежитися одним членом ряду дає

$$\frac{\overline{X} - y_p}{X_n - y_n} = A_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_Д), \qquad (4.72)$$

де $\overline{X}$ – середня концентрація цільового компонента в розчині, що знаходиться в порах твердого тіла;

$\overline{y}$ – середня концентрація екстрагента в довільний момент часу.

Відповідно до умови матеріального балансу

$$y_p - \overline{y} = b(\overline{X} - y_p). \qquad (4.73)$$

Права частина цього співвідношення визначає відносну кількість цільового компонента, що перейшов в екстрагент з твердого тіла за час від початку до кінця досліду, а ліва частина – збільшення концентрації розчину за цей же час. Заміна в рівнянні (4.64) за допомогою співвідношення (4.73) дає

$$\frac{y_p - \overline{y}}{X_н - y_n} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_Д)$$

або

$$\ln \frac{y_p - \overline{y}}{X_н - y_n} = \ln B_1 - \mu_1^2 \frac{D\tau}{l^2}, \qquad (4.74)$$

де $B_1 = bA_1$.

Доцільним способом обробки експериментальних даних є побудова залежності $\ln\left[(y_p - \bar{y})/(X_n - y_н)\right]$ від часу τ, характерний вид якої показаний на рис. 4.37. Режим, у якому функція (4.74) лінійна, називається регулярним.

Екстраполяція прямої лінії $\ln \frac{y_p - \overline{y}}{X_n - y_н} = f(\tau)$ до $\tau = 0$ дає можливість визначити значення B_1 в рівнянні (4.74), а по тангенсу кута нахилу прямої α знаходиться величина $\mu_1^2 \frac{D}{l^2} = tg\alpha$. Значення μ_1, D та Bi визначаються з урахуванням конкретної геометричної форми частинок за довідниками. Знайшовши значення μ_1, можна по залежності $\mu_1^2 \frac{D}{l^2} = tg\alpha$ визначити коефіцієнт дифузії D. Наступним етапом розрахунку є знаходження відповідного значення критерію Bi. Отримані таким чином значення критерію Bi можна

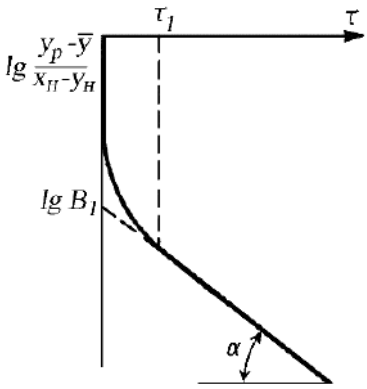


Рисунок 4.37 – Залежність $\ln\frac{y_p-\bar{y}}{X_n-y_n}$ від τ

використовувати для розрахунку процесів проведених в гідродинамічній обстановці, яка мала місце в експериментах. Значення коефіцієнтів дифузії D можна використовувати для розрахунку процесів, що проводяться за умови іншого апаратурно-технологічного оформлення.

У деяких випадках в результаті обробки дослідних даних лінійна залежність $\ln\frac{y_p-\bar{y}}{X_n-y_н}$ від τ не виявляється, що є наслідком зміни в ході процесу коефіцієнта дифузії та критерію Bi, тобто невідповідності досліджуваного об'єкта умовам, для яких виведено рівняння (4.21). Причиною цього може бути зміна в ході процесу екстрагування структури твердого тіла, полідисперсність фракційного складу, істотна зміна температури і розміру частинок вихідного матеріалу в ході процесу екстрагування. Все це значною мірою ускладнює обчислення, а часом робить їх неможливими.

Зміна фізичних умов враховується інтервальним методом розрахунку, заснованому на тому, що процес екстрагування ділиться за часом або довжиною апарату на досить велику кількість інтервалів. З одного боку, інтервали повинні бути не надто малими, щоб у кожному з них містилася значна кількість частинок, а з іншого – досить малими, щоб можна було вважати параметри процесу незмінними. У межах кожного з них можна вважати кінетичні характеристики постійними за своїми значеннями, тобто $D = const$ і $Bi = const$. Приймається, що в межах інтервалу концентрація екстракту змінюється лінійно.

Для кожного інтервалу розрахунок полягає у визначенні концентрацій цільового компонента в твердому тілі і розчині в кінці інтервалу за даними про розподіл цієї речовини в частинці вихідного матеріалу і в екстракті на початку розглянутого інтервалу (наприкінці попереднього інтервалу).

Спільно вирішуються рівняння перенесення речовини у твердому тілі (4.12), рівняння (4.13), що визначає граничні умови, та рівняння матеріального балансу (4.16). Значення критерію Bi і коефіцієнта дифузії для кожного інтервалу знаходяться за дослідними даними. Інтервальні методи розрахунку використовуються для проєктного та перевірочного розрахунків.

Метою проєктного розрахунку є визначення довжини апарату або часу перебування в ньому частинок для досягнення заданого ступеня вилучення.

Перевірочний розрахунок полягає у визначенні кількості речовини (цільового компонента), яка може бути оброблена в конкретному апараті, і має на меті виявлення оптимальних умов його роботи. Слід згадати про те, що інтервальні методи розрахунку екстракторів пов'язані з великим обсягом обчислень і здійснюються, як правило, з використанням ЕОМ.

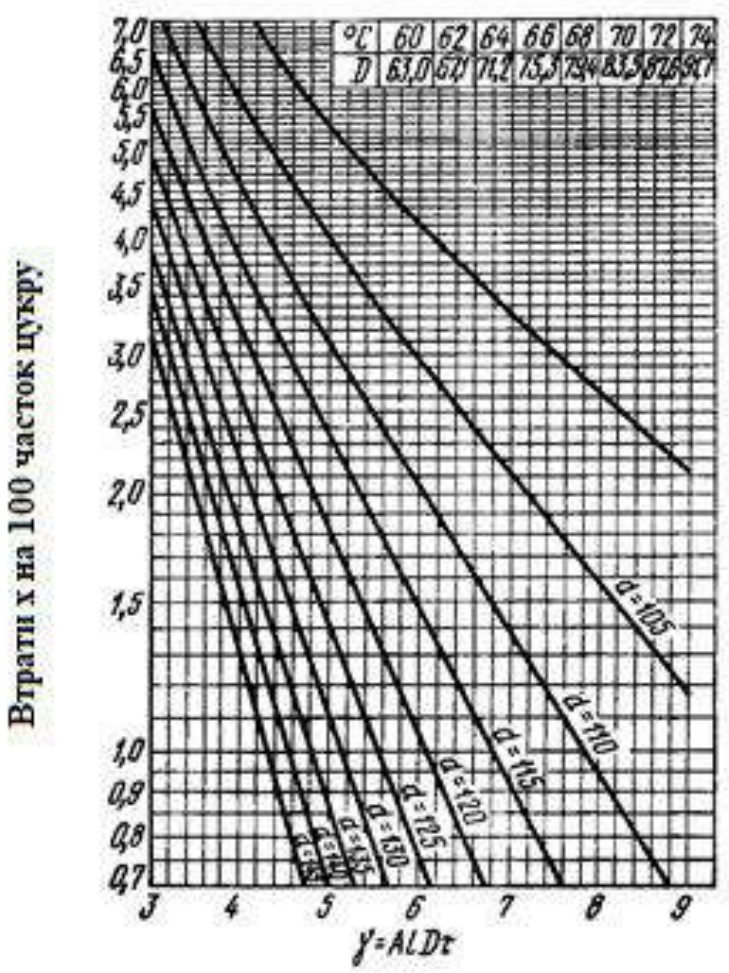


Рисунок 4.38 – Номограма для розрахунку дифузійних апаратів

4.12. Розрахунок екстракторів

Екстрактори для систем рідина – тверде тіло знайшли широке застосування в харчовій промисловості, особливо в одній з її галузей – цукровій. Запропоновано графо-аналітичний розрахунок багаточленних екстракторів періодичної дії та екстракторів безперервної дії. Запропоновано рівняння, що враховує всі основні фактори роботи екстрактора, яке має такий вигляд

$$\frac{n}{n-1}\left[0{,}43429\ ln\frac{(n-1)C_2+C_1}{nC_1}\right]=ADl\tau \quad , \qquad (4.75)$$

де n – відбір екстракту (на 1 кг нормального соку у буряках);

C_2 – вміст цукру в нормальному соку, % до маси буряків;

C_1 – вміст цукру в обробленій стружці після екстрагування, % до маси буряків;

A – експериментальний коефіцієнт, для багаточленних екстракторів

періодичної дії $A = (5,1\ 6,3)\ 10^{-5}$, для екстракторів безперервної дії $A = (9,4 \div 14,3)10^{-5}$;

D – коефіцієнт дифузії цукру, що залежить від температури процесу;

l – довжина 100 г бурякової стружки, м;

τ – тривалість екстрагування.

Використовуючи співвідношення (4.75), можна обчислити вміст цукру C_1 в знецукрованій буряковій стружці, що залежить тільки від двох величин – n і $AlD\tau$, а також інші параметри процесу.

Розрахунки можна проводити за номограмою (рис. 4.38), на осі абсцис якої відкладено значення $AlD\tau = \gamma$, а на осі ординат у логарифмічному масштабі – значення X – вміст цукру в стружці (жомі), що йде з апарату, у відсотках до маси буряків. На номограмі нанесені криві, що відповідають відсотковому відбору екстракту з апарату по відношенню до маси буряків.

4.13. Методи інтенсифікації процесів екстрагування

У деяких матеріалах (особливо рослинного походження) швидкість дифузійного потоку надзвичайно мала (наприклад, вилучення каротиноїдів з плодів обліпихи триває більше 20 днів), і тому в промислових умовах важливо знати можливі шляхи зниження тривалості процесу.

Загальна швидкість процесу екстрагування визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Якщо, наприклад, в процесі розчинення найповільнішою стадією є хімічна взаємодія, концентрація реагуючого компонента на міжфазній поверхні дорівнює концентрації в об'ємі, причому швидкість реакції залежить від температури і концентрації, то таку область гетерогенного процесу називають кінетичною.

Якщо ж швидкості окремих стадій можна порівняти між собою і швидкість процесу визначається як дифузією, так і кінетикою реакції на активній поверхні, то процес йде в перехідній області.

Коли повільною стадією процесу є відведення продуктів реакції або підведення реагентів до поверхні, швидкість процесу визначається швидкістю дифузії, і цю область гетерогенного процесу називають дифузійною. Ці три області характерні за умови припущення, що всі ділянки поверхні рівнодоступні в дифузійному відношенні.

Для реакції на поверхні пористого матеріалу (екстрагування, вилуговування, розчинення) можуть існувати чотири граничні області: зовнішньодифузійна, в якій загальна швидкість процесу визначається дифузією в об'ємі, а концентрація цільового компонента всередині пор і на поверхні пористого матеріалу значно менше концентрації в об'ємі; внутрішньодифузійна, для якої визначальною стадією є дифузія у порах; внутрішня кінетична, коли концентрація в порах збігається з концентрацією в об'ємі (пористий матеріал доступний у дифузійному відношенні і в той же час має порівняно низьку хімічну активність); зовнішня кінетична, яка характеризується тим, що реакція

проходить тільки на зовнішній поверхні пористого матеріалу, через малу пористість або порівняно високу хімічну активність екстрагент не проникає в глиб пористої структури (у цьому випадку дифузійний потік з об'єму до зовнішньої поверхні в багато разів перевищує швидкість хімічної реакції).

Для екстрагування в системах рідина – тверде тіло найбільш типова внутрішньодифузійна область, коли характерною її ознакою є незалежність швидкості процесу від гідродинамічної обстановки (від зміни швидкості потоку, збільшення швидкості перемішування).

Щоб інтенсифікувати процеси екстрагування, часто використовується підвищення температури розчинників. Це сприяє збільшенню взаємної розчинності компонентів, а також призводить до збільшення значень коефіцієнтів дифузії. Було встановлено, що швидкість екстрагування практично прямо пропорційна температурі: зі зниженням температури – падає, а з підвищенням – зростає. Застосування підвищених температур дозволяє проводити екстрагування в умовах менших швидкостей екстрагента: з підвищенням температури процесу до 60ºС швидкість обтікання потоком розчинника можна зменшити в 1,5 – 2,0 рази.

Різке збільшення швидкості екстрагування поблизу точки кипіння розчинника показано у промислових умовах. Слід зазначити, що в цьому випадку всередині частки виникає конвективна дифузія в результаті утворення та схлопування кавітаційних порожнин у киплячому розчиннику.

Сили тиску використовують для механічного впливу на твердий скелет-носій або клітинну структуру з метою попереднього звільнення розкритих пор від видобутого компонента або для віджиму розчинника на кінцевій стадії процесу.

Подрібнення твердого матеріалу (в рівній мірі це відноситься і до зменшення розміру крапель дисперсної фази у разі екстрагування в системі рідина-рідина) з метою прискорення процесу дифузійного вилучення цільового компонента є однією з найважливіших стадій підготовки сировини. Однак у кожному конкретному випадку питання про ступінь подрібнення необхідно вирішувати таким чином, щоб не виникли серйозні проблеми для поділу рідкої та твердої фаз (або дисперсної та дисперсійної фази) в кінці процесу. Експериментально, на прикладі отримання цукру з бурякової стружки, встановлено вплив розмірів частинок, що екстрагуються, на інтенсивність зовнішнього масообміну в більшості типів екстракторів, що застосовуються в промисловості. Інтенсивність масообміну в цьому випадку характеризується числом Біо (*Bi ≈100*).

Загальна оцінка подрібнення на процес екстрагування проводиться відповідно до закону **Фіка***, згідно з яким ступінь екстракції можна збільшити прямим впливом на різницю концентрацій і на величину міжфазної поверхні, тобто на розмір частинок (крапель) матеріалу, що екстрагується*. Необхідно враховувати, що вибір оптимального розміру частинок (крапель) в основному визначається двома факторами: 1) суворими вимогами до фільтрації (або відстоювання) систем, що утворюються, рідина – тверде тіло або рідина – рідина; 2) великими енергетичними витратами на подрібнення (диспергування).

Збільшити швидкість дифузійного вилучення цільового компонента з твердого матеріалу можна за допомогою зовнішніх силових полів – ультразвукового, постійного електричного, електромагнітного, високочастотного, відцентрового. Найчастіше для інтенсифікації масообміну використовують ультразвук.

Ультразвукові коливання надають різний вплив на систему рідина – тверде тіло або рідина – рідина, яке можна звести до наступних ефектів: теплова дія в результаті поглинання ультразвукової енергії; прискорення процесів дифузії; збільшення швидкості обтікання частинок (крапель); покращення умов обтікання частинок (крапель). Тільки для теплового впливу на процеси дифузійного перенесення використання ультразвуку нерентабельно. Однак його гідродинамічний вплив на масообмін становить практичний інтерес.

Якісно такі ж ефекти можуть бути отримані за допомогою низькочастотних акустичних або механічних коливань. Під час поширення звукової хвилі в середовищі періодично чергуються стиснення і розрідження. Амплітуда стиснення дорівнює амплітуді розрідження, а їх чергування відповідає частоті коливань звукової хвилі. Це називається звуковим (акустичним) тиском.

Постійний потік середовища під дією потужного випромінювача називають звуковим вітром. Він викликає сильний рух рідини, інтенсивно її перемішує і, отже, прискорює конвективну дифузію.

В результаті збудження в екстрагенті інтенсивних ультразвукових коливань виникає складне фізичне явище – ультразвукова (акустична) кавітація. Вона полягає в утворенні ряду дрібних розривів або порожнин в рідині під дією зусиль, що розтягують, створюваних звуковою хвилею у фазі розрідження з подальшим їх зхлопуванням у фазі стиснення. Міцність рідини ослаблена в місцях, де є дрібні бульбашки газу, частинки сторонніх домішок. У розривах і кавітаційних бульбашках, що утворюються, під час їх схлопування у фазі стиснення в ударній хвилі, що виникає, розвиваються великі місцеві миттєві тиски, що досягають десятків мегапаскалів. Такі тиски призводять до механічних руйнувань поверхні твердого тіла, збільшується в значній мірі проникність деяких плівок рослинного або тваринного походження і змочуваність пор твердого матеріалу.

На процеси, що характеризуються дифузійним механізмом переносу, сприятливий вплив мають також механічні коливання – вібрації або пульсації. Відомо позитивний вплив низькочастотних коливань (в межах від 3 до 40 Гц) на швидкість вилучення цукру з бурякової стружки. Експериментально показано, що вібраційні та пульсаційні дії зменшують застійні зони в екстракторах та збільшують коефіцієнти масопередачі.

Процеси, в яких виділення значної кількості енергії відбувається за короткий проміжок часу та в малому об'ємі, відносять до вибухів. До вибухів слід віднести і так званий електрогідравлічний ефект, що є іскровим розрядом у рідині. Останнім часом встановлена можливість інтенсифікації процесу екстрагування за допомогою низьковольтного (<380 В) електрогідравлічного ефекту. Перехід електричної енергії в корисну механічну і теплову роботу

безпосередньо в рідкому середовищі супроводжується утворенням імпульсних коливань широкого діапазону частот і амплітуд. Низькочастотна компонента з великою амплітудою сприяє підвищенню швидкості обтікання частинок і зниженню зовнішньодифузійного опору, а високочастотна компонента коливань – усуненню екранування частинок.

Контрольні питання

1. У чому полягає фізична сутність процесів екстрагування?
2. Які основні операції включає процес екстрагування в системах рідина – рідина, рідина – тверде тіло?
3. Що називається екстрагентом, екстрактом, рафінатом, вихідним матеріалом?
4. Що таке трикутна діаграма?
5. Що називається конодою, коефіцієнтом поділу, фактором поділу?
6. Що таке рівноважні криві першого і другого роду?
7. Що є рушійною силою процесу екстрагування?
8. Чим характеризується рівноважний стан у системах рідина – рідина, рідина – тверде тіло?
9. Що являє собою схема екстрагування з одноразовим та багаторазовим контактом технологічних середовищ?
10. Що таке ефект Марангоні?
11. У чому полягає принципова відмінність процесів рідинної екстракції від інших масообмінних процесів?
12. Які закони визначають швидкість процесів екстрагування?
13. Від чого залежить внутрішня структура твердого матеріалу?
14. Чим забезпечується основний опір для проникнення екстрагента у рослинну клітину?
15. Що забезпечує зниження дифузійного опору мембран та цитоплазми клітин рослинного та тваринного походження?
16. Що являє собою коефіцієнт масопровідності та від чого він залежить?
17. Що називається дисперсністю, питомою поверхнею та еквівалентним діаметром частинки?
18. Які рідини у харчовій промисловості застосовуються як екстрагенти?
19. Які вимоги висуваються до апаратів для екстрагування?
20. Які ознаки покладено в основу класифікації екстракторів?
21. Які екстрактори для системи рідина – тверде тіло відносяться до апаратів безперервної дії?
22. Які екстрактори для системи рідина – рідина належать до апаратів періодичної дії?
23. Які екстрактори для системи рідина – тверде тіло відносяться до апаратів періодичної дії?
24. Що являє собою закон молекулярної дифузії Фіка?
25. Як у загальному випадку описується перенесення речовини в межах однієї технологічної фази?

26. Що потрібно мати для інтегрування диференційних рівнянь перенесення речовини?

27. Від чого залежить величина коефіцієнта масовіддачі?

28. Які узагальнені змінні (критерії) використовуються для вирішення задач дифузійної кінетики?

29. У чому полягає відмінність дифузійного критерію Біо від критерію Нусельта?

30. Що визначає величину внутрішньодифузійного опору?

31. Що визначає величину зовнішньодифузійного опору?

32. Коли можна знехтувати внутрішньодифузійним або зовнішньодифузійним опором?

33. Чим визначається загальна швидкість процесу екстрагування?

34. Як впливає ступінь подрібнення твердого матеріалу на швидкість екстрагування?

35. Як впливає підвищення температури на швидкість процесу впливу екстрагування?

36. Як на технологічні системи впливають ультразвукові коливання?

Розділ 5. КРИСТАЛІЗАЦІЯ

Дано опис методів кристалізації та основних теорій зростання кристалів. Розглянуто кінетику зростання кристалів в умовах масової кристалізації. Наведено опис основних видів кристалізаторів та методику їх розрахунку.

5.1. Уявлення про масову кристалізацію

Кристалізацією називається масообмінний процес виділення твердої (кристалічної) фази у вигляді правильної структури з твердої, рідкої або газоподібної фази, коли здійснюється перенесення речовини – кристалізата через межу (поверхню) розділу дотичних фаз. Явище утворення кількох кристалічних форм у однієї сполуки зветься поліморфізмом. Кристали, що включають молекули води, називають кристалогідратами. В залежності від умов проведення процесу кристалізації одна і та ж речовина може кристалізуватися з різним числом молекул води. У харчовій технології виділення твердої фази з розчинів у вигляді кристалічного продукту є завершальною стадією технологічних процесів, наприклад, отримання цукрози, глюкози, лактози, кухонної солі.

