

М. А. ПРОМТОВ, С. П. РУДОБАШТА

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ГУМАТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ



**Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»

М. А. ПРОМТОВ, С. П. РУДОБАШТА

**ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ И
ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ
ИЗ ГУМАТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ**

Утверждено Научно-техническим советом университета
в качестве монографии



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ПГТУ»
2022

УДК 66.061.34
ББК 35.113
П81

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»

Р. Ш. Абиев

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
процессов и аппаратов химической технологии
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

А. Г. Липин

П81 **Промтов, М. А.**

Экстрагирование гуминовых и фульвовых кислот из гуматосо-
державшего сырья в роторном импульсном аппарате : монография /
М. А. Промтов, С. П. Рудобашта. – Тамбов : Издательский центр
ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2022. – 124 с. – 400 экз.

ISBN 978-5-8265-2544-9

Приведены теоретические основы процесса экстрагирования из твер-
дой фазы в жидкость. Описаны результаты теоретических и эксперимен-
тальных исследований по экстрагированию гуминовых и фульвовых
кислот из частиц торфа, биогумуса и сапропеля при обработке водных
суспензий гуматосодержавшего сырья в роторном импульсном аппарате.

Монография будет полезна ученым и инженерам, работающим
в области технологий и оборудования экстрагирования для химических,
пищевых, фармацевтических и других производств, а также студентам
и аспирантам.

УДК 66.061.34
ББК 35.113

ISBN 978-5-8265-2544-9

© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический
университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2022

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества применяются в производстве различных лекарств, красителей, замедлителей коррозии, органических удобрений и стимуляторов роста растений. В комплексе гуминовых веществ гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК) представляют наибольшую ценность. Для экстрагирования ГК и ФК из природного сырья применяются различные технологии, основанные, как правило, на применении химических реагентов. Продуктами таких технологий становятся соли гуминовых и фульвовых кислот, их производные.

Большую ценность представляют собой водорастворимые ГК, представляющие собой активные биологические и химические компоненты. Водорастворимые ГК с уменьшением молекулярной массы и обогащением полярными функциональными группами получают специальными методами обработки гуматосодержащего природного сырья, такими как интенсивное гидродинамическое воздействие, кавитация, механодеструкция. Выход ГК и ФК существенно увеличивается при совмещении в одном технологическом агрегате процессов диспергирования и экстрагирования. В этом случае при обработке суспензии происходит непрерывное увеличение и обновление межфазной поверхности твердых частиц и жидкости.

Традиционно для проведения периодических процессов экстрагирования веществ из твердой фазы в жидкость применяют емкостные аппараты с мешалками. Технология процесса экстрагирования в емкостном оборудовании с перемешивавшими устройствами хорошо отработана за несколько десятилетий. В то же время известны и недостатки реализации процесса экстрагирования в емкостном оборудовании: мешалка захватывает небольшой объем жидкости; активная зона воздействия на частицы имеет малый объем; время пребывания частиц в активной зоне ограничено. Емкостное оборудование с мешалками имеет большую стоимость, затраты энергии и времени на проведение процесса экстрагирования велики, эффективность процесса невысокая. Тем не менее, процессы в емкостном оборудовании достаточно хорошо изучены, методики расчета прошли апробацию временем, имеется большой опыт и практические знания по реализации процессов в аппаратах с мешалками.

Большинство научных работ по кинетике переноса веществ из твердой фазы в жидкость посвящено описанию процесса экстрагирования при обработке суспензии в емкостных аппаратах с мешалками. Физические модели для процесса экстрагирования веществ из твердых частиц

с капиллярной и капиллярно-пористой структурой при механическом перемешивании в аппаратах большого объема с лимитирующими внутридиффузионными и внешнедиффузионными стадиями подробно изучены. Большой вклад в развитие методов расчета процессов экстрагирования внесли: Г. А. Аксельруд, В. М. Лысянский, П. Г. Романков, М. И. Курочкина, С. П. Рудобашта, Е. Н. Коптелова, В. Т. Казуб, Н. А. Кутакова, И. В. Новикова, Р. Ш. Абиев, Г. В. Агафонов, И. Е. Шабанов, Ю. И. Шишацкий, С. Ю. Плуха, E. Piret, H. Crosier, J. V. Rosen, L. Brownell, J. Crank и другие исследователи.

Для интенсификации процесса экстрагирования применяют интенсивное гидромеханическое и гидроакустическое воздействие. К аппаратуре, реализующей многофакторное импульсное гидродинамическое воздействие на обрабатываемую суспензию, относятся роторные импульсные аппараты (РИА), которые применяются для интенсификации процессов диспергирования, эмульгирования, растворения, экстрагирования, деструкции веществ.

В практике экстрагирования ГК и ФК из гуматосодержащего природного сырья РИА нашли широкое применение. При обработке гуматосодержащего сырья в РИА, его частицы подвергаются многофакторному воздействию: механическому, гидродинамическому и акустическому. При обработке в РИА частицы сырья деформируются и разрушаются, обновляется и увеличивается площадь контакта массообмена.

В предлагаемой монографии поставлена задача обобщения и уточнения закономерностей процесса экстрагирования ГК и ФК из природного сырья пре его обработке в РИА, в целях получения расчетных зависимостей и разработки технологий с применением многофакторного воздействия на суспензии гуматосодержащего сырья.

В первой главе описаны гуминовые вещества, приведена их классификация, свойства и применение. Наибольшее применение в различных отраслях из группы гуминовых веществ получили гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФК). Рассмотрены методы получения ГК и ФК из гуматосодержащего сырья и их свойства.

Во второй главе рассмотрены теоретические основы массопереноса из твердой фазы в жидкость, выполнен анализ математических моделей, описывающих кинетику процесса экстрагирования из твердого в жидкость и факторы, влияющие на эффективность процесса экстрагирования. Описаны факторы воздействия на частицы сырья и суспензию в целом при ее обработке в РИА. Выполнен анализ процесса экстрагирования из гуматосодержащего сырья при обработке в РИА.

В третьей главе описаны экспериментальные исследования процесса экстрагирования гуминовых кислот и фульвокислот в роторных импульс-

ных аппаратах различной производительности и интенсивности воздействия на суспензию. Показано, что зависимости уменьшения среднеарифметического размера частиц и увеличения концентрации водорастворимых ГК и ФК в суспензиях торфа и биогумуса от количества циклов обработки в РИА имеют экспоненциальный характер. При измельчении частиц увеличивается интенсивность массопереноса целевых веществ из твердой фазы в жидкую фазу, так как растет площадь контакта фаз за счет открытия новых пор и капилляров.

При обработке суспензий сапропеля, торфа и биогумуса в РИА возможна их санация, так как суспензии содержат не только полезные, но и вредные для готового продукта биологические живые структуры. Численность бактерий и грибных спор, жизнеспособных грибных колониеобразующих единиц существенно снижается после обработки торфяной суспензии в РИА. Это происходит благодаря импульсной многофакторной, преимущественно кавитационной обработке.

Экспериментальные исследования позволили уточнить зависимости для расчета мощности в РИА при обработке суспензий гуматосодержащего сырья. Также на основе экспериментальных исследований были определены коэффициенты критериального уравнения для расчета массотдачи и коэффициенты кинетического уравнения, которое позволяет рассчитать коэффициенты эффективной диффузии и концентрацию извлекаемого вещества в водном растворе при экстрагировании ГК и ФК из торфа и биогумуса при обработке в РИА.

Монография будет полезна ученым и инженерам, работающим в области технологий и оборудования экстрагирования для химических, пищевых, фармацевтических и других производств, а также студентам и аспирантам.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $A_p = u_p/C_c$ – коэффициент распределения функции концентрационного равновесия, (кг вещества)/(кг твердой фазы)/(кг вещества/м³ внешней фазы)
- A_n – параметр, определяющий форму частицы
- B, b – коэффициенты
- C_0 – начальная концентрация извлекаемого вещества в порах твердого тела, заполненных жидкой фазой, кг/м³
- C_n – начальная концентрация распределяемого вещества в жидкости, кг/м³
- C_k – конечная концентрация распределяемого вещества в жидкости, кг/м³
- C_p – равновесная концентрация извлекаемого вещества в растворе, кг/м³
- C_1 – концентрация жидкости в текущий момент времени, кг/м³
- \bar{C} – средняя по объему твердого тела концентрация в текущий момент времени, кг/м³
- C_c – массовая концентрация распределяемого вещества во внешней фазе, (кг вещества)/(м³ фазы)
- C_i – расчетная концентрация извлекаемых веществ в растворе, кг/м³
- D – коэффициент свободной диффузии, м²/с
- D_e – эффективный коэффициент диффузии, м²/с
- G – масса твердой фазы, кг
- i – количество проходов объема суспензии через РИА
- k – эмпирический коэффициент
- L – масса жидкости, кг
- M – масса, количество вещества, кг
- m – масса, кг
- N – мощность, Вт
- P_1 – давление на входе в РИА, Па
- P_2 – давление на выходе из РИА, Па
- Q – расход суспензии через РИА, м³/с
- R – радиус, м
- R_d – диффузионное сопротивление, с/м²
- S – площадь, м²
- $\text{tg}\alpha$ – угловой коэффициент прямой
- V, W – объем, м³
- x, y – координаты, м
- β – коэффициент массоотдачи, м/с
- ε – удельная мощность, Вт/кг

- δ – величина зазора, толщина слоя, м
- μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с
- ν – кинематическая вязкость, м²/с
- ρ – плотность, кг/м³
- τ – время, с
- τ_1 – время однократного прохождения всего объема суспензии через РИА, с
- ω – угловая скорость ротора, рад/с

Безразмерные критерии:

$$Bi_m – \text{критерий Био массообменный модифицированный, } Bi_m = \frac{\beta R}{A_p D_e};$$

$$Fo_m – \text{критерий Фурье массообменный, } Fo_m = \frac{D_e \tau}{R^2};$$

$$Pr_m – \text{критерий Прандтля массообменный (критерий Шмидта } Pr_m = Sc),$$

$$Pr_m = \frac{\mu}{\rho D_e};$$

$$Re – \text{критерий Рейнольдса, } Re = \frac{\omega R^2 \rho}{\mu};$$

$$Sc = \nu / D_e – \text{критерий Шмидта.}$$

1. ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ФУЛЬВОКИСЛОТЫ. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ГУМУСОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой комплекс природных высокомолекулярных органических соединений темно-бурого или темно-коричневого цвета, которые получаются при разложении растений и животных. В больших количествах ГВ содержатся в почвах и торфах, в бурых углях и сланцах, в морских и озерных отложениях (сапропели).

Классификация ГВ основана на их различной растворимости в кислотах, щелочах, спиртах и в воде. Схема классификации ГВ показана на рис. 1.1. Гуминовые вещества состоят из прогуминовых веществ, гумусовых кислот и гумина. Гумусовые кислоты включают в себя гуминовые кислоты (ГК), гиматомелановые кислоты (ГМК) и фульвокислоты (ФК) [1].

Все ГВ имеют похожие структуры и близкие физико-химические свойства, так как являются компонентами природного происхождения. В состав производных ГВ входят 3 группы веществ – прогуминовые вещества, гумусовые кислоты и гумин [2].

Прогуминовые вещества (меланины) образуются при окислительной полимеризации фенольных соединений, включая азотсодержащие соединения, и представляют собой высокомолекулярные темноокрашенные пигменты биогенного происхождения.

По ГОСТ 27593–88 «Почвы. Термины и определения» гумусовые кислоты подразделяют на гуминовые кислоты (ГК), гиматомелановые кислоты (ГМК) и фульвокислоты (ФК). Классификация основана на различной растворимости гуминовых кислот, гиматомелановых кислот и фульвокислот в воде, кислотах, щелочах и в этаноле.



Рис. 1.1. Классификация гуминовых веществ

После экстракции ГК из ГВ в осадке остается гумин, который не растворим в воде и представляет собой совокупность ГК и ФК. Эти кислоты образуют устойчивую связь с минералами, а также с соединениями целлюлозы, хитина, лигнина, углистых частиц и др. [3 – 5].

Использование методов прямого межфазного массообмена с вариантами растворения-осаждения, основывающимися на распределении макромолекул между раствором и осадком в зависимости от их размера и состава применяют для разделения ГВ на составляющие элементы. Щелочной раствор гуминовых веществ разделяют на сложную смесь веществ, одни из которых выделяются из фазы раствора при его подкислении – гуминовые кислоты, а компоненты, остающиеся в верхнем слое жидкости над осадком – фульвокислоты [2].

Гумусовые кислоты относятся к высокомолекулярным органическим соединениям азотсодержащих оксикислот с ароматическим ядром. Экстракт гумусовых кислот, представляет собой темноокрашенную гомогенную систему с желтым, коричневым, бурым оттенком, выделяемый из почв, торфов и илистых водных осадков. Гумусовые кислоты в почве и в биосфере выполняют большое количество регулирующих, транспортных, физиологических и других функций [6 – 8].

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой соединения темноокрашенных гумусовых кислот. ГК хорошо растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах. ГК извлекают при выщелачивании из природного гуматосодержащего сырья: бурых углей, сланцев, торфа, сапропеля. ГК имеют разветвленную молекулярную структуру, включающую большое количество функциональных групп и активных центров, содержащих азот, калий, фосфор, а также ряд микроэлементов (молибден, медь, цинк, железо), совокупность которых обуславливает физические, химические и биологические свойства ГК, а также их благотворное влияние на растения и почву [9].

Гиматомелановые кислоты (ГМК) представляют собой соединения гумусовых кислот, которые растворяются в метаноле и этаноле. ГМК выделяются экстракцией из ГК различными растворителями типа метанола, этанола, бензола и т.п. По сравнению с гуминовыми кислотами ГМК отличаются высоким содержанием углерода и имеют светлый вишнево-красный окрас. Тем не менее, свойства ГК и ГМК во многом схожи.

Фульвокислоты (ФК) остаются после осаждения гуминовых кислот. ФК представляют собой соединения гумусовых кислот, которые растворяются в воде, щелочах и кислотах. ФК можно рассматривать либо как продукты разложения ГК, либо предшествующих гуминовых веществ. По сравнению с ГК фульвокислоты хорошо растворимы в воде, имеют более светлые по окраске тона и содержат меньшее количество углерода [10, 11].

Характеристики ГК, ФК, ГМК в виде растворов и в сухом виде, их элементный состав, представлены в табл. 1.1.

1.1. Элементный состав ГК, ФК, ГМК

Вещества	Сухой вид	Раствор	Растворимость	Элементный состав
ГК	Порошок темно-бурого или черного цвета	Растворы в зависимости от концентрации имеют цвет от светло-бурого до темно-бурого	Хорошо растворимы в щелочах и нерастворимы в минеральных кислотах и воде	Углерод 52...62% Водород 3...6% Азот 2...6% Кислород 31...39%
ФК	Порошок бурого цвета	Растворы в зависимости от концентрации имеют окраску от соломенно-желтой до оранжево-вишневой	Хорошо растворимы в кислотах, щелочах и органических растворителях. Легко растворяются в воде	Углерод 36...45% Водород 3...6% Азот 2...6% Кислород 40...50%
ГМК	Порошок буровишневого цвета	Растворы имеют красно-вишневую окраску	Хорошо растворяются органическими растворителями (бензол, метиловый и этиловый спирты)	Углерод 58...64% Водород 5...8%, Азот 2...2,5%, Кислород 5...35%

Гуминовые вещества и их производные широко применяются в сельском хозяйстве, медицине, фармацевтике, химической, текстильной и нефтяной промышленности.

В сельском хозяйстве применяются хорошо растворимые соли ГК. Действуя на клеточном уровне гуминовые препараты изменяют проницаемость клеточных мембран, повышают активность ферментов и скорость физиологических и биохимических процессов, стимулируют процессы дыхания, синтеза белков и углеводов у растений [12 – 16].

Для восстановления плодородия почв применяют органические гуминовые удобрения. Гуминовые вещества хорошо связывают тяжелые металлы, радионуклиды, ядохимикаты и нефтепродукты при внесении в почву гуминовых удобрений. Происходит рекультивация сильно загрязненных почв на основе действия ГК и ФК переводят на загрязняющие вещества, которые переводят в малорастворимую форму, снижают их токсичность, миграционную способность и угнетающее воздействие, ограничивают их поступление в растения и предотвращают накопление патогенных веществ в тканях растений [17 – 24].

Добавки к кормам на основе ГК и ФК ускоряют рост массы, снижают заболеваемости, повышают устойчивость к заболеваниям птиц и животных. Препараты, содержащие ГК и ФК, активизируют пищеварительные и обменные процессы в организме животных, способствуют трансформации питательных веществ корма в усвояемые формы, повышающие суточные надои и привесы [25 – 28].

Модифицированные аммиаком ГК проявляют защитные свойства, замедляющие процесс коррозии металлов. Эффективность ингибирования коррозии возрастает с увеличением концентрации ГК [29]. В составе преобразователей ржавчины и консервационных составах ГК дают хороший защитный эффект [30].

Гуминовые вещества обладают свойствами ПАВ и применяются для стабилизации коллоидных систем полимеров различного молекулярного строения, они пригодны для использования в текстильной промышленности. Для усиления текстуры и естественной окраски, выравнивания тона и имитации малоценных пород под ценные породы дерева, в качестве красящих веществ используются ГВ. Стойкий гуминовый краситель производят при модифицировании ГК из торфа водным раствором аммиака. Краситель на основе ГК отличается светостойкостью, хорошим окрашиванием и возможностью смешивания с синтетическими красителями. Ткани, окрашенные гуминовыми красителями, не вызывают раздражения кожи и приятны при контакте ткани с телом человека [31]. ГК и ФК входят в составы для окрашивания текстильных материалов и шлихтования пряжи. Шлихтующие крахмальные составы на основе ГВ получают повышенную устойчивость крахмала к ретроградации и возможность хранения шлихты без потери кондиций (расслоения) [32 – 36].

Наряду с поверхностно-активными свойствами ГВ также обладают эффективными связывающими свойствами. Обработанные аммонием ГК и ФК теряют в текучести и обладают связывающими свойствами. При обработке глинистых буровых растворов с повышенной минерализацией применяется комплексный реагент, получаемый на основе водораствори-

мых солей ГК и ФК и извести. Уменьшение показателей фильтрации, реологических свойств и смазывающих способностей происходит при добавлении в буровые растворы компонентов ГК [37 – 41]. Растворы йода и ГК и ФК применяются для повышения растворимости гидрофобных органических веществ и удаления ароматических углеводов из загрязненных водоносных горизонтов [42, 43].

В медицине ГК и ФК используются в профилактике, лечении и устранении последствий различных желудочных и кишечных заболеваний, могут использоваться в качестве детоксикантов в противомикробных, противовоспалительных и противовирусных средствах. Наиболее распространенными областями применения ГК и ФК является производство биологически-активных добавок, косметология (грязелечение) и фармацевтика.

Препараты на основе ГК и ФК применяются в качестве стимуляторов иммунной системы, сдерживающих рост некоторых раковых клеток и противоопухолевых средств [44 – 50]. В косметологии растворы на основе ГК и ФК стимулируют ферментную и метаболическую деятельность, питают клеточные мембраны, восстанавливают нервные волокна, удаляют из кожи ионы тяжелых металлов, выводят токсины [51 – 53].

1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Основными методами экстрагирования ГВ из природного сырья являются химические (механохимическое, биохимическое экстрагирование). Менее распространены безреагентные методы физического воздействия на суспензию гуматосодержащего сырья, основанные на гидромеханической, ультразвуковой, электродинамической обработке, а также их комбинации [54 – 56].

Химические методы выделения ГВ основываются на щелочной экстракции ГВ из гуматосодержащего сырья. Экстракция ГВ в водных растворах щелочей происходит с образованием растворимых гуматов и последующем подкислении раствора для осаждения свободных ГК. В растворе остаются ФК и неспецифические вещества, а ГК и ГМК выпадают в осадок [57; 58]. В качестве химических реагентов применяются гидроксиды натрия и калия, аммиак, сода, фтористый натрий, уксуснокислый, щавелевокислый и пиродифосфорнокислый натрий, щавелевокислый аммоний, а также органические растворители: бромистый ацетил, водный диоксан, фурфурол и амины [59 – 65].

Механохимический метод экстрагирования ГВ реализуется за счет диспергирования частиц гуматосодержащего сырья с одновременным вводом химических реагентов. При механическом разрушении частиц сырья увеличивается площадь контакта фаз, открываются новые поры и капилляры, обновляется поверхность контакта фаз. Добавление специально подобранных реагентов увеличивает выход целевых веществ. При реализации механохимического метода требуется меньше химических реагентов и уменьшается время процесса [66 – 69].

Методы получения ГВ с применением химических реагентов имеют существенные недостатки. Применение щелочи при экстракции ГВ оказывает негативное воздействие на их структуру, снижает их биологическую и химическую активность, разрушает природную структуру гуминовых препаратов. Часть ГВ не получается в водорастворимой форме.

Безреагентные методы экстрагирования позволяют получать химически чистый и экологичный продукт. Экстрагирование ГВ производят в аппаратах с мешалками, при повышенной температуре среды, повышенном давлении и с высокой скоростью обтекания твердых частиц экстрагентом [70 – 74].

Биохимические методы основаны на щелочной экстракции ГВ из почвы с последующей очисткой микроорганизмами. Например, способ приготовления жидких гуминовых удобрений путем бактеризации ГВ штаммами микроорганизмов, способных видоизменять органическое вещество и разрушать внутреннюю оболочку органической структуры торфа или биогумуса [75 – 79].

Электрогидравлический метод получения ГВ реализуется за счет обработки суспензии гуматосодержащего сырья гидравлическими импульсами в зоне создания искрового разряда в жидкости. Энергия, запасенная в конденсаторе, для создания электрогидравлических ударов нарастает при повышении напряжения на конденсаторе до самопроизвольного пробоя между электродами, где и выделяется в виде короткого электрического импульса большой мощности, что сопровождается обильным газо- и парообразованием, кавитацией [80; 81].

Использование ультразвукового воздействия, которое вызывает кавитацию, обеспечивает высокую степень измельчения частиц, а также приводит к большому выходу водорастворимых органических веществ в жидкую фазу. Перешедшие в жидкость ГВ обладают высокоактивными физиологическими свойствами и высокой скоростью протекания реакций гидротермального синтеза [55].

Для реализации ультразвукового экстрагирования применяют ультразвуковые устройства, в которых происходят процессы диспергирования

и экстрагирования ГВ из гуматосодержащего сырья. Гидромеханическое, кавитационное и акустическое воздействие реализуют в роторных пульсационных аппаратах и гидродинамических кавитаторах [82 – 91]. При физическом воздействии за счет гидродинамических и гидроакустических эффектов без добавления химических реагентов при экстрагировании ГВ из сырья, увеличивается физиологическая активность гуминовых препаратов, сохраняется нейтральный уровень водородного показателя рН получаемого раствора ГВ.

Несмотря на то, что метод экстрагирования ГВ в воду без применения химических добавок показывает меньший выход по сравнению с методами химического экстрагирования, тем не менее продукты с содержанием ГК и ФК, получаемые безреагентным методом, наиболее востребованы, так как в воду переходят водорастворимые ГВ без химической модификации.

Для повышения эффективности безреагентного экстрагирования необходимо предварительное измельчение частиц сырья. Использование методов гидромеханического и гидроакустического воздействий для безреагентного экстрагирования является одним из перспективных направлений, так как в процессе обработки суспензии гуматосодержащего сырья происходит измельчение и изменение структуры обрабатываемого материала, что значительно облегчает выход целевых веществ из частиц сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1. **Орлов, Д. С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
2. **Попов, А. И.** Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А. И. Попов ; под ред. Е. И. Ермакова. – СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
3. **Орлов, Д. С.** Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М. : Высшая школа, 2005. – 558 с.
4. **George, R.** Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, And Characterization / R. George, Aiken, M. Diane, Mcknight, L. Robert, Wersha. – New York, 1985. – 691 p.
5. **ГОСТ 27593-88 (2005).** Почвы. Термины и определения. – М. : Стандартиформ, 2005. – 11 с.
6. **Ghabbour, E. A.** Humic Substances: Structures, Models and Functions / E. A. Ghabbour, G. Davies. – Boston, 2001. – 404 p.
7. **Горовая, А. И.** Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль / А. И. Горовая, Д. С. Орлов, О. В. Щербенко. – Киев : Наукова думка, 1995. – 304 с.
8. **Дюшофур, Ф.** Основы почвоведения. Эволюция почв / Ф. Дюшофур ; пер. с фр. М. И. Герасимовой. – М. : Прогресс, 2012. – 614 с.
9. **Гостищева, М. В.** Характеристика химических и биологических свойств различных фракций гуминовых кислот торфов и сапропелей / М. В. Гостищева // Болота и биосфера : материалы пятой научной школы. – Томск : ЦНТИ. 2006. – С. 168 – 175.
10. **Орлов, Д. С.** Органическое вещество почв Российской Федерации / Д. С. Орлов, О. Н. Бирюкова, Н. И. Суханова. – М. : Наука, 1996. – 256 с.
11. **Славинская, Г. В.** Фульвокислоты природных вод. Воронеж / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : Ун-т, 2001. – 165 с.
12. **Ghabbour, E. A.** Humic Substances. Versatile Components of Plants, Soils and Water / E. A. Ghabbour, G. Davies. – Bodmin, 2000. – 328 p.
13. **Куликова, Н. А.** Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водных и почвенных средах в условиях абиотических стрессов : автореф. дис. ... д-ра биол. наук / Н. А. Куликова. – М. : МГУ, 2008. – 48 с.
14. **Карпухин, А. И.** Влияние фульвокислот и их органо-минеральных производных на рост и развитие сельскохозяйственных растений / А. И. Карпухин // Теория и практика их применения : в сб. «Гуминовые удобрения». – Днепропетровск, 1983. – С. 65 – 68.

15. **Безуглова, О. С.** Эффективность гуминовых удобрений различной природы / О. С. Безуглова, Е. А. Самоничева // Гуминовые вещества в биосфере : тр. 4 Всерос. конф. 19 – 21 декабря 2007. – М., 2007. – С. 393 – 398.

16. **Кадыров, С. В.** Изучение новых препаратов для обработки семян и растений / С. В. Кадыров, Н. Н. Коновалов // Агрехимический вестник. – 2008. – № 5. – С. 38 – 40.

17. **Исследование** биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы / А. А. Иванов, Н. В. Юдина, Е. В. Мальцева, Е. Я. Матис // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 99 – 103.

18. **Выделение** гуминовых кислот из бурых углей и их применение для рекультивации нефтезагрязненных земель / И. А. Потапова и др. // Изв. Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск «XIII конгресс Экология и здоровье человека». – 2008. – Т. 1. – С. 215 – 218.

19. **Блудова, Л. Н.** Детоксицирующая способность гуминовых препаратов по отношению к нефтяному загрязнению почв / Л. Н. Блудова // Природообустройство. – 2009. – № 5. – С. 39 – 43.

20. **Пушкина, Е. Г.** К вопросу о биологической очистке загрязненных сельскохозяйственных земель / Е. Г. Пушкина // Естественные науки. – 2015. – № 3. – С. 32 – 36.

21. **Гаврилов, С. В.** Адсорбционные свойства торфа и продуктов его переработки / С. В. Гаврилов, З. А. Канарская // Вестник казанского технологического университета. – Казань. – 2015. – Т. 18(2). – С. 422 – 427.

22. **Fukushima, M.** Functionalities of Humic Acid for the Remedial Processes of Organic Pollutants / M. Fukushima, K. Tatsumi // *Analyt. Sci.* – 2001. – V. 17. – P. 1821 – 1821.

23. **Humic Acids Enhanced Removal of Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Aquifers: Developing a Sustainable Technology** / S. Lesage, K. S. Novakowski, S. Brown, K. Millar // *J. Environ. Sci. Health A.* – 2001. – V. 36. – № 8. – P. 1515 – 1533.

24. **Remediation of Highly Contaminated Soils from an Industrial Site by Employing a Combined Treatment with Exogeneous Humic Substances and Oxidative Biomimetic Catalysis** / F. Sannino, R. Spaccini, D. Savy, A. Piccolo // *Journal of Hazardous Materials.* – 2013. – V. 261. – P. 55 – 62.

25. **Лукьянова, И. А.** Переваримость питательных веществ кормов и физиологические показатели организма цыплят-бройлеров при использовании гумина HS-1500 : автореф. дисс. ... канд. биолог. наук / И. А. Лукьянова. – М., 1996. – 16 с.

26. **Шарова, Л. Г.** Показатели неспецифической резистентности бычков при введении в рацион гумата натрия / Л. Г. Шарова // *Аграрная наука.* – 2003. – № 3. – С. 25–26.

27. **The Effects** of Humic Acid on Egg Production and Egg Traits of Laying Hen / S. Kucukersan, K. Kucukersan, I. Colpan, E. Goncuoglu // *Vet. Med. Czech.* – 2005. – V. 50(9). – P. 406 – 410.

28. **Повышение** качества шкурки молодняка пушных зверей / О. Н. Сухих, Н. В. Пронина, А. Е. Кокорина, О. Ю. Беспярых // *Пермский аграрный вестник.* – 2015. – Т. 4(12). – С. 78 – 84.

29. **Орлов, Д. С.** Практикум по химии гумуса / Д. С. Орлов, Л. А. Триш. – М. : Изд-во МГУ. – 1981. – 272 с.

30. **Ингибиторы** коррозии металла на основе гуминовых кислот торфа / А. П. Гаврильчик и др. // *Торфяная промышленность.* – 1991. – № 8. – С. 30 – 33.

31. **Гаврильчик, А. П.** Торфяной краситель / А. П. Гаврильчик // *Торфяная промышленность.* – 1991. – № 5. – С. 31 – 34.

32. **Кричевский, Г. Е.** Химическая технология текстильных материалов : учебник для вузов. В 3 т. Т. 2. Колорирование текстильных материалов / Г. Е. Кричевский. – М., 2001. – 540 с.

33. **Шарова, Н. Е.** Оценка возможности применения гуминовых кислот для повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажной пряжи / Н. Е. Шарова, И. Ю. Вашурина, Ю. А. Калинин // *Текстильная химия.* – 2000. – № 1(17). – С. 30 – 34.

34. **Погорелова, А. С.** Эффективность применения гуминовых кислот в щелочно-восстановительной технологии крашения текстильных материалов кубовыми красителями / А. С. Погорелова, И. Ю. Вашурина, Ю. А. Калинин // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2003. – № 6. – С. 57 – 61.

35. **Вашурина, И. Ю.** Природные гуминовые кислоты как средство совершенствования шлихтования хлопчатобумажной пряжи / И. Ю. Вашурина, Н. Е. Кочкина, Ю. А. Калинин // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* – 2004. – № 2. – С. 39 – 43.

36. **Вашурина, И. Ю.** Особенности влияния торфяных гумусовых кислот на структуру крахмальных шлихтующих гелей / И. Ю. Вашурина, Н. Е. Кочкина, Ю. А. Калинин // *Журнал прикл. химии.* – 2006. – Т. 79, вып. 2. – С. 322 – 325.

37. **Пат.** 3359594. СССР. Способ обработки буровых растворов солями гуминовых кислот 24.11.81.

38. **ТУ У 24.6-24709453-002-2001.** Буровой реагент «Полигум-К» марок «Б» и «С».

39. **Synthesis** and Characterization of Substituted-Ammonium Humic Acid Fluid Loss Additive for Oil-Based Drilling Fluids / Cha Ma, Long Li, Gang Wang, Xubo Yuan // *Trans Tech Publications.* – Switzerland. – *Advanced Materials Research.* – 2014. – V. 1004. – P. 623 – 626.

40. **Study** on the Effect of Humic Acid Acetamide on the Rheological Properties of Diesel Oil-Based Drilling Fluids / Cha Ma, Long Li, Hu Lu, Xubo Yuan, Gang Wang // Trans Tech Publications. – Switzerland. – Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 620. – P. 449 – 452.

41. **Study** on the Effect of Humic Acid Acetamide on the Rheological Properties of Gas-to-Liquid Based Drilling Fluids / Long Li, Xu Bo Yuan, Cha Ma, et al. // Trans Tech Publications. – Switzerland. – Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 620. – P. 468 – 476.

42. **Humic Acids** Enhanced Removal of Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Aquifers: Developing a sustainable technology / S. Lesage, K. S. Novakowski, S. Brown, K. Millar // J. Environ. Sci. Health A. – 2001. – V. 36. – No. 8. – P. 1515 – 1533.

43. **Дагуров, А. В.** О механизме действия гуматов на углеводороды нефти / А. В. Дагуров, Д. И. Стом // Естественные науки. – 2008. – № 4. – С. 15 – 18.

44. **Ziechmann, W.** Humic Substances and their Medical Effectiveness / W. Ziechmann // 10th International Peat Congress. – Stuttgart. – 1996. – V. 2. – P. 546 – 554.

45. **Сухих, А. С.** Перспективы применения гуминовых и гуминоподобных кислот в медицине и фармации / А. С. Сухих, П. В. Кузнецов // Медицина в Кузбассе. – 2009. – № 1. – С. 10 – 14.

46. **Бузлама, А. В.** Анализ фармакологических свойств, механизмов действия и перспектив применения гуминовых веществ в медицине / А. В. Бузлама, Ю. Н. Чернов // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2010. – Т. 73, – № 9. – С. 43 – 48.