З фізико-хімічної точки зору утворення кристалів – фазовий перехід речовини зі стабільного рідкого стану в стабільний кристалічний. Як рідка фаза може служити розчин або розплав. Надалі переважно розглядається кристалізація з розчинів, хоча різниця між розчином і розплавом може бути іноді дуже умовною.

Оскільки кристалічний стан твердих тіл є більш стійким, ніж аморфний, то природним процесом є поступовий перехід речовини з аморфного стану в кристалічний. У звичайних умовах цей процес йде дуже повільно, але його можна прискорити підвищенням температури.

Розчинами називаються системи, що являють собою молекулярні, атомні або іонні суміші різних речовин і є однорідними щодо їх макроскопічних властивостей (однофазними). Залежно від кількості тієї чи іншої речовини, що міститься в розчині, розрізняють *розчинник* – речовина, кількість якої переважає, і *розчинені компоненти*, вміст яких порівняно малий. Проте фізично всі компоненти розчину абсолютно рівноправні незалежно від своїх кількісних співвідношень.

Найбільш поширені рідкі розчини, тобто системи, що одержуються в результаті розчинення в рідинах твердих, рідких і газоподібних речовин. У харчовій технології найбільшу роль відіграють водні розчини.

Кристалізаційні процеси – це зазвичай багатотоннажні виробництва, що реалізуються в спеціальній апаратурі – промислових кристалізаторах. Відділення розчинених речовин від розчинника вимагає великих габаритів цих апаратів та високих енергетичних витрат. Розрахунок та оптимізація кристалізаційних апаратів можливі лише за ясного розуміння фізико-хімічної основи процесу кристалізації та впливу визначальних його зовнішніх умов як на мікроскопічному, так і на макроскопічному рівні.

Технічне здійснення процесу масової кристалізації пов'язано не тільки з основними фізико-хімічними параметрами – температурою, тиском і концентрацією компонентів, але і з організацією потоків теплоти і маси, що обумовлюються гідродинамічною обстановкою в апараті. Ці макроскопічні процеси, у свою чергу, впливають на кінетику мікроскопічних процесів – нуклеації і зростання первинних зародків, а тим самим і на якість кінцевого продукту – розміри та розподіл одержаних кристалів за розмірами.

Тверда фаза виділяється з розчинів у тому випадку, якщо її хімічний потенціал менше хімічного потенціалу компонента, що виділяється в розчині. Однак сучасне положення теорії розчинів досі не дозволяє розрахувати значення хімічних потенціалів в концентрованих розчинах, тому в більшості випадків користуються експериментальними результатами вимірювання розчинності.

Рівноважний стан визначається концентрацією насичення розчину, тобто розчинністю, яка, виражається в г/дм^3 або кг/м^3 (c), мольних частках (x), масових відсотках (C) або числом грамів речовини, що розчиняється в 100 г розчинника (S). Якщо густину розчину позначити ρ, кг/м^3, то для зазначених величин можна написати наступні перехідні формули

$$c = 0{,}01\rho C, \qquad c = \frac{\rho s}{100 + s}, \qquad c_i = \frac{\rho x_i M_i}{\sum x_i M_i},$$

де M_i – мольна маса (маса 1 моля) i-го компонента розчину.

Залежність розчинності від температури для ідеальних розчинів виражається формулою

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{q}{RT^2}, \qquad (5.1)$$

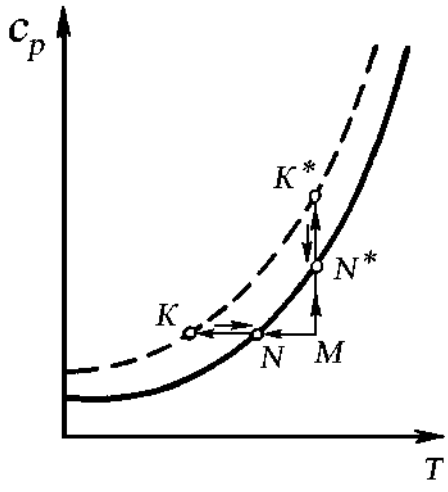
де q – теплота розчинення.

З рівняння (5.1) випливає, що розчинність речовин, що поглинають під час розчинення теплоту, підвищується зі збільшенням температури (цукрозу, лактозу) і навпаки, коли теплота виділяється, розчинність речовин з підвищенням температури зменшується (безводний сульфат натрію).

Рівноважна концентрація C_p залежить від температури T і зображається кривою (рис. 5.1). Точки цієї кривої – це стани насичених розчинів, що перебувають у рівновазі з будь-якою кількістю тієї ж твердої розчиненої речовини. Точки, що лежать нижче кривої $C_p(T)$, зображують стабільні ненасичені розчини, в яких може додатково розчинитися ще деяка кількість твердої речовини, хімічний потенціал якого $\mu_{тв}$ для даної температури T вище потенціалу тієї ж речовини в розчині $\mu_{розч}$. Крапки, що лежать вище кривої $C_p(T)$,

показують стани пересичених розчинів, для яких $\mu_{розч} > \mu_{тв}$, і з яких ця речовина може осідати у вигляді твердих кристалів.

Швидкість поділу подібного пересиченого розчину на насичений розчин і тверду фазу залежить від різниці $C - C_р = \Delta C$. За досить малих значень цієї різниці (пересичення) кристалізація може протікати настільки повільно, що без затравки пересичений розчин знаходиться в так званому *метастабільному стані* досить тривалий час.



Кінія: *MNK* – ізогідрична кристалізація; лінія *MN* K** – ізотермічна кристалізація (пунктиром відзначено метастабільна межа)

Рисунок 5.1 – Діаграма станів розчину

На рис. 5.1 штриховою лінією показана приблизна межа метастабільної зони, вище якої *в лабільній зоні* починається швидка спонтанна кристалізація.

Межа метастабільності не є фізико-хімічною характеристикою системи, оскільки вона залежить від чистоти розчину, гідравлічних умов, наявності твердої фази та ряду інших факторів. Тому можна умовно говорити лише про межі метастабільності в умовах кристалізації. Добре розчинні солі зазвичай допускають невеликі значення відносного перенасичення C/C_p, а для слабо розчинних речовин це відношення C/C_p може досягати десятка і навіть більше.

На рис. 5.1 можна відобразити способи здійснення процесу кристалізації. Нехай точка M відповідає ненасиченим розчином. Якщо знижувати температуру, то горизонтальна лінія, що зображає цей процес, перетне криву $C_p(T)$ у точці N, і система потрапить в область перенасичення. До точки K кристалізація можлива лише після додавання затравочних кристалів, і розчин повертатиметься в стан, що описується рівноважною кривою. Якщо ж вдасться обережно перетнути метастабільну область, то в точці K почнеться спонтанне утворення центрів кристалізації, і остання буде майже миттєвою (*ізогідрична* кристалізація за умови постійної кількості розчинника – води).

Крім того, можливий перехід з точки M через граничну рівноважну криву $C_p(T)$ по вертикалі (точки N^* і K^*). Подібна *ізотермічна* кристалізація здійснюється зазвичай випарюванням частини розчинника, що викликає природне підвищення концентрації розчину.

Харчова технологія часто пов'язана з процесами зародження та зростання кристалів. Вони є вирішальними для способів очищення продуктів, формування їх фізико-хімічних характеристик, сушіння, поділу фаз та багатьох інших. Для виробничих умов застосовується термін «масова кристалізація», що враховує особливості одночасного утворення та зростання великої кількості кристалів. Особливості масової кристалізації зводяться до наступного:

– фазоутворення в умовах масової кристалізації, що протікає в широкому інтервалі температур і пересичень розчинів, часто в складних гідродинамічних умовах;

– зародкоутворення, яке має значно більше значення, ніж під час зростання монокристалів, протікає складніше і пов'язане з супутніми явищами (вторинним зародкоутворенням, агломерацією), а також визначає кінетику фазоутворення і багато в чому фізико-хімічні характеристики осаду;

– перекристалізації осаду, агрегації кристалів, дроблення частинок, злежуваності та ряду інших.

5.2. Основні характеристики процесу кристалізації

Кристалізація як процес складається з низки етапів. До них відносяться утворення пересиченого розчину або переохолодженого розплаву, поява зародків, зростання кристалів та перекристалізація. Слід зазначити, що черговість окремих етапів у часі може бути різною. Вони або йдуть один за одним, або протікають майже одночасно, поєднуючись один з одним.

У цілому кінетика кристалізації може бути охарактеризована наступними основними параметрами: ступенем пересичення або переохолодження, швидкістю утворення зародків і швидкістю росту кристалів. Крім того, у описі процесу кристалізації слід враховувати, наприклад, період індукції, максимальну швидкість кристалізації, кінетичний порядок процесу та ін. Зупинимося, перш за все, на тих параметрах, які необхідні для загального уявлення та розуміння суті даного процесу .

Пересичення або переохолодження є рушійною силою процесу кристалізації. Пересиченими розчинами називаються розчини, концентрація яких перевищує рівноважну концентрацію (розчинність). Переохолодженими розплавами називають розплави, що мають температуру нижче температури плавлення. Звідси випливають і уявлення про рівень пересичення чи переохолодження.

Для характеристики ступеня пересичення використовуються три величини: абсолютне пересичення ΔC, відносне пересичення δ і коефіцієнт пересичення α. Вони відповідно рівні

$$\Delta C = C - C_{\text{р}} \ , \tag{5.2}$$

$$\delta = (C - C_{\text{р}})/ C_{\text{р}}, \tag{5.3}$$

$$\alpha = C/ C_{\text{р}} \tag{5.4}$$

Ступінь переохолодження зазвичай оцінюється однією величиною абсолютним переохолодженням $\Delta T = T_f - T$ (T_f – температура плавлення).

Хід кристалізації графічно зображується залежністю «концентрація – час». Під швидкістю кристалізації розуміють або зміну концентрації розчину (розплаву), віднесену до одиниці часу, або кількість кристалічної фази, що

утворилася в одиницю часу в одиниці об'єму. Швидкістю утворення зародків називають число центрів кристалізації, що утворюються в одиницю часу. Швидкість зростання кожного кристала окремо описується сукупністю лінійних швидкостей зростання окремих його граней. Під лінійною швидкістю зростання розуміється переміщення грані паралельно самої собі, що відбувається за одиницю часу .

Швидкість кристалізації в системі визначається швидкостями зародження і зростання окремих кристалів. Звичайно, все, що впливає на утворення зародків і лінійні швидкості росту, відображається і на кінетиці процесу кристалізації в цілому.

Швидкість зародження кристалів характеризують числом центрів кристалізації, що виникають в одиниці об’єму охолодженої суміші за одиницю часу. Розрізняють гомогенний та гетерогенний механізми зародження кристалів. У гомогенному механізмі припускають відсутність вихідної суміші сторонніх твердих частинок, на яких можуть утворитися кристали; їхнє зародження в цьому випадку визначається флуктуаціями енергії. У гетерогенному механізмі зародження кристалів відбувається на твердих поверхнях, а також на зважених у переохолодженій суміші найдрібніших твердих сторонніх частинок.

Кристалізація може проходити в кінетичній, дифузійно – кінетичній або дифузійній областях. У першій з них швидкість процесу визначається реакцією взаємодії найпростіших будівельних частинок (іонів або молекул) з поверхнею кристалів, тобто безпосередньо актом переходу речовини з рідкої фази в тверду. У другій швидкості взаємодії на межі розділу фаз і дифузії приблизно рівні, і обидві впливають на швидкість фазового перетворення. Нарешті, у третьому випадку швидкість кристалізації визначається швидкістю дифузії.

Залежно від того, за яких пересиченнь починається і проходить кристалізація, спостерігаються ті чи інші властиві їй явища. Наприклад, для лабільної області характерно гомогенне зародкоутворення, поява зростків і дендритів. Навпаки, в метастабільній області, особливо в першій її частині за умови дуже низьких пересиченнь, кристалізація можлива тільки після введення затравки. Спостерігається переважно вторинне зародкоутворення.

За дуже низьких пересиченнь і в насиченому розчині спостерігається перекристалізація осаду. Вона призводить до зникнення дрібних та збільшення за їх рахунок більших частинок. Можлива також деяка зміна поверхні кристалів у бік утворення більш досконалих форм.

Кристалічні продукти характеризуються середнім розміром частинок і гранулометричним складом, які залежать від умов утворення твердої фази, крім того, істотне значення має також форма кристалів і наявність у продукті кристалічних зростків і конгломератів.

5.3. Виникнення кристалічних зародків

У концентрованих розчинах всі елементарні процеси, що супроводжують кристалізацію, протікають з такою високою швидкістю, що можна говорити про феномен концентраційного впливу середовища на кристалізацію як прояв

кооперативної взаємодії молекул речовини, що кристалізується (кристалізанта) у розчині. Кооперативність взаємодії виявляється суттєвою на всіх стадіях кристалізації, а саме під час зародження і зростання кристалів, в процесі агломерації і дозрівання фази, що кристалізується.

Кооперативність взаємодії проявляється в тому, що молекули кристалізанта, що перейшли з розчину в кристали, збільшуючи площу поверхні кристалів, сприяють переходу наступних молекул; і так доти, поки в розчині не зникне речовина, здатна перейти в кристали. Збільшення площі поверхні переважає на першому, а зникнення речовини – на другому етапі кристалізації. Це показує співвідношення

$$M = M_\infty \left\{1 - \exp(-\alpha)\left[(t - t_o)^\gamma + t_o^\gamma\right]\right\}, \qquad (5.5)$$

де $M_\infty = (C_0 - C_\infty)V_0$ – маса речовини, здатної перейти в кристали коли вихідна концентрація кристалізанта в розчині C_0 і об'єм системи V_0;

C_∞ – розчинність кристалізанту;

α, t_0 і γ – параметри кристалізації.

Співвідношення (5.5) описує більшість дослідних даних про кристалізацію речовин різної природи для значень α, t_0 і γ, які залежать від C_0 і температури розчину T, але залишаються постійними в процесі кристалізації. Згідно з формулою (5.5), кристалізація в закритій системі проходить через періоди зростання та падіння швидкості процесу

$$W = V_o^{-1}\frac{dM}{dt}, \qquad (5.6)$$

причому характеристичною величиною є максимальне значення швидкості W. Зв'язок швидкості процесу з концентрацією розчину можна характеризувати параметром, який відображає перебіг всіх елементарних процесів,

$$K_w = \frac{C_o}{W_M}\frac{dW_M}{dC_o}, \qquad (5.7)$$

де W_M – максимальне значення швидкості W.

Утворення кластерів молекул розчиненої речовини. У розчині будь-якої концентрації частина молекул кристалізанта утворює групи, в яких молекули входять в найближчі координаційні сфери один одного. У деяких з таких груп молекули не переривають контакту один з одним протягом періоду τ_c, що значно перевищує період τ_0 між їх трансляційними рухами. Групу, в якій всі молекули задовольняють умові $\tau_c >> \tau_0$, можна розглядати як кластер, що переміщається як єдине ціле. Час життя такого кластера дорівнює мінімальному

зі значень τ_c для його молекул. У розведених розчинах таких кластерів може бути мало. У концентрованих середовищах вони присутні в помітних кількостях.

Імовірність утворення кластерів в об'ємі розчину інша, ніж поблизу поверхні стінок кристалізатора, або поблизу твердих тіл, введених у розчин. Як правило, тверді тіла сприяють утворенню кластерів, на що вказує безліч непрямих даних. Встановлено, що концентрація великих кластерів, сформованих переважно в об'ємі розчину, зростає в межах дифузійного шару в міру віддалення від кристала, що свідчить про їх вбудовування в кристал.

Під час міграції кластера стан його молекул безперервно змінюється внаслідок варіації міжмолекулярних відстаней і параметрів взаємної їх орієнтації. Можливі також стрибкоподібні зміни конфігурації кластера (реконструкція кластера). У реконструкцію майже одночасно залучаються всі молекули кластера. Тому для опису кластероутворення кожен кластер слід характеризувати рядом $\{yi\}$ параметрів стану, що включають масу і швидкість руху кластера як цілого, просторові координати кожної молекули щодо центру маси, частоти та амплітуди коливальних рухів, частоти та напрямки трансляційних переміщень кожного атома та ін. Колектив кластерів, що містять однакове число n молекул, характеризує функція розподілу кластерів по $\{yi\}$:

$$f_n(y_i,t)=\frac{\partial^{p_n} N_n}{\partial y_1 \ldots \partial y_{p_n}}$$

де p_n – кількість параметрів стану, залучених до розгляду;

N_n – число кластерів з даним n, у яких параметри стану не перевищують $\{yi\}$, в одиниці об'єму розчину.

Кластероутворення загалом характеризується безліччю функцій $\{f_n,(y_i, t)\}$.

У процесі кристалізації параметри стану кластерів змінюються спрямовано і випадковим чином, так що

$$\frac{dy_i}{dt} = g_{ni} + \xi_{ni}(t), \tag{5.8}$$

де g_{nj} – швидкість спрямованої зміни y_i (величина g_{nj} залежить від умов кристалізації);

$\xi_{ni}(t)$ – випадкова функція часу.

У розведених розчинах утворюється мало кластерів переважно з невеликим числом молекул n, причому кластери укрупнюються шляхом приєднання окремих молекул, тому що зіткнення кластерів один з одним малоймовірні. Якщо кластери малі, то вони розпадаються також з переважним відділенням однієї молекули. Імітація утворення кластерів у концентрованих

розчинах здійснена в суспензіях зі скляних куль (що займають 30% об’єму суспензії) у водно-гліцериновому середовищі.

Після згасання конвекції, викликаної приготуванням суспензії, в останній спостерігався синхронний рух груп із 102 – 103 куль, між якими видно чітку межу (рис. 5.2). У цьому випадку суспензія являла собою сукупність кластерів, у кожному з яких кулі мали подібний напрямок руху. Таким чином, в концентрованих розчинах створюються умови для утворення великих кластерів. На рис. 5.2 видно, що «гідродинамічні» кластери розділені межами товщиною

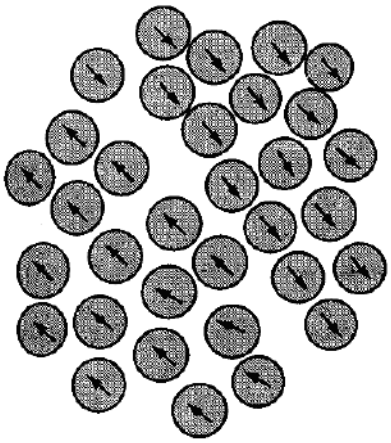


Рисунок 5.2 – Фрагмент карти розподілу скляних куль діаметром 50 мкм, суспензованих в ізотермічній нерухомій в'язкій рідині (μ = 0,50 Па·с, $T = (296 \pm 1$ К, частка об'єму, що припадає на кулі, дорівнює 0,3) , за швидкостями руху (стрілками зазначено напрям руху)

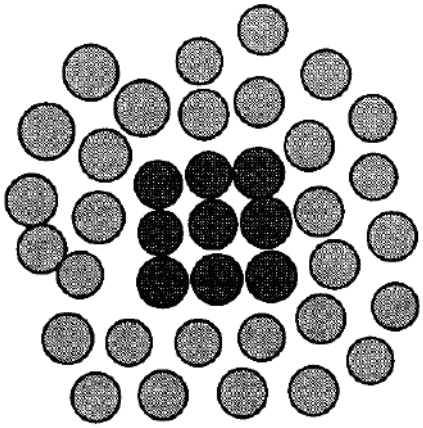


Рисунок 5.3. – Схема утворення кластерів з правильним укладанням частинок (темним кольором показано впорядковані кластери)

порядку розміру частинок. Цей факт вказує на те, що зі збільшенням розміру кластера пограничні частинки сусідніх кластерів стрибкоподібно змінюють напрямок руху і прилаштовуються до частинок кластера.

Встановлено, що якщо в концентрованій суспензії твердих сферичних частинок розміром d = 10 – 50 мкм в рідкому середовищі збільшувати частку об'єму, що припадає на частинки, то в суспензії з'являються ділянки, в яких частинки розташовуються впорядковано (рис. 5.3).

Ділянки – це кластери частинок, об'єднаних за ознакою впорядкованого просторового розташування у вигляді об'ємноцентрованого або гранецентрованого укладання.

Утворення зародків кристалів. Зародком кристала є кластер, який у процесі кристалізації гарантовано розвинеться у великий кристал. Оскільки розвиток кластерів відбувається на фоні дії випадкових чинників, що відображають функції $\xi_{ni}(t)$, то кожен кластер може перетворитися на кристали, але вдається це не кожному з них. Число кластерів в одиниці об'єму розчину дорівнює

$$N_n = \sum_{n=2}^{n_m} \int_{y_{in}}^{y_{im}} f_n(y_i, t)\, dy_i \quad , \tag{5.9}$$

де інтегрування ведеться за всіма $\{y_i\}$ від $\{y_{in}\}$ до граничних значень $\{y_{im}\}$, що не суперечать законам збереження;

n_m – максимальна кількість молекул у кластерах, здатних впливати на кристалізацію.

Частота появи зародків (швидкість нуклеації) дорівнює

$$J = \sum_{n=2}^{n_m} \int_{y_{in}}^{y_{im}} \gamma_n(C, y_i)\, f_n(y_i, t)\, dy_i \quad , \tag{5.10}$$

де $\gamma_n(C, y_i)$ – ймовірність того, що кластер з параметрами стану $\{y_i\}$ в одиницю часу змінить стан до такого, коли він гарантовано перетвориться на кристал.

Кластери молекул розпадаються, якщо їх розчинність виявляється вищою за концентрацію розчину. Між $r_{кр}$ та ступенем пересичення розчину c/c_0 існує залежність, яка приблизно виражається рівнянням

$$\ln \frac{c}{c_o} = \frac{2\sigma M}{RT\rho_m r_{кр}} \quad , \tag{5.11}$$

де c – масова концентрація речовини в пересиченому розчині в момент початку кристалізації, кг/м^3;

c_0 – розчинність речовини, кг/м^3;

σ – питома поверхнева енергія межі розділу фаз, Н/м;

M – мольна маса;

R – постійна газова;

T – абсолютна температура розчину, К;

$\rho_т$ – густина твердої фази, кг/м^3;

$r_{кр}$ – критичний розмір зародка, м.

З наведеного рівняння випливає, що дрібні частинки мають більш високу розчинність, ніж великі. Ця властивість використовується для пояснення причин рекристалізації осадів.

Виходячи з висновків термодинамічної теорії кристалоутворення, Гібс отримав оцінку критичного зародка у вигляді

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V}{\Delta\mu} \quad , \tag{5.12}$$

де $\Delta\mu = RT\ ln\alpha$ – різниця хімічних потенціалів рідкої та кристалічної фаз (α – коефіцієнт пересичення);

σ – коефіцієнт поверхневого натягу;

V – об'єм, що припадає на одну молекулу в новій фазі.

Рівняння (5.12) отримано шляхом мінімізації величини роботи утворення зародка, яка містить дві компоненти – зміну вільної енергії (термодинамічного потенціалу) за рахунок утворення нової фази і виникнення поверхні розділу.

Швидкість утворення кристалічних зародків може бути також виражена рівнянням

$$J = K_1 exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \tag{5.13}$$

де E – мінімальна енергія, необхідна для виникнення зародка, рівна одній третині роботи утворення його поверхні

$$E = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma. \tag{5.14}$$

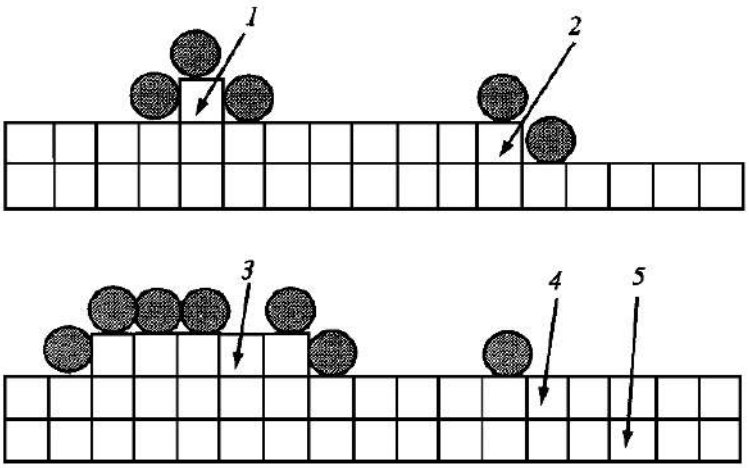
Збільшенню швидкості кристалоутворення J сприяють перемішування, ультразвук, високовольтний розряд, присутність кристалів розчиненої речовини, нерозчинних домішок.

5.4. Кінетика зростання кристалів під час масової кристалізації

Під час зростання досконалого кристала молекули та кластери молекул розчиненої речовини дифундують з об'єму розчину до поверхні кристала, адсорбуються на гранях, мігрують уздовж них і утворюють двовимірні кластери. Ці кластери розростаються по поверхні і формують новий шар кристалізанта, який потім покривається наступним шаром речовини і так доти, поки пересичення розчину не буде вичерпано. Переходячи з розчину в кристал, кожна молекула кристалізанта постадійно змінює склад найближчих координаційних сфер своїх атомів (рис. 5.4).

В процесі адсорбції з найближчої координаційної сфери видаляється перша частина, під час утворення двовимірних кластерів друга, а в умові покриття молекули наступним шаром третя частина молекул розчинника.

Тому зростання кристала можна розглядати як сукупність дифузії до кристала і трьох послідовних стадій десольватації, кінетично більш вигідних, ніж одностадійний повний обмін внутрішньосферного розчинника на кристалізант.



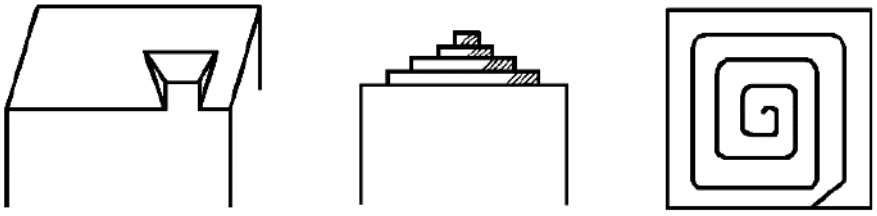
1 – адсорбована молекула кристалізанта (I стадія десольватації); 2 – крайова молекула двовимірного кластера (II стадія); 3 – внутрішня молекула двовимірного кластера (III стадія); 4 – молекула поверхневого моношару кристала (IV стадія);
5 – молекула першого глибинного шару кристала (V стадія)

Рисунок 5.4 – Схема постадійної десольватації молекул кристалізанта у випадку їх переходу в кристал

На швидкість зростання недосконалого кристала впливає кількість точкових дефектів та дислокацій (dislocation – усунення), а також наявність блокової структури та тривимірних включень у його об’єм.

Найбільший вплив на зростання мають гвинтові дислокації (рис. 5.5).

Вихід кожної гвинтової дислокації на межу кристала призводить до появи ступені, що полегшує десольватацію молекул кристалізанта та їх вбудовування у ґрати кристала. Приєднання молекул кристалізанта до торця ступені подібно до їх прибудовування до країв двовимірних кластерів на досконалих гранях. Однак на противагу двовимірним кластерам, кожен з яких функціонує на межі короткочасно, вихід гвинтової дислокації може діяти тривалий час.



а – зародження дислокацій; б і в – гвинтова дислокація

Рисунок 5.5 – Схематичне зображення зростання кристала за рахунок гвинтової дислокації

Кожен кластер перестає приєднувати молекули до свого периметру, як тільки досягає ребер грані або входить у контакт із сусідніми кластерами. Гвинтова дислокація приєднує молекули до того часу, поки її вихід залишається на грані. У цьому випадку навколо виходу формується ростовий пагорб, тобто ешелон зближених ступеней, які виходять з дислокації. Якщо лінія дислокації не перпендикулярна до грані, то вершина пагорба зміщується у процесі зростання убік, куди нахилена лінія дислокації. У момент, коли вершина досягає ребра, дислокація перестає функціонувати на даній грані.

Якщо на грань виходить безліч гвинтових дислокацій, то пагорби зростання взаємодіють один з одним, взаємно спотворюючи свою форму. Частина пагорбів зливається у більші, вершини яких продовжують переміщатися

по грані. Наблизившись до ребра, вони можуть видозмінюватися, перетворюючись на джерело паралельних ступенів, що рухаються від ребра до центру грані.

Молекула, атом або іон, що підійшли з розчину до поверхні росту, можуть далеко не відразу потрапити на потрібне місце і вбудуватися в кристалічні ґрати. Під дією силових полів атомів поверхні кристала така «цеглинка» може притягтися до поверхні, але залишатися вільною у своєму пересуванні вздовж неї, тобто стати адсорбованою. Закріпитися ж ця цеглинка може, лише потрапивши на відповідне вакантне місце решітки.

Такі вакантні місця насамперед виникають по краях нової ще недобудованої кристалічної площини (рис. 5.6), особливо по її ребрах і кутах. Первинна ж ділянка нової поверхні повинна представляти собою двовимірний зародок, і його виникнення визначається статистичними закономірностями.

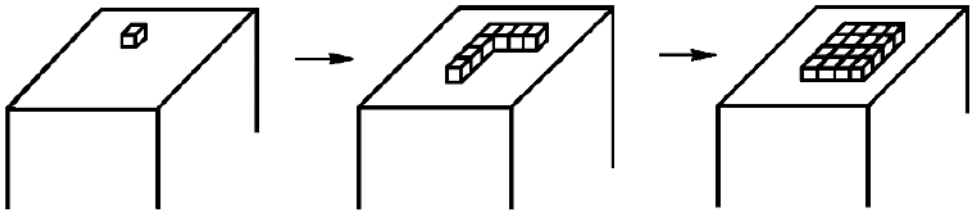


Рисунок 5.6 – Послідовність утворення двовимірного зародка

Швидкість зростання кристалів у дифузійній та кінетичній області.

Головною кінетичною характеристикою росту кристалів є залежність швидкості росту від пересичення розчину на зростаючій поверхні. Проблема полягає в тому, що експериментально швидкість росту визначається як функція пересичення в об'ємі розчину, яке навіть в динамічних умовах не дорівнює пересиченню на поверхні кристала.

Очевидно, що в умовах змішаної кінетики рівняння швидкості зростання повинно враховувати реальні концентраційні умови, що складаються в прикордонній області на межі кристал – розчин. Схема розподілу концентрації в прикордонному шарі, яка встановлюється за даними голографічних та тіньових досліджень еволюції розчину в процесі росту кристалів, наведена на рис. 5.7.

Зміна рівноважної концентрації на поверхні кристала внаслідок виділення теплоти кристалізації досить мала і до уваги може не прийматися. Рушійними силами процесу є: перепад концентрації безпосередньо на зростаючій поверхні $\Delta C_s = C_n - C_p$ – для поверхневих реакцій і в пограничному шарі $\Delta C_\delta = C - C_n$ – для транспортних процесів, Cp – рівноважна концентрація за даної температури, Cn і C – концентрація на поверхні та в об'ємі розчину.

У стаціонарних умовах зростання кристалу речовина, що переноситься через пограничний шар, повністю поглинається зростаючою поверхнею. З умови балансу речовини випливає

$$\beta \Delta C_\delta = k_r \Delta C_s, \qquad (5.15)$$

де β – коефіцієнт масопереносу;

k_r – константа поверхневої реакції.

За умови постійних значеннях β і k_r рівність (5.15) у процесі зростання забезпечується за допомогою зміни ΔC_δ і ΔC_s, причому зменшення ΔC_s веде до зміщення зростання у дифузійну область. Для чисто дифузійного режиму $\Delta C_\delta = \Delta C$,

де ΔC – пересичення в об'ємі розчину. Очевидно, що такий режим зростання реально не досягається, оскільки в цьому випадку $\Delta Cs = 0$ і зростання має припинитися. Звідси випливає, що умова $\Delta Cs = \Delta C$, так само як і $\Delta C\delta = \Delta C$, повинні бути виключені з розгляду. Зростання кристалів завжди здійснюється за участю як поверхневих, так і об'ємних процесів.

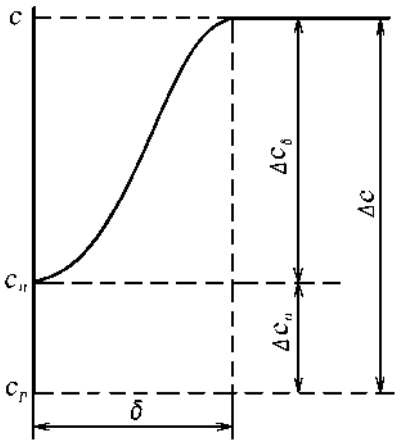


Рисунок 5.7 – Розподіл концентрації біля поверхні кристала, що зростає: δ – товщина пограничного шару

Розглянемо кристал, що росте в пересиченому розчині з початковою концентрацією $C_n > C_p$.. У процесі осадження концентрація розчину біля поверхні кристалика знижується до деякого значення $C_n > C_p$ (рис. 5.8).

Під дією перепаду концентрацій $\Delta C = C_п - C_п$, кг/м^3, до поверхні кристалу, що росте, рухається потік розчиненої речовини, кг/(м^{2}с),

$$J = \beta(C_н - C_п). \qquad (5.16)$$

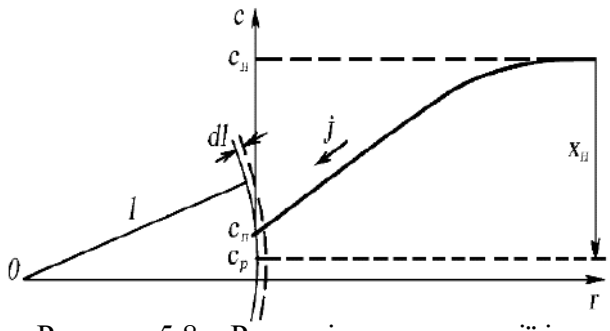


Рисунок 5.8 – Розподіл концентрації і дифузійний потік речовини до поверхні зростаючої сферичної гранули

Коефіцієнт швидкості масопереносу β,м/с залежить від різних, у тому числі і гідродинамічних, умов у середовищі навколо кристала. Це і наявність загальних макроскопічних течій в кристалізаторі, і вплив самих процесів росту і руху кристалів безпосередньо у навколишніх ділянках його середовища.

Швидкість безпосереднього нарощування маси і товщини кристала по нормалі до його поверхні: $\rho_0(dl/dt) = \rho_0\lambda = q$ (кг/(м^{2}с)) є функцією від концентрації розчину (точніше, пересичення) безпосередньо біля цієї поверхні, тобто.

$$q = q(x_п) \approx k_r\, x_п, \qquad (5.17)$$

де $x_n = C_n - C_p$ – пересичення поблизу поверхні;

k_r – константа поверхневої реакції.

Для якісної оцінки можна вважати q просто пропорційною пересиченню біля поверхні зростання і тоді приймають $k_r = const$. У випадку ж нелінійної залежності q від x величину k_r, у свою чергу, слід вважати залежною від x_n.

У квазистаціонарному режимі, що встановився, кількість речовини, що надходить до поверхні, дорівнює кількості, що осаджується на ній, тобто $q = j$, або

$$q(x_п) = \beta(x_н - x_п). \tag{5.18}$$

У разі приблизно лінійної залежності

$$k_r\, x_п = \beta(x_н - x_п). \tag{5.19}$$

Виключаючи з рівностей (5.18) і (5.19) заздалегідь невідому поверхневу концентрацію x_n, отримуємо остаточно: $j = q = K\, x_н$, де сумарна константа швидкості процесу

$$K = k_г\, \beta/(\, k_г + \beta) \tag{5.20}$$

Таким чином, в процесі послідовної дії дифузійного масопереносу і суто кінетичних труднощів вбудовування молекули (атома) на його місце в кристалічній решітці «опори» складаються як зворотні константи швидкостей цих послідовних стадій $1/\beta$ і $1/\, k_r$.

У граничному випадку щодо повільної дифузії, коли $\beta << k_r$, загальна константа швидкості $K \rightarrow \beta$, а концентрація біля поверхні стає практично близькою до рівноважної, тобто пересичення біля зростаючої поверхні прагне до нуля, лінійний ріст кристала визначається співвідношенням

$$\lambda = dl/dt = q/\rho_0 = j/\rho_0 = \beta/\rho_0 \cdot x_н. \tag{5.21}$$

У протилежному граничному випадку, коли кінетика посадки атома на своє місце уповільнена, $k_r << \beta$. У цьому випадку виникає так звана кінетична область, а перенесення речовини до поверхні росту настільки інтенсивне, що концентрація і пересичення біля цієї поверхні практично не відрізняються від їх значень далеко від кристалу у всьому об'ємі $(C_п = C_р)$ і

$$\lambda = dl/dt = q/\rho_0 = j/\rho_0 = k_г\, /\rho_0 \cdot x_н. \tag{5.22}$$

За загальної нелінійної залежності q від пересичення аналітичним шляхом виключити величину x_n не вдається; визначити її можна лише графічно з умови

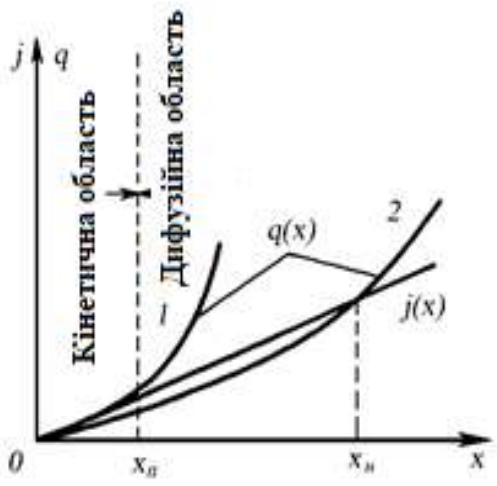


Рисунок 5.9 – Перехід з кінетичної області в дифузійну під час зростання гранул: швидка (1) та повільна (2) кінетика посадки атома на потрібне місце

(5.18). На рис. 5.9 показані обидва граничні випадки. В умовах швидкої кінетики посадки атома на потрібне місце (крива 1) точка перетину лежить лівіше, близько до значення $x_n = 0$. Пересичення біля поверхні мале і прямий розрахунок $q(x_n)$ складний, а загальну швидкість процесу слід визначати опосередковано: $q(x_n) = j(x_n \to 0) = \beta \cdot x_н$, що відповідає дифузійно-контрольованій ділянці процесу.

В умовах повільної кінетики посадки (крива 2) значення точки перетину x_n наближається до значення об'ємного пересичення $x_н$. У цьому випадку розрахунок дифузійного потоку $j = (x_н - x_n)$ через малу точність визначення цієї різниці складний. Його слід визначати побічно: $j(x_n \to x_н) = q x_н$, що відповідає кінетично-контрольованій області протікання процесу.

Поділ на граничні випадки дифузійної та кінетичної області не залежить від можливості лінеаризації співвідношення (5.17) для кінетики посадки. Кількісний же критерій переходу від одного граничного випадку до протилежного зручно одержувати, виходячи зі спрощеного співвідношення (5.20) з введенням умовної кінетики першого порядку та її «константи» k_r.

Далі наведені окремі теорії включення частинок в кристалічну решітку.

Дифузійна теорія зростання кристалів. В основі теорії лежить поняття про ламінарну приграничну плівку товщиною δ, через яку відбувається дифузія молекул до зростаючого кристалу. Процес дифузії вважається лімітуючим ріст і розчинення кристалів. Різну швидкість зростання граней кристала пояснюють швидкістю їх розчинення. Тому зростання кожної грані визначається своїм пересиченням, а зростання кристала в цілому – сумарним ефектом зростання всіх граней.

Процес зростання кристалів поділяється на дві стадії: дифузію речовини через ламінарний шар до поверхні кристала і відкладання цієї речовини на поверхні кристала (фазовий перехід).

Дифузійна теорія не пояснює деяких явищ, що спостерігаються в процесі зростання кристалів, наприклад, ситуацію, коли зростання визначається реакцією на межі поділу фаз, пошарове зростання кристалів, закони огранування кристалів, наявність дефектів їх будови тощо.

Теорія адсорбційного шару виходить з того, що молекула речовини, що кристалізується на підході до поверхні кристала втрачає частину своєї кінетичної енергії, в результаті чого у неї залишається можливість руху тільки в поверхневому адсорбційному шарі. Рівновага адсорбційного шару з розчином виникає практично миттєво, і вирішальним для кінетики є поведінка частинок у самому шарі. Молекули, які знаходяться біля поверхні твердої фази, мають

кілька можливостей: включитися в кристалічну решітку, повернутися в розчин або за умови великого пересичення утворити в двовимірному шарі нові зародки, що викликають виникнення і зростання нової решітки (у цьому випадку кристал росте недосконало).

Теорія пошарового зростання кристалів виходить з уявлень про послідовне включення іонів у зростаючу площину. Спочатку до існуючої закінченої площини приєднується один іон. Цей акт є енергетично найбільш важким, і в основному саме він визначає швидкість зростання кристалів. Іон, що приєднався, створює основу нового шару, і включення в площину інших іонів відбувається набагато легше. Насамперед, закінчується один ряд, до нього приєднується другий і так продовжується аж до завершення іонної площини. Після завершення зростання кожного шару процес повторюється, тому загалом зростання кристалів має періодичний хвилеподібний характер. Енергія, що виділяється під час включення в площину іона (молекули), залежить від характеру силового поля кристалічної решітки.