47. **Потапова, И. А.** Выделение и исследование токсических и терапевтических свойств солей гуминовых кислот и возможности применения их как пищевой добавки / И. А. Потапова, Е. В. Бурова, П. П. Пурыгин // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т 19, № 5. – С. 15 – 19.

48. **Зыкова, М. В.** К вопросу об исследованиях биологической активности гуминовых кислот / М. В. Зыкова // Болота и био-сфера : материалы VIII Всероссийской с международным участием научной школы. – Томск : ТГПУ. – 2012. – С. 47 – 56.

49. **Пат.** 2264371. Российская Федерация. Сапропелевый концентрат, содержащий гуминовые кислоты, и способ его получения / Новицкий А. А. ; заявл. 17.10.2003 ; опубл. 11.20.2005.

50. **Пат.** 2172176. Российская Федерация. Способ получения противовирусного средства / Трофимов В. А., Шипов В. П., Пигарев Е. С. и др. ; заявл. 19.06.2000 ; опубл. 20.08.2001.

51. **Аввакумова, Н. П.** Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей / Н. П. Аввакумова. – Самара : СамГМУ, 2002. – 124 с.

52. **Касьянова, З. Ф.** Химическая характеристика гуминовых кислот тамбуканской лечебной грязи и их противовоспалительная активность / З. Ф. Касьянова, А. Л. Шинкаренко, К. С. Тихомирова // *Материалы к VIII Всесоюзному съезду физиотерапевтов и курортологов.* – Сочи – М., 1983. – С. 111–112.

53. **ДЭНС-форез** раствора лечебной грязи курорта «Сергиевские минеральные воды» – перспективы использования в гериатрии / А. И. Агапов и др. // *Серноводск.* – 2008. – С. 22–23.

54. **Наумова, Г. В.** Гуминовые препараты и технологические приемы их получения / Г. В. Наумова // *Гуминовые вещества в биосфере.* – М., 1993. – С. 178 – 188.

55. **Денисюк, Е. А.** Технологии получения гуминовых веществ / Е. А. Денисюк, И. А. Кузнецова, Р. А. Митрофанов // *Вестник НГИЭИ.* – 2014. – № 2(33). – С. 66 – 80.

56. **Гостищева, М. В.** Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов / М. В. Гостищева, И. В. Федько, Е. О. Писниченко // *Доклады ТУСУРа.* – 2004. – С. 66 – 69.

57. **Stevenson, E. J.** Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition / E. J. Stevenson. – New York, 1994. – 496 p.

58. **Раковский, В. Е.** Общая химическая технология торфа / В. Е. Раковский. – М., 1949. – 363 с.

59. **Лиштван, И. И.** Физико-химические свойства торфа. Химическая и термическая его переработка / И. И. Лиштван // *Химия твердого топлива.* – 1996. – №3. – С. 3 – 23.

60. **Марыганова, В. В.** Воздействие вида экстрагента на структуру извлекаемых из торфа гуминовых кислот / В. В. Марыганова, Н. Н. Бамбалов, С. В. Пармон // *Химия твердого топлива.* – 2003. – № 1. – С. 3 – 10.

61. **Исследование** способов извлечения из низинного торфа гуминовых препаратов / В. Р. Роганов, Л. В. Касимова, А. В. Тельянова, И. В. Елисеева // *Современные проблемы науки и образования.* – 2014. – № 6. – С. 1411 – 1413.

62. **Пат.** 2001038 Российская Федерация, С05F11/02. Способ получения жидких суспендированных торфогуминовых удобрений / Лясин Ю. М. ; заявитель и патентообладатель Лясин Ю. М. – № 4940012/15 ; опубл. 15.10.1993, Бюл. № 37-38.

63. **Molecular** Characteristics of Humic Acids Isolated from Vermicomposts and their Relationship to Bioactivity / D. Martinez-Balmori, R. Spaccini, N. O. Aguiar, et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2014. – V. 62. – P. 11412 – 11419.

64. **Preparative** Yield and Properties of Humic Acids Obtained by Sequential Alkaline Extractions / V. A. Kholodov, N. V. Yaroslavtseva, A. I. Konstantinov, I. V. Perminova // *Eurasian Soil Science* / – 2015. – V. 48, No. 10. – P. 1101 – 1109.

65. **Properties** of Vermicompost Aqueous Extracts Prepared under Different Conditions / A. Hanc, J. Boucek, P. Svehla, et al. // *Environmental Technology*. – 2017. – V. 38. – P. 1428 – 1434.

66. **Бутюгин, А. В.** Изучение влияния механохимической активации на процесс извлечения гуминовых веществ из землистых бурых углей / А. В. Бутюгин, А. С. Иванов // *Материалы научно-технического семинара стран содружеств*. – 1992. – С. 26 – 28.

67. **Механохимические** превращения гуминовых кислот торфа / Т. Я. Кашинская и др. // *Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2001. – № 1. – С. 89 – 92.

68. **Юдина, Н. В.** Механохимические превращения в торфах различных типов / Н. В. Юдина, А. В. Зверева, О. И. Ломовский // *Химия твердого топлива*. – 2002. – № 5. – С. 3 – 10.

69. Механохимические превращения гуминовых веществ торфа / Т. Я. Кашинская и др. // *Химия твердого топлива*. – 2003. – № 1. – С. 21 – 29.

70. **Хоняк, В. П.** Влияние диспергирования на свойства торфа и активных углей / В. П. Хоняк, О. П. Мазина // *Химия твердого топлива*. – 1987. – № 3. – С. 86 – 92.

71. **Изменение** физико-химических свойств бурого угля при механических воздействиях различного характера / Л. В. Гирина и др. // *Химия твердого топлива*. – 1991. – № 5. – С. 37 – 42.

72. **Rocha, J. C.** An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substances from Organic Soils / J. C. Rocha, A. H. Rosa, M. Furlan // *Journ. Braz. Chem. Soc.* – 1998. – V. 9, No. 1. – P. 51 – 56.

73. **Изменение** биологической активности гуминовых кислот при их окислительно-гидролитической деструкции / Г. В. Наумова, Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Жмакова, Н. Л. Макарова // *Природопользование*. – 2001. – Вып. 7. – С. 123 – 125.

74. **Пат.** 2081857 Российская федерация, C02F11/18. Продукт окислительно-гидролитической деструкции осадков сточных вод и способ его получения / Калинин Е. П., Кононов В. Е., Трофимов В. А., Шипов В. П. ; заявитель и патентообладатель «Невская линия». – № 95114537/25 ; опубл. 20.06.1997.

75. **Порываева, О. В.** Биудобрение на основе микробиологически обработанного торфа / О. В. Порываева, Н. Н. Терещенко // *Труды регион. научн. практич. конф.* – Томск, 1994. – С. 32 – 34.

76. **Биоторфяное** удобрение – новый комплексный бактериальный препарат / Е. И. Андреюк, А. Ф. Антипчук, В. Н. Рангелова, Е. В. Тащоренко // Микробиол. журнал. – 1999. – Т. 61, № 2. – С. 45 – 51.

77. **Порываева, О. В.** Влияние нового микробного инокулята на агрохимические свойства, состав органического вещества и биологическую активность торфа / О. В. Порываева, Л. В. Касимова, Н. Н. Терещенко // Торф в сельском хозяйстве : сб. научн. тр. – Томск, 2002. – С. 66 – 77.

78. **Касимова, Л. В.** Органическое вещество торфа. Микробиологическая активация торфа как основа создания нового вида органического удобрения : монография / Л. В. Касимова, О. В. Порываева // СибНИСХиТ Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2005. – 294 с.

79. **Robert, L.** Evaluation of Conceptual Models of Natural Organic Matter (Humus) from a Consideration of the Chemical and Biochemical Processes of Humification / L. Robert. – Reston. – 2004. – 49 p.

80. **Юткин, Л. А.** Электрогидравлический эффект / Л. А. Юткин. – М. : Машгиз., 1955. – 52 с.

81. **Денисюк, Е. А.** Особенности электрогидравлической обработки торфа / Е. А. Денисюк, Р. А. Митрофанов, И. А. Носова // Вестник НГИЭИ. – 2013. – № 6(25). – С. 36 – 46.

82. **Получение** оксигуминовых препаратов из торфа кавитационным методом / М. В. Ефанов, А. А. Латкин, П. П. Черненко, А. И. Галочкин // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С. 39.

83. **Ефанов, М. В.** Окислительный аммонолиз торфа в условиях кавитационной обработки / М. В. Ефанов, В. А. Новоженев, В. Н. Франкивский // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 165 – 169.

84. **Влияние** гидродинамической кавитации на выход гуминовых веществ из торфа / Г. А. Соколов, Н. Н. Бамбалов, В. В. Смирнова, Л. Ю. Цвирко // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 4. – С. 112 – 117.

85. **Москаленко, Т. В.** Воздействие ультразвуковым полем на торф при экстрагировании гуминовых кислот // Т. В. Москаленко, В. А. Михеев, О. С. Данилов // Горный информационно-аналитический бюллетень «Горная книга». – М., 2010. – С. 209 – 213.

86. **Москаленко, Т. В.** Структурные превращения гуминовых кислот торфов при экстрагировании под действием магнитного и ультразвуковых полей / В. А. Михеев, О. С. Данилов // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4 – С. 283 – 286.

87. **Dudkin, D. V.** Formation of Humic Acids under Cavitation Impact on Peat in Aqueous Alkaline Media / D. V. Dudkin, A. S. Zmanovskaya // Chemistry for Sustainable Development. – 2014. – V. 22. – P. 119 – 121.

88. **Liangliang, W. E. I.** Application of Ultra-Sonication, Acid Precipitation and Membrane filtration for Co-Recovery of Protein and Humic Acid from Sewage Sludge / W. E. I. Liangliang, Kun WANG, Xiangjuan KONG, et al. // Front. Environ. Sci. Eng. Higher Education Press and Springer-Verlag Berlin. – Heidelberg. – 2014. – P. 1 – 9.

89. **Ультразвуковая** технология получения гуматов / А. В. Андреев и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень «Горная книга». – М., 2016. – Т. 38. – С. 53 – 56.

90. **Пат.** 2411224 Российская Федерация, C05F11/00. Способ получения жидкого торфогуминового удобрения / Бурковец П. П., Комаров А. Н., Павленко С. П., Сушков А. Ю.; заявл. 13.08.2009; опубл. 10.02.2011.

91. **Пат.** 2491266. Российская Федерация, C05F11/02 Способ получения гуминовых препаратов и вещество – ультрагумат / Аникин В. С.; заявл. 15.06.2011; опубл. 27.07.2013.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ»

2.1. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Аппараты для проведения процессов экстрагирования называют экстракторами. Аппаратурное оформление процессов экстрагирования целевых компонентов из растительного сырья многообразно, что определяется его свойствами, масштабами производства и технологическими условиями. Экстракторы классифицируют по различным признакам:

- 1) по характеру работы (периодического, полунепрерывного и непрерывного действия);
- 2) по взаимному направлению движения взаимодействующих фаз в аппарате (прямоточные, противоточные, перекрестного тока);
- 3) по характеру прохождения экстрагента через аппарат (однократное прохождение или прохождение с рециркуляцией);
- 4) по состоянию слоя твердых частиц (с неподвижным, движущимся или взвешенным слоем твердых частиц);
- 5) по конструктивным признакам аппарата;
- 6) по способу транспортирования твердой фазы в аппарате (с механическим транспортированием твердой фазы и аппараты, в которых транспортирование осуществляется за счет энергии жидкости или газа).

При экстрагировании растительного сырья применяют различные технологические схемы организации этого процесса: замкнутый процесс, прямоток, противоток, комбинированные схемы.

Замкнутый процесс. В замкнутом процессе, который применяется при малотоннажных производствах (экстрагирование веществ из лекарственных трав, облепихового масла, пряностей и т.д.), твердая и жидкая фазы одновременно загружаются в аппарат и процесс проводится периодически до состояния, близкого к равновесию (рис. 2.1).

Здесь: C , \bar{C} – локальная и средняя по объему тела концентрация извлекаемого вещества в твердой фазе, отнесенная к объему внутрипоровой жидкости, кг/(м³ жидкости); C_c – концентрация извлекаемого вещества в объеме внешней фазы, кг/м³.

Запишем материальный баланс рассматриваемого процесса. Пусть в аппарат загружается твердая фаза, содержащая G кг инертного вещества и экстрагент в количестве L кг инерта. Пусть далее концентрация целевого компонента во внутрипоровой жидкости твердой фазы в начале процесса равна $\bar{C}_н$, в текущий момент времени \bar{C} , а в конце процесса $\bar{C}_к$.

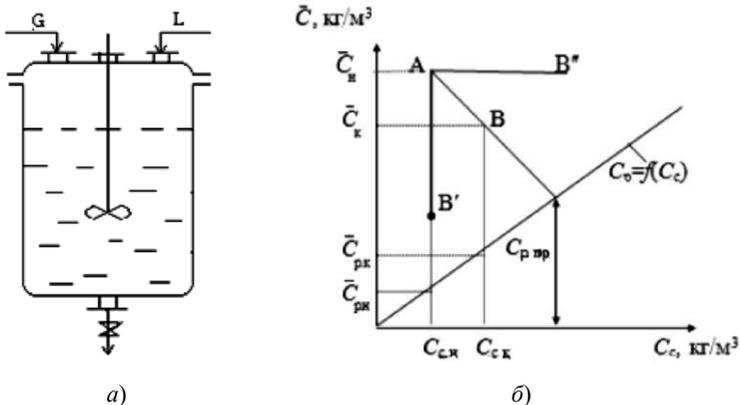


Рис. 2.1. Замкнутый процесс экстрагирования:

a – аппаратное оформление; *б* – изображение в координатах « C_c , \bar{C} »

Аналогично примем, что его концентрация во внешней фазе в начале процесса составляет $C_{c,н}$, в текущий момент времени C_c , а в конце процесса $C_{c,к}$. Выразим объемы внутрипоровой жидкости V_0 и экстрагента $V_{ж}$ в виде:

$$V_0 = G\varepsilon/\rho_T; \quad (2.1)$$

$$V_{ж} = L/\rho_{ж}, \quad (2.2)$$

где ε – объемная доля внутрипоровой жидкости в твердой фазе, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{ твердой фазы})$, равная пористости частиц материала ($\text{м}^3 \text{ пор}/(\text{м}^3 \text{ материала})$); ρ_T , $\rho_{ж}$ – плотность твердой и жидкой фазы, соответственно, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В соответствии с принятыми обозначениями запишем материальный баланс по целевому компоненту для начального и конечного состояний системы в виде:

$$V_0(\bar{C}_н - \bar{C}_к) = V_{ж}(C_{c,к} - C_{c,н}), \quad (2.3)$$

где $\bar{C}_н$ и $\bar{C}_к$ – средние по объему твердой фазы начальная и конечная концентрации распределяемого вещества, отнесенные к объему внутрипоровой жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; $C_{c,н}$, $C_{c,к}$ – концентрации распределяемого вещества в экстрагенте в начале и конце процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При известных $\bar{C}_н$, $\bar{C}_к$, $C_{c,н}$ можно рассчитать конечную концентрацию целевого компонента в экстрагенте:

$$C_{c,к} = C_{c,н} + \frac{V_0}{V_{ж}}(\bar{C}_н - \bar{C}_к). \quad (2.4)$$

Запишем далее материальный баланс по целевому компоненту для начального и текущего моментов времени:

$$V_0(\bar{C}_H - \bar{C}) = V_{ж}(C_c - C_{с.н}), \quad (2.5)$$

откуда получим уравнение рабочей линии процесса:

$$\bar{C} = -\frac{V_{ж}}{V_0} C_c + \frac{V_0 \bar{C}_H + V_{ж} C_{с.н}}{V_0} = -m C_c + a, \quad (2.6)$$

где $m = \frac{V_{ж}}{V_0}$ – модуль тангенса угла наклона рабочей линии процесса экстрагирования (линия АВ на рис. 2.1, б); $a = (V_0 \bar{C}_H + V_{ж} C_{с.н})/V_0$ – отрезок, отсекаемый линией АВ на оси ординат.

Как видно из рис. 2.1, б, в замкнутом процессе по мере экстрагирования движущая сила процесса, равная разности концентраций $(\bar{C} - C_p)$, уменьшается. В начале процесса она равна отрезку $(\bar{C}_H - C_{p,н})$, а в конце – отрезку $(\bar{C}_K - C_{p,к})$. Вследствие возрастания равновесной концентрации в ходе процесса замкнутый процесс, как правило, не позволяет провести глубокое извлечение целевого компонента из твердой фазы (предельно низкая его концентрация в твердой фазе равна величине $C_{p,пр}$ (рис. 2.1, б). Глубина извлечения целевого компонента из твердой фазы в замкнутом процессе тем больше, чем больше по абсолютной величине параметр m . При $|m| \rightarrow \infty$ и $C_{с.н} = 0$ можно произвести полное извлечение целевого компонента из твердой фазы. Рабочая линия при этом занимает вертикальное положение в C_c, \bar{C} – координатах (при $C_{с.н} \neq 0$ – линия АВ' на рис. 2.1, б). Наоборот, при $m \rightarrow 0$ имеет место ничтожно малое извлечение целевого компонента из твердой фазы, но зато экстрагент максимально им насыщается – до величины $C_{с,макс}$ – рабочая линия АВ'' на рис. 2.1, б.

Движущая сила по твердой фазе в начале и конце процесса соответственно равна $\Delta \bar{C}_H = \bar{C}_H - C_{p,н}$, $\Delta \bar{C}_K = \bar{C}_K - C_{p,к}$. Средняя движущая сила при нелинейной равновесной зависимости выражается уравнением:

$$\Delta C_{ср} = \frac{\bar{C}_H - \bar{C}_K}{C_H} \int_{C_K}^{C_H} \frac{d\bar{C}}{\bar{C} - C_{ср}}, \quad (2.7)$$

а в случае линейной зависимости – уравнением:

$$\Delta \bar{C}_{\text{ср}} = \frac{\Delta \bar{C}_{\text{н}} - \Delta \bar{C}_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta \bar{C}_{\text{н}}}{\Delta \bar{C}_{\text{к}}}}, \quad (2.8)$$

где $\Delta \bar{C}_{\text{н}} = \bar{C}_{\text{н}} - C_{\text{р.н}}$; $\Delta \bar{C}_{\text{к}} = \bar{C}_{\text{к}} - C_{\text{р.к}}$.

Непрерывный прямоточный процесс. Схема прямоточного процесса экстрагирования, проводимого непрерывно, показана на рис. 2.2. Пусть здесь $G_{\text{т}}$ и $L_{\text{т}}$ – массовые расходы инертных частей твердой и жидкой фаз через аппарат (кг/с).

Как видно из рис. 2.2, *а*, концентрация целевого компонента в твердой фазе по длине потока l уменьшается, а в жидкой фазе увеличивается, поэтому происходит выравнивание этих концентраций. Это не позволяет в прямоточной схеме, как и в замкнутом процессе экстрагирования, произвести полное извлечение целевого компонента из твердой фазы и получить высококонцентрированный раствор компонента в экстрагенте. В $C_{\text{с}}$, \bar{C} – координатах прямоточный процесс изображается идентично замкнутому процессу (см. рис. 2.2, *б*), на котором отрезок АВ изображает рабочую линию.

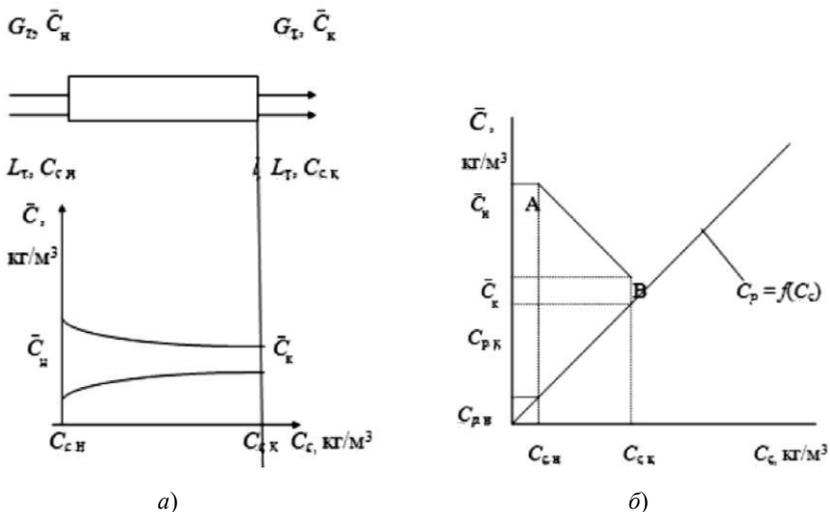


Рис. 2.2. Прямоточная схема экстрагирования:

а – схема материальных потоков и изменение концентраций по длине аппарата;

б – изображение процесса в координатах $C_{\text{с}}$, \bar{C} ; l – длина аппарата, м

Материальный баланс при прямотоке описывается соотношениями (2.9) – (2.12)

$$V_0 = G_\tau \varepsilon / \rho_\tau, \quad (2.9)$$

$$V_{\text{ж}} = L_{\text{ж}} / \rho_{\text{ж}}, \quad (2.10)$$

$$V_0 (\bar{C}_{\text{н}} - \bar{C}_{\text{к}}) = V_{\text{ж}} (C_{\text{с.к}} - C_{\text{с.н}}), \quad (2.11)$$

$$C_{\text{с.к}} = C_{\text{с.н}} + \frac{V_0}{V_{\text{ж}}} (\bar{C}_{\text{н}} - \bar{C}_{\text{к}}). \quad (2.12)$$

Запишем материальный баланс по целевому компоненту для начального и текущего моментов времени:

$$V_0 (\bar{C}_{\text{н}} - \bar{C}) = V_{\text{ж}} (C_{\text{с}} - C_{\text{с.н}}), \quad (2.13)$$

из которого имеем

$$\bar{C} = -\frac{V_{\text{ж}}}{V_0} C_{\text{с}} + \frac{V_0 \bar{C}_{\text{н}} + V_{\text{ж}} C_{\text{с.н}}}{V_0} = -m C_{\text{с}} + a. \quad (2.14)$$

Как видно из уравнения (2.14), рабочая линия при прямотоке линейна с отрицательным углом наклона, тангенс которого равен $m = -\frac{V_{\text{ж}}}{V_0}$,

а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $a = \frac{V_0 \bar{C}_{\text{н}} + V_{\text{ж}} C_{\text{с.н}}}{V_0}$, где вели-

чины V_0 и $V_{\text{ж}}$ имеют размерность $\text{м}^3/\text{с}$.

Противоточная схема. Противоточная схема экстрагирования показана на рис. 2.3.

Преимуществами противоточной схемы являются: возможность провести достаточно полное извлечение целевого компонента из твердой фазы и возможность получить высокую концентрацию его в экстрагенте. Для получения уравнения рабочей линии при противотоке запишем уравнение материального баланса по целевому компоненту для входного сечения аппарата по твердой фазе и его промежуточного положения:

$$V_0 (\bar{C}_{\text{н}} - \bar{C}) = V_{\text{ж}} (C_{\text{с.к}} - C_{\text{с}}), \quad (2.15)$$

откуда имеем

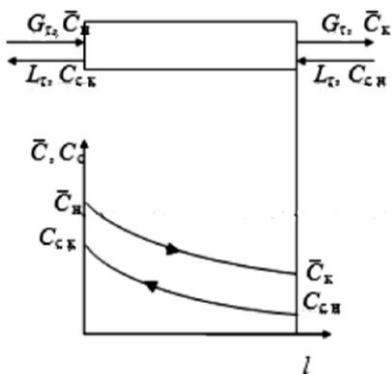
$$\bar{C} = m C_{\text{с}} + \frac{V_0 \bar{C}_{\text{н}} - V_{\text{ж}} C_{\text{с.к}}}{V_0} = m C_{\text{с}} + a, \quad (2.16)$$

где $m = \frac{V_{\text{ж}}}{V_0}$ – параметр, равный тангенсу угла рабочей линии в $C_{\text{с}}$, \bar{C} –

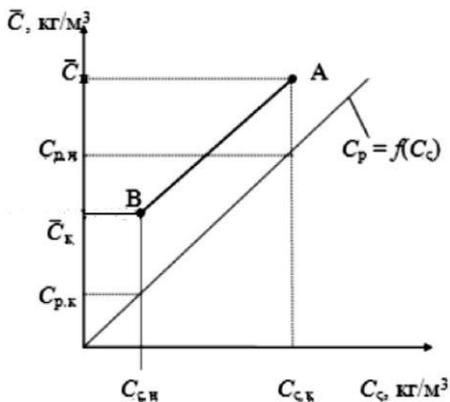
координатах; $a = (V_0 \bar{C}_{\text{н}} - V_{\text{ж}} C_{\text{с.к}}) / V_0$ – отрезок, отсекаемый этой линией на оси ординат.

Согласно уравнению (2.16), рабочая линия в C_c, \bar{C} – координатах изображается прямой линией (рис. 2.3, б) с положительным углом наклона.

Средняя движущая сила процесса в непрерывном процессе зависит от структуры потоков взаимодействующих фаз. При идеальном вытеснении потоков движущая сила по твердой фазе как при проточке, так и при противотоке в начале процесса равна $(\bar{C}_н - C_{р.н})$, а в конце $(\bar{C}_к - C_{р.к})$ – рис. 2.2, б и 2.3, б. Средняя движущая сила при этом в общем случае определяется интегралом (2.7), а при линейной равновесной зависимости – уравнением (2.8).



а)



б)

Рис. 2.3. Противоточная схема экстрагирования:

а – схема материальных потоков и изменение концентраций по длине аппарата;

б – изображение процесса в координатах C_c, \bar{C} ; l – длина аппарата, м

2.2. ПОДХОДЫ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ МАССООБМЕНА В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ» И МЕТОДЫ КИНЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА АППАРАТОВ

Центральной частью расчета массообменного аппарата (в том числе для проведения процесса экстрагирования целевых компонентов из твердой фазы) является его кинетический расчет, целью которого является определение:

а) для непрерывно действующего аппарата – его габаритов, обеспечивающих заданную производительность;

б) для периодически действующего аппарата – необходимого времени пребывания рассматриваемой фазы (в массообменных процессах в системах с твердой фазой – твердой фазы) в аппарате.

Уравнение, связывающее рабочий объем аппарата и необходимое время пребывания материала в нем, имеет вид

$$V_p = \frac{G\tau}{\rho_m(1-\varepsilon)}, \quad (2.17)$$

где V_p – рабочий объем аппарата, м^3 ; G – расход твердой фазы через аппарат, кг/с ; τ – необходимое время пребывания материала в аппарате, с ; ρ_m – плотность материала твердой фазы, кг/м^3 ; ε – доля рабочего объема аппарата, занятого внешней фазой (жидкостью).

Кинетический расчет непрерывно действующего массообменного аппарата возможен на основе двух принципиально разных подходов:

– *первый подход* – на основе подвижной (лагранжевой) системы координат, которая связана с частицей твердой фазы, перемещающейся по аппарату;

– *второй подход*: на основе неподвижной (эйлеровой) системы координат, которая фиксируется на корпусе аппарата.

При первом подходе в описании кинетики массообмена в непрерывно действующем аппарате для систем с твердой фазой задача кинетического расчета декомпозируется на два иерархических уровня: *микрокинетический* и *макрокинетический*. На микрокинетическом уровне математическая модель формулируется применительно к отдельным частицам, а неоднородность частиц по размерам и по времени пребывания в аппарате учитывается с помощью соответствующих функций распределения

$$u(\tau) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(R) \int_0^{\infty} f(\tau) \bar{u}(R, \tau) dR d\tau, \quad (2.18)$$

где \bar{u} – среднее массосодержание всех частиц, покидающих аппарат, кг/кг твердой фазы); $f(R)$, $f(\tau)$ – дифференциальные функции распределе-

ния частиц по размерам и по времени пребывания в аппарате; $\bar{u}(R, \tau)$ – кинетическая зависимость для единичных частиц размером R .

При первом подходе необходимое время пребывания материала в аппарате может быть найдено как экспериментально, так и теоретически – из решения дифференциального уравнения диффузии распределяемого вещества в частице твердой фазы (при условии, что частица имеет правильную геометрическую форму).

При втором подходе расчет ведется по уравнениям массопередачи, записанным по твердой или жидкой фазам с использованием коэффициентов массопередачи, находимым экспериментально.

Независимо от выбранного подхода для кинетического расчета аппаратов, содержащих систему с твердой фазой, используются различные методы, которые в [1] применительно к процессам сушки дисперсных материалов классифицированы как

- 1) эмпирические;
- 2) полуэмпирические;
- 3) теоретические (математические) – аналитические и численные.

Для массообменных процессов в целом, и для процесса экстрагирования целевых веществ из твердых тел в жидкость в частности, эта методология также применима.

Эмпирический метод определения кинетических закономерностей основан на реальных экспериментальных исследованиях, проведенных в лабораторной, полупромышленной или промышленной установке. В экспериментах устанавливается влияние технологических и аппаратурных параметров на время процесса, выход вещества, производительность и т.п. Экспериментальный метод не позволяет изучить подробно гидродинамические и массообменные процессы в аппарате, который представляет собой «закрывающую» систему. Точность эмпирического метода невысока, переход от лабораторных экспериментов к промышленному процессу и оборудованию затруднен и ненадежен, так как в лабораторных условиях чрезвычайно трудно воспроизвести все конструкторские особенности моделируемого аппарата и технологические условия его работы. Переход от лабораторной модели к промышленному аппарату не должен быть формальным, необходимо детальное изучение и понимание всех гидродинамических и массообменных процессов. Масштабирование лабораторной установки до промышленного аппарата и технологии имеет много сложностей [2].

В полуэмпирическом методе определения кинетических закономерностей математические модели процесса упрощаются, в них используются не коэффициенты диффузии, массоотдачи или массопередачи, а опытные коэффициенты, которые определяются из кинетических зависимо-

стей. В математические модели вводятся эмпирические и полуэмпирические зависимости и коэффициенты, позволяющие увеличить их точность и предсказуемость [1].

Теоретические (математические) методы определения кинетических закономерностей основаны на решении дифференциальных уравнений массообмена и гидродинамики. Для реализации теоретического метода используются коэффициенты диффузии и массоотдачи, полученные из справочных данных. Поскольку описание гидродинамики в массообменных аппаратах в большинстве случаев представляет трудную задачу, то при разработке математических моделей, описывающих кинетику массопередачи, широко используются математические модели гидродинамической структуры потоков [3]. Методы кинетического расчета массообменных аппаратов с использованием справочных данных по коэффициентам диффузии и массоотдачи будем относить к теоретическим (математическим) методам.

В настоящее время возможность применения теоретического метода существенно увеличивается за счет использования современных программных продуктов (Ansys, SolidWorks, Mathcad, SMath Studio и др.) и увеличения быстродействия ПЭВМ. На основе современных вычислительных комплексов возможно сделать расчеты по достаточно сложным математическим моделям. Необходимым условием для увеличения точности теоретического метода расчета кинетики процесса является наличие точных теплофизических характеристик и коэффициентов.

При определении кинетических зависимостей проводят декомпозицию на два уровня – микрокинетический и макрокинетический. На микрокинетическом уровне при опытно определении кривых кинетики частиц в монослое автоматически корректно учитываются их форма, анизотропность и другие специфические факторы, присущие материалу. На макрокинетическом уровне проводят описание гидродинамических и массообменных условий проведения процесса, учитывают особенности взаимодействия фаз в рабочем объеме аппарата. Описанный прием позволяет более точно проводить масштабный переход от лабораторных условий к промышленным условиям проведения технологического процесса.

Макрокинетические модели применяют в том случае, когда в силу тех или иных обстоятельств затруднена декомпозиция общей кинетической задачи на два основных иерархических уровня с построением и использованием математических описаний для нижнего и верхнего уровней.

При идеальном вытеснении твердой фазы (например, при использовании транспортирующего механизма – ленты, шнека и т.д.) все частицы материала пребывают в аппарате одинаковое время, при необходимости учесть неоднородность частиц по размерам используется уравнение

$$\bar{u}(\tau) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(R) \bar{u}(R, \tau) dR, \quad (2.19)$$

где $f(R)$ – дифференциальная функция распределения частиц по размерам; $\bar{u}(R, \tau)$ – среднееобъемное массосодержание распределяемого вещества в частице размером R в момент времени τ , кг/(кг твердой фазы).

При монодисперсном составе и продольном перемешивании твердой фазы используют уравнение

$$\bar{u}(R, \tau) = \int_0^{\infty} f(\tau) \bar{u}(R, \tau) d\tau, \quad (2.20)$$

где \bar{u} – среднее массосодержание всех частиц, покидающих аппарат, кг/(кг твердой фазы); $f(\tau)$ – дифференциальная функция распределения частиц по времени пребывания в аппарате; $\bar{u}(R, \tau)$ – кинетическая зависимость для единичных частиц размером R .

Изменение концентрации целевого компонента в частице в ходе массообменного процесса в рассматриваемом случае может быть найдено из решения дифференциального уравнения диффузии, записываемого по отношению к единичным частицам, при соответствующих начальном и граничных условиях и с учетом изменения условий массообмена по длине потока твердой фазы.

2.3. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА ИЗ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ЖИДКУЮ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ

Многие материалы, из которых происходит экстрагирование целевых компонентов, являются материалами растительного или животного происхождения, которые имеют клеточное строение, что необходимо учитывать при описании внутреннего массопереноса. На рисунке 2.4 показано схематическое строение клетки.

Как видно из рисунка, клетка имеет слоистое строение. Верхний слой образует клеточная оболочка 1, которая состоит из микро- и макрофибрилл – волокнистых пучков разных размеров. За ней следует протоплазма 3, а внутреннюю полость клетки образует вакуоль 5, в которой как раз и растворены вещества, подлежащие экстрагированию. Протоплазма 3 с внутренней и внешней стороны отделена соответственно от вакуоли 5 и оболочки 1 полупроницаемыми мембранами 4 и 2. В обычном состоянии протоплазма обладает очень большим диффузионным сопротивлением, которое препятствует экстрагированию целевого компонента, растворенного в вакуоли.

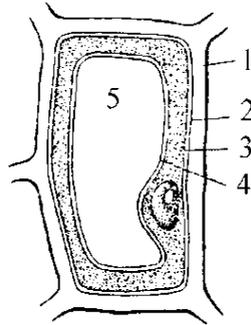


Рис. 2.4. Схема строения растительной клетки:
 1 – клеточная оболочка; 2, 4 – полупроницаемые мембраны;
 3 – протоплазма; 5 – вакуоль

Микрофибриллы клеточных оболочек представляют собой пачки макромолекул целлюлозы. Диффузия целевого компонента при экстрагировании происходит через окна (отверстия), которые хаотически появляются и исчезают в матрице этих макромолекул в результате их сегментального теплового движения, а также через поровые каналы макрофибрилл и межклеточные поры. Размер вышеуказанных поровых каналов мал – $(0,5...25) \cdot 10^{-9}$ м. Таким образом, подвергаемое экстрагированию растительное сырье представляет собой коллоидный капиллярно-пористый материал, т.е. пористый материал с тонкими (капиллярными) порами, стенки которых проницаемы для целевого компонента.

При экстрагировании вещества из вакуоли оно диффундирует последовательно: в среде вакуоли к ее стенке, через эту стенку в цитоплазму, в среде цитоплазмы, через мембранную оболочку клетки, в межклеточной среде растения к его покровной ткани и через покровную ткань в экстрагент. Встречающаяся на его пути твердая фаза создает дополнительное сопротивление диффузии. Таким образом, внутренний массоперенос распределяемого вещества в материале с клеточной структурой только условно может быть описан уравнением молекулярной диффузии с некоторым эффективным коэффициентом диффузии D_e .

В большинстве случаев при рассмотрении внутреннего массопереноса при экстрагировании полагают, что материал имеет пористую структуру и извлекаемое вещество находится внутри твердой фазы в растворенном состоянии во внутривыводной жидкости.

На рисунке 2.5 показана схема массопередачи при экстрагировании вещества, находящегося в виде раствора в однородном теле, имеющем форму пластины, вещество перемещается вдоль координаты x , перпендикулярной плоскости пластины.

$$i = -D \frac{\partial C}{\partial n}, \quad (2.21)$$

где i – плотность потока распределяемого вещества, кг/(м²·с); C – концентрация, кг/м³; D – коэффициент молекулярной диффузии распределяемого вещества в гомогенной среде – жидкости, м²/с; n – нормаль к изоконцентрационной поверхности, м.

В пористой среде скелет твердого тела оказывает влияние на процесс диффузии, что учитывается заменой в уравнении (2.21) коэффициента свободной диффузии D на эффективный коэффициент диффузии D_e [4, 5]

$$i = -D_e \frac{\partial C}{\partial n}. \quad (2.22)$$

Влияние скелета твердого тела на диффузию выражается в том, что часть сечения материала перекрыта для диффузии, кроме того, вследствие извилистости поровых каналов происходит локальное изменение направления диффузии и удлиняется путь диффузии. Кроме того, как отмечено выше, диффундирующее вещество в растительной ткани последовательно проходит участки с разной диффузионной проводимостью. Шероховатость стенок пор и их гофрировка оказывают дополнительное сопротивление диффузии, а в тонких порах может наблюдаться влияние потенциального поля стенок пор на прилегающие слои жидкости, проявляющееся в изменении их физических свойств – вязкости, плотности (влияние энергии связи влаги с материалом).

Существуют различные модели, учитывающие влияние пористой среды на эффективный коэффициент диффузии при экстрагировании. Одной из них является модель извилистых капилляров, согласно которой эффективный коэффициент диффузии D_e равен [9]

$$D_e = \frac{D\varepsilon}{\gamma^2}, \quad (2.23)$$

где D – коэффициент диффузии в гомогенной среде, м²/с; ε – пористость материала, учитывающая уменьшение площади сечения материала, свободного для диффузии, (м³ пор)/(м³ материала); γ – коэффициент извилистости, учитывающий извилистость поровых каналов.

Согласно модели извилистых капилляров, коэффициент извилистости входит в уравнение (2.23) во второй степени, так как один множитель учитывает несовпадение направления капилляров с направлением диффузии, а второй – удлинение пути диффузии. Согласно анализу [6] коэффициент $\gamma = 1,42$, по [7] – $\gamma = 1,57$, по [8] $\gamma = 1,60$, в [9] получено экспериментальное значение 1,42.

Значения коэффициента молекулярной диффузии D различных веществ в жидкостях можно найти в [10], там же приведены корреляции для расчета коэффициента диффузии. Для расчета значений коэффициентов диффузии неэлектролитов в разбавленных растворах широко применяют формулы:

а) Уилки и Ченга [11]:

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} (XM)^{1/2} T}{\tilde{v}_A^{0,6} \mu_B}, \quad (2.24)$$

где X – параметр ассоциации, характеризующий растворитель; M – молекулярная масса растворителя; μ_B – вязкость растворителя при температуре T , мПа·с; \tilde{v} – мольный объем диффундирующего вещества, см³/моль.

б) Шайбеля [12]

$$D = \frac{8,2 \cdot 10^{-22} T}{\tilde{v}_A^{1/3} \mu_B} \left[1 + \left(\frac{3\tilde{v}_B}{\tilde{v}_A} \right)^{2/3} \right], \quad (2.25)$$

где μ_B – вязкость растворителя, мПа·с.

Перенос вещества через диффузионный пограничный слой.

При движении жидкой среды относительно поверхности твердого тела в процессе экстрагирования поток у этой поверхности затормаживается и возникает динамический пограничный слой. Поскольку между соприкасающимися фазами в рассматриваемом процессе происходит массообмен, то вблизи поверхности раздела фаз одновременно с динамическим формируется *диффузионный пограничный слой*, под которым понимают тонкий слой движущейся среды толщиной δ_d , в котором наблюдается значительный перепад концентрации распределяемого вещества в поперечном направлении (т.е. в направлении, перпендикулярном поверхности тела), на рис. 2.5 он показан вертикальными волнистыми линиями.

В диффузионном пограничном слое перенос распределяемого вещества в общем случае происходит в результате молекулярной и турбулентной диффузии

$$i = -(D + D_T) \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2.26)$$

где x – координата, ориентированная перпендикулярно к поверхности тела; D – коэффициент молекулярной диффузии распределяемого вещества в жидкости, м²/с; D_T – коэффициент турбулентной диффузии, м²/с.

По мере приближения рассматриваемой точки к поверхности тела турбулентные пульсации затухают (в уравнении (2.26) $D_T \rightarrow 0$), в резуль-

тате чего перенос распределяемого вещества в поперечном направлении в тонком слое у поверхности тела происходит преимущественно путем молекулярной диффузии. Диффузионный пограничный слой оказывает основное сопротивление массоотдаче.

Понятие диффузионного пограничного слоя было введено в конце 50-х годов XX века работами Рукенштейна [14], Левича [15], Шервуда [16]. В диффузионном пограничном слое нет четко ограниченной его толщины: концентрация распределяемого вещества на внешней его границе плавно приближается к ее значению в ядре потока. В настоящее время модель диффузионного пограничного слоя является общепризнанной. Отметим, что модели диффузионного пограничного слоя предшествовала пленочная модель Льюиса и Уитмена [17], которая использовалась в начале XX века. Согласно пленочной модели вблизи поверхности раздела фаз со стороны жидкости (газа) существует неподвижная или ламинарно движущаяся пленка. В ядре потока концентрация в поперечном потоку направления постоянна, а ее изменение происходит только в пленке, через которую происходит массопередача, – путем молекулярной диффузии распределяемого вещества в пленке. В настоящее время пленочная модель является устаревшей и не используется, здесь она приводится в качестве исторической справки.

Согласно диффузионной модели перенос распределяемого вещества от поверхности твердого тела в ядро потока внешней фазы при экстрагировании описывают уравнением массоотдачи

$$i = \beta(C_{c,n} - C_c), \quad (2.27)$$

где i – плотность потока распределяемого вещества, кг/(м²·с); $C_{c,n}$, C_c – концентрация распределяемого вещества у поверхности раздела фаз и в ядре внешней фазы (среды) соответственно, кг/м³; β – коэффициент массоотдачи, м/с.

Коэффициент массоотдачи, фигурирующий в уравнении (2.28), находят по опытным критериальным уравнениям. При вынужденной конвекции критериальное уравнение имеет вид

$$Sh = f(Re, Sc), \quad (2.28)$$

где $Sh = \beta l / D$ – число Шервуда, которое ранее в отечественной литературе именовалось числом Нуссельта массообменным и обозначалось $Nu_m = \beta l / D$; $Sc = \nu / D$ – число Шмидта (ранее в отечественной литературе это число именовалось числом Прандтля массообменным и обозначалось $Pr_m = \nu / D$); l – характерный размер тела, м; ν – кинематическая вязкость жидкости, м²/с.

Рассмотрим критериальные зависимости, предложенные в литературе для расчета коэффициента массоотдачи применительно к различным условиям массообмена в системе «твердое тело–жидкость» (критерии даны в современных терминах Sh и Sc).

Массообмен одиночной сферы имеет предельно низкое значение в неподвижной внешней среде. Найдем это значение. В неподвижной среде скорость жидкости равна нулю. Запишем уравнение молекулярной диффузии для стационарных условий при $D = \text{const}$ для области, окружающей сферическую частицу радиусом R

$$\frac{d^2 C_c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_c}{dr}, \quad R < r < \infty, \quad (2.29)$$

граничные условия:

$$C_c = C_{c,п} = \text{const}, \quad r = R, \quad (2.30)$$

$$C_c \rightarrow C_{c,\infty} = \text{const}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (2.31)$$

где r – радиальная координата, м; $C_{c,п}$ – концентрация распределяемого вещества у поверхности сферы, кг/м³; $C_{c,\infty}$ – его концентрация на бесконечно большом удалении от поверхности сферы, кг/м³.

Интегрирование уравнения (2.29) при условиях (2.30), (2.31) дает распределение концентрации

$$C_c = C_{c,\infty} + (C_{c,п} - C_{c,\infty}) \frac{R}{r}. \quad (2.32)$$

Вычисляя из уравнения (2.30) производную $\frac{dC_c}{dr}$ при $r = R$ и формируя при этой координате равенство

$$-D \left. \frac{dC_c}{dr} \right|_{r=R} = \beta (C_{c,п} - C_{c,\infty}), \quad (2.33)$$

получим для числа Sh значение

$$Sh = \frac{\beta R}{D} = 2. \quad (2.34)$$

Таким образом, при массообмене сферы с окружающей средой число Sh не может принимать значение < 2 . Этого ограничения нет для частиц иной формы.

В [18] на основе аналитического решения задачи для диффузионного пограничного слоя после отбрасывания инерционных членов в решении было получено следующее критериальное уравнение для сферы для малых чисел Re ($Re < 1$)

$$\text{Sh} = 0,99 \sqrt[3]{\text{Sc}} \sqrt[3]{\text{Re}}. \quad (2.35)$$

В [19] по результатам опытов по вымыванию сахара из гипсовой пластины получено следующее уравнение

$$\text{Sh} = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{Sc}^{0,33} \text{Re}^{0,73}. \quad (2.36)$$

В теории подобия доказывается, что критерии (числа) подобия можно умножать, делить друг на друга, возводить в степень. Получающиеся при этом комплексы также будут являться критериями подобия. Исходя из этого Чильтоном и Кольборном [20] было предложено описывать массоотдачу на основе уравнения

$$J_m = f(\text{Re}), \quad (2.37)$$

где $j_m = \text{St}_m \text{Sc}^{2/3}$ – так называемый фактор массоотдачи; $\text{St}_m = \frac{\text{Sh}}{\text{Re} \cdot \text{Sc}}$ – число Стэнтона.

Зависимость (2.37) широко применяется в американской и английской литературе для обобщения данных по коэффициентам массоотдачи. На основе этого соотношения Аксельрудом в [31] предложена следующая зависимость для расчета коэффициента массоотдачи при экстрагировании

$$j_m = 0,82 \text{Re}^{-0,5}, \quad (2.38)$$

которая хорошо согласуется с уравнением Чильтона и Кольборна [21]

$$j_m = 0,85 \text{Re}^{-0,5}. \quad (2.39)$$

2.4. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ЖИДКОСТЬ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Расчет реальных процессов экстрагирования на основе теоретических кинетических моделей достаточно условен и проблематичен. Теоретические модели необходимы для понимания массо- и теплообменных процессов, которые происходят при переносе вещества из твердой фазы в жидкость. Они позволяют определить в какой степени влияют режимы, различные технологические и аппаратные параметры на процесс экстрагирования.

Для повышения возможности расчета по теоретическим моделям их упрощают. Форму твердых частиц приравнивают к простейшим геометрическим объектам типа пластины, цилиндра или шара. Кинетические зависимости процесса экстрагирования после соответствующих упроще-

ний определяют на основе эмпирических коэффициентов, получаемых экспериментально.

Методики расчета процесса экстрагирования зависят от структуры твердого тела: капиллярные, капиллярно-пористые и пористые частицы. Также методики расчета процессов экстрагирования вещества из твердых частиц в жидкость разделяют по режиму диффузии вещества в жидкости (внешнедиффузионный режим) и в твердом теле (внутридиффузионный режим). Внешнедиффузионный режим экстрагирования характеризуется массообменным критерием Био, $Bi_m \ll 1$. Внутридиффузионный режим экстрагирования характеризуется массообменным критерием Био $Bi_m \rightarrow \infty$.

Процесс экстрагирования в капиллярах твердых частиц исследовали А. В. Лыков, М. В. Товбин, Г. А. Аксельруд, Л. Б. Берлинер, E. Piret, H. Crosier, L. Brownell и другие ученые [22 – 27].

Рассмотрим кинетику процесса экстрагирования целевого вещества на основе диффузии из сквозного капилляра. В модели предполагается диффузионное извлечение целевого компонента из сквозного капилляра, который заполнен неподвижным раствором с концентрацией C_0 и омывается с обоих концов движущейся жидкостью с концентрацией C_1 .

В этом случае кинетическую модель можно представить дифференциальным уравнением с граничными условиями (начало координат помещено в центр капилляра) [29]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \\ C(x, 0) &= C_0; \\ -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} &= \beta (C_{x=l} - C_1); \\ -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=-l} &= \beta (C_{x=-l} - C_1), \end{aligned} \right\}, \quad (2.40)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии в гомогенной жидкой среде, m^2/c ; β – коэффициент массоотдачи, m/c ; l – половина длины капилляра, m .

Постановка задачи (2.40) предполагает, что стенки капилляра не обладают удерживающей способностью, поэтому по прошествии достаточного большого времени (теоретически $\tau \rightarrow \infty$) концентрация распределяемого вещества в капилляре становится равной C_1 .

Задача (2.40) по постановке эквивалентна задаче массообмена пластины с внешней средой постоянной концентрации, решение которой, применительно к среднеобъемной концентрации, имеет вид [28]

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\mu_n^2 Fo_m}, \quad (2.41)$$

где B_n – коэффициент, равный $B_n = \frac{2Bi_m^2}{\mu_n^2(Bi_m^2 + Bi_m + \mu_n^2)}$; μ_n – положительные корни характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu_m = \frac{\mu_m}{Bi_m},$$

где $Bi_m = \frac{\beta l}{D}$ (отметим, что коэффициент распределения в выражении для Bi_m в данном случае отсутствует – из-за того, что концентрации распределяемого вещества у торцов капилляра как со стороны капиллярного раствора, так и со стороны внешней жидкости, равны); $Fo_m = \frac{D\tau}{l^2}$ – число Фурье массообменное.

Плотность потока распределяемого вещества на выходе из капилляра $i = -\frac{d\bar{C}}{d\tau} l$. Дифференцируя (2.41) по времени, вычислим производную $\frac{d\bar{C}}{d\tau}$, и далее, используя полученное выражение, найдем суммарный выход вещества G (кг/с) через оба торца капилляра

$$G = 2(C_0 - C_1) \pi R^2 \frac{D}{l} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \mu_n^2 e^{-\mu_n^2 Fo_m}. \quad (2.42)$$

В предельных случаях (внешнедиффузионный или внутридиффузионный кинетический режим экстрагирования) кинетические уравнения для извлечения вещества из капилляра могут быть представлены в следующем виде.

При внешнедиффузионном режиме ($Bi_m \ll 1$) все члены ряда в уравнении (2.41), кроме первого, равны нулю и решение принимает вид [28]:

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = \exp(-Bi_m Fo_m). \quad (2.43)$$

$$\text{Здесь } Bi_m Fo_m = \frac{\beta l}{D} \frac{D\tau}{l^2} = \frac{\beta\tau}{l}.$$

Как видно из приведенного выражения, в данном случае кинетика извлечения распределяемого вещества не зависит от коэффициента диффузии, а определяется исключительно величиной коэффициента массоотдачи.

Соответственно, для величины G (кг/с) имеем:

$$G = (C_0 - C_1)2\pi R^2 \frac{D}{l} \text{Bi}_m \exp(-\text{Bi}_m \text{Fo}_m). \quad (2.44)$$

В другом случае ($\text{Bi}_m \rightarrow \infty$) концентрация распределяемого вещества в капилляре у его торца сразу после начала процесса принимает значение $C_1 = \text{const}$, т.е. граничное условие массообмена третьего рода переходит в граничное условие массообмена первого рода, а именно – в постоянное граничное условие. Решение применительно к среднеобъемной концентрации в капилляре преобразуется к виду [28]:

$$\frac{\bar{C} - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 \text{Fo}_m}, \quad (2.45)$$

где μ_n – корни характеристического уравнения:

$$\mu_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2}. \quad (2.46)$$

Величина G (кг/с) равна:

$$G = (C_0 - C_1)4\pi R^2 \frac{D}{l}. \quad (2.47)$$

Отметим, что вследствие одинаковых, с математической точки зрения, постановок задач для рассмотренного капилляра и пластины (одномерная задача) приведенные решения (2.41), (2.43), (2.45) применимы и для описания процесса экстрагирования жидкофазного вещества из пластинчатых тел (например, из свекловичной стружки). Однако, в этом случае надо иметь в виду, что концентрация извлекаемого вещества в твердом теле у поверхности раздела фаз уже не равна его концентрации во внешней фазе у этой поверхности, поэтому при получении аналитического решения задачи используется понятие равновесной концентрации [28]. Это находит отражение в том, что в математическом описании для пластины критерий Bi_m содержит коэффициент распределения функции равновесия (см. Основные обозначения). Кроме того, в математическом описании фигурирует уже не коэффициент свободной диффузии D , а эффективный коэффициент диффузии D_e .

Для непористых, капиллярно-пористых, коллоидных капиллярно-пористых твердых тел и материалов по классификации, представленной в [28], кинетические закономерности процесса экстрагирования были исследованы и представлены в работах Г. А. Аксельруда, П. Г. Романкова, С. П. Рудобашты, В. М. Лысянского, J. Crank, Е. Н. Коптеловой, Н. А. Кутовой, С. И. Третьякова, И. В. Новиковой, Г. В. Агафонова, Т. С. Корниенко, И. Е. Шабанова, Ю. И. Шишацкого, С. Ю. Плюхи, С. С. Иванова и др. [27 – 42].

Капиллярно-пористые твердые частицы и тела могут быть разной внешней формы. Внутренняя структура капиллярно-пористых материалов представляет собой систему взаимосвязанных и изолированных капилляров различной формы и длины с переменным поперечным сечением.

В теоретических кинетических моделях процесса экстрагирования рассматриваются тела простейшей формы. Такие тела считают изотропными и скорость диффузии внутри тела не зависит от направления. Так как при расчете процесса экстрагирования из капиллярно-пористых тел их представляют телами простейшей формы (шар, бесконечный или ограниченный цилиндр, пластина, прямоугольный параллелепипед), то аналитические численные и аналитические результаты при расчете процесса экстрагирования приносят определенные погрешности [43].

Простейшей моделью для анализа экстрагирования целевого вещества из капиллярно-пористого тела является одиночный цилиндрический капилляр с инертными к жидкости стенками, заполненный дисперсными частицами. Пространство между частицами заполнено насыщенным раствором.

В параграфе 2.2 отмечалось, что при описании кинетики экстрагирования вещества из твердой фазы в непрерывном процессе возможно использование как подвижной (лагранжевой) системы координат, связанной с частицей твердой фазы, перемещающейся по аппарату, так и неподвижной (эйлеровой) системы координат, фиксируемой на корпусе аппарата.

В первом случае используются решения задач диффузии, найденные по отношению к единичным частицам твердой фазы той или иной формы. Представим постановку и решения этих задач при постоянной концентрации распределяемого вещества во внешней фазе (применение зонального метода кинетического расчета позволяет на основе этих решений выполнить кинетический расчет для всего экстрактора с учетом изменения концентрации распределяемого вещества и других параметров в ходе процесса [28]).

Дифференциальное уравнение, выражающее изменение концентрации в частице твердой фазы по пространственным координатам и во времени, при экстрагировании можно записывать, используя разные способы выражения концентрации экстрагируемого вещества в твердой фазе: по отношению к единице объема внутрипоровой жидкости, к единице

объема твердой фазы или к 1 кг вещества твердой фазы в абсолютно сухом состоянии [44].

При отнесении концентрации распределяемого вещества в частице к единице объема внутрипоровой жидкости и при отсутствии сорбирующего эффекта стенок пор дифференциальное уравнение, граничные и начальные условия к нему применительно к телам классической формы (пластина, цилиндр, шар) записывают в виде (дифференциальное уравнение здесь дано в линейной постановке, т.е. при $D_e = \text{const}$, для одномерной задачи):

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{x} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad 0 < x < R, \quad \tau > 0; \quad (2.48)$$

$$C(x, 0) = C_0; \quad 0 \leq x \leq R, \quad \tau = 0; \quad (2.49)$$

$$-D_e \left(\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right)_{\Pi} = \beta (C_{1.\Pi} - C_1), \quad x = R, \quad \tau > 0; \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad \tau > 0, \quad (2.51)$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; Γ – параметр, равный: 0 – для пластины, 1 – для цилиндра, 2 – для шара; τ – время, с; C – локальная концентрация извлекаемого вещества во внутрипоровой жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_0 – его начальная концентрация во внутрипоровой жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; C_{Π} – концентрация распределяемого вещества во внутрипоровой жидкости у поверхности частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_1 – концентрация извлекаемого компонента в ядре потока жидкости, обтекающей частицу, $\text{кг}/\text{м}^3$; $C_{1.\Pi}$ – его концентрация во внешней фазе у поверхности частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$; x – декартова координата для пластины, радиус цилиндра или шара, м.

В отсутствие сорбирующего эффекта твердой фазы имеет место равенство: $C_{\Pi} = C_{с.\Pi}$.

Решение задачи (2.48) – (2.51) применительно к среднеобъемной концентрации для тел разной формы на основе решений, приведенных в [28], можно представить в виде:

– для неограниченной пластины

$$\frac{\bar{C}(\tau) - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\text{Bi}_m^2}{\mu_n^2 \left(\text{Bi}_m^2 + \mu_n^2 + \text{Bi}_m \right)} \exp\left(-\mu_n^2 \text{Fo}_m\right); \quad (2.52)$$

– для бесконечного цилиндра

$$\frac{\bar{C}(\tau) - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\text{Bi}_m^2}{\mu_n^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_m^2)} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m); \quad (2.53)$$

– для шара

$$\frac{\bar{C}(\tau) - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\text{Bi}_m^2}{\mu_n^2 (\text{Bi}_m^2 + \mu_m^2 - \text{Bi}_m)} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.54)$$

где μ_n – положительные корни характеристических уравнений:

– для пластины

$$\text{ctg} \mu_n = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m}; \quad (2.55)$$

– для цилиндра

$$\frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m}, \quad (2.56)$$

где $J_0(\mu_n)$, $J_1(\mu_n)$ – функции Бесселя первого рода, нулевого и первого порядка соответственно;

– для шара

$$\text{tg} \mu_n = \frac{\mu_n}{1 - \text{Bi}_m}. \quad (2.57)$$

В [29] и [45] независимо друг от друга получены решения линейных краевых задач нестационарной диффузии в условиях экстрагирования вещества из твердой фазы с учетом изменения концентрации внешней фазы в ходе процесса на основе уравнений материального баланса. Решения получены для тел в форме пластины, цилиндра и шара для условий замкнутого процесса (при условии полного перемешивания частиц твердой фазы по рабочему объему аппарата), а также непрерывного процесса при прямотоке и противотоке в режиме идеального движения фаз. Пусть, как и прежде, C – локальная концентрация распределяемого вещества во внутрипоровой жидкости, C_0 – ее концентрация в момент начала процесса, кг/м^3 ; C_1 – концентрация распределяемого вещества в ядре внешней фазы, кг/м^3 .

Сформулируем задачу в виде [29]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \Delta C(x, \tau), \quad 0 < x < R, \quad \tau > 0; \quad (2.58)$$

$$C(x, 0) = C_0 = \text{const}, \quad \tau = 0; \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad \tau > 0; \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} = 0, \quad x = R, \quad \tau > 0, \quad (2.51)$$

$$-D_e \left[\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right]_{x=R} = \beta (C_{1.п} - C_1), \quad x = R, \quad \tau > 0; \quad (2.61)$$

$$C_0 - \bar{C} = \frac{W}{V} (C_1 - C_{1.н}) = \frac{1}{\beta'} (C_1 - C_{1.н}), \quad (2.62)$$

где $D_e, \beta, W, V, R = \text{const}$; V – суммарный объем внутрипоровой жидкости в аппарате, м^3 ; W – объем внешней фазы (экстрагента) в аппарате, м^3 ; $\beta' = V/W$. Для замкнутого процесса: V – объем жидкости в порах всех частиц; W – объем жидкости в аппарате. Для непрерывных процессов: V – объем жидкости в порах частиц, поступающих в аппарат в единицу времени; W – объем жидкости, поступающей в аппарат в единицу времени; Δ – оператор Лапласа; x – половина толщины пластины, радиус цилиндра или шара, м .

У поверхности раздела фаз имеет место равенство: $C_{п} = C_{1.п}$.

Уравнение (2.59) выражает начальное условие, уравнение (2.60) – условие центральной симметрии, уравнение (2.61) – граничное условие массообмена 3-го рода, уравнение (2.62) – изменение концентраций в ходе процесса.

Решение задачи (2.58) – (2.62) при условии постоянства всех физических параметров и при $\beta' > -1$ имеет вид [29]:

– для неограниченной пластины

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left[\frac{\mu_n^2}{\text{Bi}_m} - \beta' \right]^2 + \mu_n^2 \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} + 1 \right) + \beta'} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.63)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения:

$$\text{ctg} \mu_n = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m} - \frac{\beta'}{\mu_n}; \quad (2.64)$$

– для бесконечного цилиндра ($\beta' > -1$)

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2 + 4\beta' + \left[2\beta' - \frac{\mu_n^2}{\text{Bi}_m}\right]^2} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.65)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения:

$$\frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m} - \frac{2\beta'}{\mu_n}; \quad (2.66)$$

– для шара ($\beta' > -1$)

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\left[3\beta' - \frac{\mu_n^2}{\text{Bi}_m}\right]^2 + \mu_n^2 \left(1 - \frac{1}{\text{Bi}_m}\right) + 9\beta'} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.67)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения:

$$\text{ctg} \mu_n = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\frac{3\beta'}{\mu_n} - \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m}}. \quad (2.68)$$

В уравнениях (2.63), (2.65) и (2.67): $C_m = C_{1.н}$ – для замкнутого и прямоточного процессов, $C_m = C_{1.к}$ – для противоточного процесса.

При $\text{Bi}_m \rightarrow \infty$ (внутридиффузионная кинетика) уравнения (2.63), (2.65) и (2.67) преобразуются к виду [29]:

– пластина

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left[\frac{\mu_n^2}{\text{Bi}_m} - \beta'\right]^2 + \mu_n^2 \left(\frac{1}{\text{Bi}_m} + 1\right) + \beta'} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.69)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения

$$\text{tg} \mu_n = \frac{\mu_n}{\beta'}. \quad (2.70)$$

– бесконечный цилиндр

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2 + 4\beta'(1 + \beta')} \exp(-\mu_n^2 Fo_m), \quad (2.71)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения

$$\frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = -\frac{2\beta'}{\mu_n}; \quad (2.72)$$

– шар

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2 + 9\beta'(1 + \beta')} \exp(-\mu_n^2 Fo_m), \quad (2.73)$$

где μ_n – положительные корни характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu_n = \frac{1}{\mu_n} + \frac{\mu_n}{3\beta'}. \quad (2.74)$$

Соответственно для внешнедиффузионной области ($Bi_m \leq 0,1$) предельный переход уравнений (2.63), (2.65) и (2.67) при $Bi_m \rightarrow 0$ дает [28]:

$$\frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} [1 - \exp(-\mu_{n=1}^2 Fo_m)], \quad (2.75)$$

где $\mu_{n=1}$ – первые корни характеристических уравнений:

– для пластины

$$\mu^2 = Bi_m (1 + \beta'); \quad (2.76)$$

– для цилиндра

$$\mu^2 = 2Bi_m (1 + \beta'); \quad (2.77)$$

– для шара

$$\mu^2 = 3Bi_m (1 + \beta').$$

Кинетику экстракционного извлечения целевых веществ из неподвижного слоя капиллярно-пористых частиц исследовали Г. А. Аксельруд, М. А. Альтшулер, М. В. Товбин, Н. Н. Веригин, J. В. Rosen и другие исследователи [27, 44 – 47].

Рассмотрим модель, описывающую процесс извлечения вещества из неподвижного слоя пористых частиц, содержащих распределяемое вещество в виде раствора во внутрипоровой жидкости частиц [27, 29]:

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \left(\frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{x} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right), \quad 0 < x < R, \quad \tau > 0; \\
& C(x, 0) = C_0, \quad \tau = 0; \\
& \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad \tau > 0; \\
& -D_e \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_n = \beta (C_{\text{п}} - C_1), \quad C_{\text{п}} = C_{\text{п}}(R, \tau) \quad x = R, \quad \tau > 0; \\
& v \frac{\partial C_1}{\partial z} + (1 - \varepsilon) m_p \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau'} = 0; \\
& C_1(0) = C_{\text{н}}, \quad \tau = 0; \\
& \beta' (C_0 - \bar{C}) = C_1 - C_m, \quad C_m = C_{1,\text{н}}, \quad \beta' > 0; \\
& C_m = C_{1,\text{к}}, \quad \beta' < 0,
\end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии извлекаемого вещества во внутрипоровой жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$; Γ – параметр, равный: 0 – для пластины, 1 – для цилиндра, 2 – для шара; τ – время, с; ε – порозность слоя; C_0 – начальная концентрация извлекаемого вещества в порах частицы, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_1 – концентрация извлекаемого компонента в жидкости, обтекающей частицу, $\text{кг}/\text{м}^3$; β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; $C_{\text{п}}$ – концентрация у поверхности пористой частицы; $C_{\text{н}}$ – начальная концентрация распределяемого вещества в экстрагенте; \bar{C} – средняя по объему частицы концентрация извлекаемого вещества во внутрипоровой жидкости в текущий момент времени, $\text{кг}/\text{м}^3$; m_p – пористость частицы, $(\text{м}^3 \text{ пор})/(\text{м}^3 \text{ частицы})$; z – декартова координата, отсчитываемая по высоте (длине) слоя от места входа потока жидкости в слой, м; $v = -0,5$ – для пластины, $v = 0$ – для цилиндра, $v = 0,5$ – для шара; $\beta' = V/W$.

Решение задачи (2.78) имеет вид [29]:

$$\frac{C_0 - C_1(\tau)}{C_0 - C_{\text{н}}} = 1 - \omega \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)\text{Bi}_m^2}{\text{Bi}_m(\text{Bi}_m - 2v) + \mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}_m), \quad (2.79)$$

где $\text{Fo}_m = \frac{D_e \tau'}{R^2}$; $\omega = \frac{D_e x}{v R^2}$; $\omega \ll 1$; $\frac{J_0(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} = \frac{\mu_n}{\text{Bi}_m}$, $\text{Bi}_m = \frac{\beta R}{D_e}$, $\tau' = z/v$, v – скорость фильтрации жидкости через слой, $\text{м}/\text{с}$.

При $\omega \gg 1$ решение имеет вид [29]:

$$\frac{C_0 - C_1(\tau)}{C_0 - C_n} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{Fo_m - \omega}{\sqrt{\frac{\omega}{\nu + 1} \left(\frac{2}{Bi_m} + \frac{1}{2 + \nu} \right)}} \right]. \quad (2.80)$$

Отметим, что представленные выше математические модели предполагают капиллярно-пористую структуру частиц твердой фазы, что позволило рассматривать внутренний перенос распределяемого вещества как его диффузию по системе взаимосвязанных пор.