Процесом, що визначає кінетику зростання кристалів, є утворення двовимірних зародків.

Дислокаційна теорія значно краще відповідає дійсності. На відміну від розглянутих вище теорій, розроблених для зростання ідеальних кристалів, який спостерігається тільки у виняткових випадках, дислокаційна теорія описує зростання реальних кристалів, що мають недосконалу кристалічну решітку. Порушення в будові решітки, які можуть зустрічатися в кристалах, поділяються на точкові (місця з вищою енергією, вакансії, надлишкові частинки, сторонні атоми), гвинтові (дислокації) та плоскі (системи дислокацій).

Одне з можливих пояснень виникнення дислокацій у тому, що у ґрати включаються не окремі іони, а цілі орієнтовані угруповання. У місцях розташування дислокацій значно знижено енергетичний бар'єр під час виникнення нової площини. Якщо нова частка, що приєднується до площини, дещо зміщена в порівнянні з попередньою, то замість зростання рядами починається безперервне спіральне зростання кристалів.

В умовах спірального зростання утворення плоских зародків двовимірних необов'язково.

Вплив пересичення зростання кристалів. Пересичення чи переохолодження має вирішальне значення щодо швидкості зростання кристалів. Зі збільшенням ступеня пересичення або переохолодження швидкість зростання кристалів, як правило, збільшується.

Залежність швидкості зростання кристалів від своїх розмірів. У загальному випадку передбачається, що швидкість зростання кристалів залежить від розмірів L найбільш зростаючої частинки. Так було в дослідженнях з кристалізації багатьох речовин було показано, що лінійна швидкість зростання зменшується зі збільшенням розмірів кристалів.

Залежність $\dot{L} = f(L)$ в умовах постійного пересичення розчину в принципі можна пояснювати зміною товщини дифузійного шару біля поверхні зростаючого кристала. Чим менше δ, тим більше за інших рівних умов швидкість

зростання кристала (не важливо – масова швидкість $\dot{m}$ або лінійна $\dot{L}$). Це обгрунтування справедливе лише для випадку, коли кристал росте в дифузійній області і товщина дифузійного шару тим менше, чим меншим є кристал, що зростає.

Якщо кристал росте в кінетичній ділянці, коли швидкість зростання визначається процесами, що йдуть на межі розділу фаз, пояснити залежність, що спостерігається, значно складніше. Вона повинна витримуватися, якщо питома концентрація активних центрів на поверхні кристала буде зменшуватися зі збільшенням L. Це цілком ймовірно, тому що більші кристали виходять, як правило, в умовах більш низького пересичення або переохолодження, за умови менших $\dot{L}$. Останні ж обставини сприяють зростанню кристалів з більш упорядкованою структурою, і з меншим числом дефектів.

Залежність швидкості зростання кристалів за інших умов кристалізації. Одним із найбільш суттєвих параметрів, що впливають на швидкість зростання кристалів, є *температура*. З підвищенням T швидкість зростання за всіх інших рівних умов має збільшуватися. Однак на практиці підвищення температури не завжди призводить саме до такого результату. Причина цього залежність від температури як швидкості дифузії частинок і швидкості процесу на межі розділу фаз, а й інших величин і характеристик. Зокрема, від температури залежать в'язкість розчину, питома енергія на межі розділу фаз. Але особливо важливо, що від температури залежать розчинність і ступінь переохолодження. Причому, як правило, зі зростанням температури зменшується ступінь пересичення або переохолодження. Отже, швидкість зростання кристала, з одного боку, повинна зростати зі збільшенням T у зв'язку з прискоренням процесів взаємодії частинок, а з іншого – уповільнюватися через супутнє зі збільшенням T зниження пересичення або переохолодження. В результаті температурна залежність $d\dot{L}/dT$ набуває складного характеру. Знак градієнта $d\dot{L}/dT$ визначається співвідношенням ефектів, що відносяться до реакцій взаємодії частинок і $C_p = f(T)$.

Великий вплив на швидкість зростання кристалів надають *домішки*. Одним із результатів цього впливу стає зміна огранювання. Воно відбувається у зв'язку з різним впливом домішок зростання окремих граней. Можна також відзначити, що вплив домішок не обмежується зміною лінійних швидкостей зростання, а позначається також на структурі та блочності кристалів.

Одним з важливих параметрів, що впливають на швидкість росту, є інтенсивність перемішування рідкої фази, швидкість її руху щодо поверхні твердої частинки. За постійної температури та незмінного ступеню пересичення розчину швидкість зростання може значно змінюватися зі зміною числа обертів мішалки або частоти обертання кристала. Характер залежності схематично показано на рис. 5.10.

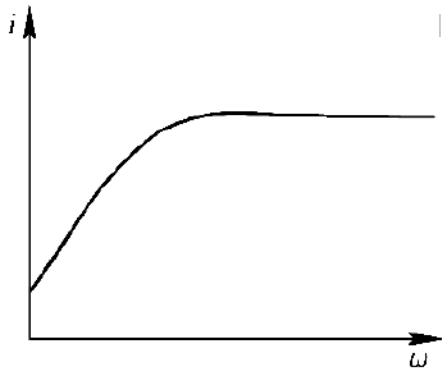


Рисунок 5.10 – Залежність швидкості росту кристала від частоти його обертання ω в розчині

Як видно із рис. 5.10 спочатку швидкість зростання зі збільшенням числа оборотів кристала швидко збільшується. Потім $d\dot{L}/d\omega$ зменшується і поступово перетворюється на нуль. В умовах досягнення деякої граничної швидкості обертання перестає залежати від ω. Подібні залежності спостерігалися для зростаючих з водних розчинів кристалів цукрози і ряду інших речовин.

Механізм впливу перемішування на лінійну швидкість зростання може бути різним. Зокрема, він може бути зведений до прискорення дифузії речовини з об'єму розчину до поверхні і зменшення товщини поверхневого шару рідини. Таким чином, вплив перемішування пов'язаний з умовами масопереносу речовини у системі.

Для врахування інтенсивності перемішування використовується наступна залежність

$$\mathrm{Sh} = const\,\mathrm{Re}^{n}\,\mathrm{Sc}, \qquad (5.23)$$

де $Sh = \beta L/D$ – критерій Шервуда (дифузійний критерій Нусельта Nu');

$Re = vL\rho_s/\eta$ – критерій Рейнольдса;

$Sc = \eta/\rho D$ – критерій Шмідта (дифузійний критерій Прандтля Pr');

n – емпіричний коефіцієнт.

З наведеної залежності видно, що функція відображає зв'язок між і рядом фізичних характеристик розчину і кристала, що росте (D, η, ρ, ρ_s, тощо).

В умовах масової кристалізації визначення залежності швидкості зростання від перемішування розчину ускладнений особливими обставинами. До них, насамперед, відноситься можливість переміщення кристалів в об’ємі розчину, поряд з обертанням їх довкола відповідних осей. Звичайно, це ускладнює визначення швидкості відносного руху фаз. Тому вивчення характеру залежностей $\dot{L} = f(\omega)$ доводиться проводити на прикладі зростання одиничних кристалів, максимально враховуючи особливості колективного зростання.

5.5. Методи кристалізації

Кристалізація охолодженням може бути здійснена:

– шляхом прямого або непрямого теплообміну між гарячим розчином, що містить речовину, що кристалізується, і більш холодним середовищем (газом, наприклад, повітрям або аміаком і рідиною, наприклад, водою або розсолом);

– випаровуванням під зниженим тиском і постійній температурі, зазвичай називається вакуум-охолодженням.

Якщо в якості охолоджуючого середовища використовується холодне повітря, що знаходиться в безпосередньому зіткненні з розчином, відбувається випаровування частини розчинника. Однак, як правило, кількість кристалічного

осаду, що виділяється в умовах прямого охолодження більше кількості, що утворюється тільки внаслідок випаровування. Тому повітряне охолодження за способом створення перенасичення можна порівнювати з вакуум-охолодженням.

Кристалізація охолодженням зазвичай застосовується для речовин, розчинність яких різко зменшується зі зниженням температури.

У міру охолодження розчину він поступово стає все більш пересиченим, поки не досягне нестабільного або метастабільного стану. Після цього з нього спонтанно осаджується тверда фаза або у вигляді великої кількості зародків, або на кристалах затравки (якщо вони присутні в достатній кількості), прискорюючи їх зростання. Можливо досягнути стан, коли утворення зародків і кристалізація на затравці протікають одночасно. Ці процеси продовжуються по мірі охолодження розчину до кінцевої температури. Однак і після досягнення цієї температури розчин ще містить деяке залишкове пересичення, яке може бути відносно невеликим або дуже високим, але значення його в будь-якому випадку занадто мале, щоб підтримувати подальше утворення зародків або їх зростання. Залежно від навколишнього середовища залишкове пересичення знімається за час від декількох секунд до декількох місяців.

Оскільки в розчині зберігається деяке залишкове пересичення, вихід продукту в умовах кристалізації охолодженням іноді може бути менше виходу, розрахованого по кривих розчинності, за умови, що не відбувається випаровування. У практичних умовах завжди можливе випаровування розчину внаслідок зіткнення з повітрям. До того ж частина міжкристалевого розчину залишається на поверхні кристалів після фільтрації, тому в якості дійсного виходу слід приймати вихід, який визначається аналізом даних розчинності.

Найкращими конструкціями є кристалізатори безперервної дії з використанням різних способів перемішування, контролю за утворенням зародків і їх зростанням, що дозволяють отримувати однорідний продукт. Проміжним типом апаратів є кристаліатори з повітряним або водяним охолодженням та з перемішуванням. Вони отримують дрібні, але задовільного якості кристали.

Кристалізатори, в яких в якості охолоджуючого середовища використовується повітря, і деякі з так званих кристалізаторів, що виморожують, відрізняються простотою конструкції і відсутністю теплопередаючих поверхонь. Кристалізатори з водяним охолодженням або з охолодженням за допомогою розсолу також мають просту конструкцію, однак застосування їх обмежено.

Однак зниження температури часто призводить до значного збільшення в'язкості розчину і уповільнення швидкості росту кристалів, тому для отримання кристалів заданого розміру необхідно збільшувати габарити апарату. Крім того, зі збільшенням в'язкості зменшується швидкість теплопередачі через поверхню, що викликає необхідність збільшення її розміру.

Чим вище в'язкість міжкристалевого розчину, тим він важче видаляється під час поділу суспензії на центрифугах або фільтрах. В результаті отримують більш вологі кристали, забруднені домішками, що містяться в міжкристалевому розчині, одночасно зростає вартість сушіння. Якщо кристали після їх відділення

промивають від міжкристалевого розчину, то промивну рідину слід охолодити, щоб уникнути додаткового розчинення. Крім того, для видалення в'язкого розчину потрібна значна кількість промивної рідини.

Найбільш важлива проблема конструювання та експлуатації охолоджувального кристалізатора полягає в тому, що найбільше пересичення створюється біля охолоджуючої поверхні, тому на ній і будуть утворюватися кристали, кількість яких може швидко збільшуватися. Окремі частини апарату покриються товстим шаром інкрустацій, що зрештою призведе до зменшення продуктивності кристалізатора.

У барабанних і лоткових кристалізаторах є скребкові механізми, що знімають відкладення солі на стінках. Оскільки між скребком і корпусом апарату створюється невеликий зазор, на стінках зазвичай зберігається тонкий, але з великим термічним опором шар осаду.

Ретельний контроль робочих умов з метою зменшення температурних коливань до мінімуму, використання добре відполірованих трубок або теплопередаючих поверхонь, високі швидкості руху розчину (близько 2 м/с) та невеликий температурний перепад між міжкристалевим розчином та охолоджуючим середовищем – все це сприяє зменшенню утворення інкрустацій Добре спроектований охолоджувальний кристалізатор може працювати безперервно (до утворення на теплопередаючих поверхнях значного осаду) протягом 200 – 300 год. Запропоновано ряд технічних прийомів (наприклад, механічне струшування охолоджуючих елементів), які сприяють збільшенню тривалості експлуатації.

Вакуум-кристалізація. На випаровування 1 кг води витрачається близько 2510 кДж теплоти. Тому, якщо гарячий насичений розчин ввести в апарат, де підтримується тиск нижчий, ніж тиск насичених парів над розчином, частина розчинника миттєво випарується, і рідина охолоне до температури, що відповідає тиску випаровування плюс деяке підвищення температури кипіння, що визначається температурною депресією розчину. Таким чином, насичений розчин стає пересиченим, з одного боку, внаслідок часткового випаровування розчинника, з іншого боку, за рахунок охолодження. У звичайних вакуум-кристалізаторах немає підведення теплоти ззовні, крім фізичної теплоти живильного розчину. Однак на практиці часто використовується якесь зовнішнє джерело додаткового тепла, за допомогою якого забезпечується велика гнучкість процесу; у деяких випадках джерело тепла застосовується як спосіб руйнування зародків та контролю за їх зростанням.

До переваг вакуум-кристалізаторів відноситься відсутність теплопередаючих поверхонь, що дозволяє виготовляти сталеві апарати з гумовим або пластмасовим облицюванням або зі склопластиків.

Найбільше пересичення у вакуум-кристалізаторах припадає на межу розділу рідина – пара, тому саме тут зазвичай і утворюються кристалічні осади. Кристали, що осідають на стінках апарату і міцно утримуються на них, не викликають серйозних експлуатаційних незручностей, оскільки у періодичній вакуум-кристалізації вони розчиняються наступною порцією розчину, а у

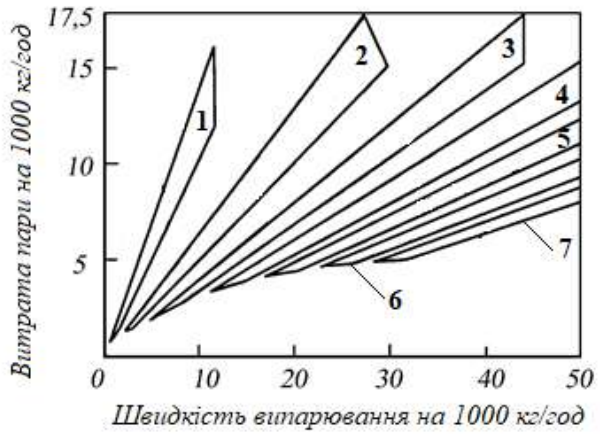
безперервній вакуум-кристалізації вони можуть періодично видалятися зі стінок кристалізатора під час його зупинок.

У вакуум-кристалізаторах безперервної дії повинен бути передбачений насос, що відкачує суспензію та освітлені розчини, або апарат слід встановлювати на такому рівні, щоб розчин відбирали в місцях з тиском вище атмосферного. Крім того, у вакуум-кристалізаторах легше здійснювати контроль і підтримувати стабільні (за температурою та концентрацією) умови, ніж у кристалізаторах охолоджувального типу.

Стабільність параметрів є важливим фактором безперервного процесу у тих випадках, коли потрібний продукт постійної якості. Однак у промислових умовах не завжди вдається вводити в апарат ідеально постійні за кількістю та якістю вихідні розчини. Тому в процесах вакуум-кристалізації віддають перевагу охолоджувальній кристалізації, оскільки нестабільність процесу в цьому випадку меншою мірою впливає на інкрустацію апарату. Одночасно зростає і тривалість роботи між промиваннями.

Вакуум-кристалізатори непридатні для кристалізантів із високою температурною депресією. Кристалізатори охолоджувального типу найбільш доцільно використовувати, якщо розчин, що кристалізується, містить велику кількість газів, що не конденсуються.

Кристалізація випарюванням. Якщо до вакуум-кристалізатора підводити теплоту ззовні, то такий апарат стає випарним кристалізатором. Випарювання може проводитися не тільки у вакуумі, а й у апаратах, що працюють під атмосферним або надлишковим тиском. Підведена теплота (або більша її частина) зазвичай передається розчину через теплопередавальну поверхню трубчастого кип'ятильника, в результаті шляхом випаровування розчин концентрується і створюється пересичення. Речовини, що мають пологі криві розчинності, отримують випарюванням. Більшість речовин, які кристалізуються охолодженням розчинів у вакуумі, можна більш економічно отримувати в процесі випарювання у вакуумі. Якщо пара піддається повторному стисканню, частину її можна повертати назад у гріючу камеру. Правильний вибір ступеня стиснення та робочих умов дозволяє наблизити одноступінчастий вакуум-випарний апарат за ефективністю до звичайної двоступінчастої випарної установки.



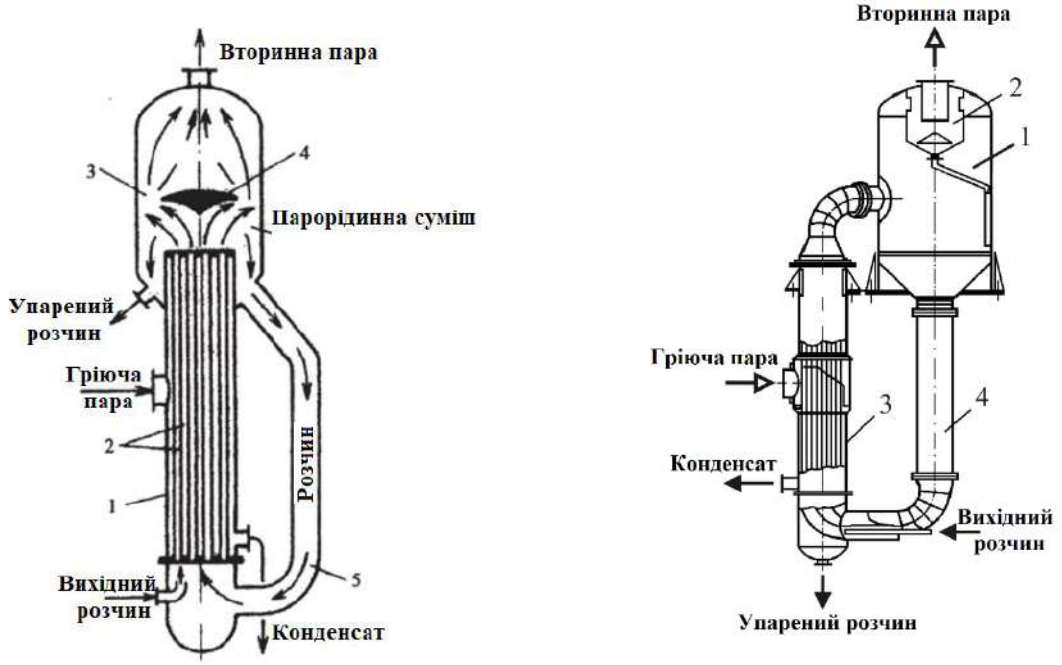
1 – 7 – відповідна кількість корпусів
Рисунок 5.11 – Відносна витрата пари в багатокорпусних випарних кристалізаційних установках

Як за наявності терморекомпресії, так і без неї випарні кристалізатори об'єднують у багатокорпусні установки та зменшують цим експлуатаційні витрати (рис. 5.11).

Теплообмінники або трубчасті кип'ятильники можуть бути всередині апарату або винесені з нього (рис. 5.12). У випарних кристалізаторах з

внутрішньою нагрівальною камерою зазвичай не використовується природна циркуляція розчину, для створення примусової циркуляції вони забезпечуються різними мішалками. На трубках, що гріють, внутрішнього кип'ятильника відкладається накип. Вони забиваються, головним чином, внаслідок невеликої швидкості руху в них розчину.

Апарати з внутрішнім кип'ятильником зазвичай мають велику кількість відносно коротких трубок, які розподіляються на більшій частині площі поперечного перерізу апарату, у зв'язку з чим важко досягти однакової швидкості руху розчину у всіх трубках. Так як швидкість розчину в трубці обумовлює і швидкість теплопередачі, існують невеликі відмінності в перегріванні розчину, що виходить з окремих трубок.



а б

а – випарний апарат з внутрішньою нагрівальною камерою і природною циркуляцією; 1 – корпус; 2 – кип’ятильні трубки; 3 – паровий сепаратор; 4 – бризковідбійник; 5 – труба циркуляційна; б – випарний апарат з виносною нагрівальною камерою і природною циркуляцією; 1 – паровий сепаратор; 2 – бризкоуловлювач; 3 – корпус; 4 – кип’ятильна камера

Рисунок 5.12 – Апарати з внутрішнім і виносним кип'ятильником

Солі, що осаджуються під час випаровування на гріючих поверхнях являють собою речовини зі зворотною розчинністю. Це можуть бути домішки (наприклад, сульфат кальцію) або основна речовина, що кристалізується (наприклад, безводний сульфат натрію). Такі солі можуть кристалізуватися під час випарювання розчинів в апаратах безперервної дії без утворення накипу, якщо в процесі упарювання ретельно контролюється пересичення і перед уварюванням в апарат вводиться затравка для ініціювання кристалоутворення. За наявності в кристалізаторах внутрішніх нагрівальних камер можливий, як це вказувалося раніше, нерівномірний розподіл розчину по трубках, який зростає в

міру збільшення діаметра апарату. Зі збільшенням діаметра може виникнути надмірне пересичення розчину в окремих трубках, що призводить до їх заростання.