В [59] отмечается, что в экстракционных аппаратах для систем с твердой фазой с интенсивным гидродинамическим режимом изменяется механизм переноса вещества в пористых частицах: в крупных порах инициируется конвективный (фильтрационный) механизм массопереноса, тогда как в тонких порах, объем которых многократно превышает объем крупных пор, массоперенос осуществляется по-прежнему молекулярной диффузией. Эту модель в [54] называют «математической моделью с бидисперсной структурой», а в [59] – «диффузионно-конвективной моделью».

В [54] общая схема частицы твердого вещества, подвергаемого экстрагированию, представлена двумерной плоской моделью, в которой присутствуют две области:

1) пористый блок – область тонких плоских пор, в которых происходит молекулярная диффузия распределяемого вещества вдоль координаты «у» к крупным транспортным порам;

2) плоские транспортные каналы, по которым распределяемое вещество, поступившее из тонких пор, путем конвективной диффузии перемещается вдоль координаты x к поверхности частицы.

В пористом блоке процесс диффузии описывается дифференциальным уравнением [52]

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2}, \quad (2.81)$$

где C_1 – концентрация извлекаемого вещества в пористом блоке, кг/м³; D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с.

Конвективная диффузия в транспортном канале, согласно [54], описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial C_2}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} \right), \quad (2.82)$$

где $C_2(x, y)$ – концентрация извлекаемого вещества в транспортном канале, кг/м³; ν – продольная (вдоль координаты x) скорость потока, м/с.

В [54] было получено численное решение рассматриваемой задачи при равномерном начальном распределении концентрации в областях 1 и 2, при равенстве ее значений и потоков вещества на границе блоков и при постоянной концентрации C_2 у торцов транспортного канала длиной L :

$$C_2(0, y) = C_2(L, y) = C_{20} = \text{const.} \quad (2.83)$$

Разработанная модель с бидисперсной структурой была использована в [54] для численного моделирования процесса экстрагирования.

Рассматриваемые модели экстрагирования из пористых частиц («бидисперсная модель» или по другой терминологии «диффузионно-конвективная модель») применяли: Е. В. Иванов, Ю. И. Бабенко, В. М. Лысянский, Р. Ш. Абиев, Р. М. Малышев [52 – 55, 59].

В диффузионно-конвективной модели авторы, согласно [55], различают три стадии процесса:

1) проникновение экстрагента внутрь пористой частицы (гидравлическая стадия);

2) диффузия целевого компонента из капиллярных пор в транспортные поры и далее по ним к поверхности раздела фаз (диффузионно-конвективная стадия);

3) диффузионная стадия, скорость процесса на которой контролируется молекулярной диффузией целевого компонента из глубины пористой частицы к транспортным порам.

В конвективно-диффузионной модели извлечения целевого вещества из твердой фазы расчет основных характеристик кинетики процесса экстрагирования основан на определении длительностей гидравлической и диффузионной стадий процесса. Этот расчет вызывает большие сложности, так как необходимо определить длину и толщину капилляра, площадь поверхности пор.

При математическом описании процесса в [53] рассматривали частицу твердой фазы как некоторую модельную среду, состоящую из чередующихся плоских слоев твердого тела и плоских транспортных пор. На основе этих представлений для диффузионной стадии процесса авторами [55] были получены следующие уравнения:

– для количества извлекаемого вещества, покидающего слой (при достаточно больших значениях времени τ)

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{4D}{l} C_0 \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} \tau\right), \quad (2.84)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии, m^2/c ; l – среднее расстояние между соседними слоями, m ; $C(x)$ – локальная концентрация извлека-

емого вещества, кг/м^3 ; C_0 – концентрация извлекаемого вещества в момент начала процесса, кг/м^3 ; x – декартова координата, направленная перпендикулярно плоскому слою, м;

– полное количество вещества, выделенное в транспортный канал за время τ (кг)

$$Q = S \frac{4l C_0}{\pi^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D \tau}{l^2}\right) \right], \quad (2.85)$$

где S – площадь поверхности поры, м^2 .

Уравнение (2.85) получено при условии, что концентрация C при $x = 0$ и $l = 0$ равна нулю.

Выражение в квадратных скобках формулы (2.85) является зависимостью доли извлеченного компонента от времени:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} \tau\right) \right]. \quad (2.86)$$

Соответственно, доля неизвлеченного компонента определяется соотношением:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} \tau\right). \quad (2.87)$$

Модель гидравлической стадии предполагает, что все извлекаемое вещество находится в растворенном виде, а его содержание в основном объеме экстрагента можно принять равным нулю.

Зависимость доли неизвлеченного компонента от времени при экстрагировании целевого компонента на диффузионной стадии из пористых тел в форме шара, бесконечной пластины и цилиндра начиная с определенного момента времени при регулярном режиме диффузии определяется формулой [53 – 55]:

$$\frac{\bar{C}_D}{C_{0D}} = B_1 \exp\left(-\mu_1^2 \frac{D \tau_D}{R^2}\right), \quad (2.88)$$

где \bar{C}_D и C_{0D} – средние концентрации целевого компонента в частице соответственно в текущий и начальный моменты времени, кг/м^3 ; B_1 – коэффициент, зависящий от формы частицы, массообменного критерия Био и значения корня характеристического уравнения; R – радиус шара или цилиндра, либо половина толщины пластины, м; τ_D – общая продолжительность процесса, с.

Практическое применение рассматриваемой конвективно-диффузионной модели предполагает опытное определение таких параметров процесса, как l и S (параметры идентификации).

Все рассмотренные в этом параграфе математические модели предполагали, что частицы имеют пористую структуру, заполненную жидкостью, содержащую извлекаемое вещество в растворенном виде, а стенки пор не обладают сорбирующим свойством. Считалось, что эффективный коэффициент диффузии может быть рассчитан через коэффициент свободной диффузии в гомогенной жидкой среде через соотношение (2.23).

Однако, как было указано в параграфе 2.3, материалы растительного и животного происхождения, из которых очень часто экстрагируются целевые компоненты, имеют клеточную структуру. В них перенос распределяемого вещества осуществляется из внутриклеточной жидкости через мембранные оболочки клеток в межклеточное пространство и далее по межклеточным порам к поверхности частиц твердой фазы.

Применительно к этим материалам надо учитывать следующее:

- нельзя эффективный коэффициент диффузии рассчитывать по соотношению (2.23). Его надо определять экспериментально;
- нельзя описывать процесс внутреннего массопереноса как диффузию в каналах. Для описания внутреннего массопереноса в этих материалах следует применять дифференциальное уравнение диффузии с эффективным коэффициентом диффузии D_e , находимым экспериментально;
- в состоянии концентрационного равновесия равновесные концентрации не равны, в частности они не равны у поверхности массообмена, поэтому граничное условие массообмена третьего рода следует записывать в виде:

$$-D_e \left[\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right]_{x=R} = \beta^* (C_{\text{п}} - C_{\text{р}}), \quad x=R, \quad \tau > 0, \quad (2.89)$$

где C – локальная концентрация извлекаемого вещества во внутрипоровой жидкости, кг/м³; $\beta^* = \beta/A_p$ – модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с; β – истинный коэффициент массоотдачи, м/с; $A_p = C/C_1$ – коэффициент распределения; $C_{\text{п}}$ – концентрация распределяемого вещества во внутрипоровой жидкости у поверхности частицы, кг/м³; $C_{\text{р}}$ – равновесная концентрация извлекаемого вещества во внешней фазе, которая находится по концентрации C_1 , кг/м³; C_1 – концентрация распределяемого вещества в ядре внешней фазы, кг/м³.

Здесь принято, что $C = A_p C_1$, где $A_p = \text{const}$ (линейная равновесная зависимость). Запись граничного условия в форме уравнения (2.89) необ-

ходима для перехода при решении задачи от значений концентраций во внешней фазе к концентрациям внутри тела, поскольку они разные, но связаны через равновесную зависимость.

Теоретические кинетические зависимости, представленные в работах [60 – 62], описывают процесс экстрагирования вещества из тел в форме неограниченной пластины, бесконечного цилиндра и шара в аппарате полунепрерывного действия (периодического по твердой фазе и непрерывного по жидкой фазе). В этой модели принимали, что жидкость в аппарате полностью перемешана по рабочему объему аппарата, расход ее постоянен, перенос вещества в теле осуществляется путем массопроводности (эффективной диффузии), перенос вещества от поверхности тела в ядро потока внешней фазы происходит путем конвективного массообмена (граничное условие (2.89)), задача массопереноса в теле является одномерной (перенос вещества осуществляется только вдоль одной декартовой координаты в пластине, перпендикулярной плоскости пластины, или по радиусу цилиндра или шара), кинетические коэффициенты постоянны, равновесная зависимость линейна. В работе представлены аналитические решения описанных задач, на основе которых проанализировано влияние определяющих параметров на кинетику процесса. Полученные зависимости были использованы в [60 – 62] для анализа и расчета: решения для пластины – для промывки тканей от загрязнителей в химической технологии их отделки, решения для цилиндра – для промывки нитей и волокон в указанных технологиях, решения для шара – для промывки от низкомолекулярных соединений гранул полимеров.

На основе выполненного анализа представленных теоретических моделей кинетики процесса экстрагирования целевых веществ из твердой фазы в жидкость, можно прийти к выводу, что основными факторами, влияющими на интенсивность процесса экстрагирования, являются:

- форма частиц (шар, пластина, цилиндр);
- размер частиц (чем он меньше, тем интенсивнее процесс);
- гидродинамическая обстановка в аппарате, поскольку она определяет интенсивность внешнего массообмена;
- значения эффективного коэффициента диффузии;
- концентрации экстрагируемых веществ;
- схема организации процесса экстрагирования;
- гидродинамическая структура потоков в аппаратах непрерывного действия.

Общая продолжительность процесса определяется всеми этими факторами, причем время выступает в качестве интегрального показателя, характеризующего скорость массопередачи.

2.5. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ»

Экстрагированием в системе твердое тело–жидкость называется процесс избирательного извлечения растворителем одного или нескольких компонентов из твердого тела в жидкую фазу [56].

На процесс переноса вещества влияют: форма и размеры частиц твердого тела; его внутреннее строение; размеры, расположение и виды пор и капилляров (сквозные, открытые, закрытые); химический состав частиц твердого тела [55].

По механизму взаимодействия с жидкостью твердые вещества разделяются на следующие типы:

- 1) сплошные твердые тела (растворение);
- 2) пористые тела, в которых извлекаемое вещество содержится в растворе или на стенках пор (диффузионное извлечение, сорбция, ионный обмен);
- 3) пористые тела, содержащие в себе извлекаемый твердый материал (диффузионное извлечение твердой фазы);
- 4) пористые тела, способные к набуханию;
- 5) сплошные или пористые тела, испытывающие термические деформации (неизотермическое экстрагирование, растворение) [33].

Процесс экстрагирования состоит из нескольких последовательных этапов:

- 1) подвод экстрагента (растворителя) к поверхности раздела твердой фазы и жидкой фазы;
- 2) перенос экстрагента к целевому компоненту, находящемуся в твердом материале;
- 3) взаимодействие растворителя с извлекаемым компонентом в результате протекания химической реакции или физического растворения;
- 4) перенос извлеченного компонента к границе раздела твердой и жидкой фаз;
- 5) отвод целевого компонента в ядро потока растворителя.

Для характеристики сплошных тел используются данные об их форме, размерах и химическом составе, а для пористых тел учитываются особенности их внутреннего строения, которые характеризуются размерами и геометрией пор.

На механизм переноса вещества в порах влияет гидродинамический режим перемешивания жидкой фазы и соотношение размеров пор и молекул жидкости. Если размеры молекул жидкости значительно меньше пор, то вещество переносится по механизму конвективной диффузии, если размеры молекул жидкости близки к размерам пор – молекулярной диффузией [33].

Количество перешедшего в раствор целевого вещества, кинетика процесса экстрагирования зависит от размера частиц пористого сырья. Перед стадией извлечения компонентов идет, как правило, стадия измельчения и гомогенизации сырья [33]. Предварительное измельчение твердых частиц существенно повышает эффективность процесса экстрагирования.

Растворители и экстрагенты должны удовлетворять следующим условиям [33]:

- 1) большая селективность;
- 2) малая растворимость в первичном растворителе;
- 3) большой коэффициент диффузии;
- 4) большой коэффициент распределения;
- 5) отсутствие пожароопасных свойств;
- 6) низкая коррозионная активность;
- 7) низкая температура замерзания;
- 8) малая токсичность;
- 9) низкая теплоемкость и высокая летучесть.

Выделяют две основные лимитирующие стадии процесса экстрагирования в системе твердое тело–жидкость [44, 49]:

- 1) внутридиффузионная – скорость процесса переноса вещества определяется скоростью диффузии в порах твердых частиц;
- 2) внешнедиффузионная – скорость процесса определяется скоростью диффузии в жидкости.

Если процесс экстрагирования сопровождается химической реакцией, то он может контролироваться:

- 1) внешней кинетикой – когда реагент имеет относительно высокую химическую активность, вследствие чего реакция протекает на поверхности пористого материала при условии, что скорость реакции лимитирует скорость всего процесса переноса вещества;
- 2) внутренней химической кинетикой – при условии, что пористый материал обладает относительно низкой химической активностью, а концентрация растворителя в порах равна концентрации в объеме жидкости.

Если извлекаемое вещество находится в порах и капиллярах в виде твердых частиц, то скорость процесса экстрагирования целевого компонента лимитируется скоростью протекания самой медленной стадии. В рассматриваемом случае имеют место следующие стадии: подвод растворителя к извлекаемому целевому компоненту в пористом теле, растворение этого компонента в растворителе, диффузия целевого компонента в растворителе в порах материала к поверхности раздела фаз и далее – в объем растворителя. В этом случае движущей силой является разность концентраций, а скорость процесса определяется скоростью диффузии [56].

В инженерной практике широко используется диффузионная модель извлечения, основанная на обработке экспериментальных данных в целях

получения эмпирических зависимостей для расчета кинетических коэффициентов. Это позволяет рассчитать концентрацию извлекаемого вещества в растворе в заданный момент времени [31, 33 – 39, 41, 42, 44, 58, 63 – 65].

Основными параметрами, характеризующими кинетику процесса экстрагирования в системе твердое тело–жидкость по диффузионной модели, являются концентрация извлекаемого вещества в растворе C_1 , эффективный коэффициент диффузии D_e , коэффициент массоотдачи β , а также массообменные критерии Фурье Fo_m и Био Bi_m .

При определении кинетики процесса экстрагирования по конвективно-диффузионной модели необходимо выделить гидравлическую, диффузионно-конвективную и диффузионную стадии процесса, определить среднее расстояние между соседними слоями l , площадь S контактирующих слоев, эффективный коэффициент диффузии D_e , коэффициент массоотдачи β [53, 54].

Определение среднего расстояния между соседними слоями и площади контактирующих слоев для пористых частиц достаточно сложная задача. В этом случае применение конвективно-диффузионной модели для расчета кинетики процесса экстрагирования проблематично. В связи с этим, наиболее часто используется диффузионная модель расчета кинетики процесса экстрагирования, основывающаяся на обработке экспериментальных данных [31, 32, 36 – 39, 42, 44].

Выше были представлены уравнения для расчета кинетики экстрагирования на основе решений диффузионных задач, полученных независимо друг от друга Г. А. Аксельрудом [29] и К. Н. Белоноговым [45], в которых фигурируют корни характеристических уравнений μ_n , и приведены сами характеристические уравнения для тел разной формы. Модели, приведенные в [29], можно описать общей формулой [27]:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)}{\left(1 + \frac{1}{Bi_m}\right)k_2^2 - 2(v+1)\left[\frac{k_2^2}{Bi_m} - 2(v+1)\beta'\right] + \left[\frac{k_2^2}{Bi_m} - 2(v+1)\beta'\right]^2} e^{-k_2^2 Fo_m}, \quad (2.90)$$

коэффициенты которой представлены зависимостями, приведенными в табл. 2.1 (обозначения – см. к формулам в параграфе 2.4).

2.1. Зависимости для расчета коэффициентов уравнения (2.90)

Параметр	Уравнение для тела в форме [27]		
	пластины	цилиндра	шара
A_n	$A_n = \frac{2}{\left(\frac{k_2^2}{Bi_m} - \beta'\right)^2 + k_2^2\left(\frac{1}{Bi_m} + 1\right) + \beta'}$	$A_n = \frac{4}{k_2^2 + \left(2\beta' + \frac{k_2^2}{Bi_m}\right)^2 + 4\beta'}$	$A_n = \frac{6}{\left(3\beta' - \frac{k_2^2}{Bi_m}\right)^2 + k_2^2\left(1 - \frac{1}{Bi_m}\right) + 9\beta'}$
A_n при $Bi_m \rightarrow \infty$	$A_n = \frac{2}{k_2^2 + b(1 + \beta')}$	$A_n = \frac{2}{k_2^2 + b(1 + \beta')}$	$A_n = \frac{6}{k_2^2 + 9\beta'(1 + \beta')}$
k_2	$ctgk_2 = \frac{k_2}{Bi_m} - \frac{\beta'}{k_2}$	$\frac{J_0(k_2)}{J_1(k_2)} = \frac{k_2}{Bi_m} - \frac{2\beta'}{k_2}$	$ctgk_2 = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{\frac{3\beta'}{k_2} - \frac{k_2}{Bi_m}}$
k_2 при $Bi_m \rightarrow \infty$	$tgk_2 = -\frac{k_2}{\beta'}$	$\frac{J_0(k_2)}{J_1(k_2)} = -\frac{k_2}{2\beta'}$	$ctgk_2 = \frac{1}{k_2} + \frac{k_2}{3\beta'}$

2.6. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ

Способы интенсификации процесса экстрагирования разнообразны и включают в себя различные приемы, которые ускоряют массоперенос и увеличивают выход целевого вещества [31, 37]. Классификация способов интенсификации процесса экстрагирования представлена на рис. 2.6.

Одним из эффективных технологических устройств одновременного проведения процессов измельчения твердых частиц, гомогенизации и экстрагирования в одной активной зоне является роторный импульсный аппарат (РИА). Он позволяет получать стабильные, тонкодисперсные суспензии и интенсифицировать процесс извлечения целевых веществ из твердых частиц.

При обработке гетерогенных или гомогенных жидкостей в РИА происходят структурные преобразования на микро- и наноуровне. Обработка жидкости в РИА вызывает изменения ее физико-химических параметров, интенсифицирует массообменные и гидромеханические процессы. Обрабатываемая жидкость подвергается в РИА многофакторному воздействию импульсного характера, которое вызывают гидродинамические вихри, импульсы давления, развитую кавитацию. Принципиальная схема РИА радиального типа представлена на рис. 2.7.

Роторный импульсный аппарат работает следующим образом. Обрабатываемая жидкость поступает в полость ротора 1 через входной патрубок 4, проходит через каналы ротора 2 и каналы статора 5, рабочую камеру 7 и выводится из аппарата через выходной патрубок 6. При вращении ротора 1 происходит периодическое совмещение, а также перекрытие каналов ротора 2 и каналов статора 5. В момент времени, когда каналы ротора перекрыты стенкой статора 3, давление в полости ротора возрастает, а в момент совмещения каналов давление за короткий период времени сбрасывается. В канал статора вместе с потоком жидкости распространяется импульс давления, возникает избыточное давление и кратковременный импульс пониженного («отрицательного») давления, так как совмещение каналов ротора и статора завершилось, и подача жидкости в канал статора осуществляется только за счет малого «транзитного» течения из радиального зазора между ротором и статором. Вошедший в канал статора объем жидкости стремится к выходу из канала, а инерционные силы создают локальные зоны понижения давления в жидкости, что вызывает кавитационное воздействие на обрабатываемую суспензию. В связи с тем, что скорость потока жидкости в канале статора велика и имеет флуктуации, поток имеет развитую турбулентность. Рабочая камера 7 является коллектором для жидкости, прошедшей через каналы статора. При коротких каналах статора рабочая камера принимает на себя основной гидро-

акустический и гидродинамический импульс, который быстро гасится за счет большого присоединенного объема жидкости и мощного кругового потока, стремящегося к выходному патрубку 6 [66].



Рис. 2.6. Способы интенсификации процесса экстрагирования

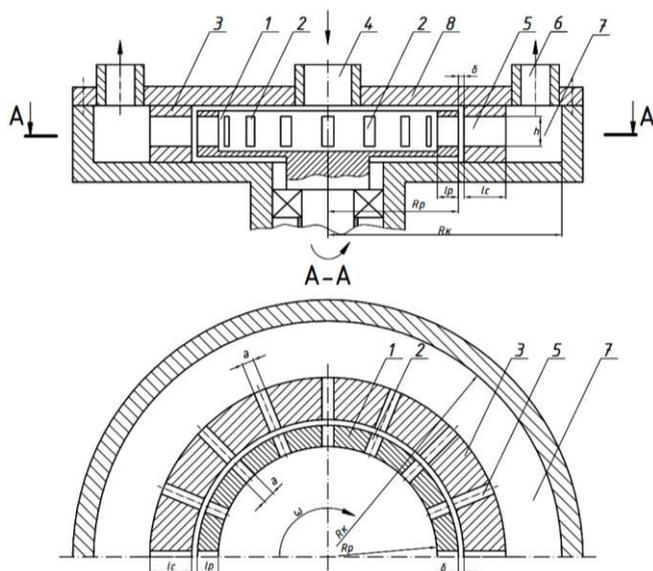


Рис. 2.7. Схема роторного импульсного аппарата радиального типа:
 1 – ротор; 2 – каналы ротора; 3 – статор; 4 – входной патрубок; 5 – каналы статора;
 6 – выходной патрубок; 7 – рабочая камера; 8 – крышка

На рисунке 2.8 изображен роторный импульсный аппарат осевого типа. Роторный импульсный аппарат содержит ротор 3 в форме диска, в котором выполнены каналы 4. К корпусу 5 прикреплена крышка 6, в которой установлен статор 1 в форме диска, имеющий каналы 2. В крышке 6 установлен патрубок 8 для выхода обрабатываемой жидкости, в корпусе 5 – патрубок 7 для входа обрабатываемой жидкости.

Обрабатываемая жидкость подается под давлением через входной патрубок 7, проходит через каналы ротора 4, каналы статора 2 и выводится из аппарата через выходной патрубок 8. При вращении ротора 3 его каналы 4 периодически совмещаются с каналами 2 статора 1.

При периодическом совмещении каналов ротора и статора РИА происходит переменное изменение расхода жидкости через аппарат, скорости потока и давления, что вызывает пульсации скорости потока и пульсации давления в аппарате.

Пульсации скорости потока жидкости создают высокие градиенты скоростей движения жидкости относительно измельченных твердых частиц, а также способствуют постоянному обновлению поверхности фазового контакта. В момент полного совмещения каналов ротора с каналами статора происходит локальное понижение давления в объеме потока жидкости, увеличение скорости потока и возникает эффект гидродинамической кавитации. Кавитационные явления представляют собой эффективное средство концентрации энергий низкой плотности звуковой волны и пульсирующего потока жидкости в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и схлопыванием кавитационных пузырьков.

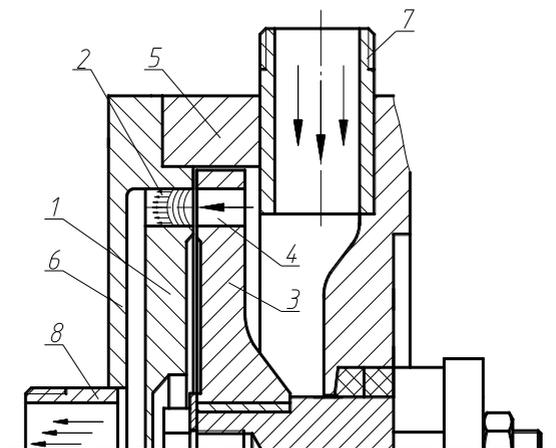


Рис. 2.8. Схема роторного импульсного аппарата осевого типа:
1 – статор; 2 – каналы статора; 3 – ротор; 4 – каналы ротора; 5 – корпус;
6 – крышка; 7 – входной патрубок; 8 – выходной патрубок

Наиболее активными зонами по эффектам воздействия на жидкость в РИА являются полость ротора, канал ротора, зазор между ротором и статором, канал статора, рабочая камера. При вращении ротора, в зазоре между ротором и статором возникают большие сдвиговые напряжения. Кинетическая энергия вращающегося ротора затрачивается на преодоление сил трения [66, 67].

Частицы суспензии, находящиеся в зазоре между ротором и статором, подвергаются механическому воздействию, которое вызывает их деформацию и разрушение. При разрушении частицы происходят деформация и разрушение структуры клеток, пор и капилляров, открываются новые полости, обновляется и увеличивается площадь контакта фаз.

При «закрытых» каналах ротора (каналы ротора не совмещены с каналами статора) давление в каналах ротора растет за счет непрерывного нагнетания потока жидкости подающим насосом и(или) центробежной силы. При совмещении каналов ротора с каналами статора, в каналы статора распространяется импульс давления. Твердые частицы до момента совмещения каналов ротора и статора находятся в полости ротора и каналах ротора. Силы инерции прижимают твердые частицы к стенке ротора до момента начала совмещения каналов ротора с каналами статора. Центробежная сила проталкивает частицы в зазор между ротором и статором. При совмещении канала ротора с каналом статора, частицы начинают двигаться вместе с потоком жидкости и на высокой скорости выбрасываются в канал статора [66 – 68].

На процесс измельчения частиц при обработке суспензии в РИА влияют различные геометрические и режимные параметры аппарата. При увеличении значений вязкости и плотности суспензии снижается величина ударных воздействий [69, 70], что вызывает снижение эффективности измельчения. Одним из основных параметров, влияющих на измельчение частиц в РИА, является зазор между ротором и статором. Чем больше зазор, тем хуже проходит измельчение частиц.

Рабочая камера и каналы статора РИА также служат активными зонами при прохождении потока суспензии через аппарат. При распространении в каналах статора импульса избыточного давления, вслед за ним возникает кратковременный импульс пониженного («отрицательного») давления. Объем жидкости, вошедший в канал статора, стремится к выходу из канала, появляются инерционные силы, создающие растягивающие напряжения в жидкости, которые распространяются в рабочую камеру и вызывают эффект гидродинамической кавитации. Появляются кавитационные пузырьки, которые при воздействии импульса пониженного давления увеличиваются в размерах, пульсируют и при увеличении давления в канале статора – схлопываются [66, 71].

Кавитация возникает в движущемся потоке жидкости, что обуславливает сложность описания данного эффекта. Кавитационные пузырьки образуются, распространяются и начинают схлопываться в канале статора, а затем выносятся потоком суспензии и захлопываются в рабочей камере.

Повысить эффективности работы РИА можно за счет оптимизации его геометрических и режимных параметров. Уменьшение зазора между ротором и статором, увеличение радиуса ротора, давления на входе в аппарат, скорости вращения ротора позволяет существенно усилить механический, гидродинамический и акустический факторы воздействия на обрабатываемую суспензию. Указанные изменения режимных и геометрических параметров РИА обеспечивают увеличение срезающих и сдвиговых напряжений для твердых частиц в зазоре между ротором и статором, интенсивную турбулентность в каналах ротора и статора, увеличение амплитуды импульсов давления и скорости потока, развитие кавитационных эффектов в канале статора и рабочей камере.

Усиление механического, гидродинамического и акустического факторов воздействия в РИА существенно интенсифицирует процессы диспергирования частиц и извлечения целевого вещества в жидкость. Влияние факторов воздействия в РИА на кинетику и энергозатраты процесса экстрагирования необходимо рассматривать в совокупности и взаимосвязи кинетических, энергетических, аппаратурных, и технологических параметров и характеристик при осуществлении процесса экстрагирования в установках с применением роторного импульсного аппарата.

2.7. АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ ГУМАТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ

Структура капиллярно-пористых тел, к которым относят также биогумус, торф и сапрпель, представляет собой разветвленный комплекс пор и капилляров различной длины и диаметра, который также изменяется по длине капилляра. Капилляры пронизывают всю твердую частицу гуматосодержащего сырья, пересекаются между собой и порами. Некоторые поры и капилляры не соединены с соседними порами и капиллярами и являются «глухими». [63, 69, 72 – 74]. Открытые капилляры и поры служат транспортной системой для переноса целевого вещества из глубины твердых частиц и материалов в жидкую фазу.

Торф, биогумус и сапрпель являются дисперсными системами, содержащими твердые частицы различного фракционного состава. В ходе их переработки происходит изменение структуры, укрупнение частиц, в них также наблюдаются процессы кристаллизации, конденсации, коагуляции [75 – 80].

Кинетику процесса экстрагирования капиллярно-пористых тел и материалов описывают на основе уравнения (2.48). Для процесса экстрагирования, осуществляемого на реальном технологическом оборудовании, для уравнения (2.48) используют определенные допущения и упрощения [31].

Допущения, которые необходимо принять для определения кинетических зависимостей процесса экстрагирования целевого компонента из торфа и биогумуса при обработке суспензии в установке на базе РИА, сформулируем следующим образом:

- процесс экстрагирования протекает при полном (идеальном) вытеснении твердой и жидкой фазы из РИА;
- форма твердых частиц торфа и биогумуса при циклической многократной обработке в РИА приближается к форме шара;
- структура обрабатываемых частиц торфа и биогумуса изотропна;
- процесс переноса вещества диффузионный и происходит в изотропной среде;
- условия проведения диффузионного процесса изотермические;
- извлекаемое вещество равномерно распределено по объему частиц до начала обработки суспензии;
- процесс экстрагирования периодический, проходит до достижения концентрации насыщения в растворе;
- процесс экстрагирования проводится достаточно длительное время, устанавливается равновесие;
- концентрация целевого вещества в экстрагенте в зависимости от времени обработки суспензии изменяется по экспоненциальному закону;
- массоперенос лимитируется внутренней диффузией извлекаемого вещества, режим экстрагирования внутридиффузионный.

На основе сделанных допущений равновесная концентрация в жидкости достигается при достаточно большом времени проведения процесса экстрагирования τ .

Коэффициенты молекулярной и турбулентной диффузий, градиент концентрации растворяемого вещества вблизи поверхности определяют скорость массоотдачи от поверхности частицы, движущейся в развитом турбулентном потоке [81] (см. также уравнение (2.26)):

$$i = -(D + D_{\tau}) \frac{dc}{dy}, \quad (2.91)$$

где D – коэффициент турбулентной диффузии; y – внешняя нормаль к поверхности массообмена.

В соответствии с моделью затухания турбулентности в вязком подслое [81], величина коэффициента турбулентной диффузии вблизи твердой поверхности определяется по уравнению [82, 83]:

$$D_{\tau} = \delta_0 \nu_0 (y/\delta_0)^4, \quad (2.92)$$

где δ_0 – толщина вязкого подслоя; ν_0 – характеристическая скорость турбулентных пульсаций; y – расстояние от поверхности массообмена.

Увеличение D_T приводит к быстрому снижению градиента концентрации в соответствии с уравнением (2.91). По уравнению (2.92) коэффициент турбулентной диффузии D_T пропорционален y^4 . Изменение концентрации в пределах вязкого подслоя принимается равным разности концентраций между границей раздела и ядром потока [81]. Диффузионное сопротивление вязкого подслоя $R_d = 1/\beta$ определяется по формуле:

$$R_d = \frac{C_{\text{нас}} - C}{i} = \int_0^{\infty} \frac{dy}{D + \nu_0 y^4 / \delta_0^3} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt[4]{\frac{\delta_0^3}{\nu_0 D^3}}, \quad (2.93)$$

а коэффициент массоотдачи – по формуле:

$$\beta = 0,9 \cdot \sqrt[4]{\nu_0 D^3 / \delta_0^3}. \quad (2.94)$$

Величины δ_0 и ν_0 зависят от условий перемешивания внешней фазы, и описываются системой уравнений:

$$\text{Re}_\delta = \nu_0 \delta_0 / \nu = 11,5, \quad (2.95)$$

$$\nu_0 = \varepsilon_0^{1/3} \delta_0^{1/3}. \quad (2.96)$$

Для экстрагирования в системе «твердое тело–жидкость» в условиях интенсивного перемешивания и высокоскоростных режимах движения фаз относительно друг друга, с учетом соотношений (2.95) и (2.96), уравнение для определения коэффициента массоотдачи принимает вид [81, 84]:

$$\beta = 0,267 \cdot \left(\varepsilon \frac{\mu}{\rho} \right)^{0,25} \text{Sc}^{-0,75}. \quad (2.97)$$

С учетом того, что ряд в правой части уравнения (2.90) быстро сходится и значения критерия Био массообменного $\text{Bi}_m \rightarrow \infty$, что соответствует условиям экстрагирования из растительных материалов во внутридиффузионном кинетическом режиме [38], для упрощения расчета кинетического уравнения процесса экстрагирования учитывается только первый член ряда уравнения (2.90) [31, 36, 38] – регулярный режим диффузии [28]. Запишем решение для этого случая:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta'} - A_1 \exp(-k_2^2 \text{Fo}_m), \quad (2.98)$$

где A_1 – первый предэкспоненциальный множитель в решениях задачи (2.90), а k_2 – первый положительный корень в характеристических урав-

нениях, приведенных в табл. 2.1; $\beta' = V/W$ – соотношение объемных расходов фаз; $Fo_m = \frac{D_e \tau}{R^2}$.