В апаратах з виносними кип'ятильниками переріз трубок вибирається з таким розрахунком, щоб швидкість розчину в них була приблизно 1,8 – 2,2 м/с, тому в кип'ятильниках трубки зазвичай монтуються в значно меншій кількості, зате довші. Таким чином, розподіл розчину і пари в нагрівачі стає більш рівномірним, і умови теплопередачі в окремих трубках мало відрізняються один від одного. У виносному нагрівачі на відміну від апаратів з внутрішньою камерою, що гріє, легше контролювати пересичення.

У всіх вакуум-випарних апаратах і випарних кристалізаторах пересичення створюється в місцях утворення бульбашок пари, тому в більшості конструкцій нагрівальні камери встановлюють таким чином, щоб уникнути кипіння в трубках. Пухирці пари спочатку з'являються в місцях трохи нижче рівня розчину в залежності від його перегріву. У міру руху бульбашок до поверхні розчину вони збільшуються в об’ємі, швидкість розчину і пароріднної суміші швидко зростає до моменту виходу пари в сепараційну частину апарату. Якщо швидкість пароріднної суміші занадто висока, бризки розчину можуть попадати на стінки або кришку апарату, сприяючи тим самим відкладення кристалічних осадів, а також винесення крапель рідини з парою, що виходить з кристалізатора. Тому під час проєктування слід передбачити можливий перегрів розчину всього лише на кілька градусів внаслідок проходження його через нагрівач.

Пересичення збільшується до тих пір, поки бульбашки пари не покинуть поверхні розчину. Якщо конструкція випарного апарату така, що за його контуром циркулює суміш розчину і кристалів, частина кристалів, що знаходиться в контакті з пересиченим розчином, сприяє зняттю пересичення. Якщо випарний апарат являє собою конструкцію, в якій кристали знаходяться в окремій зоні і підтримуються в псевдозрідженому стані, то для зняття пересичення розчин, що утворюється, слід ввести у зважений шар кристалів.

Сушіння розпиленням кристалізованих речовин також є одним з видів кристалізації випарюванням, коли джерелом тепла для випарювання та засобом для видалення парів розчинника служить сухе гаряче повітря. Випарювання відбувається миттєво, тому кристали, що утворюються, мають невеликий розмір (розмір, а також форма кристалів залежать від конфігурації крапель, що розпилюються). Сушіння розпиленням знайшло лише обмежене застосування для кристалізації розчинів, зокрема, цим методом отримують безводний сульфат натрію.

Кристалізація за рахунок хімічної реакції. Якщо хімічна реакція між двома компонентами протікає в рідині, в якій розчиняється утворена сполука, то у безперервному процесі спочатку може бути отриманий насичений, а потім і пересичений розчин і в кінцевому рахунку почнеться кристалізація. Прикладом такої кристалізації є отримання карбонату кальцію в результаті реакції іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} під час сатурації дефекованих цукровмісних розчинів в апараті, названому сатуратором. Розроблено різні конструкції сатураторів, в яких отримують кристали $CaCO_3$ необхідної якості.

Вибравши відповідну швидкість циркуляції і налагодивши контроль пересичення, в кристалізаторі можна підтримувати робочу температуру близько 70°С; теплота нагрівання є достатньою для випаровування частини розчину. Реакційні кристалізатори працюють за температур розчину 50 – 80°С.

Якщо не враховувати конструкції, що забезпечують безперервне підведення реагуючих речовин і води, реакційний кристалізатор можна проєктувати як випарний кристалізатор, тобто об'єм циркулюючого розчину або суспензії розраховується так, щоб температура циркулюючого середовища підвищувалася за рахунок теплоти реакції всього на кілька градусів .

Висолювання. Пересичення розчину іноді створюється в результаті додавання до нього речовини, що зменшує розчинність основного компонента. Такий прийом називається висолюванням, а іноді – кристалізацією осадженням або розведенням. Як приклад можна навести систему $CaCl_2–BaC1_2–H_2O$, в якій розчинність $BaC1_2$ істотно знижується за рахунок додавання $CaCl_2$ (рис. 5.13 взаємна розчинність в системі $CaCl_2–BaCl_2–H_2O$ для 50°С).

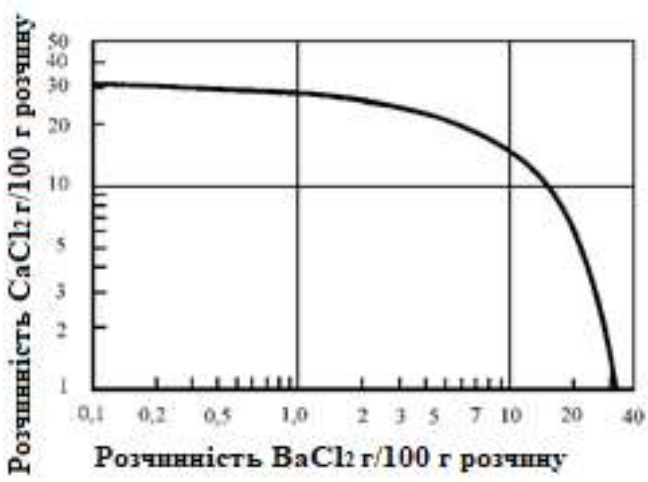


Рисунок 5.13. – Взаємна розчиність в системі $CaCl_2–BaCl_2–H_2O$ для 50ºС

Наприклад, для висолювання кристалів NH_4C1 з відпрацьованих розчинів хлористого амонію, отриманих у процесі виробництва кальцинованої соди, застосовують $NaCl$. Також для виділення чистого сульфату алюмінію з водних розчинів використовується етиловий спирт.

Ефект висолювання часто доводиться враховувати у вирішенні багатьох питань кристалізації, пов'язаних з випарюванням, тому що в цьому випадку концентрація розчинних домішок може підвищитися до такого ступеня, коли домішки зменшують розчинність основної речовини.

Плавлення. Якщо кристалогідрат нагрівати вище точки, що відповідає переходу його в менш гідратовану або безводну форму, то він буде плавитися в кристалізаційній воді з утворенням нижчих кристалогідратів або безводної солі в насиченому розчині даної речовини.

У практичних умовах установка складається з двох ступенів: плавителя і випарного апарату. Для більшої економічності процесу використовують випарювання з терморекомпресією і відведенням частини пари для плавлення кристалів. Іноді суспензія з плавителя використовується як живлення випарного апарату. В інших випадках дрібнокристалічний продукт із плавителя збирається окремо.

Фракційна кристалізація здійснюється за наявності в розчині одночасно декількох речовин, що підлягають вилученню. Для цього створюються умови для послідовного осадження речовин за допомогою зміни температури та концентрації розчину.

Фракційну кристалізацію широко застосовують у хімічній, фармацевтичній, харчовій та інших галузях промисловості для одержання речовин високої чистоти.

З допомогою фракційної кристалізації вирішуються такі основні завдання: поділ сумішей на фракції, збагачені тим чи іншим компонентом; глибоке очищення речовин від домішок; виділення різних речовин з технічних та природних розчинів; концентрування розведених розчинів шляхом часткового відділення макрокомпоненту.

У всіх випадках фракційної кристалізації вихідна суміш містить принаймні два компоненти, які в твердому, рідкому або газоподібному стані мають ту чи іншу взаємну розчинність.

Кристалізацію з розчинів застосовують переважно для переробки неорганічних речовин. Часто додавання розчинника до вихідної суміші дозволяє підвищити ефективність поділу за рахунок збільшення коефіцієнтів розподілу.

В якості холодоагентів використовують охолоджені рідини і гази, зріджені гази, які у контакті з сумішшю що кристалізується переходять в газоподібний стан, а також тверді речовини, що розплавляються в процесі контактної кристалізації. До контактної кристалізації також слід, мабуть, віднести процес фракційної кристалізації в умовах змішування вихідної суміші з сильно переохолодженим розчинником.

Розглянутому процесу властивий і недолік, пов'язаний з необхідністю здійснення додаткової стадії відділення деяких відпрацьованих холодоагентів від кристалізату, пов'язаний із встановленням додаткового обладнання.

Контактну кристалізацію з використанням газоподібних холодоагентів часто застосовують для виділення різних солей з водних розчинів. Цей процес можна успішно використовувати і для фракціонування різних органічних розплавів.

Пересичення розчину в даному випадку досягається частково за рахунок охолодження, а частково в результаті випаровування деякої кількості розчинника. Як холодоагент частіше використовують охолоджене повітря, рідше – інертні гази (наприклад, азот).

У контактній кристалізації з газоподібним холодоагентом практично виключено забруднення холодоагентом продуктів поділу. Процес, як правило, легко регулюється та швидко виходить на стаціонарний режим. Недолік процесу – велика витрата газу через низьку його теплоємність.

Метод кристалізації в умовах безпосереднього контакту суміші, що розділяється, з холодоагентом має наступні переваги (порівняно з масовою кристалізацією з відведенням тепла через теплопередаючі поверхні):

– висока інтенсивність тепло-і масообміну, обумовлена розвиненою міжфазною поверхнею та інтенсивним перемішуванням;

– можливість кристалізації за незначної різниці температур між сумішшю, що кристалізується, і холодоагентом (порядку 0,5 – 2,0°С);

– відсутність в кристалізаторах теплообмінних поверхонь, що виключає їх інкрустацію і істотно спрощує конструкцію апаратів;

– можливість виготовлення апаратів з конструкційних матеріалів з низькою теплопровідністю (полімери, скло, кераміка, тощо), а також їх захисту різними антикорозійними покриттями (емаль, гума, лаки, полімерні та інші мастики).

Для контактної кристалізації з газоподібним холодоагентом найбільш часто застосовують кристалізатори барботажного типу. Більшість з них являє собою вертикальні циліндричні апарати, в нижній частині яких розташоване одне або кілька газорозподільних пристроїв (барботерів) у вигляді газорозподільних насадок, колекторів, набору сопел тощо. У таких апаратах для інтенсифікації перемішування суміші, що кристалізується часто встановлюють внутрішні циркуляційні труби.

5.6. Основні типи кристалізаторів

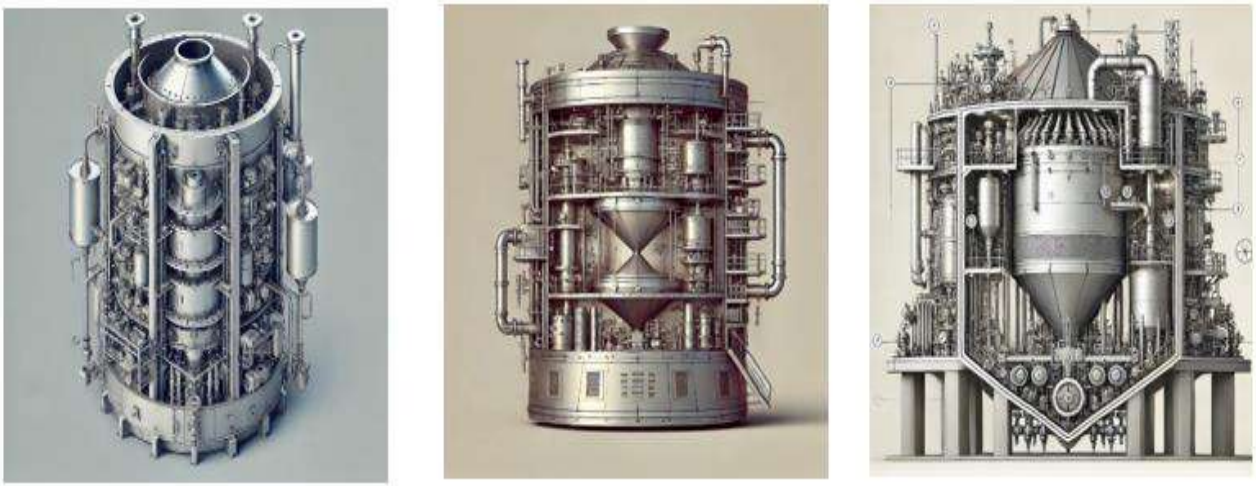
Всі кристалізатори можна розділити на два великі класи: апарати з циркулюючим розчином і циркулюючою суспензією. У перших пересичення створюється в одній частині апарату, а потім пересичений розчин подають в іншу частину, що містить шар кристалів, який підтримується у зваженому стані висхідним потоком розчину. У кристалізаторах з суспензією, що циркулює, кристали подаються в зону створення пересичення.

Кожен із зазначених класів кристалізаторів можна, у свою чергу, розділити на три підкласи: охолоджувальні, вакуумні та випарні. Апарати з циркулюючим розчином за рахунок роздільного відведення продукційної суспензії та освітленого розчину відносяться до групи апаратів з накопиченням твердої фази. Кристалізатори з суспензією, що циркулює, можуть працювати як з накопиченням твердої фази, так і без нього. За гідродинамічними умовами кристалізатори з циркулюючим розчином і суспензією можна віднести до одного типу циркуляційних кристалізаторів.

Характерною особливістю кристалізаторів з циркулюючим розчином (рис. 5.14) є така швидкість руху розчину, коли зважений шар кристалів створюється в одній частині апарату, в той час як міжкристалевий розчин циркулює по контуру, стаючи пересиченим за рахунок охолодження (рис. 5.14, а) або випаровування (рис. 5.14, б) в іншій частині апарату. У міру збільшення швидкості розчину ці кристалізатори можуть працювати за принципом апаратів з циркулюючою суспензією.

Циркулюючий розчин з найбільшим пересиченням обтікає спочатку кристали, що у нижній частині зваженого шару, де створюється найбільша рушійна сила зростання кристалів. У міру подальшого просування пересиченого розчину вгору через кристалічну суспензію він все більше збіднюється і поступово рівень пересичення знижується до величини, коли припиняється подальше зростання кристалів. Таким чином, у кристалізаторах з циркулюючим розчином відбувається певна класифікація всередині зваженого шару, навіть якщо апарат і не має конічної форми (рис. 5.14, в).

Класифікація, що виникає внаслідок різного ступеня пересування по висоті апарату, залежить від швидкості росту кристалів. Речовини, які ростуть швидше і з більшою швидкістю знімають пересичення, обумовлюють і найбільший ступінь класифікації, і навпаки.



а б в

а – охолоджувальний кристалізатор; б – вакуум-кристалізатор; в – кристалізатор з класифікованим вивантаженням осаду

Рисунок 5.14 – Типові конструкції кристалізаторів з циркулюючим розчином

Кристалізатори з циркулюючим розчином найбільш ефективні для речовин, кристали яких осаджуються насиченим розчином зі швидкістю більше 20 мм/с. Встановлено, що в умовах менших швидкостей осадження важко уникнути по причині спільної циркуляції кристалів з міжкристалевим розчином, і апарат фактично стає кристалізатором з циркулюючою суспензією (рис. 5.15).

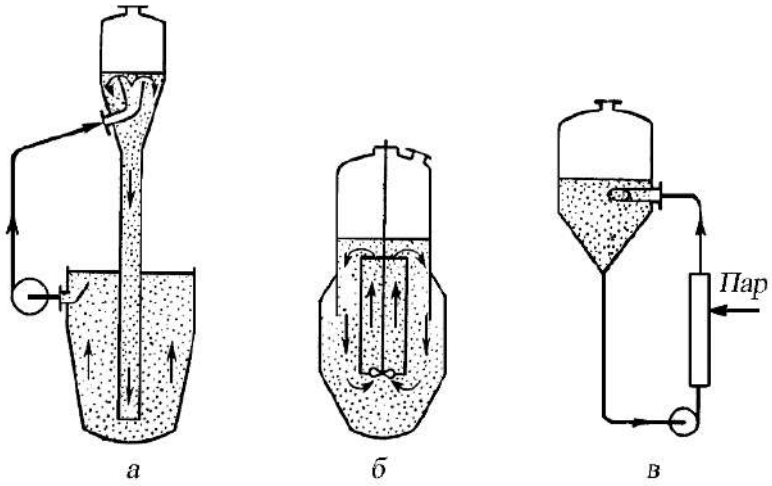


Рисунок 5.15 – Типові конструкції кристалізаторів з циркулюючою суспензією

Однак кристалізатори з циркулюючою суспензією працюють, як правило, в умовах більш високої швидкості перемішування суспензії, ніж апарати з циркулюючим розчином. Це супроводжується значним механічним стиранням кристалів. Крім того, знижується межа метастабільного пересичення і зменшується можливість отримання більших кристалів

Експериментально показано, що чим вище швидкість руху розчину відносно поверхні кристалів, тим більша швидкість їх зростання. Отже, у тих випадках, коли кристали осідають з помірною швидкістю, ідеальною умовою є підтримка кристалів у розчині у зваженому стані і циркуляція в одному з ним напрямі Для речовин, що мають підвищену здатність до кристалізації, апарати з циркулюючою суспензією забезпечують найбільш сприятливі умови

для росту кристалів, оскільки вони знаходяться безпосередньо в зоні пересиченого розчину.

Очевидно, що для кристалізаторів з циркулюючою суспензією або з циркулюючим розчином, під час збільшення швидкості осадження кристалів (внаслідок їх високої густини або великого розміру) повинна бути збільшена і швидкість руху розчину для підтримки кристалів у зваженому стані. Високі швидкості руху розчину, особливо в умовах великої концентрації кристалів в суспензії, призводять до збільшення ступеня турбулентності потоку, що може викликати округлення вершин кристалів внаслідок їх тертя об стінки апарату або один з одним. У деяких випадках відбувається дроблення кристалів.

В результаті стирання або дроблення кристалів виникає велика кількість нових центрів кристалізації, які слід безперервно відводити, інакше дрібні частинки, що утворюються, будуть зменшувати середній розмір кристалів у готовому продукті. Тут особливого значення набувають спосіб перемішування та форма апарату. Подрібнення кристалів залежить також від їх міцності та геометричної форми, яка може бути змінена шляхом додавання до розчину поверхнево-активних речовин.

Ізотермічні (випарні) кристалізатори. Ефективність впливу циркуляційних потоків на роботу кристалізаторів призвела до впровадження подібних принципів у конструкції випарних апаратів звичайного типу і виникненню принципово нових апаратів для зневоднення та грануляції розчинів у псевдозрідженому (киплячому) шарі.

Застосування примусової циркуляції, створеної насосами, що поміщаються зовні або всередині апарату, дозволяє значно зменшити інкрустацію поверхонь нагріву під час випаровування розчинів. Одночасно завдяки інтенсивній примусовій циркуляції досягаються підвищені значення коефіцієнта теплопередачі, а також з'являється можливість отримання великих кристалів.

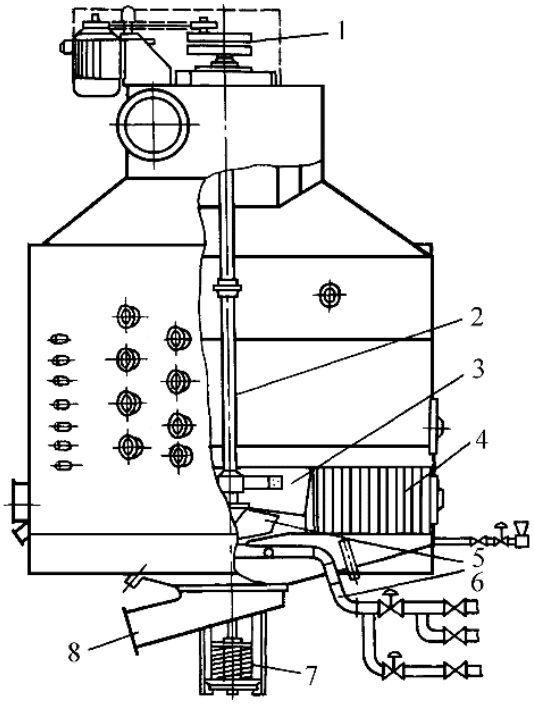
У харчових виробництвах часто процес кристалізації здійснюється періодично. Кристалізація починається (виробництво глюкози, лактози, отримання жовтого цукру) у випарниках – вакуум-апаратах періодичної дії. Після досягнення граничної концентрації маси, що уварюється здійснюється її вивантаження в мішалки-кристалізатори з водяним охолодженням, де кристалізація завершується.