Эффективный коэффициент диффузии D_e определяют в следующей последовательности. Вначале, по имевшим место в эксперименте расходам фаз, рассчитывается параметр $\beta' = V/W$. Затем из экспериментальных кривых кинетики, представленных в полулогарифмических координатах $\ln\left(\frac{1}{1+\beta'} - \frac{C_0 - C_p}{C_0 - C_m}\right) = f(\tau)$, находят эффективный коэффициент диффузии D_e .

Перепишем (2.98) в виде

$$\ln\left(\frac{1}{1+\beta'} - \frac{C_p - C_1}{C_0 - C_H}\right) = \ln A_1 - k_2^2 \frac{D_e \tau}{R^2}. \quad (2.99)$$

Из (2.99) видно, что величина $\ln\left(\frac{1}{1+\beta'} - \frac{C_0 - C_p}{C_0 - C_m}\right)$ линейно зависит от τ , тангенс угла наклона прямой линии с углом наклона α равен $\operatorname{tg} \alpha = k_2^2 \frac{D_e}{R^2}$. Строим графическую зависимость (2.99), определяем из нее

$\operatorname{tg} \alpha$ и рассчитываем коэффициент D_e : $D_e = \operatorname{tg} \alpha \frac{R^2}{k_2^2}$. Для определения

основных кинетических характеристик процесса экстрагирования извлекаемых веществ из твердых частиц суспензии, обрабатываемой в РИА, необходимо на основании данных экспериментальных исследований определить значения концентраций C_p , C_0 , C_H , C_1 .

Коэффициент массоотдачи для процесса экстрагирования веществ в аппарате РИА вычисляется по уравнению (2.97).

Удельную энергию, которая необходима для работы РИА при обработке суспензии, можно рассчитать на основе разных подходов, предложенных в работах [66 – 68, 85 – 91]. Эти методики учитывают физические характеристики суспензии, геометрические и режимные параметры аппарата.

Так в работе [92] для расчета удельной энергии ε (Вт/кг), подведенной к единице массы суспензии при ее обработке в установке на базе РИА, предлагается формула:

$$\varepsilon = \frac{(N + N_H)}{m}, \quad (2.100)$$

где N – затраты мощности на вращение ротора РИА, Вт; N_H – затраты мощности на подачу жидкости насосом, Вт.

Обобщенная зависимость, описывающая кинетику экстрагирования целевого вещества из твердых частиц в жидкость, можно представить в следующем виде:

$$\bar{E} = \frac{C_0 - \bar{C}(\tau)}{C_0 - C_m} = f(\text{Fo}_m, \text{Bi}_m, \text{Re}, \Gamma, \beta'), \quad (2.101)$$

в котором $C_m = C_{1.н}$ – для замкнутого и прямоточного процессов; $C_m = C_{1.к}$ – для противоточного процесса.

В том случае, когда применение аналитической математической модели для расчета кинетики экстрагирования в РИА затруднительно (например, когда форму частиц нельзя уподобить неограниченной пластине, бесконечному цилиндру или шару), можно обобщить результаты экспериментальных исследований в виде критериального уравнения, в котором определяемым критерием является критерий Fo_m , содержащий искомую величину – время τ_k , а определяющими критериями – все остальные безразмерные величины, существенные для процесса

$$\text{Fo}_m = f(\bar{E}_k, \text{Bi}_m, \text{Re}, \text{Sc}, L/G), \quad (2.102)$$

где $\text{Fo}_m = \frac{D_e \tau_k}{l^2}$, τ_k – продолжительность процесса до достижения конеч-

ной концентрации \bar{C}_k , с; l – линейный размер, принятый при обработке

опытных данных за масштаб длины, м; $\bar{E}_k = \frac{C_0 - \bar{C}_k}{C_0 - C_m}$ – относительная

концентрация; L/G – соотношение жидкой и твердой фаз, кг/кг.

Экстрагирование из твердой фазы – массообменный процесс, поэтому к нему применимы уравнения массопередачи, записанные по твердой или жидкой фазам. С учетом этого, при испытании РИА опытные данные можно обрабатывать также на основе уравнений массопередачи, записанных по твердой или жидкой фазе. В этом случае из опытов рассчитываются коэффициенты массопередачи (по твердой или жидкой фазе), с использованием которых, а также с использованием средних движущих сил процесса при кинетическом расчете экстрактора, определяют рабочий объем установки на базе РИА. Этот подход соответствует использованию неподвижной (эйлеровой) системы координат, о которой шла речь в параграфе 2.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2

1. **Рудобашта, С. П.** Математическое моделирование процесса конвективной сушки дисперсных материалов / С. П. Рудобашта // Известия Российской академии наук. Энергетика. – 2000. – № 4. – С. 98 – 108.
2. **Масштабный** переход в химической технологии. Разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования / под ред. А. М. Розена. – М. : Химия, 1980. – 319 с.
3. **Кафаров, В. В.** Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии / В. В. Кафаров, И. Н., Дорохов. – М. : Наука, 1976. – 500 с.
4. **Рудобашта, С. П.** Химическая технология: диффузионные процессы / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов – 3-е изд., перер. и доп. – М. : Юрайт, 2018. – Ч. 1. – 283 с.
5. **Рудобашта, С. П.** Химическая технология: диффузионные процессы. / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов – 3-е изд., перер. и доп. – М. : Юрайт, 2018. – Ч. 2. – 296 с.
6. Carman, P. C. Flow of Gases through Porous Media / P. C. Carman. – London : Acad. Press, 1956. – 182 p.
7. **Кузнецкий, Р. С.** О коэффициенте извилистости пористой среды / Р. С. Кузнецкий // Теор. основы хим. технологии. – 1983. – Т. 17, № 2. – С. 194 – 198.
8. **Казанский, А. Б.** Теория коэффициента извилистости среды / А. Б. Казанский // Докл. АН СССР. – 1973. – № 3. – С. 552 – 559.
9. **Рудобашта, С. П.** Исследование диффузионной теплопроводности при мембранной дистилляции / С. П. Рудобашта, И. Б. Елкина // Теор. основы хим. технологии. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 363 – 368.
10. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
11. **Wilke, C.** Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions / C. Wilke, P. Chang // AIChE J. – 1955. – V. 1, No. 2. – P. 264 – 270.
12. **Scheibel, E. G.** Correspondence. Liquid diffusivities. Viscosity of Gases / E. G. Scheibel // Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46, No. 9. – P. 2007–2008.
13. **Рамм, В. М.** Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М. : Химия, 1976. – 655 с.
14. **Ruckenstein, E.** A Note Concerning Turbulent Exchange of Heat or Mass with a Boundary / E. Ruckenstein // Chem. Eng. Sci. – 1958. – V. 7, No. 4. – P. 265 – 268.
15. **Левич, В. Г.** Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – 2-е изд. – М. : Физматгиз, 1959. – 700 с.

16. **Sherwood, T. K.** Mass Transfer to a Turbulent Fluid with and without Chemical Reaction / T. K. Sherwood, J. M. Ryan // Chem. Eng. Sci. – 1959. – V. 11, No. 2. – P. 81.
17. **Lewis, W. K.** Principles of Gas Absorption / W. K. Lewis, W. G. Whitman // Ind. Eng. Chem. – 1924. – V. 16, No. 12. – P. 1215 – 1219.
18. **Аксельруд, Г. А.** Диффузия от поверхности шара / Г. А. Аксельруд // ЖФХ. – 1953. – Т. 27, Вып. 10. – С. 1446 – 1451.
19. **Верхола, А. В.** Интенсификация процессов тепло- и массообмена при экстракции сахара из свеклы : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. В. Верхола. – Киев, 1967.
20. **Chilton, T. H.** Mass Transfer (Absorption) Coefficients-Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Function / T. H. Chilton, A. P. Colburn // Ind. Eng. Chem. – 1934. – V. 26, No. 11. – P. 1183 – 1187.
21. **Лойцянский, Л. Г.** Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. – М. : Наука, 1973. – 847 с.
22. **Diffusion Rates in Extraction of Porous Solids. II. Two-phase extractions** / E. L. Piret, R. A. Ebel, C. T. Kiang, W. P. Armstrong // Chem. Eng. Prog. – 1951. – V. 47, No. 12. – P. 628 – 636.
23. **Crosier, H. E.** Washing in Porous Media / H. E. Crosier, L. E. Brownell // Ind. Eng. Chem. – 1952. – V. 44, No. 3. – P. 631 – 635.
24. **Динамика** извлечения иода из слоя силикагеля / М. В. Товбин и др. // Украинский химич. журн. – 1963. – Т. 19, № 2. – С. 119 – 124.
25. **Лыков, А. В.** Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М. : Высшая школа, 1967. – 600 с.
26. **Берлинер, Л. Б.** Решение задачи определения коэффициента диффузии по кинетическим данным о перемещении поверхности фронта растворения в гладкостенном капилляре / Л. Б. Берлинер, Л. Д. Берлинер // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, Вып. 9. – С. 2357 – 2360.
27. **Аксельруд, Г. А.** Введение в капиллярно-химическую технологию / Г. А. Аксельруд, М. А. Альтшулер. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
28. **Рудобашта, С. П.** Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
29. **Аксельруд, Г. А.** Массообмен в системе твердое тело–жидкость / Г. А. Аксельруд. – Львов : Изд-во Львовского университета, 1970. – 188 с.
30. **Лысянский, В. М.** Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет / В. М. Лысянский. – М. : Пищевая пром-сть, 1973. – 224 с.
31. **Аксельруд, Г. А.** Экстрагирование (система твердое тело–жидкость) / Г. А. Аксельруд, В. М. Лысянский. – Л. : Химия, 1974. – 256 с.
32. **Crank, J.** The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford University Press, second edition, 1975. – 414 p.
33. **Романков, П. Г.** Экстрагирование из твердых материалов / П. Г. Романков, М. И. Курочкина. – Л. : Химия, 1983. – 256 с.
34. **Лысянский, В. М.** Экстрагирование в пищевой промышленности / В. М. Лысянский, С. М. Гребенюк. – М. : Агрпромиздат, 1987. – 187 с.

35. **Рудобашта, С. П.** Диффузия в химико-технологических процессах / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 2010. – 479 с.

36. **Исследование** скорости экстрагирования компонентов из древесного сырья / И. В. Новикова, Г. В. Агафонов, Т. С. Корниенко, О. Ю. Мальцева // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2012. – № 3. – С. 99 – 103.

37. **Аксельруд, Г. А.** Растворение твердых веществ / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М. : Химия, 1977. – 272 с.

38. **Коптелова, Е. Н.** Исследование кинетики массопереноса в процессе экстрагирования бересты / Е. Н. Коптелова, Н. А. Кутакова, С. И. Третьяков // Изв. высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2013. – № 4. – С. 119 – 128.

39. **Интенсификация** экстрагирования компонентов из древесины дуба с помощью ультразвука / И. В. Новикова и др. // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2014. – № 10. – С. 34 – 37.

40. **Иванов, С. С.** Кинетика извлечения экстрактивных веществ из люпина с различной геометрической формой / С. С. Иванов, Ю. И. Шишацкий, С. Ю. Плюха // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 1(59). – С. 36 – 39.

41. **Шишацкий, Ю. И.** Определение коэффициентов диффузии экстрактивных веществ в люпине / Ю. И. Шишацкий, С. Ю. Плюха, С. С. Иванов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 2(60). – С. 28 – 32.

42. **Расчет** кинетики процессов экстрагирования из однородно-пористых материалов / С. П. Рудобашта, А. М. Климов, Ю. А. Тепляков, В. М. Нечаев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 15, Вып. 2. – С. 594 – 598.

43. **Островский, Г. М.** Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / Г. М. Островский. – СПб. : НПО «Профессионал», 2006. – Ч. 2. – 916 с.

44. Рудобашта, С. П. Электроразрядное экстрагирование : учебное пособие / С. П. Рудобашта, В. Т. Казуб. – М. : ООО «ИКЦ Колос-С», 2022. – 261 с.

45. **Белоногов, К. Н.** Физико-химические основы процессов фибрования и выщелачивания в производстве фибры / К. Н. Белоногов. – Л. : Госхимиздат, 1958. – С. 105 – 144.

46. **Rosen, J. V.** General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds / J. V. Rosen // Ind. Eng. Chem. – 1954. – V. 46, No. 8. – P. 1590 – 1594.

47. **Динамика** диффузионного извлечения веществ из алюмогеля / М. В. Товбин и др. // Коллоидн. журн. – 1963. – Т. 25, № 4. – С. 472 – 477.

48. **О динамике** извлечения вещества из пористых материалов / М. В. Товбин и др. // Украинский химич. журн. – 1963. – Т. 29, № 11. – С. 1135 – 1142.

49. **Веригин, Н. Н.** К расчету промывания засоленных почв / Н. Н. Веригин и др. // Тр. координационного совещания по гидротехнике. – 1967. – № 35. – С. 27 – 36.

50. **Лысянский, В. М.** Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет / В. М. Лысянский. – М. : Пищевая пром-сть, 1973. – 224 с.

51. **Лысянский, В. М.** Экстрагирование в пищевой промышленности / В. М. Лысянский, С. М. Гребенюк. – М. : Агропромиздат, 1987. – 188 с.

52. **Влияние** наложения ноля низкочастотных колебаний на эффективность экстрагирования и математическая модель процесса / Р. М. Малышев и др. // Докл. АН СССР. – 2001. – Т. 381, № 6. – С. 800.

53. **Абиев, Р. Ш.** Исследование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой / Р. Ш. Абиев // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 74, № 5. – С. 754 – 761.

54. **Абиев, Р. Ш.** Моделирование процесса экстрагирования из капиллярно-пористой частицы с бидисперсной структурой / Р. Ш. Абиев, Г. М. Островский // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 270 – 275.

55. **Иванов, Е. В.** Элементарные модели экстрагирования из пористых частиц под действием импульсов давления / Е. В. Иванов, Ю. И. Бабенко // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 1487 – 1492.

56. **Белоглазов, И. Н.** Твердофазные экстракторы / И. Н. Белоглазов. – Л. : Химия, 1985. – 240 с.

57. **Касаткин, А. Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М. : Химия, 1971. – 784 с.

58. **Дытнерский, Ю. И.** Процессы и аппараты химической технологии : учебник для вузов. В 2-х кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. – 2-е изд. – М. : Химия, 1995. – 368 с.

59. **Иванов, Е. В.** Экстрагирование из волокнистых пористых материалов : дис. ... д-ра техн. наук / Е. В. Иванов. – СПб., 2008. – 336 с.

60. **Рудобашта, С. П.** Математическое моделирование процесса экстрагирования целевого компонента из тел сферической формы в полунепрерывном процессе / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева, Э. М. Карташов // Инж.-физ. журнал. – 2016. – Т. 89, № 3. – С. 595 – 602.

61. **Рудобашта, С. П.** Математическое моделирование процесса экстрагирования целевого компонента из тел цилиндрической формы в полунепрерывном процессе / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева, Э. М. Карташов // Инж.-физ. журнал. – 2017. – Т. 90, № 4. – С. 841 – 849.

62. **Рудобашта, С. П.** Математическое моделирование процесса экстрагирования целевого компонента из тел пластинчатой формы в полунепрерывном процессе / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева, Э. М. Карташов // Инж.-физ. журнал. – 2018. – Т. 52, № 1. – С. 53 – 59.

63. **Mathematical Modeling of Caffeine Kinetic During Solid–Liquid Extraction of Coffee Beans / P. Espinoza et al. // J.Food Engineering.** – 2007. – No. 81. – P. 72 – 78.

64. Solid-Liquid Extraction of Betel Leaves (Piper Betle L.) / K. Y. Pin et al. // J. Food Process Eng. – 2011. – No. 34. – P. 549 – 565.

65. **Chilev, C.** A New Empirical Model for Calculation the Effective Diffusion Coefficient for Solid–Liquid Extraction from Plants / C. Chilev, V. Koleva, E. Simeonov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – No. 53. – P. 6288 – 6296.

66. **Промтов, М. А.** Пульсационные аппараты роторного типа: Теория и практика / М. А. Промтов. – М. : Машиностроение, 2001. – 260 с.

67. **Балабышко, А. М.** Роторные аппараты с модуляцией потока и их применение в промышленности / А. М. Балабышко, В. Ф. Юдаев. – М. : Недра, 1992. – 176 с.

68. **Балабудкин, М. А.** Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности / М. А. Балабудкин. – М. : Медицина, 1983. – 160 с.

69. **Ермилов, П. И.** Диспергирование пигментов / П. И. Ермилов. – М. : Химия, 1971. – 300 с.

70. **Зайцев, А. М.** Теория и практика переработки сыпучих материалов / А. М. Зайцев, Д. О. Бытев, В. Н. Сидоров // Журнал Всесоюз. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 390.

71. **Юдаев, В. Ф.** Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды / В. Ф. Юдаев // Теорет. основы хим. технол. – 1994. – Т. 28, № 6. – С. 581. – 590.

72. **Бутырин, Г. М.** Высокопористые углеродные материалы / Г. М. Бутырин. – М. : Химия, 1976. – 192 с.

73. **Суворов, В. И.** Пористая структура торфа / В. И. Суворов // Тр. ИНСТОРФА. – 2011. – № 3(56). – С. 12 – 26.

74. **Караванова, Е. И.** Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв / Е. И. Караванова // Почвоведение. – 2013. – № 8. – С. 924 – 936.

75. **Пичугин, А. В.** Микроструктура торфа / А. В. Пичугин // Сборник трудов юбилейной секции, посвященной 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева. – М. : АН СССР, 1949. – С. 627 – 633.

76. **Пичугин, А. В.** Структура торфа и ее значение в технологии торфяного производства / А. В. Пичугин // Тр. МТИ. – 1953. – № 2. – С. 52 – 62.

77. **Гамаюнов, Н. И.** Тепло- и массоперенос в торфяных системах : дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.05 / Н. И. Гамаюнов. – Калинин, 1967. – 41 с.

78. **Лиштван, И. И.** Исследование физико-химической природы торфа в процессе структурообразования в торфяных системах с целью

регулирования свойств : дис. д-ра. техн. наук: 05.15.05 / И. И. Лиштван. – Калинин, 1969. – 62 с.

79. **Афанасьев, А. Е.** Физические процессы теплопереноса и структурообразования в технологии торфяного производства : автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.05 / А. Е. Афанасьев. – КПИ. – 1984. – 40 с.

80. **Терентьев, А. А.** Управление структурообразованием в торфяных системах при получении бытового топлива : дис. д-ра техн. наук: 05.15.05 / А. А. Терентьев. – Минск, 1989. – 45 с.

81. **Брагинский, Л. Н.** Перемешивание в жидких средах / Л. Н. Брагинский, В. И. Бегачев, В. М. Барабаш. – Л. : Химия, 1984. – 336 с.

82. **Ландау, Л. Д.** Механика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Гостехиздат, 1953. – 788 с.

83. **Колмогоров, А. Н.** Рассеяние энергии при локально изотропной турбулентности / А. Н. Колмогоров // ДАН СССР. – 1941. – Т. 32. – С. 19 – 21.

84. **Обухов, А. М.** О распределении энергии в спектре турбулентного потока / А. М. Обухов // Изв. АН СССР. Сер. Геогр. и геофиз. – 1941. – Т. 5, № 4-5. – С. 455 – 458.

85. **Романков, П. Г.** Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой) / П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская, В. Ф. Фролов. – Ленинград : Химия, 1975. – 336 с.

86. **Кокушкин, О. А.** О расчете мощности ротационных аппаратов / О. А. Кокушкин, А. А. Барам, И. С. Павлушенко // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42, № 8. – С. 1793 – 1798.

87. **О гидромеханических закономерностях работы роторно-пульсационных аппаратов / П. П. Дерко и др. // Теоретические основы химической технологии. – 1973. – Т. 7, № 1. – С. 123 – 125.**

88. **Богданов, В. В.** Эффективные малообъемные смесители / В. В. Богданов, Е. И. Христофоров, Б. А. Клоцунг. – Л. : Химия, 1989. – 224 с.

89. **Балабышко, А. М.** Гидромеханическое диспергирование / А. М. Балабышко, А. И. Зимин, В. П. Ружицкий. – М. : Наука, 1998. – 330 с.

90. **Иванец, Г. Е.** Энергетическая характеристика роторно-пульсационного аппарата / Г. Е. Иванец, В. А. Плотников, П. В. Плотников // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 9. – С. 1511 – 1514.

91. **Червяков, В. М.** Определение энергозатрат в роторных аппаратах / В. М. Червяков, А. А. Коптев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2005. – № 4. – С. 10 – 12.

92. **Intensification of Humic Acid Extraction by Pulse Flow of Vermicompost and Saproel Slurries / M. Promtov, A. Stepanov, A. Aleshin, M. Kolesnikova // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – V. 108. – P. 217 – 221.**

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ

3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ НА БАЗЕ РОТОРНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СУСПЕНЗИЙ

Экспериментальные исследования процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа, биогумуса и сапропеля проводились на двух установках, включающих в себя РИА и другое оборудование. Обобщенная схема экспериментальных установок показана на рис. 3.1.

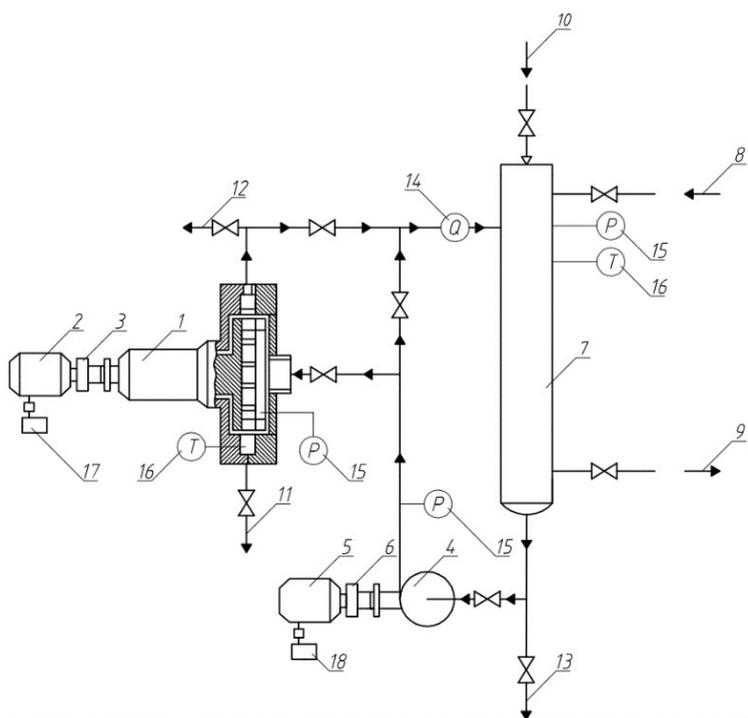


Рис. 3.1. Обобщенная схема экспериментальных установок на базе РИА:
1 – РИА; 2 – электродвигатель РИА; 3 – упругая втулочно-пальцевая муфта (МУВП); 4 – насос; 5 – электродвигатель насоса; 6 – МУВП насоса; 7 – емкость исходной суспензии; 8, 9 – патрубки ввода и отвода охлаждающей воды; 10 – патрубок залива жидкости; 11 – патрубок отбора проб; 12 – патрубок удаления воздуха; 13 – сливной патрубок; 14 – расходомер; 15 – манометры; 16 – датчики температуры; 17, 18 – частотные преобразователи

Экспериментальная установка включала в себя взаимозаменяемые роторные импульсные аппараты РИА–150, РИА–250 (1), каждый из которых был смонтирован на индивидуальной станине. Экспериментальные данные, полученные на РИА промышленного типа, позволяют использовать полученные закономерности и характеристики для разработки и проектирования промышленных установок без применения приемов масштабирования, так как РИА и насосы обеспечивают производительность и эффективность обработки, которая требуется для реальных установок.

Для экспериментальных исследований основных характеристик РИА использовались аппараты, геометрические и режимные параметры которых приведены в табл. 3.1. В качестве основных параметров обозначены: $a_{p,c}$ – ширина каналов ротора и статора, м; b_p – расстояние между стенками каналов ротора, м; b_c – расстояние между стенками каналов статора, м; R_4 – радиус ротора, м; h – высота каналов ротора и статора, м; δ_1 – зазор между ротором и статором, м; $l_{p,c}$ – длина ротора и статора, м; z – количество каналов ротора и статора, м; ω – угловая скорость, 1/с; Q – расход м³/с; N – мощность электродвигателя, Вт.

Основные технические характеристики РИА представлены в табл. 3.1.

3.1. Параметры роторных импульсных аппаратов

РИА-150		РИА-250	
ω	50...450 с ⁻¹	ω	50...450 с ⁻¹
Q	1...7 м ³ /ч	Q	5...40 м ³ /ч
N	до 5 кВт	N	до 18 кВт
a_p	3 мм	a_p	3 мм
a_c	3 мм	a_c	3 мм
l_p	12 мм	l_p	16 мм
l_c	17 мм	l_c	25 мм
R_4	75 мм	R_4	125 мм
δ_1	0,1 мм	δ_1	0,1 мм
z	18	z	36
h	16 мм	h	50 мм
b_p	22 мм	b_p	19 мм
b_c	22 мм	b_c	19 мм

При изменении частоты вращения ротора и(или) изменении подачи насоса можно увеличивать или уменьшать интенсивность обработки суспензии в РИА. Экспериментальная установка состоит из РИА 1, который соединен с электродвигателем 2 муфтой 3, центробежного насоса 4 (для РИА-250 марки К 80-50-200, для РИА-150 – К 20/30) с электродвигателем 5, соединенного через муфту 6 с насосом, емкости с рубашкой 7, линии подвода и отвода воды для охлаждающей рубашки 8 и 9, патрубка залива жидкости 10, патрубка отбора проб 11, патрубка удаления воздуха 12, сливного патрубка 13.

Расход жидкости в гидравлической системе регулировался при помощи вентиля и измерялся турбинным счетчиком 14 с механическим счетным механизмом марки ВМГ-50. Температура потока суспензии определялась цифровыми одноканальными датчиками температуры SH-04016 16. Давление в полости ротора, рабочей камере РИА и на входном патрубке аппарата определялось манометрами 15.

С помощью частотных преобразователей 17 и 19 регулировали частоту вращения электродвигателей РИА и насоса. Частоту вращения ротора электродвигателя РИА регулировали частотным преобразователем 17 Toshiba TOSVERT VF – P7_4370P. Частоту вращения ротора электродвигателя насоса – частотным преобразователем 19 Toshiba VF – S11_415OPL. Фотографии экспериментальных установок представлены на рис. 3.2 и 3.3.

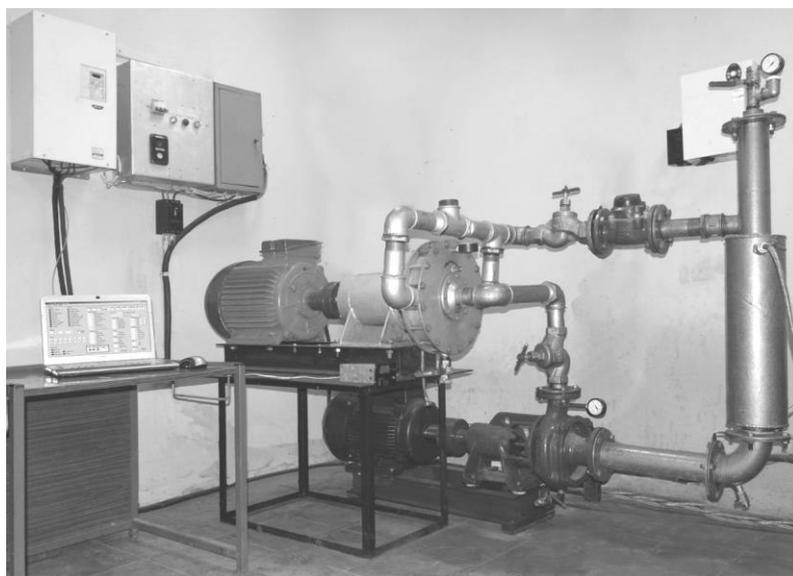


Рис. 3.2. Фотография экспериментальной установки на базе РИА-250

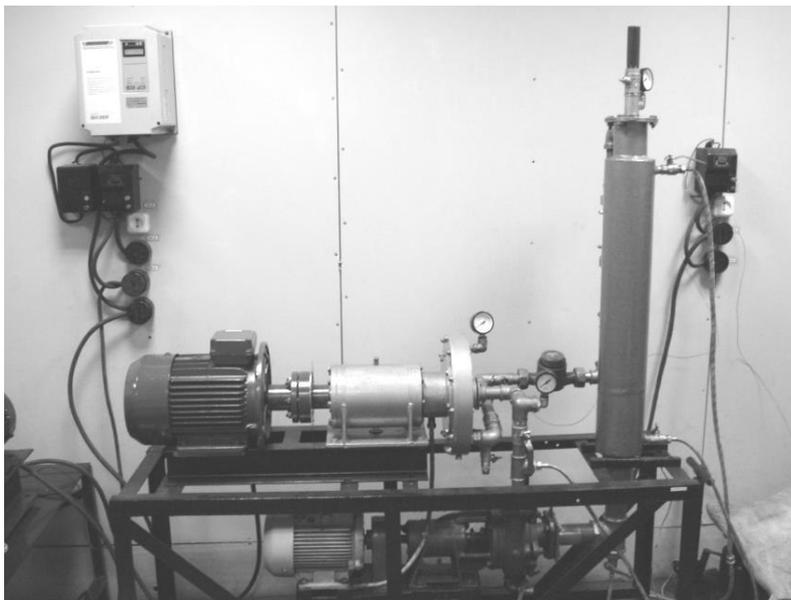


Рис. 3.3. Фотография экспериментальной установки на базе РИА-150

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Обрабатываемая суспензия заливалась в емкость 7 через патрубок 10 или при снятой верхней крышке емкости. Через всасывающий трубопровод суспензия насосом 4 из емкости 7 подавалась в РИА 1 и через выходные патрубки и трубопровод возвращалась обратно в емкость 7. Для достижения определенного числа циклов обработки движение жидкости было организовано по замкнутому контуру. По завершению обработки пробы суспензии отбирали через патрубок 11. Обработанная суспензия полностью сливалась из патрубка 13. После слива суспензии вся установка промывалась водой. В процессе обработки суспензия нагревалась и для поддержания температуры суспензии на значении, близком к начальному значению, в рубашку емкости 7 подавали воду для охлаждения через патрубки 8 и 9.

3.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ БИОГУМУСА И ТОРФА

Одним из основных параметров, влияющих на кинетику экстрагирования, является соотношение твердой и жидкой фаз. Параметром, характеризующим соотношение твердой и жидкой фаз в водной суспензии

торфа и биогумуса, служит отношение массы жидкости L к массе твердых частиц G . В экспериментальных исследованиях проводили обработку суспензий торфа или биогумуса с соотношениями $L/G = 4$, $L/G = 5$, $L/G = 10$ и $L/G = 15$. Суспензия многократно проходила через РИА, циркулировала по замкнутому контуру. В одном эксперименте по обработке суспензии в РИА, отбор проб проводился после 10 циклов, 20 циклов, 30 циклов, 40 циклов ($i = 10...40$).

Физико-химические параметры суспензий торфа, биогумуса и сапропеля определяли при комнатной температуре $t = 20 \pm 2$ °С. Определение вязкости суспензий выполняли с использованием ротационного вискозиметра Thermo Haake VT7R-plus. Плотность исследуемых образцов суспензий определяли весовым методом с использованием мерного цилиндра и электронных весов.

Водородный показатель рН образцов суспензий торфа, биогумуса и сапропеля определялся с использованием электронного рН-метра PP-50 SARTORIUS. Для измерения рН суспензии, стеклянный хлорсеребряный электрод погружали в пробы с образцами исследуемых растворов ГК и ФК, полученных фильтрованием обработанных суспензий сапропеля, торфа и биогумуса, в эту же емкость погружали электрод сравнения (с ртутно-каломелевой пастой в электролитном растворе хлорида калия). Значения плотности, вязкости суспензий и показателя рН показаны в табл. 3.2 – 3.4.

Обработку суспензий сапропеля, торфа и биогумуса проводили в установках на базе РИА (рис. 3.1). Для поддержания постоянной температуры суспензии около 20 ± 2 °С в рубашку емкости подавалась и отводилась водопроводная вода. При обработке суспензий в экспериментальных установках измеряли температуру, давление на входе в РИА, расход потока суспензии через РИА. Характеристики торфа соответствовали ГОСТ Р 51213–98 «Торф низкой степени разложения. Технические условия» [1]. Нормативных требований на биогумус и сапрпель не предусмотрено.

Перед смешиванием сухого торфа и биогумуса с водой для получения суспензии из них удаляли чужеродные твердые частицы (частицы корней, коры древесины, камни) и просеивали через сито с квадратными ячейками 2×2 мм. Затем просеянные торф или биогумус в необходимом соотношении смешивали с водой, и затем заливали в емкость экспериментальной установки. Электродвигатели РИА и насоса включали с малыми оборотами, обеспечивая тем самым предварительное перемешивание суспензии. Суспензией заполняли всю гидравлическую систему установки. После удаления воздуха через верхний патрубок и равномерного распределения суспензии в гидравлической системе установки проводили многократную обработку суспензии, прокачивая ее насосом через РИА.

3.2. Физико-химические характеристики суспензии торфа

Суспензия торфа	Водородный показатель pH	4,1
$L/G = 15$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,12 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1025
$L/G = 10$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,14 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1030
$L/G = 5$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,17 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1040
$L/G = 4$	динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,18 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1060

3.3. Физико-химические характеристики суспензии биогуруса

Суспензия биогуруса	Водородный показатель pH	7,2
$L/G = 15$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,17 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1130
$L/G = 10$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,19 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1135
$L/G = 5$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,21 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1140
$L/G = 4$	Динамическая вязкость суспензии, Па·с;	$1,23 \cdot 10^{-3}$
	Плотность суспензии, кг/м ³	1150

По достижению 10, 20, 30 и 40 циклов обработки суспензии через РИА осуществляли отбор определенного объема суспензии из патрубка отбора проб. При расходе суспензии через РИА-250 при $Q = 45 \pm 2 \text{ м}^3/\text{ч}$ время одного цикла обработки суспензии составило $\tau_1 = 1,6 \pm 0,05 \text{ с}$.

Основные характеристики исследуемого образца сапропеля приведены в табл. 3.4.

Концентрацию ГК и ФК в сухом торфе и биогумусе, а также в образцах необработанных и обработанных суспензий торфа и биогумуса определяли в лабораториях ФГУ «Государственный центр агрохимической службы «Тамбовский» и ФГБУ «Станция Агрохимической Службы «Рязанская» в соответствии с ГОСТ 9517–94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» [2, 3]. Для проведения анализов из суспензии удаляли твердые частицы фильтрованием, а концентрацию ГК и ФК определяли в водном растворе.

Результаты экспериментального исследования по определению концентрации ГК и ФК в водном растворе при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА-250 представлены на рис. 3.3 – 3.6.

Данные экспериментальных исследований по концентрации ГК и ФК в водном растворе после обработки суспензий торфа и биогумуса в РИА-250 при $i = 40$ и различных соотношениях твердой и жидкой фаз показаны рис. 3.6.

3.4. Основные характеристики сапропелевого коллоида

Естественная влажность, %	93,9
Предельное напряжение сдвигу, Па	Статическое 26,5
	Динамическое 73,0
Вязкость, Па·с	Пластическая 6,7
	Динамическая 0,18
Массовая доля золы на сухую массу, %	26,96
Массовая доля общего азота на сухой продукт, %	3,48
Массовая доля общего фосфора (P_2O_5) на сухой продукт, %	0,55
Массовая доля общего калия (K_2O) на сухой продукт, %	0,47
Водородный показатель pH	6,2

В соответствии с данными на рис. 3.3 – 3.6, можно сделать вывод, что выход ГК и ФК в воду из частиц торфа и биогумуса возрастает при увеличении содержания твердой фазы в жидкости ($L/G = 4$), и в значительной степени зависит от количества циклов обработки суспензии в РИА.

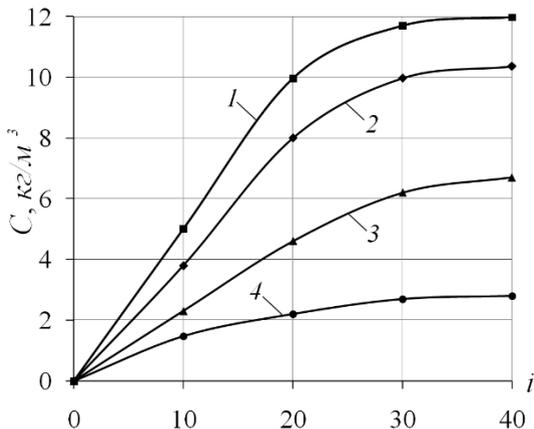


Рис. 3.3. Графики изменения концентрации ГК в суспензии биогумуса в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

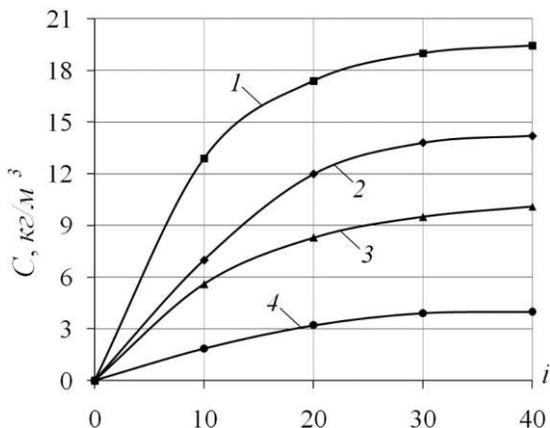


Рис. 3.4. Графики изменения концентрации ГК в суспензии торфа в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

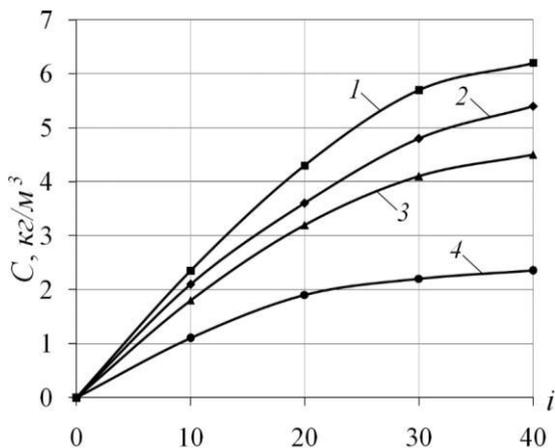


Рис. 3.5. Графики изменения концентрации ФК в суспензии торфа в зависимости от количества циклов обработки в РИА и соотношения жидкой и твердой фаз:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

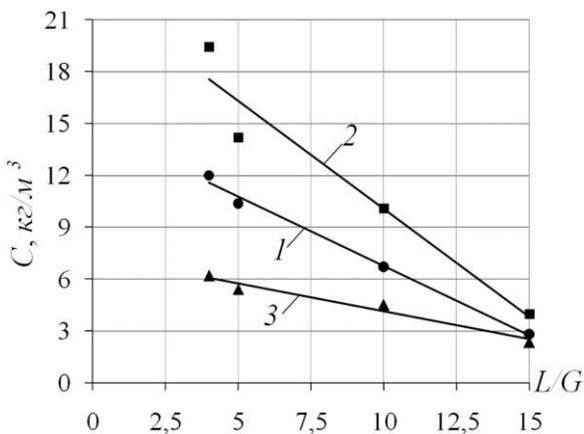


Рис. 3.6. Концентрация ГК и ФК в воде при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА при $i = 40$:
 1 – суспензия биогумуса, выход ГК; 2 – суспензия торфа, выход ГК;
 3 – суспензия торфа, выход ФК

При 40-кратной обработке суспензий в установке на базе РИА на всех экспериментальных графиках наблюдается максимальный выход ГК и ФК в водный раствор. При многократной обработке суспензии торфа или биогумуса в РИА происходит значительное увеличение площади кон-

такта фаз за счет измельчения твердых частиц. Кроме того, в процессе обработки происходит непрерывное обновление поверхностей контакта фаз, открываются новые поры и капилляры.

Концентрация ГК и ФК в обрабатываемых суспензиях торфа или биогумуса при $i = 40$ приближается к постоянному равновесному значению. Последующее увеличение количества циклов обработки суспензий в РИА более 40 циклов незначительно увеличит концентрацию ГК и ФК в водном растворе или прирост концентрации будет стремиться к нулю. Затраты энергии на обработку суспензий в РИА будут такими же. В этом случае нет энергетической целесообразности по обработке суспензии в установке более 40-кратного прохождения через РИА.

Изучение закономерностей процесса экстрагирования ГК в воду из сапропеля проводили в установке на базе роторного импульсного аппарата РИА-250, а также в емкости с ленточно-лопастной мешалкой. В емкость исходной суспензии заливали щелочной раствор воды с концентрацией 0,4% КОН (приготовление щелочного раствора осуществляли из расчета 4 грамма щелочи на 1 литр воды) и загружали сапропель в соотношении 50×50% по общему объему. Обработка компонентов осуществлялась в циклическом режиме по замкнутому контуру перекачиванием насосом из емкости исходной суспензии через роторный импульсный аппарат РИА-250 и обратно в емкость исходной суспензии.

Для предварительного перемешивания суспензию сапропеля обрабатывали без гидромеханической и кавитационной обработки, пропустив весь объем суспензии через РИА, при неподвижном роторе и слабой подаче насоса. Обрабатывали суспензию, отбирая пробы после 1, 4, 10 и 36 циклов обработки в РИА.

При экстрагировании механическим способом обработку суспензии сапропеля на основе водно-щелочного раствора производили в аппарате с ленточно-лопастной мешалкой. Перемешивание осуществляли с помощью ленточно-лопастной мешалки в течение 40 секунд и 120 секунд. Процесс экстрагирования ГК из сапропеля проводился при температуре 22 °С при различной интенсивности обработки, которая регулировалась изменением частоты вращения ротора. Интенсивность обработки для РИА и для ленточно-лопастной мешалки можно охарактеризовать по произведению ωR_m , где ω – частота вращения вала ротора РИА или ленточно-лопастной мешалки, R_4 , R_m – радиус ротора или радиус лопасти ленточно-лопастной мешалки.

Концентрация ГК, содержащаяся в водном растворе 50%-ной суспензии сапропеля, определялась в испытательной лаборатории ФГУ Государственный центр агрохимической службы «Тамбовский».

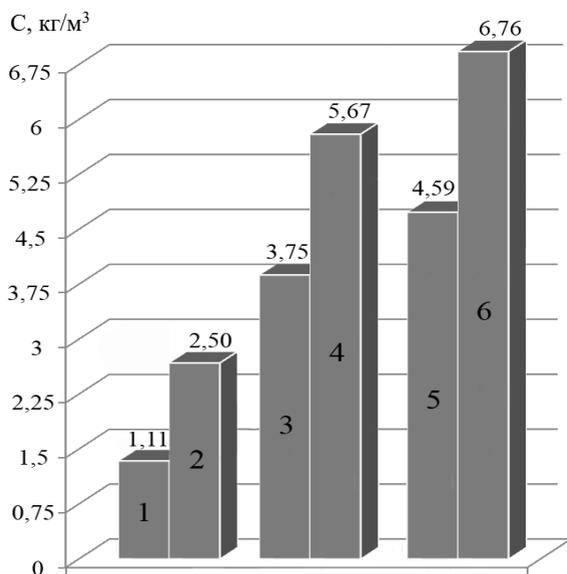


Рис. 3.7. Концентрация гуминовых кислот в воде при обработке 50%-ной суспензии сапропеля:

- 1, 2 – обработка в аппарате с ленточно-лопастной мешалкой:
 1 – рН = 10,6; время обработки 40 с; $\omega R_M = 0,8$ м/с;
 2 – рН = 10,6; время обработки 120 с; $\omega R_M = 0,8$ м/с;
 3 – обработка в роторном импульсном аппарате РИА-250;
 3 – рН = 10,6; 1 цикл обработки без кавитации; $\omega R_4 = 13$ м/с;
 4 – рН = 10,5; 4 цикла обработки; $\omega R_4 = 13$ м/с;
 5 – рН = 10,4; 10 циклов обработки; $\omega R_4 = 39$ м/с;
 6 – рН = 10,2; 36 циклов обработки; $\omega R_4 = 39$ м/с

Эффективность процесса экстрагирования характеризовалась концентрацией ГК в водно-щелочной суспензии сапропеля после обработки в РИА и в аппарате с ленточно-лопастной мешалкой (рис. 3.7). Как видно из рисунка, интенсивность выделения ГК из сапропеля, обработанного за 1 цикл в РИА-250 при скорости внешней поверхности ротора при $\omega R_4 = 13$ м/с (или 1000 об/мин), выше по сравнению с обработкой сапропеля с использованием ленточно-лопастной мешалки со скоростью лопасти $\omega R_M = 0,8$ м/с. Внешний радиус ротора РИА-250 $R_4 = 125$ мм. Радиус лопасти ленточно-лопастной мешалки $R_M = 40$ мм, количество лопастей – 2, лопасти соединены между собой двумя спиральными лентами шириной 0,008 м, высота мешалки – 0,1 м. Диаметр емкости с ленточно-лопастной мешалкой был равен 0,11 м, высота емкости – 0,3 м, объем суспензии в емкости – 5 л.

Концентрация ГК после одного цикла обработки в РИА-250 составила 3,75 кг/м³, что почти в 3,5 раза выше по сравнению с обработкой с использованием ленточно-лопастной мешалки. Наибольшая концентрация ГК при экстрагировании в РИА-250 составила 6,76 кг/м³ при обработке на скорости ротора $\omega R_4 = 39$ м/с (или 3000 об/мин), что почти в 3 раза выше по сравнению с обработкой в емкости с мешалкой.

За 6 суток в образцах суспензии сапропеля, обработанных в емкости с ленточно-лопастной мешалкой, доля выделившейся воды составила 20...25% от общего объема образца. Суспензия сапропеля, обработанная в РИА, не расслаивается. Наблюдение за образцами в течение 15 суток, не выявило изменения в структуре образцов суспензии, они имели однородную структуру и не расслаивались.

Наряду с экспериментальным исследованием по экстрагированию ГК было выполнено исследование по выходу азота, фосфора и калия в водный раствор при безреагентной обработке суспензии биогумуса с $L/G = 5$.

На рисунке 3.8 представлены данные по выходу азота, фосфора и калия в емкости с ленточно-лопастной мешалкой и в установке на базе РИА-250.

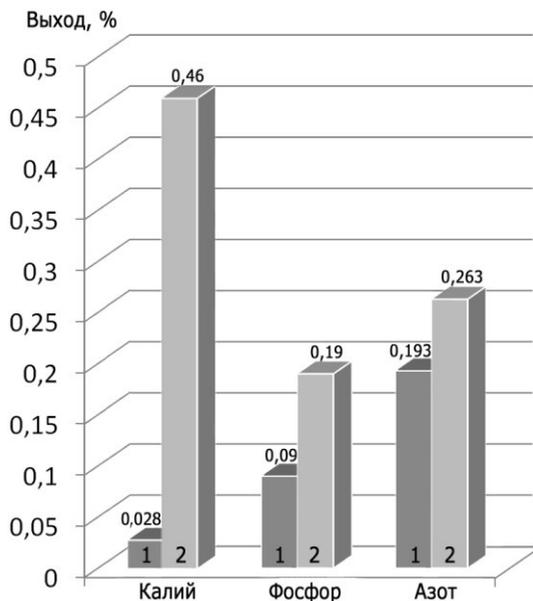


Рис. 3.8. Данные по выходу азота, фосфора и калия в суспензии биогумуса:
 1 – обработка суспензии в емкостном аппарате с ленточно-лопастной мешалкой;
 2 – обработка суспензии в установке на базе РИА-250

Анализируя данные на рис. 3.8, можно сделать вывод, что выход соединений азота в 1,3 раза больше, соединений фосфора в 2 раза больше, соединений калия в 15 раз больше после обработки суспензии биогумуса в РИА по сравнению с обработкой суспензии в емкости с ленточно-лопастной мешалкой.

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЧАСТИЦ ТОРФА И БИОГУМУСА

Эффективность процесса экстрагирования в воду во многом зависит от размеров частиц торфа, биогумуса. Степень дисперсности торфа и биогумуса является характеристикой, которая значительно влияет на диффузию веществ, физико-механические и коллоидные свойства суспензий. Изменение дисперсного состава частиц торфа и биогумуса, происходящие вследствие обработки их суспензий в РИА, также влияет на кинетические закономерности процесса экстрагирования ГК и ФК из твердой фазы.

Для определения размера сухих частиц торфа и биогумуса применяли вибрационный грохот «Вибротехник ВП-Т/22С» с листовыми ситами, имеющими ячейки квадратной формы с размерами сторон 2, 1,5, 1, 0,5, 0,25 мм. Фракция торфа и биогумуса с размерами частиц более 2 мм предварительно отсеивалась и не использовалась в дальнейших экспериментальных исследованиях процесса экстрагирования. Порции исходного сухого торфа или биогумуса массой 1 кг просеивали на виброситах не менее 20 минут. После остановки вибрационного грохота каждое сито, вместе с остаточной фракцией взвешивали и определяли гранулометрический состав навесок торфа и биогумуса. На рисунке 3.9 показаны кривые распределения частиц торфа и биогумуса по размерным фракциям. Частицы с размерами более 2,5 мм отбрасывали.

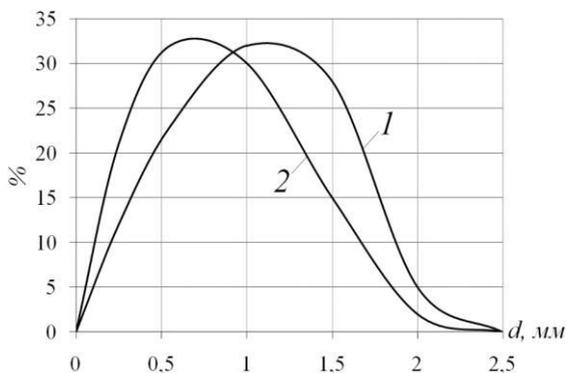


Рис. 3.9. Кривые распределения исходных частиц торфа и биогумуса по размерам:

d — средний размер частиц, мм; 1 — частицы биогумуса; 2 — частицы торфа

В основной массе частиц биогумуса, составляющей не менее 67% от всей массы исходного состава, преобладают частицы среднего размера от 0,25 до 1,5 мм. Основную массу частиц торфа составляют частицы среднего размера от 0,5 до 1,5 мм, что по массе было определено как 83% от всей массы навески.

Гранулометрический состав образцов суспензий биогумуса и торфа, прошедших обработку в РИА, определяли на лазерном анализаторе частиц «Micro Sizer 201С». Принцип действия прибора состоит в том, что излучение лазера пропускается через плоскопараллельную кювету с образцом, расположенную на некотором расстоянии от детектора. При течении суспензии через плоскопараллельную кювету оптическим детектором фиксируется рассеяние света и определяется индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения), зависящая от размеров частиц. Значение индикатрисы рассеяния для одного образца получается в результате усреднения отсчетов, снимаемых каждые 40 мс. За время 120 с все частицы из образца исследуемой суспензии проходят через световой пучок несколько раз, благодаря чему исходные данные содержат достаточно полную информацию о распределении частиц по размерам. График гранулометрического состава частиц суспензий, обработанных в РИА, представлен на рис. 3.10 и рис. 3.11.

Для определения формы и размеров исходных сухих частиц торфа и биогумуса, а также суспензий на их основе, использовали микроскоп PZO WARSZAWA. В микроскопе применяли окуляры с кратностью $\times 12,5$ и линзы кратностью $\times 10$. Для получения данных о размерах частиц делали фотографии объект-микрометра и пробы суспензии при одинаковой кратности увеличения и фокусного расстояния. Итоговая кратность увеличения составила $\times 125$. Фотографии частиц торфа и биогумуса в образцах суспензии до обработки и в образцах суспензии после 40-кратной обработки в РИА, представлены на рис. 3.12 и 3.13. Фотографии позволяют определить насколько значительно происходило измельчение частиц торфа или биогумуса после обработки суспензии в РИА.

Анализ гранулометрического состава необработанных и обработанных в РИА суспензий показывает, что частицы суспензии торфа или биогумуса значительно уменьшаются в размере. После 40-кратной обработки суспензии торфа, средний диаметр твердых частиц уменьшился почти в 30 раз (с 800 до 28 мкм), средний размер частиц биогумуса уменьшился в 40 раз (с 1200 мкм до 30 мкм). Диспергирование твердых частиц в РИА обусловлено механическим, гидродинамическим и кавитационным воздействием. Данные виды воздействия на обрабатываемую среду

оказывают ударное и истирающее действие на твердые частицы, приводящее к их измельчению. Форма частиц торфа и биогумуса в процессе обработки в РИА приближается к шарообразной форме.

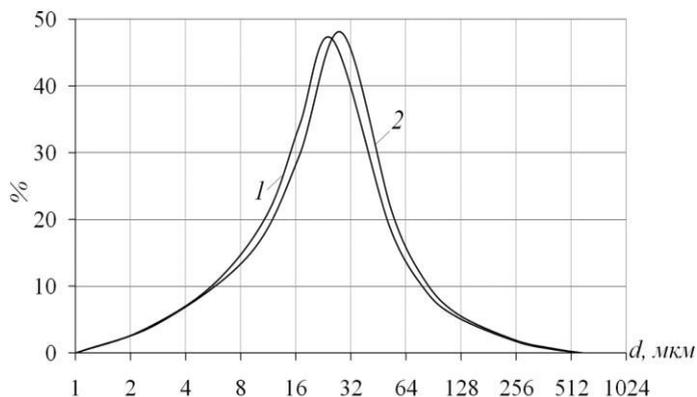


Рис. 3.10. Распределение частиц суспензий по размеру после 40-кратной обработки в РИА-250:
 d – средний размер частиц, мкм; 1 – суспензия торфа; 2 – суспензия биогумуса

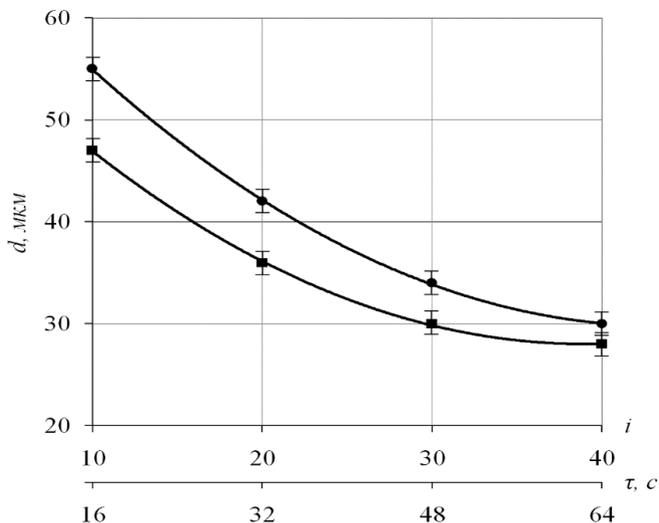
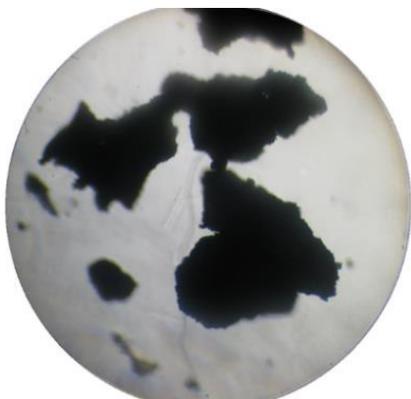


Рис. 3.11. Графики зависимостей среднего размера частиц в суспензиях биогумуса и торфа от количества циклов обработки суспензии в РИА-250:
 суспензия биогумуса – верхняя кривая (●);
 суспензия торфа – нижняя кривая (■)

Исходные частицы биогумуса



Исходные частицы торфа

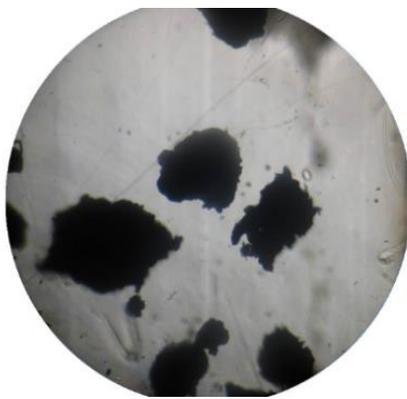
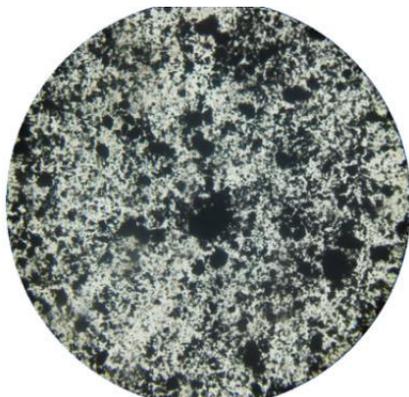


Рис. 3.12. Фотографии исходных частиц торфа и биогумуса до обработки с увеличением в 125 раз

Обработанные частицы биогумуса



Обработанные частицы торфа

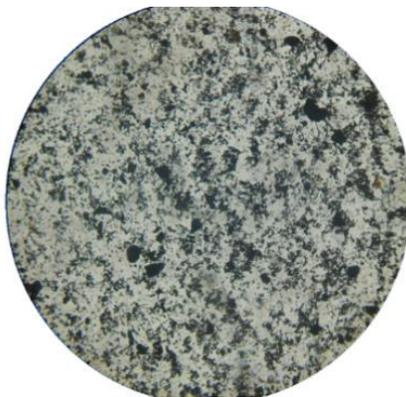


Рис. 3.13. Фотографии частиц биогумуса и торфа после 40-кратной обработки в РИА-250 с увеличением в 125 раз

Для продуктов на основе суспензий торфа или биогумуса важной характеристикой является их устойчивость к расслоению. Чтобы выявить закономерности расслоения обработанных в РИА суспензий, было проведено наблюдение за процессом разделения суспензий биогумуса на уплотненную концентрированную суспензию и светлую часть без твердых частиц.

Пробу обработанной в РИА при разной скорости вращения ротора водной суспензии биогумуса объемом 100 мл наливали в мензурки, и фиксировали объем выделившейся воды с тонкодисперсными частицами в верхней части мензурок. В нижней части мензурок находилась суспензия, содержащая твердые частицы более крупных фракций. Между двумя слоями суспензии просматривалась достаточно четкая граница.

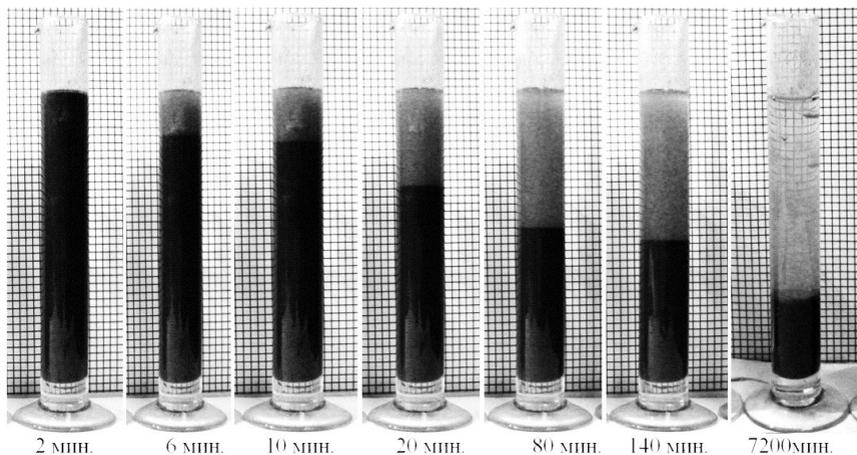


Рис. 3.14. Фотографии образцов суспензии биогумуса без добавления щелочи, обработанной в РИА-250 при $\omega R_4 = 26$ м/с

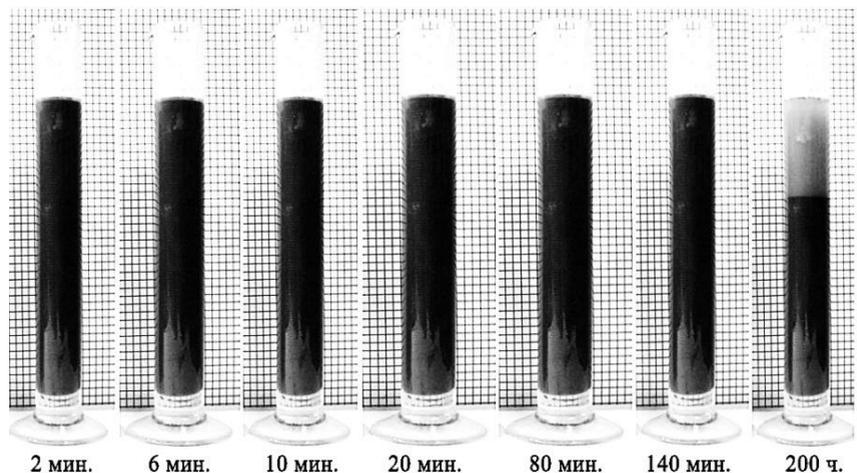


Рис. 3.15. Фотографии образцов суспензии биогумуса, обработанной в РИА-250 при $\omega R_4 = 39$ м/с с добавлением щелочи

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены фотографии образцов водной суспензии биогуруса, обработанной в РИА-250 при линейной скорости внешней поверхности ротора $\omega R_4 = 26$ м/с и $\omega R_4 = 39$ м/с. Во втором варианте в суспензию добавляли 1% гидроксида калия от массы суспензии. Водно-щелочной раствор традиционно применяется для усиления процесса извлечения ГК и ФК из гуматосодержащего сырья. Суспензию биогуруса также обрабатывали в емкости с ленточно-лопастной мешалкой для сравнительного анализа эффективности обработки суспензии в РИА.

По результатам наблюдений процесса расслоения суспензии биогуруса были построены графики, представленные на рис. 3.16 и 3.17. На рисунке 3.16 представлен график осаждения суспензии биогуруса, обработанной в РИА-250 при различных скоростях вращения ротора и в емкости с ленточно-лопастной мешалкой. Интенсивность обработки суспензии биогуруса в емкости с ленточно-лопастной мешалкой характеризовалась скоростью на внешней поверхности лопасти ωR_m . Интенсивность обработки суспензии биогуруса в РИА-250 – скоростью на внешней поверхности ротора ωR_4 . Наблюдение процесса расслоения проводили в течение 24 часов, определяя объем воды, выделившийся в верхней части мензурки, который характеризовал степень расслоения суспензии.

Наблюдения показали, что расслоение суспензии биогуруса, обработанной в емкости с ленточно-лопастной мешалкой, происходит медленнее по сравнению с суспензией, обработанной в РИА, но осадка в нижней части мензурки образуется больше. Так как готовая суспензия хранится, как правило, несколько суток и более, то в конечном итоге в суспензии, обработанной в РИА, осадка будет меньше. Кроме того, выход ГК и ФК в раствор для суспензий гуматосодержащего сырья значительно выше для РИА, чем при обработке в емкости с ленточно-лопастной мешалкой. Эти факторы являются определяющими при выборе оборудования и технологии получения растворов ГК и ФК из гуматосодержащих суспензий.

На рисунке 3.17 представлен график процесса расслоения образцов суспензии биогуруса, обработанной в РИА-250 при линейной скорости внешней поверхности ротора $\omega R_4 = 26$ м/с и $\omega R_4 = 39$ м/с с добавлением щелочи 1% от массы суспензии за 8 суток. В течение этого времени начинают выпадать в осадок частицы в пробах суспензии, в которую был добавлен гидроксид калия (КОН). Водно-щелочной раствор использовали для усиления процесса извлечения солей ГК и ФК из частиц биогуруса.

Щелочные вещества не только усиливают процесс извлечения ГК и ФК, но также выступают в роли стабилизаторов и препятствуют расслоению суспензии. В соответствии с кривой 5 расслоения образца суспензии биогуруса с добавлением щелочи, скорость расслоения ниже примерно в 7 раз.

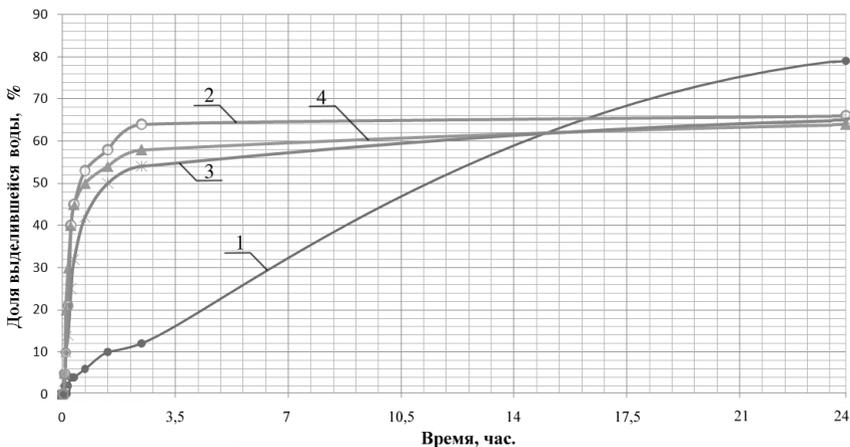


Рис. 3.16. Графики процесса выделения воды в суспензии биогумуса:
 1 – емкость с ленточно-лопастной мешалкой ($\omega R_M = 0,8$ м/с);
 2 – РИА-250 ($\omega R_4 = 13$ м/с); 3 – РИА-250 ($\omega R_4 = 26$ м/с);
 4 – РИА-250 ($\omega R_4 = 39$ м/с)

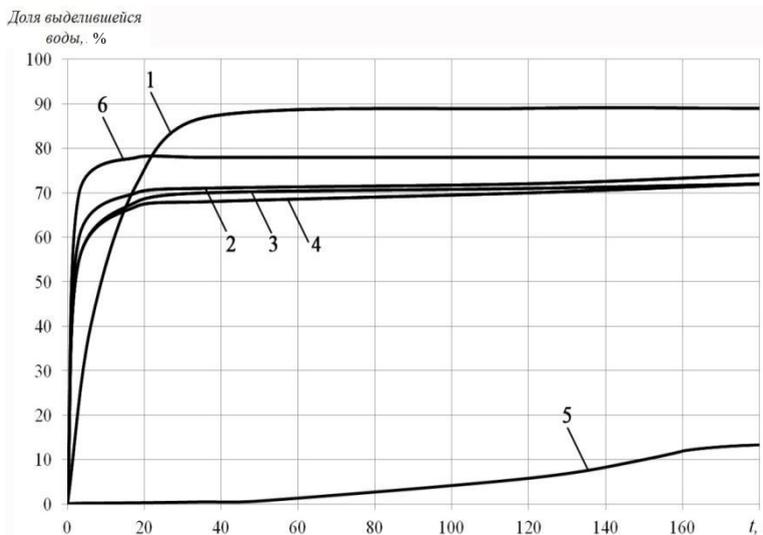


Рис. 3.17. Графики процесса выделения воды в суспензии биогумуса, обработанной в РИА и ленточно-лопастной мешалке (в мл от общего объема образца 100 мл суспензии):
 1 – емкость с ленточно-лопастной мешалкой ($\omega R_M = 0,8$ м/с);
 2 – РИА ($\omega R_4 = 13$ м/с); 3 – РИА ($\omega R_4 = 26$ м/с); 4 – РИА ($\omega R_4 = 39$ м/с);
 5 – РИА ($\omega R_4 = 39$ м/с, водно-щелочной раствор); 6 – емкость с ленточно-лопастной мешалкой ($\omega R_M = 0,8$ м/с, водно-щелочной раствор)

Образцы суспензии сапропеля, обработанные в установке на базе РИА-150 и в емкости с ленточно-лопастной мешалкой, были исследованы на устойчивость к расслоению в течение 6 суток. Для этого 100 мл суспензии каждого образца наливали в мензурку, и наблюдали за выделением в верхней части мензурки воды, содержащей только тонкодисперсные частицы сапропеля. В нижней части мензурки находилась суспензия, содержащая грубодисперсные частицы сапропеля. Между двумя слоями суспензии обозначалась граница раздела, заметная только при сильном, концентрированном освещении.