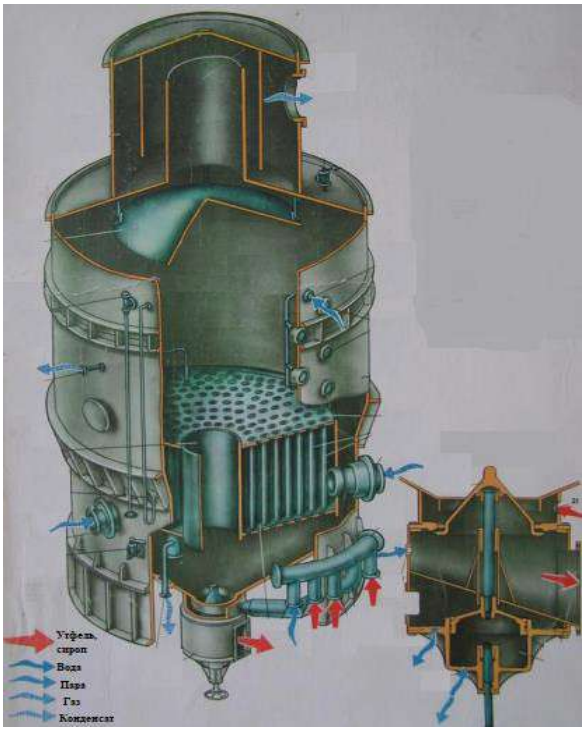
Вакуум-апарати періодичної дії є, по суті, випарними апаратами, пристосованими, шляхом збільшення перерізу проточної частини поверхні нагріву, для надійної циркуляції та уварювання в'язких концентрованих продуктів.

В даний час на ряді цукрових заводів використовуються вакуум-апарати з механічним циркулятором, що представляє собою вертикальний циліндричний корпус заввишки 7700 і діаметром 5500 мм з конічним днищем (рис. 5.16). Місткість вакуум-апарата 90 т звареного утфелю. У нижній частині апарату знаходиться вбудована парова камера 4 з горизонтальними трубними решітками і вертикальними трубами (1248 шт.) Діаметром 98 – 102 мм і довжиною 910 мм. Загальна площа поверхні нагрівання одного апарату становить 340 м^2. У

центральній частині парової камери є циркуляційна труба 3 діаметром 2000 – 2300 мм.

По осі апарату змонтований вертикальний вал 2, на нижній частині якого кріпиться турбіна 5 циркулятора, що має шість лопатей. Вал циркулятора





1 – привід; 2 – вертикальний вал; 3 – циркуляційна труба; 4 – парова камера; 5 – турбіна; 6 – круговий колектор; 7 – пружина; 8 – клапан

Рисунок 5.16. – Вакуум-апарат з механічним циркулятором

приводиться в обертання за допомогою приводу 1, що складається з двошвидкісного електродвигуна змінного струму, клинопасової передачі і редуктора. Такий пристрій приводу дає можливість у другій половині процесу уварювання у міру згущення утфелю зменшувати частоту обертання валу циркулятора.

Підведення в апарат продукту, що уварюється здійснюється під турбіну циркулятора за допомогою кругового колектора 6 з трьома штуцерами, спрямованими по ходу обертання лопатей циркулятора. Це сприяє кращому змішуванню продукту з утфелем.

У вакуум-апараті застосований оригінальний привід затвора для вивантаження утфелю. У закритому стані затвор підтримується пружинами 7. У період випуску утфелю в спеціальні гумові балони, розташовані під пружинами, подається стиснене повітря. Накачені балони стискають пружини і за рахунок цього опускається клапан 8, відкриваючи випускний отвір для утфелю.

Ефективність механічних циркуляторів особливо проявляється в кінці процесу уварювання, коли швидкість природної циркуляції та теплообмін значно знижуються. Так, у вакуум-апараті без механічного циркулятора природна швидкість циркуляції утфелю становить всього 23 мм/с, а у разі застосування механічного циркулятора швидкість циркуляції зростає до 200 мм/с, тобто майже

в 10 разів. Це призводить до збільшення коефіцієнта теплопередачі та скорочення тривалості уварювання.

На рис. 5.17 показані типові конструкції кристалізаторів із зваженим шаром та конвективним підведенням теплоти.

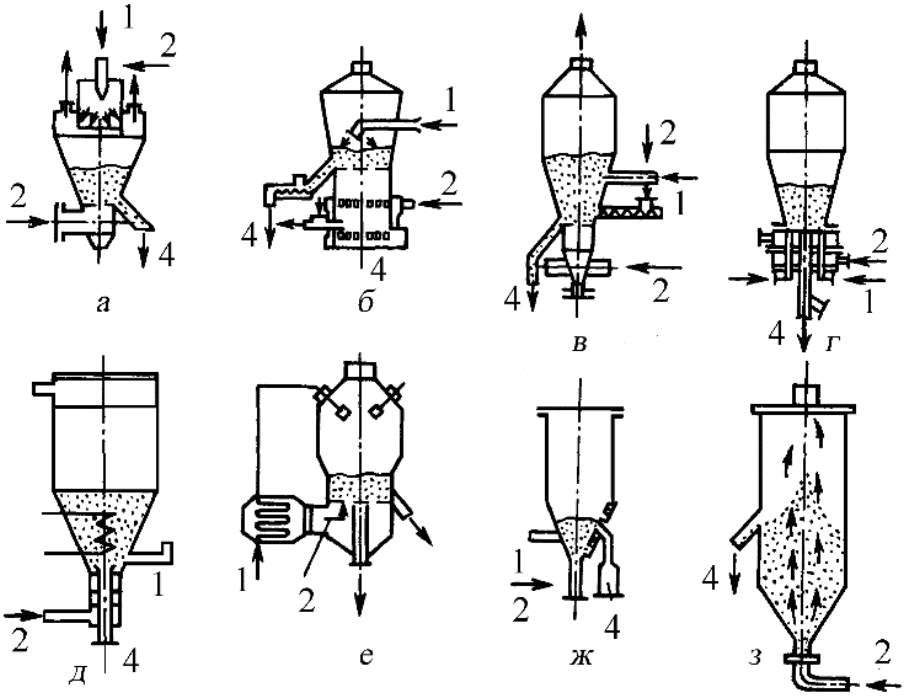
Вони виготовляються циліндричної (б, е) і конічної (а, в, д) форми з фонтануючим шаром (ж, з) і локальним фонтануванням (г). Розчин продукту, що кристалізується, може подаватися форсункою зверху на шар (а, б, е), знизу в шар на рівні решітки (а, б, в, е), збоку в шар (в, д, ж). Виведення кристалічного продукту може здійснюватися збоку на рівні решітки (а, б, в, е), з решітки в центрі (г, д), збоку з рівня зваженого шару (ж, з). Теплота в апарат може підводитися з гарячими газами знизу (б, в, г, ж), з газами на розпилення розчину (а), з розчином, що розпилюється шляхом його перегріву (е) і через теплообмінник в шарі (д). За принципом ведення розрізняють апарати без подачі ретуру і з введенням ретуру кристалів затравки (в), з класифікованим (г) і некласифікованим вивантаженням продукту.

Важливими перевагами апаратів зі зваженим шаром кристалів та конвективним підведенням теплоти є:

– відсутність теплопередаючих поверхонь, які можуть заростати інкрустацією; можливість отримання в одному апараті сухого гранульованого продукту заданого гранулометричного складу прямо з розчину або суспензії;

– відносна простота конструкції і обслуговування, що сприяло широкому поширенню цих апаратів у промисловості.

У принципі в апараті можуть знаходитися зважені гранули інертного матеріалу, які поступово обростають кристалізатом. В умовах інтенсивного руху і взаємних зіткнень зважених у шарі гранул, що кристалізується на їх поверхні,



1 – розчин; 2 – теплоносій; 3 – ретур; 4 – готовий продукт

Рисунок 5.17 – Типові конструкції випарних кристалізаторів із псевдозрідженим шаром

продукт здирається і в пилоподібному стані виноситься газом та вловлюється встановленими на виході циклонами. Щоправда, у цьому варіанті виключено одержання великокристалічного і гранульованого продукту.

Апарати кристалізації з охолодженням розчинів. Принципова конструкція кристалізатора-охолоджувача вертикального типу показана на рис. 5.18,а.

Корпус 1 корисною місткістю 150 м^3 складається з семи царг, в кожну з яких вварено по два паралельні ряди труб 7 діаметром 57 мм, горизонтально розташованих один під одним, які утворюють теплообмінні елементи. У кожній наступній царзі теплообмінні елементи орієнтовані перпендикулярно попереднім.

Таке їх розташування в горизонтальних площинах і постійний крок між ними (750 мм) дозволяють рівномірно розмістити поверхню теплообміну площею 170 м^2 у робочому об’ємі корпусу.

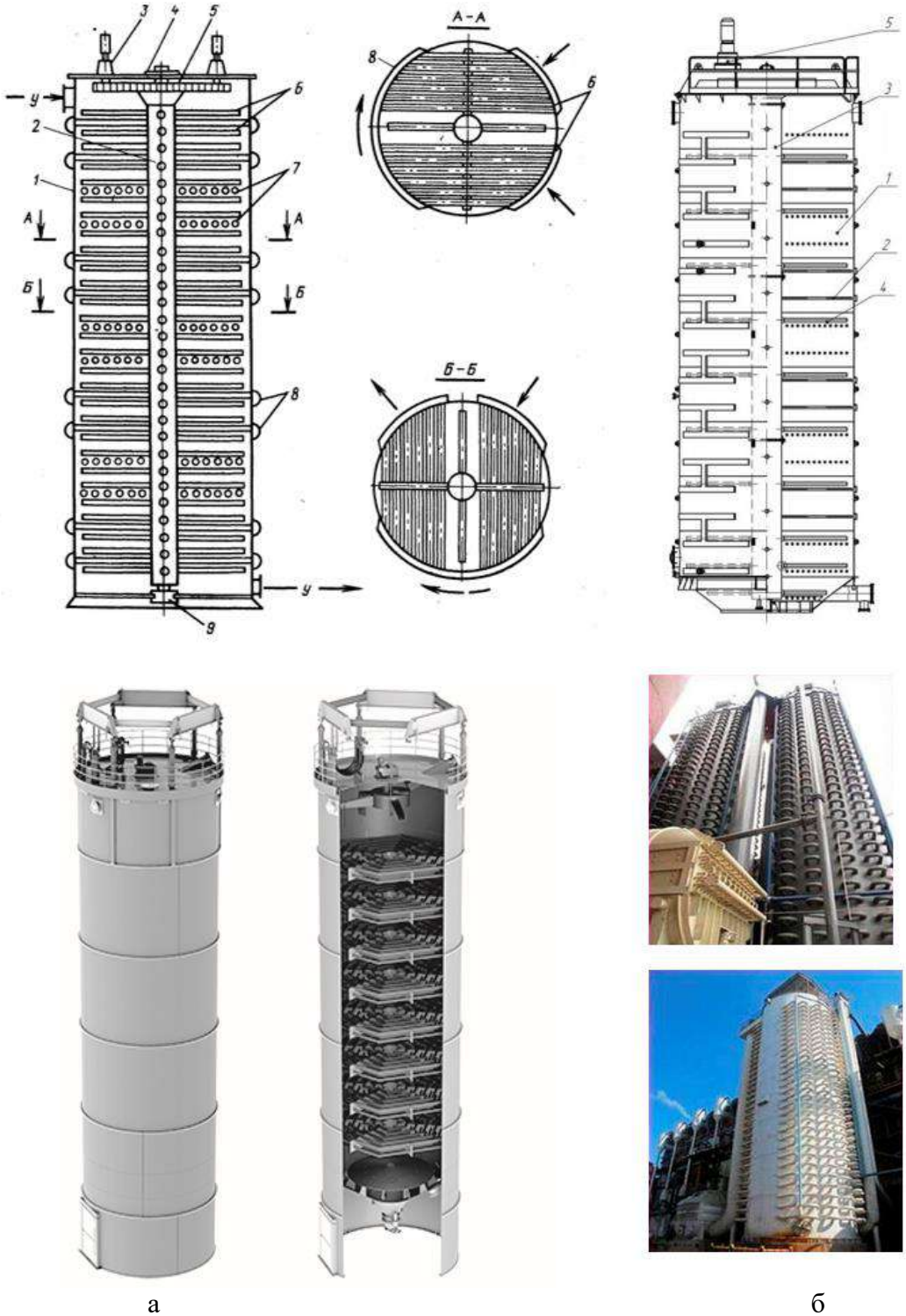
Рух води в кожному теплообмінному елементі утворює два зустрічні потоки, що сприяє найбільш сприятливому розподілу температурних полів у радіальних перерізах кристалізатора. Прийнята конструкція поверхні охолодження дозволяє здійснити роздільне підведення води в секції 8, що складаються з теплообмінних елементів. Утворюється кілька зон охолодження, що сприяє ефективному веденню кристалізації зі змінною швидкістю охолодження.

Перемішуючі лопаті 6 виконані з заглушених з однієї сторони труб діаметром 108 мм, які кріпляться до валу 2. У кожній площині перемішування є чотири лопаті, розташовані хрестоподібно. Лопаті обертаються над і під кожним горизонтальним рядом теплообмінних труб на відстані 50 мм від нього. Вал виконаний з труби діаметром 800 мм і складається з трьох частин, об'єднаних фланцевими з'єднаннями. Верхній кінець трубовалу закріплений в радіально-упорному підшипнику 4 таким чином, що вся система перемішування знаходиться в підвішеному стані. Нижній кінець валу зафіксований у направляючій втулці 9, вмонтованій в днище корпусу і не зазнає навантажень.

Привід валу складається з двох моторів-редукторів 3 з електродвигунами постійного струму потужністю 10 кВт кожен і зубчастої передачі 5. Такий привід дає можливість регулювати частоту обертання пристрою, що перемішує, і оберігати його від перевантажень за можливо високої в'язкості утфелю, а також уникати великих пускових моментів.

Кристалізатор вертикальний (рис. 5.18,б) призначений для додаткової кристалізації утфелю останнього продукту шляхом штучного охолодження. Встановлюється у продуктовому відділенні цукрового заводу. Кристалізатор являє собою апарат з вертикальним циліндричним корпусом (1), вбудованою стаціонарною трубчастою поверхнею теплообміну (2), підвісним трубовалом (3), оснащеним лопатями (4). Привід трубовалу (5) включає раму, мотор-редуктор і зубчасту передачу і встановлюється на верхній частині корпусу кристалізатора. По висоті кристалізатора лопаті, що перемішують, чергуються зі стаціонарно встановленими трубами поверхні теплообміну, з’єднаними в секції з індивідуальним підведенням теплообмінного агента (води). Трубовал

підвішений на хвостовику приводу. Нижня опора встановлена у днищі корпусу. Для підведення/відведення утфелю, теплообмінних агентів та пари, а також з'єднання декількох одиниць обладнання батарею, передбачені відповідні патрубки.



а б

а – 1 – корпус; 2 – вал; 3 – мотор-редуктор; 4 – підшипник; 5 – зубчаста передача; 6 – лопаті; 7 – труби; 8 – охолодник; б –1 – корпус; 2 – поверхня теплообміну; 3 – трубовал; – 4 – лопаті; 5 – привід трубувалу

Рисунок 5.18 – Різновиди вертикальних кристалізаторів-охолоджувачів

Принцип роботи: З приймальної (розподільної) утфелемішалки або розвантажувального пристрою вакуум-кристалізатора безперервної дії утфель останнього продукту надходить у змішувач «утфель-вода», де поєднується з водою чи відтоком, а далі надходить у верхню частину кристалізатора. Внаслідок контакту з поверхнею теплообміну під час руху в кристалізаторі утфель охолоджується, параметри охолодження підтримуються згідно технологічного регламенту Для підігріву відкристалізованого утфелю перед центрифугуванням у відповідні ділянки теплообмінної поверхні здійснюється підведення гарячого теплоносія (води).

Збільшення ступеня виснаження міжкристалевого розчину утфелю в процесі кристалізації у вертикальних кристалізаторах досягається за рахунок упорядкованого безперервного руху потоку утфелю, регульованого теплообміну і глибокого охолодження.

Кристалізатор-охолоджувач з пучками охолоджуючих трубок, що коливаються (рис. 5.19). Успішне застосування цього кристалізатора-охолоджувача засноване на наступному принципі його конструкції: охолоджувальна система складається зі стандартизованих блокових охолоджуючих елементів, якими вода, що охолоджує, примусово направляється протитечією до утфелю. Вся система, що охолоджує, коливається з амплітудою 1 м у вертикальному напрямку. Завдяки цьому, а також симетричному розміщенню охолодних трубок, забезпечується оптимальна тривалість перебування утфелю в апараті та його охолодження. Швидкість підйому охолоджувальної системи може змінюватись у два ступеня. Привід здійснюється через шість гідроциліндрів, симетрично розташованих на кришці кристалізатора-охолоджувача.

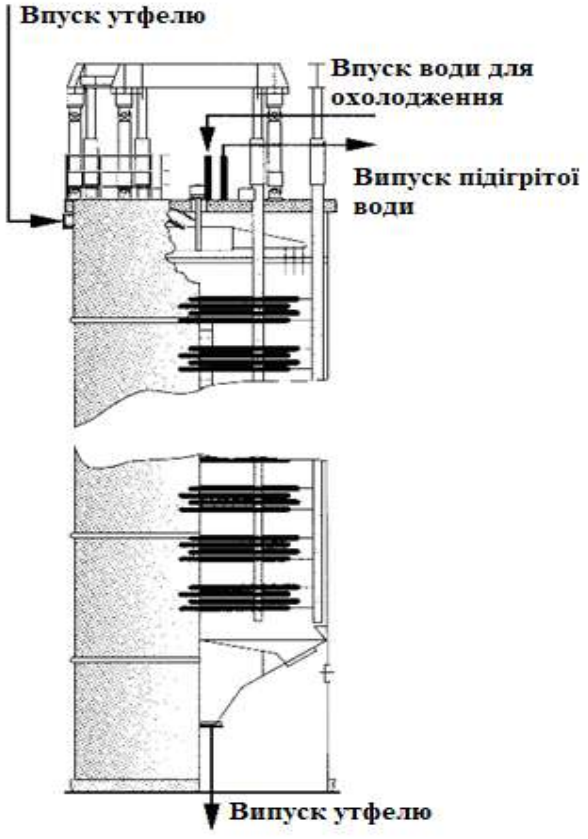


Рисунок 5.19 – Кристалізатор-охолоджувач з пучками труб, що коливаються

Половину охолоджуючих блоків можна відключати або підключати за необхідності. В апараті цієї конструкції потік утфелю завжди спрямований зверху донизу. Утфель рівномірно розподіляється розподільником, що повільно обертається по всьому поперечному перерізу кристалізатора.

Перевагами даного кристалізатора є високий вихід продукту завдяки диференційованій тривалості перебування в окремих зонах; надзвичайно хороший ефект самоочищення на поверхнях охолодження, що коливаються; відсутність проблем під час роботи з утфелями високої в'язкості; хороша теплопередача між утфелем і охолоджуючим середовищем завдяки

рівномірному переміщенню утфелю відносно всіх охолоджуючих трубок; можлива висока питома поверхня охолодження.

На харчових виробництвах широко застосовують мішалки-кристалізатори коритного типу з регульованим охолодженням. Поверхня охолодження може виконуватися нерухомою у вигляді плоских змійовиків (рис. 5.20,а), але частіше поверхня, що обертається виконує роль елементів, для перемішування (рис. 5.20,б, в, г).

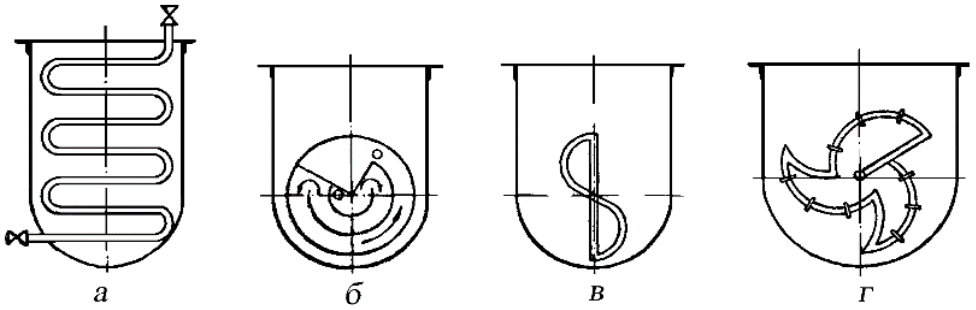


Рисунок 5.20 – Форми поверхні охолодження кристалізаторів-охолоджувачів

В процесі здійснення масової кристалізації часто спостерігається інкрустація охолоджуючих поверхонь, що призводить до істотного зниження інтенсивності теплообміну, а в ряді випадків – до частих зупинок апаратів для їх чищення. Для запобігання інкрустації робочих поверхонь кристалізаторів використовують наступні прийоми:

– зниження пересичення або переохолодження до мінімально можливої величини, але це веде до істотного падіння продуктивності апарату;

– збільшення швидкості руху суспензії, що кристалізується, вздовж охолоджуваних поверхонь;

– турбулізацію граничнонного шару, що примикає до охолоджувальних поверхонь, різними механічними діями (пульсацією, вібрацією, ультразвуком та ін.) на суміш, що кристалізується або на поверхні, що охолоджуються;

– полірування охолоджуваних поверхонь, їх покриття різними антиадгезійними речовинами (емаллю, полімерами), а також хромування, нікелювання та ін.;

– збільшення концентрації кристалічної фази в суспензії;

– додавання до суміші, що кристалізується невеликих кількостей поверхнево-активних речовин;

– використання програмного охолодження;

– проведення процесу кристалізації в циклічному режимі шляхом короткочасного перемикання робочих поверхонь з охолодження на нагрівання.