По результатам наблюдений процесса расслоения образцов построены графики зависимостей расслоения образцов сапропеля, показанные на рис. 3.18. За 6 суток в 4 образцах (№ 1, 2, 5, 6) частицы сапропеля практически полностью агрегировали и осели, составив грубодисперсную суспензию объемом около 70...75% от общего объема образца суспензии. Суспензия сапропеля, обработанная в РИА-150 не менее 10 раз, не расслаивается в течение длительного времени. Наблюдение за образцами № 3 и № 4 в течение 15 суток не выявило изменения в структуре образцов суспензии, образцы имели однородную структуру и не расслаивались, вода в верхней части не выделялась.

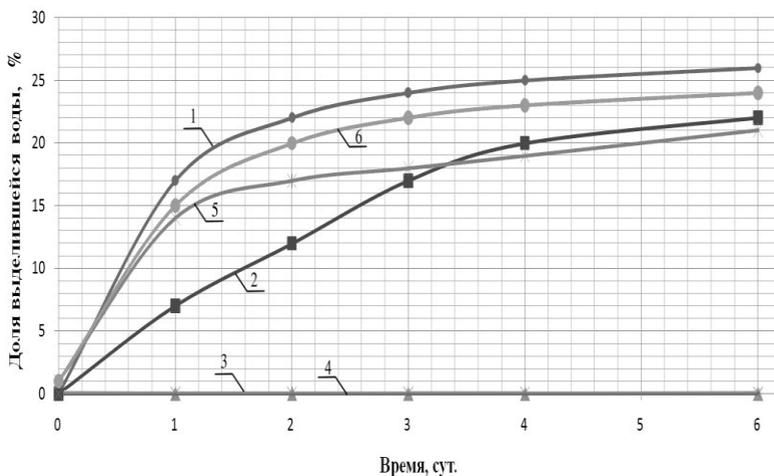


Рис. 3.18. Графики процесса выделения воды в суспензии сапропеля, обработанной в РИА и ленточно-лопастной мешалке (в мл от общего объема образца 100 мл суспензии):

Суспензия сапропеля, обработанная в РИА-150:

1 – 1 цикл обработки без кавитации; 2 – 4 цикла, время обработки 40 с;

3 – 10 циклов, время обработки 120 с; 4 – 36 циклов, время обработки 400 с.

Суспензия сапропеля, обработанная в емкости с ленточно-лопастной мешалкой:

5 – время обработки 40 с; 6 – время обработки 120 с

3.4. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ГУМАТОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ

В сапропеле, торфе и биогумусе, а также в суспензиях на их основе, всегда есть бактерии и споры грибов, находящиеся как внутри сырья, так и в жидкости. При хранении суспензий сапропеля, биогумуса и торфа, из-за жизнедеятельности бактерий и грибов, появляются газы и возникает неприятный запах. Некоторые виды грибов могут проявлять фитопатогенные свойства. При длительном хранении суспензии такие микроорганизмы способны активно расти и размножаться. Наибольшее количество спор грибов и бактерий содержится в торфяных суспензиях. Интенсивная гидродинамическая обработка жидкости используется для уничтожения бактерий без добавления химических реагентов.

Для определения влияния многофакторного воздействия на бактерии и споры грибов в РИА проводили обработку суспензии торфа в установке на базе РИА-250 при $\omega R_4 = 30$ м/с и $\omega R_4 = 39$ м/с. Влияние обработки в РИА на бактерии и споры грибов оценивали по изменению их содержания, а также по изменению численности и состава жизнеспособных микроскопических грибов в образцах суспензии до и после пятикратного прохождения суспензии торфа через РИА. Микробиологические исследования проводили в лаборатории факультета почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова [4].

Подсчет содержания бактериальных клеток, грибного мицелия и спор осуществляли прямым люминесцентным методом на микроскопе *Axioskop 2 + (Karl Zeiss)* с использованием красителя Акридин Оранжевого из разведения 1:10. Образцы просматривали в 3-кратной повторности препаратов по 30 полей зрения в каждом при 320-кратном увеличении для подсчета содержания грибных спор и мицелия, и при 800-кратном увеличении для подсчета содержания бактериальных клеток и актиномицетного мицелия.

Присутствие жизнеспособных культивируемых микроскопических грибов в образцах суспензии торфа до и после обработки проводили методом посева на две питательные среды: стандартно используемую для выделения микромицетов минеральную среду Чапека (Ч) с добавлением стрептомицина [5] и селективную для выделения фитопатогенных грибов среду крахмало-глюкозный агар (КГА) с добавлением бенгальского розового [5]. Использовали разведение 1:10. Посевы проводили в 2-кратной повторности проб из каждой пробы и 3-кратной повторности чашек Петри на каждую среду для каждой пробы. Посевы инкубировали при температуре 25 °С в течение 12 – 14 дней для остальных. Далее про-

водили учет посевов – оценивали общую численность грибных колониеобразующих единиц (КОЕ) на чашках Петри, видовой состав, частоту встречаемости (как отношение числа повторностей, где вид выделялся, к общему числу повторностей для образца) и относительное обилие (долю в общей численности) выделенных видов грибов [5].

Некоторые культуры фитопатогенных грибов вносили в суспензию торфа намеренно для оценки эффективности обеззараживания суспензии торфа с помощью гидродинамической обработки в РИА. Для этого образцы суспензии заражали споровой суспензией гриба *Fusarium solani*. В 20 литров суспензии торфа вносили 3 мл суспензии гриба в концентрации 10^6 КОЕ/мл. Жизнеспособность спор гриба в зараженных образцах суспензии торфа до и после обработки в установке на базе РИА-250 при $\omega R_4 = 39$ м/с оценивали по способности к росту на питательных средах Чапека и КГА, учитывали численность выросших колоний гриба через 7 – 10 суток инкубации при температуре 25 °С.

Проведенные анализы обработанной суспензии торфа методом люминесцентной микроскопии показали, что содержание клеток бактерий кокки, палочки в пробах суспензии торфа после обработки в РИА значительно уменьшилась (рис. 3.19). Диаметр спор обозначен буквой *d*.

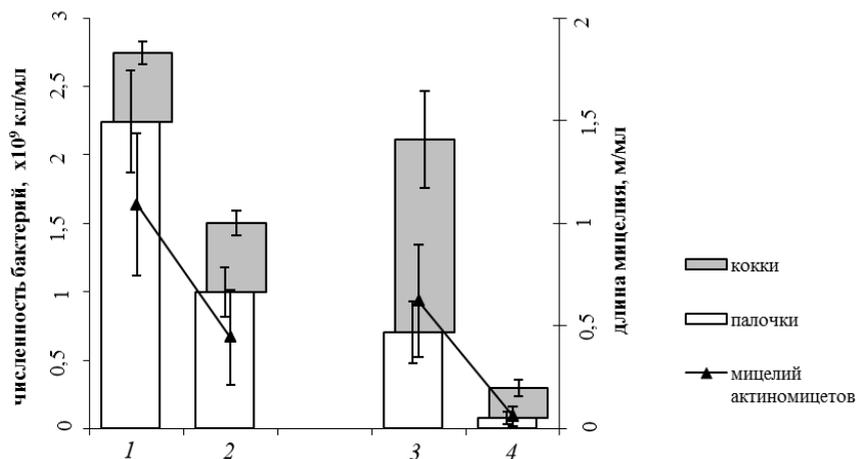


Рис. 3.19. Содержание клеток бактерий и актиномицетного мицелия в пробах суспензии торфа при обработке в РИА-250:

Содержание бактерий кокки, палочки:

1 – до обработки; 2 – после обработки при $\omega R_4 = 39$ м/с;

3 – до обработки; 4 – после обработки при $\omega R_4 = 30$ м/с

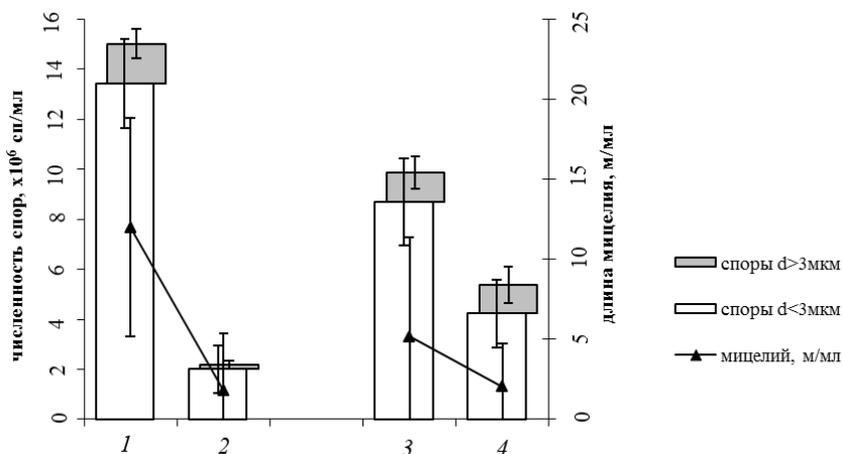


Рис. 3.20. Содержание спор грибов и мицелия грибов в пробах суспензии торфа по данным люминесцентной микроскопии:
 1 – до обработки; 2 – после обработки при $\omega R_4 = 39$ м/с;
 3 – до обработки; 4 – после обработки при $\omega R_4 = 30$ м/с

Обработка в РИА суспензии торфа способствует снижению численности грибных спор (рис. 3.20). После проведения обработки суспензии торфа в установке на базе РИА-250 при $\omega R_4 = 39$ м/с выявлено снижение численности спор грибов диаметром менее 3 мкм с 13 800 000 спор/мл, до 2 000 000 спор/мл. Соответственно, количество спор грибов уменьшилось в 7 раз.

В таблице 3.5 представлен видовой состав и показатели структуры сообществ культивируемых микроскопических грибов в исследованных образцах ГУ (в числителе – частота встречаемости вида, в %, в знаменателе – относительное обилие вида, в %).

Результатом обработки суспензии торфа в установке на базе РИА-250 явилось снижение в 2 раза численности способных к росту колониеобразующих единиц (КОЕ) – спор и фрагментов мицелия – культивируемых микроскопических грибов.

Видовое разнообразие грибов после обработки сохранялось, существенного изменения таксономического состава содержащихся в образцах микромицетов не отмечено. В структуре выделенных из суспензии торфа грибных комплексов – как до, так и после обработки – преобладали по частоте встречаемости и(или) относительному обилию виды *Penicillium aurantiogriseum* и *Aspergillus flavus*, как типичные выделялись *Penicillium spinulosum*, *Penicillium janthinellum*, *Trichoderma atroviride*.

3.5. Видовой состав и структура исследованных образцов суспензии торфа до и после обработки в РИА-250 при $\omega R_4 = 39$ м/с (в числителе – частота встречаемости вида, в %, в знаменателе – относительное обилие вида, в %)

Вид \ Образец	До обработки	После обработки
<i>Acremonium sp</i>	13/1,4	н/о
<i>Aspergillus flavus</i>	50/18,3	13/1,6
<i>Aspergillus versicolor</i>	н/о	13/12,5
<i>Clonostachys rosea</i>	13/2,8	13/1
<i>Eupenicillium sp.</i>	н/о	25/7
<i>Penicillium aurantiogriseum</i>	50/22,5	38/25,3
<i>Penicillium griseofulvum</i>	38/6	н/о
<i>Penicillium janthinellum</i>	13/2,5	13/6,3
<i>Penicillium simplicissimum</i>	н/о	13/6,3
<i>Penicillium spinulosum</i>	25/15	25/2,6
<i>Trichoderma atroviride</i>	63/29,8	13/6,3
Стерильный темноокрашенный мицелий	13/1,8	13/6,3
Выделено видов	9	10

В то же время после обработки установлено снижение уровня присутствия ряда видов, в том числе доминирующих. Например, показано существенное сокращение частоты встречаемости и численности жизнеспособных (т.е. способных к росту) КОЕ вида *Trichoderma atroviride* (рис. 3.21).

После обработки в РИА образцов суспензии торфа, содержащих споры фитопатогенного гриба *Fusarium solani*, было выявлено уменьшение уровня присутствия жизнеспособных спор этого гриба. Согласно результатам посева на питательные среды, численность жизнеспособных КОЕ *F.solani* до обработки соответствовала внесённому уровню и снижа-

лась после обработки зараженного образца в РИА-250 при $\omega R_4 = 30$ м/с (рис. 3.22).

В процессе обеззараживания в РИА суспензии торфа получены результаты, которые представлены в табл. 3.6.

Таким образом, эффективность дезинфицирующего действия обработки суспензии торфа в РИА была подтверждена сокращением общего содержания клеток бактерий, спор и мицелия грибов, а также уменьшением численности жизнеспособных, т.е. способных к росту микроскопических грибов.

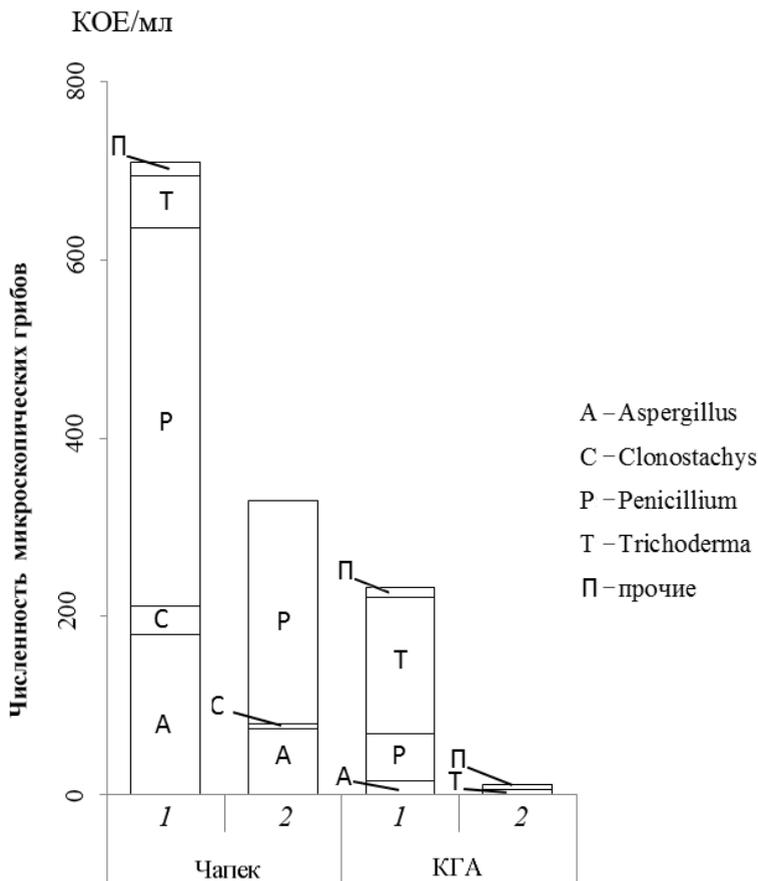


Рис. 3.21. Численность жизнеспособных колониеобразующих единиц (КОЕ) микроскопических грибов в пробах суспензии торфа, выявленных методом посева на питательные среды Чапека и картофельно-глюкозный агар:

1 – до обработки в РИА; 2 – после обработки в РИА-250 при $\omega R_4 = 39$ м/с

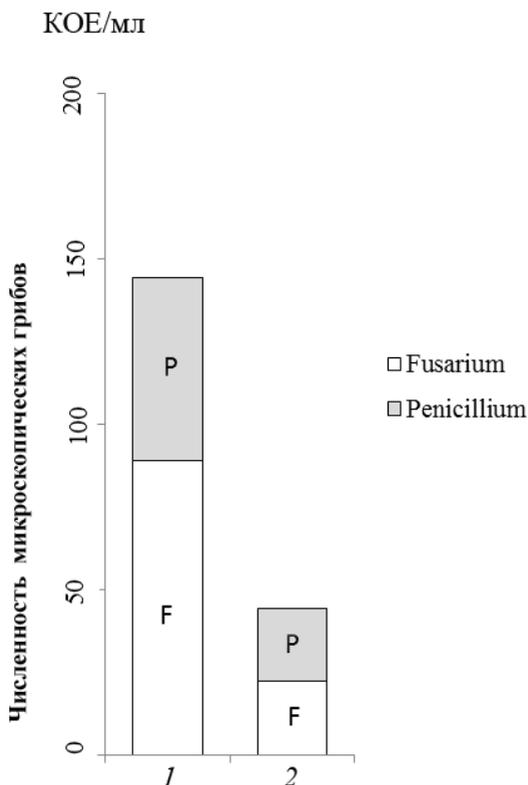


Рис. 3.22. Численность жизнеспособных колониеобразующих единиц (КОЕ) микроскопических грибов в образце суспензии торфа, зараженном спорами фитопатогенного гриба *Fusarium solani* (усредненные данные посевов на питательные среды Чапека и картофельно-глюкозный агар):
 1 – до обработки; 2 – после обработки в РИА-250 при $\omega R_4 = 30$ м/с

3.6. Результаты обработки суспензии торфа в РИА-250

Измеряемый параметр	Значение до обработки	Значение после обработки	Кратность уменьшения
Количество бактерий кокки, кл/мл	$2 \cdot 10^9$	$0,25 \cdot 10^9$	8
Количество бактерий палочки, кл/мл	$0,75 \cdot 10^9$	$0,1 \cdot 10^9$	7,5
Длина актиномицетного мицелия, м/мл	1	0,15	6,6

Измеряемый параметр	Значение до обработки	Значение после обработки	Кратность уменьшения
Количество спор грибов диаметра менее 3 мкм, сп/мл	$13,7 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	6,8
Количество спор грибов диаметра более 3 мкм, сп/мл	$15 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$	7,1
Длина мицелия грибов, м/мл	8	1	8
Количество грибов <i>Trichoderma</i> , КОЕ/мл	210	10	21
Количество плесени <i>Penicillium</i> , КОЕ/мл	600	300	2
Количество колониеобразующих единиц бактерий <i>Fusarium</i> , КОЕ/мл	90	20	4,5
Количество колониеобразующих единиц бактерий <i>Penicillium</i> , КОЕ/мл	145	46	3,2

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ РОТОРНОГО ИМПУЛЬСНОГО АППАРАТА НА ОБРАБОТКУ СУСПЕНЗИЙ ТОРФА И БИОГУМУСА

Расчет потребляемой мощности для РИА можно определить в соответствии с подходом, изложенным в [7], с учетом исследований [8 – 10].

Геометрические параметры РИА, необходимые для расчета, показаны на схеме на рис. 3.23.

Затраты мощности N на работу РИА состоят из пяти слагаемых:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5, \quad (3.1)$$

где N_1 – мощность, необходимая для передачи кинетической энергии жидкости во вращающемся роторе, Вт; N_2 – мощность, затрачиваемая на преодоление сил трения в радиальном зазоре между цилиндрическими

$$N_5 = kN_2; \quad (3.6)$$

$$\text{Re} = \omega \rho R_4^2 / \mu, \quad (3.7)$$

где a – ширина щелевидного канала в роторе, м; h – высота цилиндрической части ротора, м; z – число каналов в роторе; ρ – плотность жидкости, кг/м³; μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; Q – расход жидкости, м³/с; ω – угловая скорость ротора, с⁻¹; $k = 0,05$ – коэффициент потерь мощности на трение в узлах аппарата; R_1 – радиус углубления в роторе для распределения жидкости, м; R_2 – радиус выступов на крышке и роторе для увеличения скорости потока в полости ротора, м; R_3 – радиус корпуса, определяющего зону трения между ротором и корпусом, м; R_4 – радиус внешней поверхности ротора, м; δ_1 – величина зазора между ротором и статором, м; δ_2 – величина зазора между ротором и крышкой, м; δ_3 – величина зазора между ротором и корпусом, м.

Затраты мощности на трение в торцевом зазоре между ротором и крышкой, между ротором и корпусом незначительны. Для более вязких жидкостей затраты мощности будут линейно увеличиваться с повышением вязкости в соответствии с формулами (3.4) и (3.5).

Измерения потребляемой энергии РИА при обработке суспензий выполнялись с помощью прибора «Ресурс-UF2M» для соотношений твердой и жидкой фаз $L/G = 4$, $L/G = 5$, $L/G = 10$ и $L/G = 15$. Прибор предназначен для измерений характеристик напряжения, характеристик тока, мощности и энергии переменного трехфазного и однофазного тока.

Измеритель подключался к частотному преобразователю Toshiba TOSVERT VF – P7-4370P (рис. 3.1. поз. 17) на клеммы и силовые кабели, идущие к электродвигателю РИА. В установку заливалась суспензия с необходимым соотношением твердой и жидкой фаз, устанавливалась частота вращения вала РИА и производилась обработка суспензии. В процессе работы РИА снимались показания потребляемой мощности при $i \geq 30$. Результаты измерения мощности РИА в графическом виде показаны на рис. 3.24.

Мощность, затраченную насосом на подачу суспензии, можно определить по формуле:

$$N_n = \Delta P Q, \quad (3.8)$$

где $\Delta P = P_1 - P_2$, P_1 , P_2 – давление на входном и выходном патрубках РИА, Па.

При проведении экспериментальных исследований по экстрагированию в установке на базе РИА (рис. 3.1) определялось давление на выходе и входе РИА, фиксировался расход суспензии. На основе полученных

экспериментальных данных можно рассчитать перепад давления в установке (ΔP) и определить мощность (N_n), затрачиваемую насосом на подачу суспензии в РИА по формуле (3.8).

Результаты расчета потребляемой мощности насоса по формуле (3.8) на основе экспериментальных данных по расходу представлены на рис. 3.25.

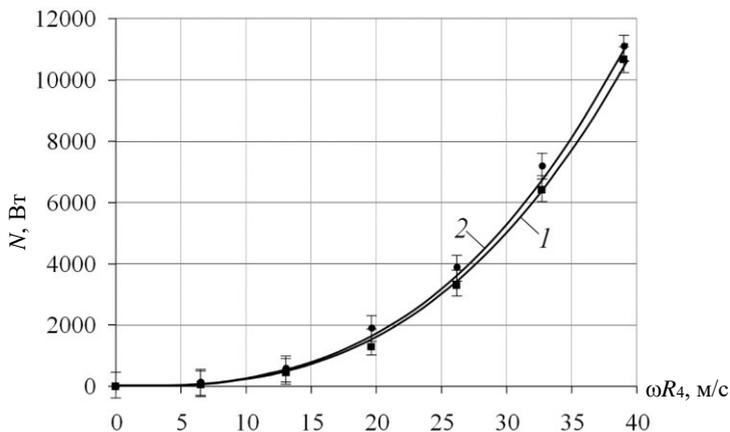


Рис. 3.24. Зависимость потребляемой мощности РИА при обработке суспензий торфа и биогаза от линейной скорости внешней поверхности ротора ($L/G = 4$, $i = 30$):
 1 – суспензия торфа (■); 2 – суспензия биогаза (●).

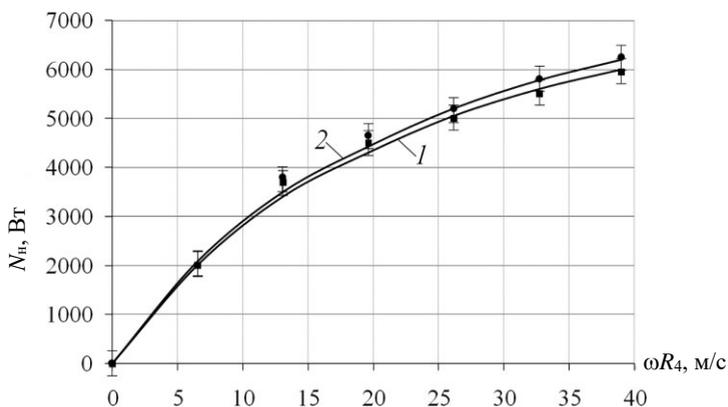


Рис. 3.25. Результаты расчета потребляемой мощности насосом в зависимости от линейной скорости вращения внешней поверхности ротора ($L/G = 4$, $i = 30$):
 1 – суспензия биогаза (●); 2 – суспензия торфа (■)

Полученные результаты потребляемой мощности установки на базе РИА и насоса позволяют перейти к определению удельной энергии, подведенной к единице массы обработанной суспензии.

3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В КИНЕТИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА И БИОГУМУСА

Экспериментальное исследование процесса экстрагирования ГК и ФК из частиц торфа и биогумуса проводили в установке на базе РИА (рис. 3.1) по методике, описанной выше. Время процесса экстрагирования t определяли исходя из количества циклов обработки суспензий i для соответствующего значения расхода. В качестве равновесной концентрации C_p принимали максимальное значение концентрации ГК и ФК в растворе. Начальную концентрацию извлекаемого вещества в жидкости C_n принимали равной нулю, начальную концентрацию извлекаемого вещества в твердом теле C_0 принимали равной равновесной концентрации извлекаемого вещества в порах твердого тела, заполненных жидкой фазой в соответствии с данными лабораторного анализа исходных проб. Средний расход суспензий торфа и биогумуса составил $Q = 45 \pm 2$ м³/ч при давлении на входе в РИА $P_1 = 0,5 \pm 0,05$ МПа, расчетное время обработки суспензии за один цикл в установке на базе РИА-250 составило $\tau_1 = 1,6 \pm 0,05$ с.

В соответствии с результатами экспериментальных исследований, представленными на рис. 3.3 – 3.6, с учетом концентраций C_p , C_n , C_1 , строили графические зависимости параметра $k_1 = \ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n))$ от продолжительности процесса экстрагирования в установке на базе РИА суспензий торфа и биогумуса, представленных на рис. 3.26 – 3.28. В соответствии с методикой, описанной в разделе 2.7, по уравнению прямой определяли значение угла наклона прямой линии α , аппроксимирующей экспериментальные данные. Экстраполяцией графика параметра $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n)) = f(\tau)$ до точки $\tau = 0$ графически определяли значения коэффициента k_1 .

Решая уравнение (2.99) численным методом хорд, определяли корни характеристического уравнения k_2 .

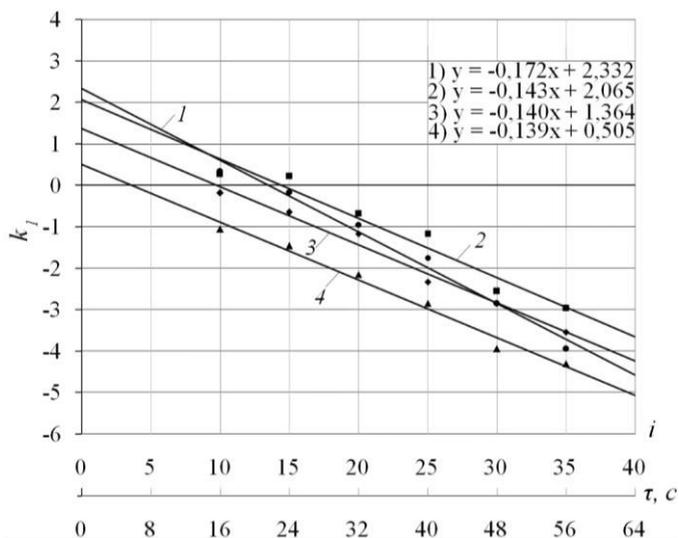


Рис. 3.26. Графики зависимости параметра $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n)) = f(\tau)$ от времени экстрагирования ГК из суспензии биогумуса:
 1 - $L/G = 4$ (●); 2 - $L/G = 5$ (■); 3 - $L/G = 10$ (◆); 4 - $L/G = 15$ (▲)

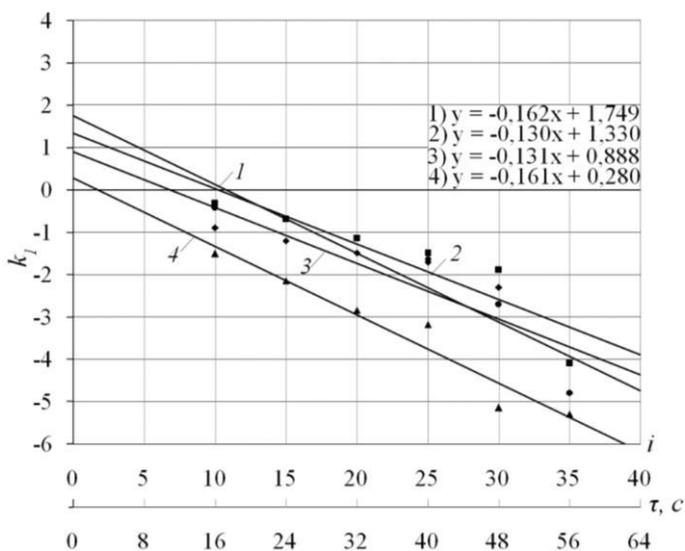


Рис. 3.27. Графики зависимости параметра $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n)) = f(\tau)$ от времени экстрагирования ГК из суспензии торфа:
 1 - $L/G = 4$ (●); 2 - $L/G = 5$ (■); 3 - $L/G = 10$ (◆); 4 - $L/G = 15$ (▲)

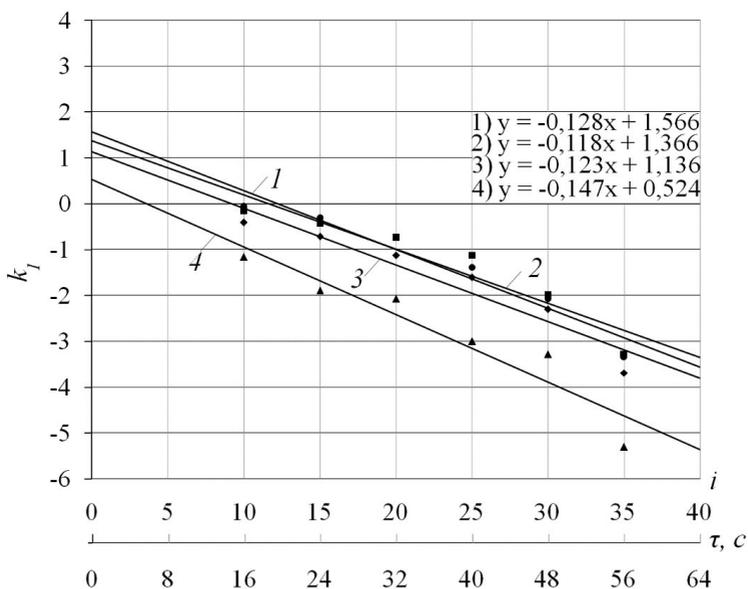


Рис. 3.28. Графики зависимости параметра $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n)) = f(\tau)$ от времени экстрагирования ФК из суспензии торфа:
 1 – $L/G = 4$ (●); 2 – $L/G = 5$ (■); 3 – $L/G = 10$ (◆); 4 – $L/G = 15$ (▲)

Результаты расчетов по определению углового коэффициента $\text{tg}\alpha$, по уравнению прямой, коэффициентов k_1 , корней характеристического уравнения k_2 представлены в табл. 3.7.

В соответствии с методикой, описанной в разделе 2.7, определяли эффективный коэффициент диффузии и массообменный критерий Фурье. Расчетные значения эффективного коэффициента диффузии для суспензий торфа и биогумуса показаны в табл. 3.7.

Графики расчетных зависимостей диффузионного критерия Фурье от времени экстрагирования (количества циклов обработки) суспензий в установке на базе РИА представлены на рис. 3.29 – 3.31.

На основе расчета параметра $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_n))$, корней характеристического уравнения k_2 , коэффициентов диффузии D_e , значений диффузионного критерия Фурье Fo_m были определены величины коэффициентов k_1 и k_2 в уравнении для определения расчетной концентрации процесса экстрагирования ГК и ФК из суспензий торфа и биогумуса при обработке в установке на базе РИА.