Кристалізатори безпосереднього контакту з середовищем, що охолоджує. *Кристалізатори з рідкими, газоподібними холодоагентами, і які змінюють агрегатний стан*. Здійснення кристалізації методом безпосереднього контакту холодоагенту з системою, що кристалізується дозволяє підвищити продуктивність одиниці об'єму апарату за рахунок створення розвиненої поверхні контакту фаз і забезпечити необхідну гідродинамічну обстановку без

застосування механічних пристроїв, що перемішують, а в якості холодоагенту використовувати газ або рідину.

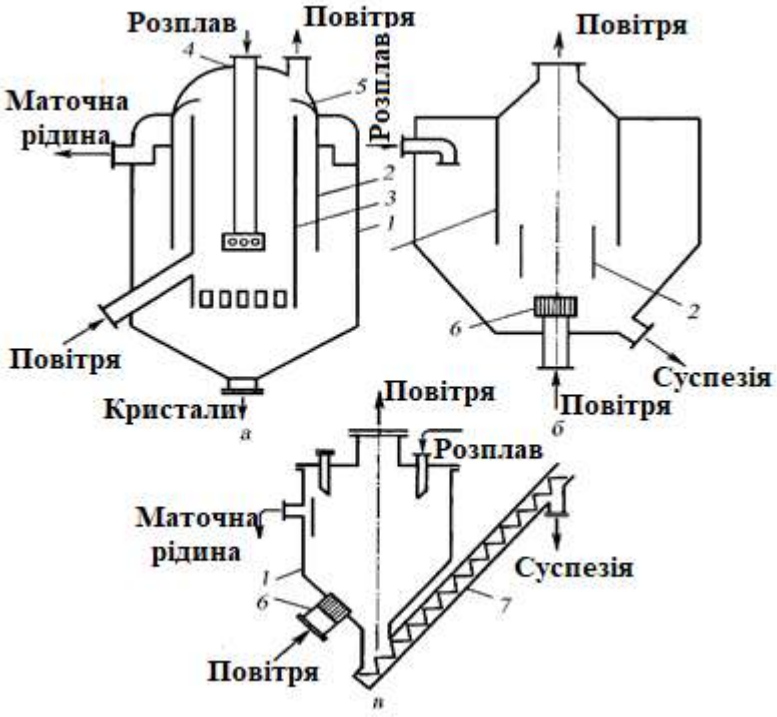
Кристалізатори безпосереднього контакту системи, що кристалізується з газоподібним холодоагентом являють собою, як правило, апарати циліндричної форми, в яких поміщаються розподільні сопла для подачі холодоагенту і різні пристрої для інтенсифікації процесу кристалізації. Охолодження розплаву і його перемішування здійснюються газоподібним холодоагентом, зазвичай повітрям, що барботується через шар знизу апарату. За гідродинамічною обстановкою ці апарати відносяться до типу повного перемішування. Інтенсивне перемішування покращує теплопередачу і значно прискорює процес кристалізації. Кристали підтримуються у зваженому стані доти, доки не виростуть до певного розміру, після чого осідають вниз до розвантажувального пристрою. Залежно від швидкості газу такі апарати поділяють на струменеві та барботажні (пінні). Однак застосовують і кристалізатори, в яких вихідний розчин стікає у вигляді плівки по внутрішній поверхні апарату, де і охолоджується висхідним потоком повітря. Перевагою зрошувальних кристалізаторів є мала витрата енергії, недоліком – незначна поверхня контакту фаз. Крім того, на внутрішніх поверхнях апарату осідають кристали, видалити які часто важко.

У струминних кристалізаторах гаряча концентрована вихідна рідина подається через сопло в горизонтальну трубу, куди протитечією надходить холодне повітря зі швидкістю близько 30 м/с. Струмінь повітря розбиває рідину на краплі, а пересичення досягається за рахунок її охолодження. З пересиченої рідини виділяються кристали. Кристалізація в цьому випадку протікає в одиночних краплях. У струменевих кристалізаторах для організації розвиненої поверхні контакту фаз потрібні великі витрати енергії на подачу газу, причому використовується незначний об’єм апарату. У цих апаратах проведиться кристалізація різних розчинів речовин як з яскраво вираженою прямою розчинністю, так і ті, що мають пологу криву розчинності (наприклад, хлористого натрію).

Найбільш повно використовується об’єм апарату в барботажних кристалізаторах (рис. 5.21). У апараті, зображеному на рис. 5.21 а, суміш, що складається з рідини, повітря і зародків кристалів, піднімається вгору по емульгатору 3 і на профільованому відбійнику 5 відбувається їх поділ. Частина суспензії з дрібними кристалами відводиться з апарату у верхній частині, великі кристали виводяться через низ. В іншому барботажному кристалізаторі (рис. 5.21 б) повітря подається через газорозподільний пристрій 6. Струмені повітря інжектують рідину і направляють її в трубу 4, де утворюються і ростуть кристали.

Циліндрична обичайка 2 призначена для регулювання потоків. Таким чином, процес кристалізації відбувається у всьому об’ємі газорідинної системи.

Апарат показаний на рис. 5.21 в, відрізняється від попереднього відсутністю внутрішніх елементів. Весь об’єм апарату використовується для зростання кристалів з інтенсивним перемішуванням. Вихідна система, що кристалізується і повітря безперервно подаються в корпус 1, а суспензія, що утворилася, виводиться транспортуючим шнеком 7.



1 – корпус; 2 – циліндрична обичайка; 3 – емульгатор; 4 – труба; 5 – відбійник; 6 – газорозподільник; 7 – шнек

Рисунок 5.21. – Барботажні кристалізатори

Апарат, зображений на рис. 5.21 б, доцільніше використовувати для отримання великокристалічного продукту, тому що дрібні кристали знаходяться в зоні 4 до тих пір, поки не виростуть до певного розміру. Така організація потоків раціональна за умови відносно великої різниці густини між міжкристалевим розчином і утвореною твердою фазою. У разі кристалізації з розплавів різниця густини мала і швидкість осадження кристалів незначна, тому потреба у внутрішніх пристроях для направлення потоків відпадає (рис. 5.21, в).

У випадку великих продуктивностей апарату можна інтенсифікувати теплообмін за рахунок використання газорозподільних пристроїв різних конструкцій. Для розвантаження кристалів знаходять застосування шнек-транспортери.

У деяких конструкціях апаратів газ використовується не тільки для охолодження розчину, але і для видалення дрібної кристалічної речовини або домішок, а також для попереднього охолодження розчину, що запобігає відкладенню кристалів на поверхні штуцера входу системи, що кристалізується. Істотним недоліком газоподібного холодоагенту є низька теплоємність, що не дозволяє використовувати його в кристалізаторах великої продуктивності. Розроблено також апарати, подібні до барботажних (рис. 5.21, в), в яких газ і невелика кількість рідини, що випаровується, подаються одночасно, наприклад, повітря і вода. Це дозволяє забезпечити велике знімання теплоти і дає можливість регулювати теплові режими в досить широкому діапазоні температур.

Для збільшення кількості теплоти, що відводиться під час кристалізації з розчинів і розплавів використовують зріджені гази або рідини, що випаровуються. В процесі переходу холодоагенту в пароподібний стан відбувається інтенсивне поглинання теплоти, що виділяється під час кристалізації, а суспензія добре перемішується.

5.7. Технологічна схема кристалізаційного відділення.

Основний і допоміжні технологічні процеси отримання цукру складаються з ряду станцій та ділянок, однією з яких є кристалізаційне відділення. У цьому відділенні уварюють в вакуум-апаратах сироп після випарних установок з метою отримання кристалічного цукру. Технологічна схема руху продуктів в кристалізаційному відділенні передбачає роботу в дві або три стадії (рис.5.22).

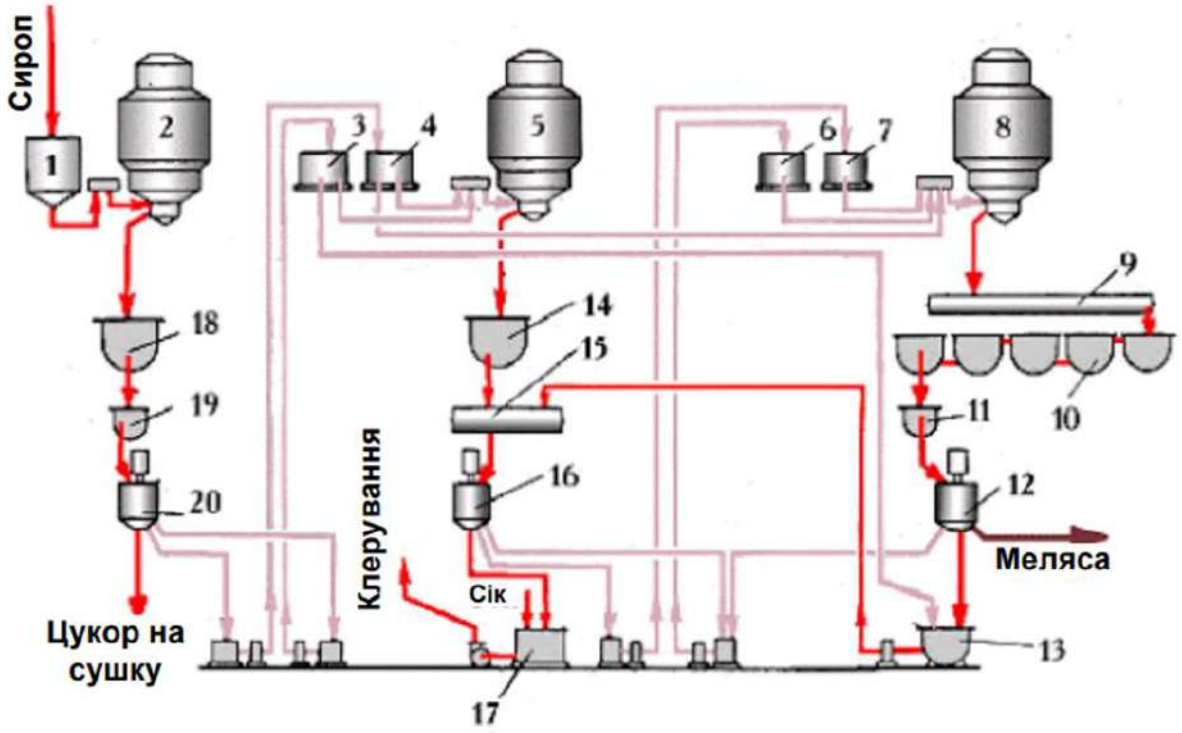


Рисунок 5.22 –Технологічна схема кристалізаційного відділення

За цією схемою очищений сироп зі збірки 1 надходить в вакуум-апарат 2 на уварювання до вмісту 92,5% сухих речовин. Готовий утфель I кристалізації (утфель I) спускається в мішалку 18. З неї утфель надходить через розподільник 19 в центрифуги 20, де центрифугується з відбором двох відтоків: першого (міжкристалевого розчину утфелю) і другого, отриманого в результаті промивання (пробілювання) кристалів цукру гарячою водою. Пробілений цукор вологістю 0,8 –1,2% вивантажується з центрифуг і транспортерами прямує на сушіння. Відтоки, отримані після центрифугування утфелю I, перекачують у збірник 3 для першого відтоку і збірник 4 для другого відтоку.

Утфель II уварюють в вакуум-апараті 5 до 93% сухих речовин, спускають в приймальну мішалку 14 і через розподільник 15 подають в центрифугу 16. В процесі центрифугування утфелю II отримують два відтоки і направляють

перший відтік в збірник 6, другий – в збірник 7. Під час уварювання утфелю III в вакуум-апараті 8 послідовно забирають другий і перший відтоки утфелю II. Вміст сухих речовин в готовому утфелі доводять до 93,5-94,0% і через приймальну мішалку 9 його спускають в кристалізаційну установку 10. Тут протягом 24-28 год відбувається додаткова кристалізація цукру охолодженням від 63 – 67 до 35 – 40°С. Через розподільник 11 утфель III надходить в центрифуги 12, в яких цукор пробілюється водою.

Відтік (меляса), що відбирають з цих центрифуг перекачують в ємність для зберігання. Цукор III кристалізації направляють в афінатор 13, де він змішується з першим відтоком утфелю I, розведеним очищеним соком. В результаті утворюється афінаційний утфель з вмістом 89 – 90% сухих речовин. У процесі перемішування утфелю (протягом 20 хв) в афінаторі частина нецукрів з плівки на кристалах цукру переходить (дифундує) в більш чистий межкристалевий розчин.

Такий спосіб підвищення чистоти цукру III кристалізації називається афінацією (очищенням). З афінатора утфель подається в розподільник 15 і центрифугуєтсья разом з утфелем II в центрифугах 16. Після цього цукор II і III кристалізації подається в клеровочний апарат 17, де розчиняється (клерується) соком II сатурації до вмісту 65-70% сухих речовин. Клеровка, що утворюється, разом з сиропом з випарної установки направляється на сульфітацію.

На першій стадії; в процесі уварювання сиропу в апаратах I продукту отримують утфель I кристалізації, а з нього, після відповідної обробки – білий цукор, білий і зелений відтоки. Білий відтік повністю використовують в процесі варіння I продукту, а зелений – у другій стадії роботи в вакуум-апаратах II продукту, з утфелю яких отримують бурий відтік, жовтий цукор і мелясу.

Бурий відтік повністю використовують в процесі II кристалізації. Меляса є відходом цукробурякового виробництва і виводиться в збірники, а жовтий цукор після розчинення соком II сатурації використовують в процесі I кристалізації. У випадку роботи за трьохпродуктовою схемою після II кристалізації отримують зелений і білий відтоки і жовтий цукор, який клерують і використовують на I кристалізації. Зелений і білий відтоки служать сировиною для проведення III кристалізації, в результаті якої отримують бурий відтік, бурий цукор і мелясу. Відтік використовують в вакуум-апаратах III продукту, бурий цукор після клеровки – в процесі I кристалізації, а мелясу виводять в збірники.

Процес кристалізації в вакуум-апаратах проводять в чотири етапи: згущення сиропу, заведення кристала, нарощування кристала і згущення утфелю. Стан продуктів на цих етапах характеризується коефіцієнтом пересичення α. Кристалізаційне відділення на відміну від попередніх до нього ділянок, розташованих по ходу технологічного процесу, має більш складну, розгалужену схему матеріального потоку, велике число буферних збірників сиропу і відтоків, обладнання періодичної дії (вакуум-апарати, центрифуги). Цією особливістю матеріального потоку поряд із застосуванням значного числа апаратів періодичної дії пояснюється використання в кристалізаційному відділенні різноманітної арматури, за допомогою якої в ході технологічного

процесу здійснюють перемикання потоків, регулювання їх інтенсівності, допоміжні операції.

Все це ускладнює управління кристалізаційним відділенням і перш за все – його матеріальними потоками. Дуже складний в управлінні також процес кристалізації під час уварювання утфелей у вакуум-апаратах. В процесі заповнення верхніх збірок сиропу і відтоків контролюють рівень в збірниках. Витрату цих продуктів, попередньо підігрітих паром, на уварювання в вакуумапаратах ведуть відповідно до вимог технологічного процесу. Технологічний регламент ведення процесу уварювання і конструкція апарату вимагають контролю і підтримки в заданих межах наступних параметрів: коефіцієнта пересичення на різних стадіях варіння (α = 1,0-1,4), рівня сиропу по висоті апарату, розрідження в апараті (0,08-0,09 МПа), температури пари, що гріє (105 – 115°С), абсолютного тиску пари (0,17 МПа), температури утфелю в апараті (70 – 80°С), витрати конденсату з гріючої камери.

Роботу вакуум-апаратів і центрифуг регулюють таким чином, щоб запобігти переповнення утфелемішалок і своєчасно підготувати їх до прийому утфелю. Спуск утфелю з утфелемішалок в утфелерозподільники для утфелів I і II і з приймальні мішалки утфелю III в мішалки-кристалізатори здійснюють невеликими дозами в міру зниження рівня в розподільниках та кристалізаторах в результаті витрати з них утфелю на центрифугування. Режим охолодження і підігріву утфелю III в кристалізаторах контролюють з метою забезпечення необхідного темпу кристалізації утфелю і підготовки його до отримання кристалів цукру. Нормальна робота варочних апаратів продуктового відділення забезпечується конденсаційною установкою, що створює розрідження у вакуум-апаратах і випарній установці, а також, яка здійснює відведення вторинних парів і газів, що не конденсувалися.

5.8. Розрахунок кристалізаторів

Матеріальний баланс кристалізації. Основою для визначення розмірів кристалізатора та оцінки кристалізації як частини виробничого процесу є матеріальні та теплові баланси. Тому правильному складанню матеріальних та теплових балансів необхідно приділяти велику увагу.

Для розрахунку матеріальних потоків, що беруть участь у процесі кристалізації, складають матеріальний баланс за загальною масою речовини

$$G_{\text{р}} = G_{\text{м}} + G_{\text{кр}} + W \qquad (5.24)$$

і баланс за абсолютно сухою розчиненою речовиною

$$G_{\text{р}}\, x_{\text{р}} = G_{\text{м}}\, x_{\text{м}} + G_{\text{кр}}\, a, \qquad (5.25)$$

де $G_р$, $G_м$ *і* $G_{кр}$ – витрата відповідно вихідного та міжкристалевого розчинів та отриманих кристалів, кг/с (для періодичного процесу приймаються відповідні кількості компонентів, кг);

W – витрата випареного розчинника, кг/с (маса видаленого розчинника, кг);

і $x_м$ – концентрація розчиненої речовини у вихідному та міжкристалевому розчинах, масові частки;

$a = M/M_{кр}$ – відношення молекулярних мас абсолютно сухої розчиненої речовини та кристалосольвату (для водного розчину кристалогідрату); коли кристалізація іде без приєднання молекул розчинника $M = M_{кр}$ і $a = 1$.

За рішенням рівнянь (5.24) і (5.25), визначають кількість отриманих кристалів

$$G_{кр} = \frac{G_р(x_р - x_м) + Wx_м}{a - x_м} . \qquad (5.26)$$

Якщо кристалізація здійснюється шляхом охолодження, то $W = 0$, і рівняння (5.26) набуває вигляду

$$G_{кр} = \frac{G_р(x_р - x_м)}{a - x_м} . \qquad (5.27)$$

В процесі ізотермічного випаровування (якщо подають насичений розчин) $x_р = x_м$, і рівняння (5.26) перетворюється на співвідношення

$$G_{кр} = \frac{Wx_м}{a - x_м} . \qquad (5.28)$$

У випадку адіабатичного випаровування рівняння (5.26) необхідно вирішувати разом із рівнянням теплового балансу. Тоді

$$G_{кр} = \frac{G_р(x_р - x_м) + x_м / r(G_р c_1 t_1 - G_м c_2 t_2)}{(a - x_м) - x_м / r(q_{кр} - c_{кр} t_2)} , \qquad (5.29)$$

де $c_{кр}$, c_1 і c_2 – питома теплоємність відповідно кристалів, вихідного та міжкристалевого розчинів, Дж/(кг К);

r та $q_{кр}$ – теплота випаровування та кристалізації, Дж/кг;

t_1 та t_2 – температура вихідного та міжкристалевого розчинів, °С.

Витрата газоподібного холодоагенту на процес контактної кристалізації можна розрахувати за рівнянням

$$G_x = \frac{Fc_F t_F + K(L_K - c_K t_ф) - Mc_M t_ф \pm Q_n}{I_2 - I_1} , \qquad (5.30)$$

де I_1 та I_2 – ентальпія вихідного та відпрацьованого холодоагенту, віднесені до 1 кг його абсолютно сухої частини (I_1 та I_2 визначаються температурою та вологовмістом потоку G_x; вони можуть бути визначені по I-d діаграмі вологого повітря).

Кількість випареного розчинника W, що виноситься потоком газоподібного холодоагенту, становить

$$W=G_x(d_2 - d_1), \tag{5.31}$$

де d_1 і d_2 – абсолютна вологість холодоагенту на вході в кристалізатор і на виході з нього (d_1 визначається вихідним станом холодоагенту: температурою θ_0 і його відносною вологістю φ_0; d_2 в першому наближенні можна визначити в припущенні, що відпрацьований холодоагент нагрівається до температури $\theta_2 = t_ф$ та має відносну вологість $\varphi_2 = 1$).

У випадку випаровування розчинника в газ (повітря) витрата сухого газу L, кг, визначається з рівняння

$$L = \frac{W}{x_2 - x_1}, \tag{5.32}$$

де L – витрата сухого газу (повітря), кг;

x_1, x_2 – початковий і кінцевий вологовміст газу (повітря), кг вологи/кг сухого газу.

На основі матеріальних балансів отримані також рівняння, що дозволяють розрахувати співвідношення компонентів під час приготування розчинів заданої концентрації c (% мас.).

Маса твердої речовини, що розчиняється.

$$G_{тв} = G_1 \frac{c}{a}, \tag{5.33}$$

де G_1 – маса одержаного розчину, кг.

Необхідна маса розчинника складає

$$W = G_1\left(1 - \frac{c}{a}\right). \tag{5.34}$$

Якщо розчин випаровується від концентрації x_n до c, то маса розчинника, що випаровується, визначається з рівняння

$$W = G_1\left(1 - \frac{x_n}{c}\right). \qquad (5.35)$$

У випадку розведення розчинником застосовується аналогічна формула

$$W_p = G_1\left(\frac{x_n}{c} - 1\right) = G_м\left(1 - \frac{c}{x_n}\right). \qquad (5.36)$$

Тепловий баланс кристалізації. Під час розчинення кристалів відбувається поглинання теплоти $q_{кр}$ для руйнування кристалічної решітки (теплота плавлення) та виділення теплоти в результаті хімічної взаємодії речовини з розчинником $q_р$ (утворення гідратів). Залежно від значень $q_{кр}$ і $q_р$ тепловий ефект кристалізації може бути позитивним або негативним.

Використовуємо такі позначення:

$i_р$, $i_{кр}$, $i_м$ – ентальпія розчину кристалів та міжкристалевого розчину, кДж/кг;

i_{m1}, i_{m2} – початкова та кінцева ентальпія теплоносія, кДж/кг;

i_{o1}, i_{o2} – початкова та кінцева ентальпія охолоджуючого середовища, кДж/кг;

I – ентальпія пароподібного розчинника (вторинної пари), кДж/кг;

r – теплота утворення кристалічної решітки (теплота затвердіння), кДж/(кг кристалів);

Δq – тепловий ефект концентрування розчину в ході зміни його концентрації від x_n до $x_м$, кДж/кг;

G_T, G_0 – масова кількість теплоносія або охолоджуючого середовища, кг/с.

Тепловий баланс кристалізатора по приходу та витраті теплоти у загальному вигляді можна виразити таким чином:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 \pm Q_9. \qquad (5.37)$$

Прихід теплоти складається з фізичної теплоти розчину, що надходить

$$Q_1 = G_р i_р, \qquad (5.38)$$

теплоти кристалізації

$$Q_2 = G_{кр} r, \qquad (5.39)$$

теплоти дегідратації

$$Q_3 = \pm\Delta q G_м x_м \qquad (5.40)$$

і теплоти, що надходить від зовнішніх джерел,

$$Q_4 = G_т(i_{т1} - i_{т2}). \qquad (5.41)$$

Витрата теплоти визначається як сума теплоти, що відводиться з міжкристалевим розчином,

$$Q_5 = G_м i_{м,} \qquad (5.42)$$

теплоти, що відводиться з кристалами,

$$Q_6 = G_{кр} i_{кр}, \qquad (5.43)$$

теплоти, що відводиться з вторинною парою,

$$Q_7 = WI, \qquad (5.44)$$

теплоти, відібраної у випадку охолодження водою,

$$Q_8 = G_о(i_{о2} - i_{о1}), \qquad (5.45)$$

а також теплових втрат у навколишнє середовище Q_9, які в залежності від температурних умов можуть бути позитивними або негативними.

У окремих випадках кристалізації окремі члени рівняння (5.37) опускаються. Наприклад, під час випарної кристалізації $Q_8 = 0$, кристалізації охолодженням $Q_4 = 0$ і $Q_7 = 0$, адіабатичній вакуум-кристалізації $Q_4 = 0$ і $Q_8 = 0$.

Для теплоносія – насиченої водяної пари, кДж/с,

$$Q_4 = D(I_D - i_{конд}), \qquad (5.46)$$

де I_D, $i_{конд}$ – ентальпія пари та конденсату, кДж/кг;

D – витрата пари, кг/с.

Для охолоджуючого середовища – повітря, кДж/с,

$$Q_8 = L(I_2 - I_1), \qquad (5.47)$$

Де L – витрата сухого повітря, кг / с;

I_1, I_2 – його початкова та кінцева ентальпії, кДж/кг.

Ентальпії $i_р$, $i_{кр}$, $i_м$ розраховують, кДж/кг, за рівнянням загального виду

$$i = c(t_2 - t_1), \qquad (5.48)$$

де c – середня питома теплоємність, кДж/(кг К);

$(t_2 - t_1)$ – перепад температур (кінцевої та початкової), К.

Далі розглядається визначення деяких величин, необхідних для проведення розрахунків за рівнянням теплового балансу.

Теплоємність. За відсутності довідкових даних теплоємність розчину з допустимою похибкою можна обчислити за формулою, заснованою на припущенні про адитивність теплоємностей,

$$c = 1/100 \sum x_i c_i \,, \tag{5.49}$$

де c_i – питома теплоємність i-го компонента розчину, що визначається з довідкових таблиць або обчислюється через атомні теплоємності c_{am} елементів, що входять до нього

$$c = \frac{1}{M} \sum c_{am} \,. \tag{5.50}$$

Теплота кристалізації. Так як експериментальне визначення теплоти утворення кристалічної решітки (теплоти затвердіння) $q_{кр}$ пов'язане із суттєвими труднощами, її зазвичай виражають через теплоти розчинення та розведення, що вимірюються більш простими методами. За абсолютним значенням теплота кристалізації дорівнює так званій залишковій диференційній теплоті розчинення, але зворотна їй за знаком. У свою чергу, остання являє собою різницю між теплотою розчинення 1 моля речовини за умови нескінченного розведення і теплотою розведення насиченого розчину, що містить 1 моль речовини, в нескінченно великій кількості розчинника. Теплота розведення зазвичай незначна в порівнянні з теплотою розчинення, тому в більшості випадків теплоту кристалізації можна приймати рівною (але зі зворотним знаком) теплоті розчинення, значення якої наводяться в довідкових таблицях.

Можлива орієнтовна оцінка теплоти кристалізації за даними кривої розчинності на основі термодинамічного рівняння.

Теплота випаровування. Під час розрахунків процесу випарювання необхідно знати теплоту випаровування розчинника із концентрованих розчинів. Якщо теплота розведення порівняно невелика, то з малою похибкою можна прийняти теплоту пароутворення розчину приблизно рівною теплоті випаровування чистого розчинника r_0. Якщо ж теплота розведення велика, то зазначена рівність стає вже дуже наближеною і для розрахунку теплоти випаровування краще користуватися формулою

$$r = r_o (T / T_o)^2 (dT_o / dT)_{p=p_o} \,, \tag{5.51}$$

де T і T_0 – температура кипіння відповідно розчину і чистого розчинника під тиском $p = p_0$;

$\left(dT_0 / dT\right)_{p=p_O}$ – константа з рівняння Дюрінга.

Залежність теплоти випаровування від температури можна розраховувати за формулою

$$r_{T_1} = r_{T_2}\left(\frac{T_к - T_1}{T_к - T_2}\right)^{0,38}, \qquad (5.52)$$

де $T_к$ – критична температура розчинника.

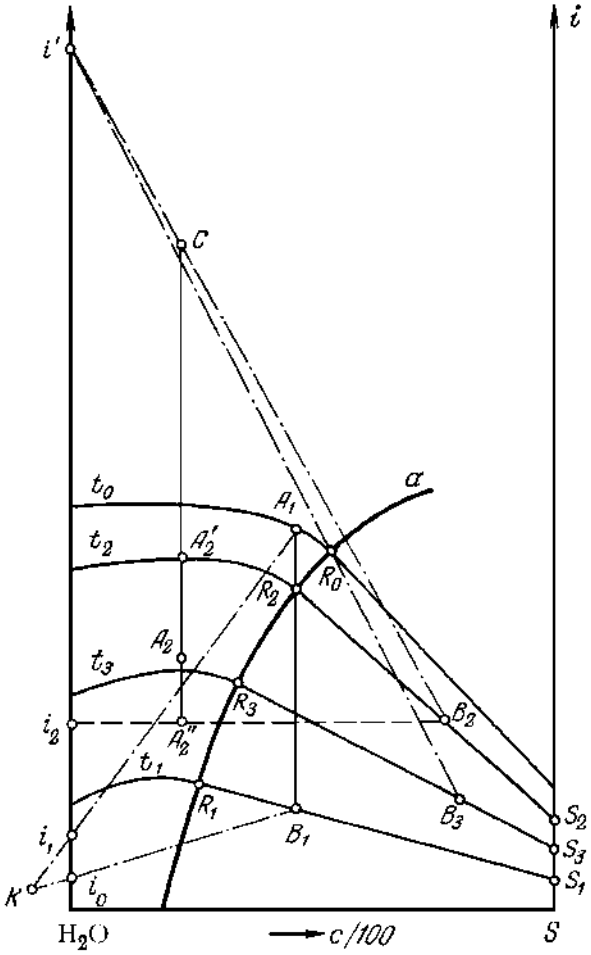


Рисунок 5.23 – Ентальпійна діаграма

Термохімічні розрахунки значно полегшуються з використанням ентальпійних діаграм, запропонованих Я. Нивлтом (рис. 5.23), на яких ентальпія i наноситься в залежності від складу (найчастіше в масових частках $C/100$). Крім визначення теплових величин, ентальпійні діаграми дають можливість розраховувати і матеріальний баланс.

Так, наприклад, під час кристалізації охолодженням розчину A_1 його температура знижується від t_0 до t_1. У процесі охолодження розчин стає насиченим за температури t_2 (точка R_2), потім з нього починає виділятися тверда фаза. У кінцевому стані склад суспензії, що утворилася відповідає точці B_1 і включає розчин R_1 і кристали $G_{кр}$ в масовому співвідношенні $\overline{S_1B_1} : \overline{B_1R_1}$. Якщо ентальпія охолоджувальної води підвищується від i_0 до i_1, то її кількість по відношенню до розчину визначається за відношенням відрізків

$$\overline{A_1K} : \overline{i_1K} = \overline{B_1K} : \overline{i_0K}$$

У випадку кристалізації за рахунок уварювання ненасичений розчин A_2 спочатку нагрівають до температури його кипіння t_2 (точка $A_2^{/}$), і потім випаровують воду. В процесі випаровування стан системи змінюється по

ізотермі A_2'–R_2–B_2. У точці R_2 ізотерма перетинається з кривою насичення, і за умови подальшого випаровування з розчину виділяються кристали.

Кількість води, яку необхідно видалити з одиниці вихідного розчину для досягнення кінцевого стану B_2, дорівнює відношенню відрізків $\overline{A_2'' B_2} : \overline{i_2 B_2}$, а співвідношення мас твердої та рідкої фази в отриманій суспензії дорівнює $\overline{R_2 B_2} : \overline{B_2 S_2}$.

Ентальпія пари відповідає точці i', а кількість теплоти, переданої розчину, виражається відрізком $\overline{A_2 C}$.

У випадку вакуум-кристалізації розчин R_0, насичений за температури t_0, вводиться в кристалізатор, тиск в якому відповідає температурі кипіння t_3. За рахунок випаровування води (ентальпія пари i_1') розчин охолоджується до цієї температури і одночасно відбувається його кристалізація. Відношення кількості кристалів до кількості маточного розчину в отриманій суспензії дорівню $\overline{R_3 B_3} : \overline{B_3 S_3}$, а відношення кількості випареної води до кількості суспензії дорівнює $\overline{B_3 R_0} : \overline{R_0 i'}$.

Більшість фізико-хімічних показників, необхідних для побудови ентальпійних діаграм, наведено у довідникових таблицях.

Контрольні питання

1. У чому полягає суть процесу кристалізації? Яке призначення процесу?
2. Як можна відобразити способи кристалізації на діаграмі станів розчину?
3. Які основні характеристики процесу кристалізації? Як виражається рушійна сила процесу кристалізації?
4. Якими способами можна досягти пересичення розчину?
5. У чому полягає кластерна теорія виникнення кристалічних зародків?
6. Що таке критичний розмір зародка і яка швидкість його утворення?
7. Як змінюється швидкість зростання кристалів у дифузійній та кінетичній областях?
8. Які існуючі теорії зростання кристалів Ви знаєте?
9. Які фактори впливають на швидкість зростання кристалів?
10. Які методи кристалізації використовуються?
11. Які фактори впливають на якість одержаних кристалів?
12. Яким є облаштування і принцип дії кристалізаторів з циркулюючим розчином і циркулюючою суспензією?
13. Які кристалізатори належать до ізотермічних (випарних)?
14. Які типові конструкції кристалізаторів з псевдозрідженим шаром використовуються в промисловості?
15. У чому полягають переваги кристалізаційних апаратів із зваженим шаром?

16. Яким є облаштування і принцип дії апаратів для кристалізації охолодженням розчинів?

17. Які заходи вживаються для запобігання інкрустації робочих поверхонь кристалізаторів?

18. Яким є облаштування і принцип дії кристалізаторів безпосереднього контакту з охолоджуючим середовищем?

19. Як записується матеріальний баланс кристалізації?

20. Як записується тепловий баланс кристалізації?

21. Які розрахунки виконуються з використанням ентальпійної діаграми?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Товажнянський Л.Л., Бухкало С.І., Капустенко П.О., Арсеньєва О.П. та ін. Харчові технології у прикладах і задачах: Підручник. К.: Центр учбової літератури, 2008. 576 с.

2. Черевко О.І., Поперечний А.М. Процеси і апарати харчових виробництв. Підручник. Видавництво «Світ книг», 2019. 496 с.

3. Процеси і апарати харчових виробництв. Курсове проектування: Навчальний. посібник. /За ред. І.Ф. Малежика. К.: НУХТ, 2012. 543 с.

4. Коваленко І.В., Малиновський В.В. Основні процеси та апарати хімічних виробництв: Підручник. К.: Інрес: Воля, 2006. 264 с.

5. Черевко О. І., Михайлов В.М., Кіптела Л.В. Процеси і апарати харчових виробництв. Лабораторний практикум: Навчальний посібник. Харків: Світ книг, 2013. 168 с.

6. Марценюк О.С., Мельник Л.М. Процеси і апарати харчових виробництв К.: НУХТ, 2011. 407 с.

7. Малежик І.Ф. Процеси і апарати харчових виробництв. Лабораторний практикум. Навчальний посібник К.: НУХТ, 2016. 246 с.

8. Бурдо О.Г., Пур Д.Р., Сиротюк І.В. Концентрація соків у вакуумному мікрохвильовому апараті. Харчова промисловість, 2017. № 21. С. 122 – 126.

9. Гапонюк О.І., Остапчук М.В., Станкевич Г.М., Гапонюк І.І. Активне вентилювання та сушіння зерна. Одеса, ВМВ, 2014. 326 с.

10. Крутовий Ж.А., Любар С.В., Манжос Н.В. Оптимізація технологічних процесів. Частина 1. Математичне моделювання. Навчальний посібник. Харків: Харківський державний університет харчування та торгівлі (ХДУХТ), 2011. 300 с.

11. Бойко, К.О. Самойчук, В.Г. Тарасенко, В.О. та ін. Процеси і апарати. Механічні та гідромеханічні процеси: Підручник. Мелітополь:, 2021. 445 с.

12. Шалугін В.С., Шмандій В.М. Процеси та апарати промислових технологій: Навчадьний посібник. К. : Центр учбової літератури, 2008. 392 с.

13. Мирончук В.Г. Розрахунки обладнання підприємств переробної і харчової промисловості. Вінниця : Нова книга, 2004. 288 с.

14. Ялпачик В.Ф. Лабораторний практикум з дисципліни «Процеси і апарати»: Навчальний посібник. Мелітополь: Видавничий будинок Мелітопольської міської друкарні, 2017. 275 с.

15. Тертишний О.О., Тертишна О.В. Мембранні процеси розділення в хімічній промисловості: Навчальний посібник. Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2011. 185 с.

16. Гулий І.С. Обладнання підприємств переробної та харчової промисловості / Під ред. І.С. Гулого. К.: 2001. 576с.

17. Малежик І.Ф., Зав'ялов В.Л., Шевченко О.Ю. та ін. Процеси і апарати харчових виробництв. К: РВЦ НУХТ, 2021.419 с.

18. Онищук О.О., Кормош Ж.О. Процеси та апарати хімічних виробництв: Курс лекцій. Луцьк: Вежа-Друк, 2020. 155 с.

19. Сухенко Ю.Г. Процеси і апарати харчових виробництв: лабораторний практикум: Навч. посіб. К.: ІНКОС, 2018. 243 с.

20 Тертишний О. О., Півоваров О. А., Кошулько В. С. Теплові процеси та обладнання в харчових виробництвах: Навчальний посібник. Дніпро: ДДАЕУ, 2023. 360 с.

21. Тертишний О. О., Півоваров О. А., Кошулько В. С. Механічні процеси та обладнання в харчових виробництвах: Навчальний посібник. Дніпро: ДДАЕУ, 2022. 351 с.

22. Поперечний А.М., Черевко О.І., Гаркуша В.Б., Кирпиченко Н.В. Процеси та апарати харчових виробництв: Підручник за ред.А.М. Поперечного. К.: Центр учбової літератури, 2007. 304 с.

23. Тертишний О.О., Опарін С.О., Рябік П.В. Механічні процеси в хімічній технології: Навчальний посібник. Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. 215 с.

24.. Берник П.С. та ін. Механічні процеси і обладнання переробного та харчового виробництва: Навч. посіб.. Львів: Львівська політехніка, 2004. 336 с.

25. Zamikula K., Tertyshna O., Tertyshny O., Topilnytskyy P. Simulation of Change in Density and Viscosity of Crude Oil When Mixing. Chemistry&Chemical Technology, 2022. Vol.16. № 3. P.469 – 474.

26. O. Tertyshna, O.Tertyshnyi, V.Polishchuk. Kinetics of Dissolution of Oil Deposits. Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport. Monografiya 2022, p. 247–266.29.

27. Закон України «Про внесення змін до Податкового кодексу України та деяких законів України щодо спрощення умов виробництва дистилятів суб'єктами малого підприємництва» Відомості Верховної Ради (ВВР), 2023, № 80, ст.295

28. Косова В. П., Андрук М. М. Математичне моделювання гідродинаміки та масообмінних процесів при екстракції БАР з рослинної сировини . *Міжнародний науковий журнал «Інтернаука»,* 2021. №3.

29. Чуб І. М. Масообмінні процеси водопідготовки: Навчальний посібник. Харків. нац. ун-т міськ. гос-ва ім. О. М. Бекетова. Харків: ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, 2020. 161 с.

30. Півоваров О.А., Ковальова О.С., Кошулько В.С. Інноваційний інжиніринг в

окремих галузях харчового виробництва: Навчальний посібник. Дніпро: ФОП Обдимко О.С., 2022. 407 с.

31. Зубар Н. М. Теоретичні основи харчових виробництв : Підручник. Київ: Видавничий дім «Кондор», 2020. 304 с.

32. Півоваров О.А., Ковальова О.С., Кошулько В.С. Інноваційні технології та обладнання бродильних виробництв: Навчальний посібник. Дніпро: ФОП Обдимко О.С., 2025. 396 с.

33. . Півоваров О.А., Ковальова О.С., Кошулько В.С. Інноваційні технології та обладнання переробки м'яса та продуктів на його основі: Навчальний посібник. – Дніпро: ФОП Обдимко О.С., 2025. 402 с.

Навчальне видання

ТЕРТИШНИЙ Олег Олексадрович – кандидат техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського державного аграрно-економічного університету, м. Дніпро
ПІВОВАРОВ Олександр Андрійович – доктор техн. наук, професор кафедри харчових технологій Дніпровського державного аграрно-економічного університету, м. Дніпро
КОШУЛЬКО Віталій Сергійович – кандидат техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського державного аграрно-економічного університету, м. Дніпро
ТЕРТИШНА Олена Вікторівна – доктор техн. наук, професорка кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів. ННІ УДХТУ Українського державного університету науки і технологій, м. Дніпро

МАСООБМІННІ ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ В ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВАХ

Навчальний посібник

Друкується в авторській редакції.