3.7. Значения эмпирических коэффициентов

Извлекаемое вещество, тип сырья	L/G	4	5	10	15
ГК, суспензия биогумуса	k_1	2,332	2,065	1,364	0,505
	k_2^2	1,47	1,9	3,18	6,34
	k_3	0,6			
	$\text{tg}\alpha$	-0,172	-0,143	-0,14	-0,139
	$D_{es}, \text{M}^2/\text{c}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$
ГК, суспензия торфа	k_1	1,749	1,33	0,888	0,28
	k_2^2	2,13	2,65	3,71	5,45
	k_3	0,5			
	$\text{tg}\alpha$	-0,162	-0,13	-0,131	-0,161
	$D_{es}, \text{M}^2/\text{c}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$7,9 \cdot 10^{-12}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$
ФК, суспензия торфа	k_1	1,566	1,366	1,136	0,524
	k_2^2	2,73	3,52	4,93	7,26
	k_3	0,7			
	$\text{tg}\alpha$	-0,128	-0,118	-0,123	-0,147
	$D_{es}, \text{M}^2/\text{c}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$

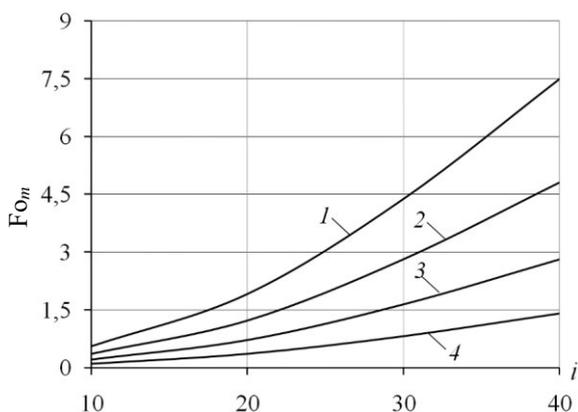


Рис. 3.29. Графические зависимости массообменного критерия Фурье Fo_m от количества циклов обработки ГК из суспензии биогумуса в РИА:

1 - $L/G = 4$; 2 - $L/G = 5$; 3 - $L/G = 10$; 4 - $L/G = 15$

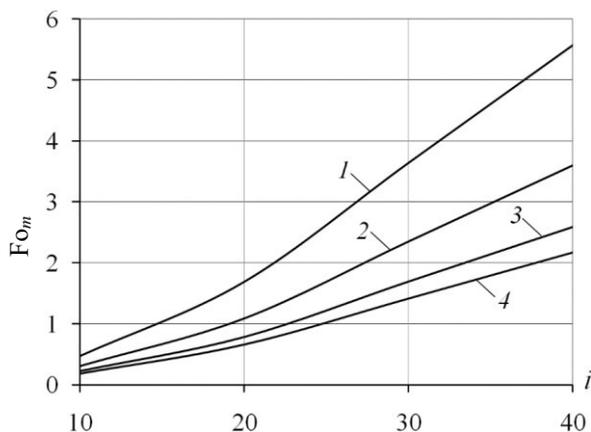


Рис. 3.30. Графические зависимости массообменного критерия Фурье Fo_m от количества циклов обработки ГК из суспензии торфа в РИА:

1 – $L/G = 4$; *2* – $L/G = 5$; *3* – $L/G = 10$; *4* – $L/G = 15$

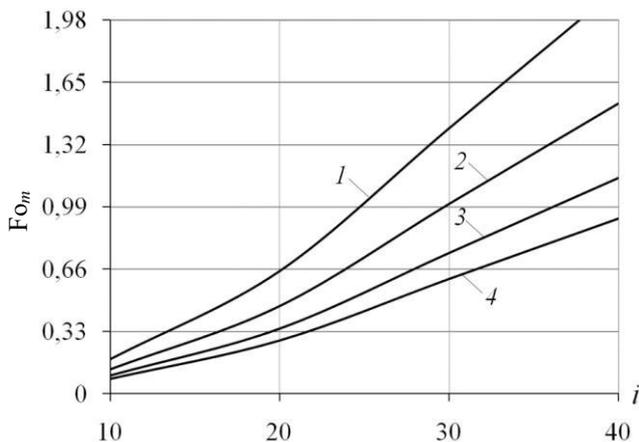


Рис. 3.31. Графические зависимости массообменного критерия Фурье Fo_m от количества циклов обработки FK из суспензии торфа в РИА:

1 – $L/G = 4$; *2* – $L/G = 5$; *3* – $L/G = 10$; *4* – $L/G = 15$

Наиболее адекватно экспериментальные данные описываются уравнением кинетики (2.99) с учетом эмпирического коэффициента k_3 :

$$\left(\frac{C_p - C_1}{C_0 - C_H} \right) = k_1 e^{-k_2^2 k_3 Fo_m}. \quad (3.9)$$

Эмпирические коэффициенты k_1, k_2, k_3 для процесса экстрагирования ГК и ФК из суспензий торфа и биогумуса приведены в табл. 3.8.

По уравнению (3.3) можно определить расчетную концентрацию ГК и ФК в водных растворах биогумуса и торфа при обработке их суспензий в РИА. Расчетные кинетические кривые и экспериментальные данные по концентрации ГК и ФК в водном растворе показаны на рис. 3.32 – 3.34.

Расчетные данные по концентрации ГК и ФК в водном растворе совпадают с экспериментальными данными с погрешностью, не превышающей 15%.

3.8. Значения коэффициентов кинетического уравнения

L/G	4			5			10			15		
	k_1	k_2^2	k_3									
ГК, суспензия биогумуса	2,33	1,47	0,6	2,07	1,9	0,6	1,36	3,18	0,6	0,5	6,34	0,6
ГК, суспензия торфа	1,75	2,13	0,5	1,33	2,65	0,5	0,88	3,71	0,5	0,28	5,45	0,5
ФК, суспензия торфа	1,56	2,73	0,7	1,36	3,52	0,7	1,13	4,93	0,7	0,52	7,26	0,7

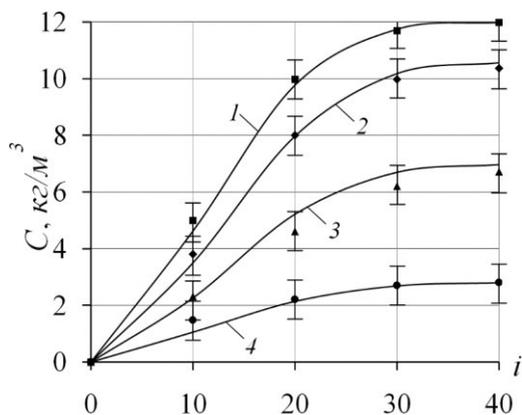


Рис. 3.32. Графики расчетных кинетических закономерностей процесса экстрагирования ГК из суспензии биогумуса в РИА

1 – $L/G = 4$ (■); 2 – $L/G = 5$ (◆); 3 – $L/G = 10$ (▲); 4 – $L/G = 15$ (●)

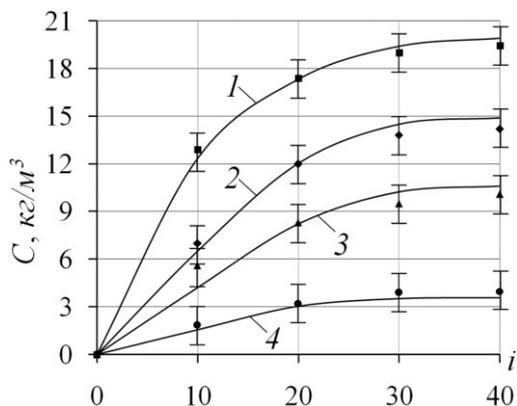


Рис. 3.33. Графики расчетных кинетических закономерностей процесса экстрагирования ГК из суспензии торфа в РИА:

1 – $L/G = 4$ (■); 2 – $L/G = 5$ (◆); 3 – $L/G = 10$ (▲); 4 – $L/G = 15$ (●)

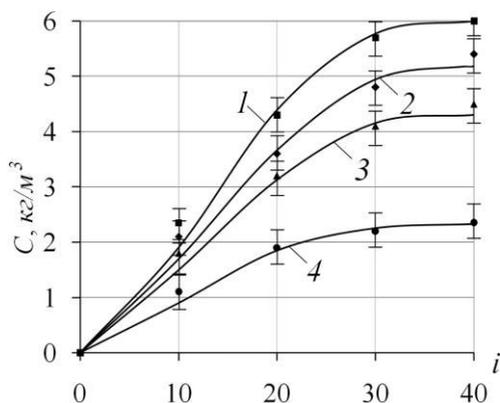


Рис. 3.34. Графики расчетных кинетических закономерностей процесса экстрагирования ФК из суспензии торфа в РИА:

1 – $L/G = 4$ (■); 2 – $L/G = 5$ (◆); 3 – $L/G = 10$ (▲); 4 – $L/G = 15$ (●)

3.7. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА МАССООТДАЧИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА И БИОГУМУСА

Удельная энергия ε , подведенная к единице массы суспензии при ее обработке в установке на базе РИА, определялась по формуле [10]:

$$\varepsilon = \frac{(N + N_H)}{m}. \quad (3.10)$$

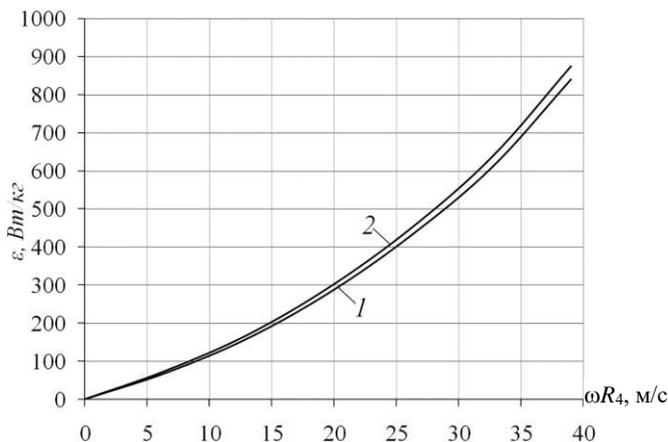


Рис. 3.35. График зависимости удельной энергии от линейной скорости внешней поверхности ротора при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА:
 1 – суспензия торфа; 2 – суспензия биогумуса

Расчетный график зависимости удельной энергии от линейной скорости внешней поверхности диска ротора РИА и соотношения жидкой и твердой фаз в суспензиях торфа и биогумуса при $L/G = 4$ показан на рис. 3.35.

Расчетные значения удельной энергии ε необходимы для определения коэффициента массоотдачи β процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса по уравнению (2.97).

Расчет критерия Шмидта $Sc = v/D_e = \mu/(\rho D_e)$ выполняли с учетом данных в табл. 3.2 – 3.3 при различных соотношениях L/G . Зависимости расчетных значений массообменного критерия Прандтля от времени обработки (количества циклов) суспензий торфа и биогумуса показаны на рис. 3.36 – 3.38.

Расчетные значения массообменного критерия Прандтля растут при увеличении времени обработки (количества циклов) суспензии в связи с изменением значений плотности и вязкости суспензий.

Расчет коэффициента массоотдачи для процесса экстрагирования ГК и ФК из частиц торфа и биогумуса проводили по уравнению (2.97)

$$\beta = 0,267 \left(\varepsilon \frac{\mu}{\rho} \right)^{0,25} Sc^{-0,75}.$$

Результаты расчета представлены в виде графиков на рис. 3.39 – 3.44. Расчетное значение эффективного коэффициента диффузии для процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса определяли для каждого соотношения L/G при обработке суспензий в РИА с количеством циклов $i = 10 - 40$.

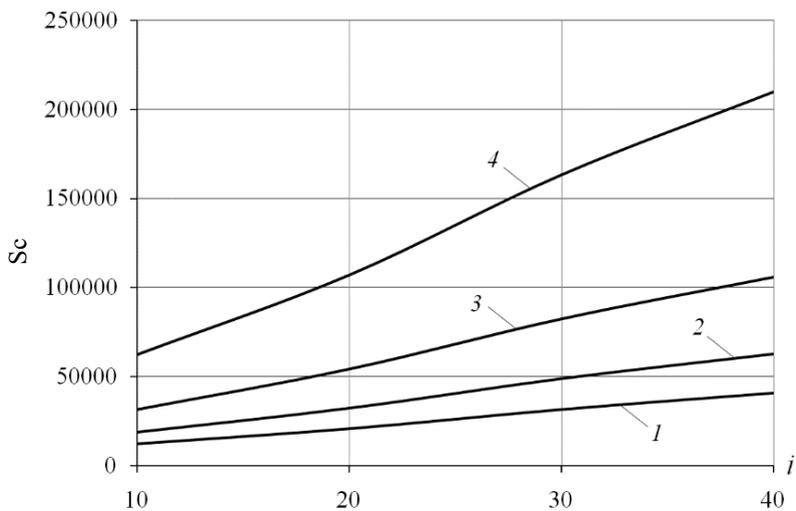


Рис. 3.36. Расчетные значения критерия Шмидта при экстрагировании ГК из суспензии биогумуса в зависимости от числа циклов обработки суспензии:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

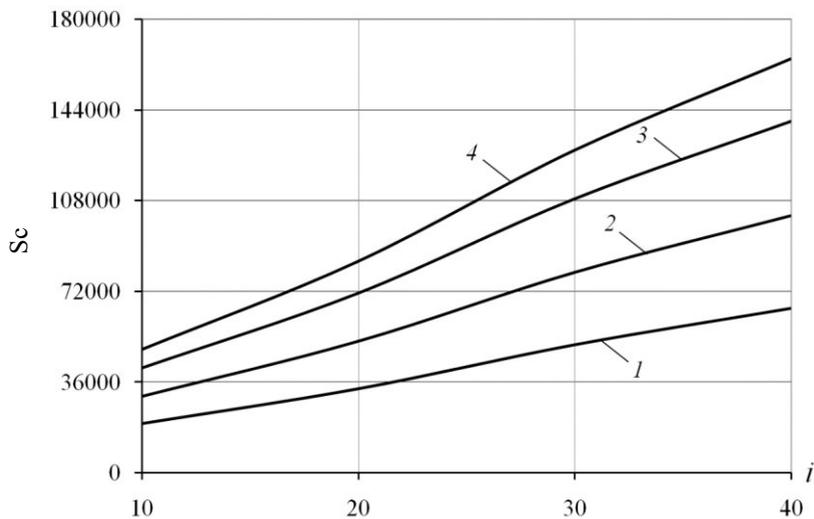


Рис. 3.37. Расчетные значения критерия Шмидта при экстрагировании ГК из суспензии торфа в зависимости от числа циклов обработки суспензии:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

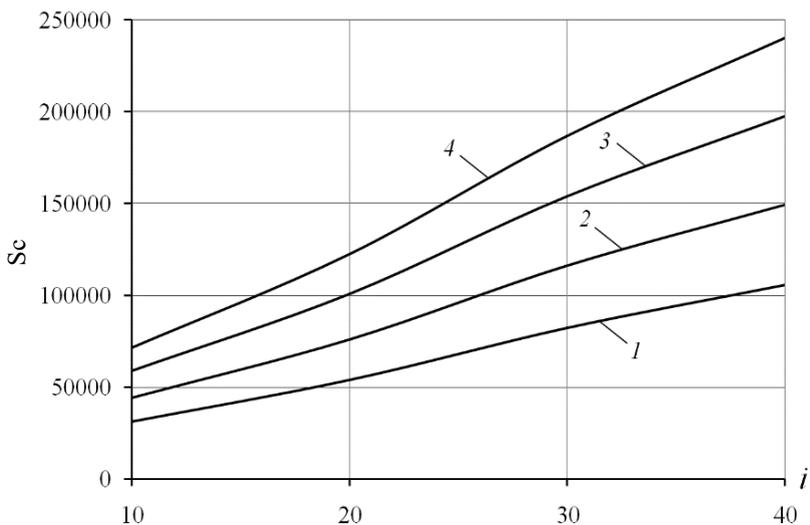


Рис. 3.38. Расчетные значения критерия Шмидта при экстрагировании ФК из суспензии торфа в зависимости от числа циклов обработки суспензии:
 1 – $L/G = 4$; 2 – $L/G = 5$; 3 – $L/G = 10$; 4 – $L/G = 15$

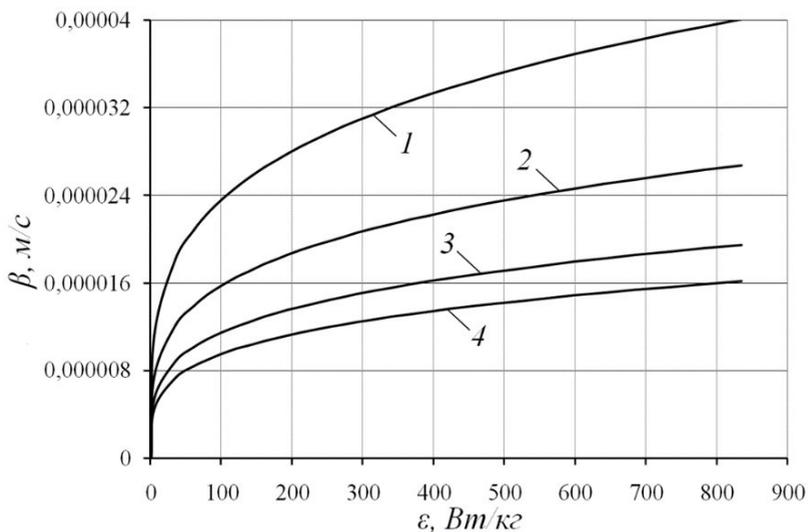


Рис. 3.39. Графики зависимости $\beta = f(\epsilon)$ при экстрагировании ГК из суспензии био-гумуса при $L/G = 4$:
 1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с

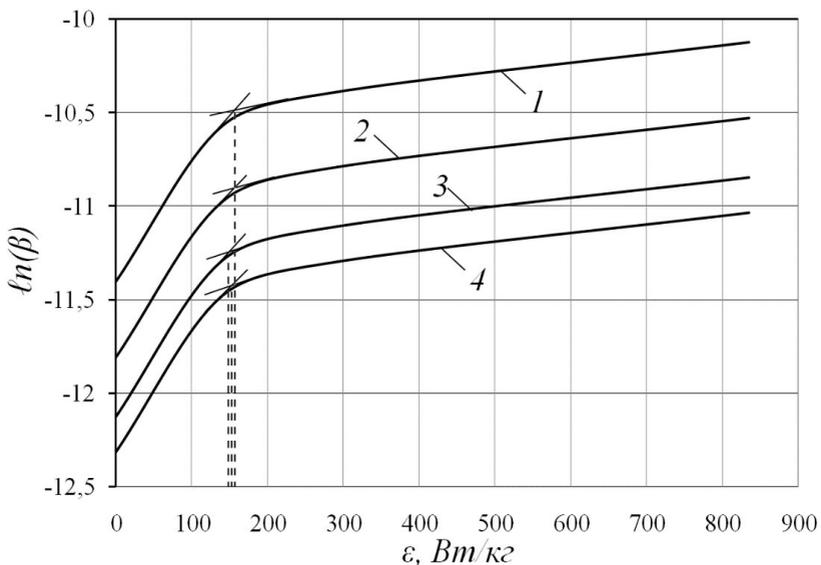


Рис. 3.40. Графики зависимости $\ln \beta = f(\varepsilon)$ при экстрагировании ГК из суспензии биогумуса при $L/G = 4$:
 1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с

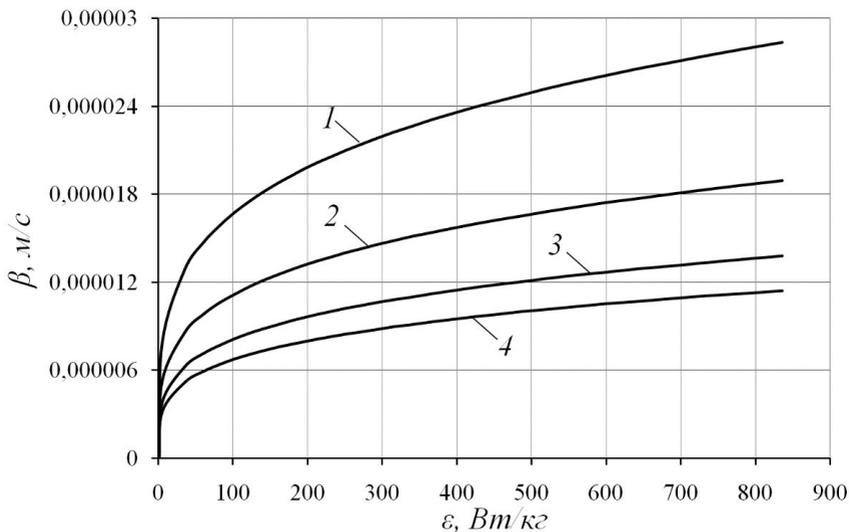
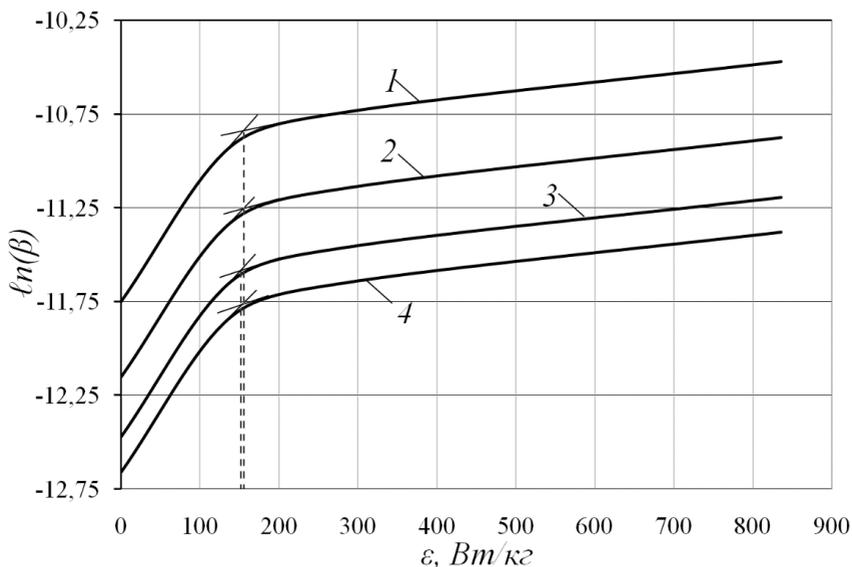
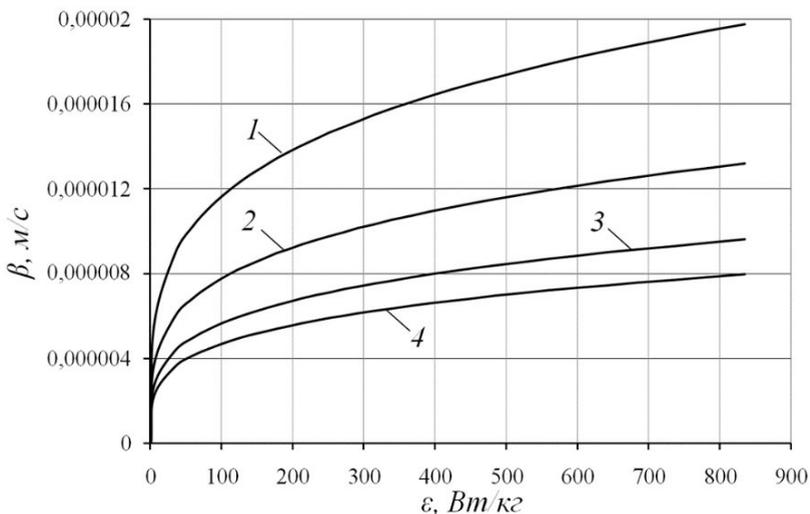


Рис. 3.41. Графики зависимости $\beta = f(\varepsilon)$ при экстрагировании ГК из суспензии торфа при $L/G = 4$:
 1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с



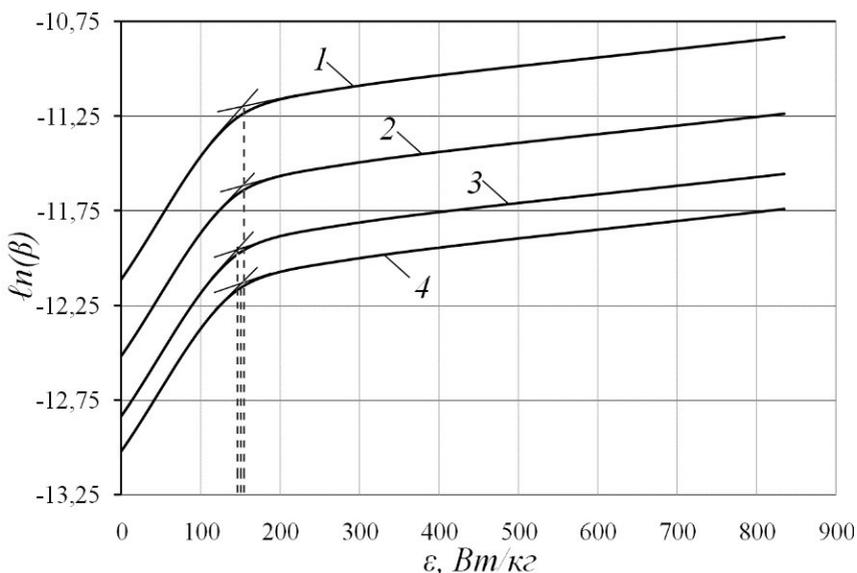
**Рис. 3.42. $\ln(\beta) = f(\epsilon)$ при экстрагировании ГК
из суспензии торфа при $L/G = 4$:**

1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с



**Рис. 3.43. Графики зависимости $\beta = f(\epsilon)$ при экстрагировании ФК
из суспензии торфа при $L/G = 4$:**

1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с



**Рис. 3.44. Графики зависимости $\ln \beta = f(\epsilon)$ при экстрагировании ФК из суспензии торфа при $L/G = 4$:
 1 – $i = 10$, $\tau = 16$ с; 2 – $i = 20$, $\tau = 32$ с; 3 – $i = 30$, $\tau = 48$ с; 4 – $i = 40$, $\tau = 64$ с**

Анализ графических зависимостей $\beta = f(\epsilon)$ и $\ln \beta = f(\epsilon)$ при экстрагировании ГК и ФК из суспензий торфа и биогумуса, представленных на рис. 3.39 – 3.44, показывает увеличение значений коэффициента массоотдачи при увеличении удельной энергии установки на базе РИА. Это связано с тем, что при увеличении удельной энергии РИА повышается скорость потока суспензии в РИА, происходит увеличение скорости обтекания твердых частиц торфа или биогумуса жидкостью. Значительное увеличение коэффициента массоотдачи в начале процесса связано с интенсивным механическим воздействием РИА, при котором измельчаются твердые частицы суспензий торфа и биогумуса, происходит многократное увеличение площади контактирующих фаз.

На основе анализа графиков, представленных на рис. 3.40 – 3.45, можно сделать вывод, что рациональной величиной удельной энергии при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА являются значения $\epsilon = 140...160$ Вт/кг. Дальнейшее увеличение удельной энергии показывает незначительный прирост коэффициента массоотдачи β и является нецелесообразным.

Для подтверждения предположения о внутридиффузионном режиме экстрагирования ГК и ФК из частиц торфа и биогумуса в РИА определяли массообменный критерий Био по формуле:

$$Bi_m = \frac{\beta R}{D_e} . \quad (3.11)$$

Результаты расчета значений массообменного критерия Био, представленные в табл. 3.9, показывают, что для процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса перенос вещества осуществляется по внутридиффузионному механизму. Лимитирующей стадией является внутренняя диффузия в твердой частице.

Запишем критериальную зависимость массообменного критерия Био в виде функции:

$$Bi_m = f(Fo_m, Re, L/G) . \quad (3.11)$$

На основании результатов по определению массообменного критерия Фурье, с учетом результатов расчета массообменного критерия Био, представленного в табл. 3.9 и расчетных значений критерия Рейнольдса, получим критериальную зависимость:

$$Bi_m = k_4 Fo_m^{-0,27} Re^{0,21} (L/G)^{-0,15} . \quad (3.12)$$

3.9. Расчетные значения массообменного критерия Био

L/G		4	5	10	15
Bi_m – для суспензии биогумуса при экстрагировании ГК при максимальной удельной энергии	$i = 10$	12,4	13,9	16	19,22
	$i = 20$	10,8	12,2	14	16,8
	$i = 30$	9,8	10,9	12,6	15,11
	$i = 40$	9,2	10,3	11,8	14,2
Bi_m – для суспензии торфа при экстрагировании ГК при максимальной удельной энергии	$i = 10$	11,86	13,2	14,4	15,2
	$i = 20$	10,2	11,3	12,4	13
	$i = 30$	9,5	10,4	11,5	12
	$i = 40$	9,4	10,3	11,3	11,9
Bi_m – для суспензии торфа при экстрагировании ФК при максимальной удельной энергии	$i = 10$	13,4	14,5	15,7	16,6
	$i = 20$	11,5	12,4	13,5	14,3
	$i = 30$	10,6	11,5	12,5	13,2
	$i = 40$	10,5	11,4	12,3	13

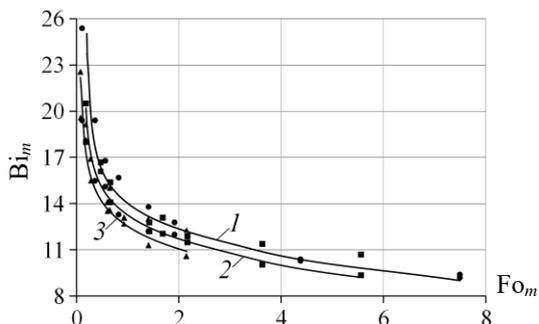


Рис. 3.45. Зависимость массообменного критерия Био от массообменного критерия Фурье при $L/G = 4$:
 1 – ГК из биогуруса (●); 2 – ГК из торфа (■); 3 – ФК из торфа (▲).

Результат расчета по зависимости (3.12) показал сходимость экспериментальных и расчетных данных при определении массообменного критерия Био с небольшой относительной погрешностью. Результат расчета в виде графиков показан на рис. 3.45.

В таблице 3.10 представлены данные по диапазонам значений критериев Рейнольдса, Фурье и Био.

Расчетные значения массообменного критерия Био Bi_m по зависимости (3.12) удовлетворительно совпадают со значениями массообменного критерия Био Bi_m , полученными на основе экспериментальных данных, с погрешностью, не превышающей 15%.

Зависимость (3.12) достаточно адекватно описывает экспериментальные данные на всем диапазоне значений критериев Рейнольдса, Фурье, Био и коэффициента k_4 , приведенных в табл. 3.10.

3.10. Диапазоны значений критериев Рейнольдса, Фурье, Био и коэффициента k_4 для исследуемых суспензий

ГК, суспензия биогуруса	ГК, суспензия торфа	ФК, суспензия торфа
$1,5 \cdot 10^6 \leq Re \leq 4,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6 \leq Re \leq 4,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6 \leq Re \leq 4,5 \cdot 10^6$
$0,1 \leq Fo_m \leq 7,5$	$0,18 \leq Fo_m \leq 5,56$	$0,08 \leq Fo_m \leq 2,15$
$2,5 \leq Bi_m \leq 25,4$	$2,6 \leq Bi_m \leq 20$	$3 \leq Bi_m \leq 22,5$
$k_4 = 0,8$	$k_4 = 0,85$	$k_4 = 0,75$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. **ГОСТ Р 51213–98.** Торф низкой степени разложения. Технические условия. – Введ. 1999.07.01. – М. : Изд-во стандартов.– 1999. – 5 с.
2. **ГОСТ 9517–94.** Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – Введ. 1997.01.01. – М. : Изд-во стандартов, 1997. – 8 с.
3. **Минеев, В. Г.** Практикум по агрохимии / В. Г. Минеев. – 2-е изд., перераб. и доп. // Изд-во Московского университета. – 2001. – 688 с.
4. **Кавитационное обеззараживание жидких органических удобрений** / М. А. Промтов, А. Е. Иванова, А. Ю. Степанов, А. В. Алешин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 899 – 904.
5. **Методы почвенной микробиологии и биохимии** : учебное пособие / под ред. Д. Г. Звягинцева. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
6. **Семенов, С. М.** Лабораторные среды для актиномицетов и грибов : справочник / С. М. Семенов. – М. : Агропромиздат, 1990 – 240 с.
7. **Промтов, М. А.** Особенности расчета мощности роторного импульсного аппарата с профилированным ротором / М. А. Промтов, В. Я. Борщев, А. Ю. Степанов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2022. – № 6. – С. 10 – 12.
8. **Промтов, М. А.** Методы расчета характеристик роторного импульсного аппарата : монография / М. А. Промтов, А. Ю. Степанов, А. В. Алешин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 148 с.
9. **Червяков, В. М.** Определение энергозатрат в роторных аппаратах / В. М. Червяков, А. А. Коптев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2005. – № 4. – С. 10 – 12.
10. **Intensification of Humic Acid Extraction by Pulse Flow of Vermicompost and Sapropel Slurries** / M. Promtov, A. Stepanov, A. Aleshin, M. Kolesnikova // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – V. 108. – P. 217 – 221.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы попытались кратко описать области применения ГВ, показать эффективность применения ГК и ФК в качестве стимуляторов роста растений, лекарственных и пищевых препаратов, ингибиторов коррозии и рекультиваторов загрязненных почв, красителей, добавок к буровым растворам.

Наиболее востребованы ГК и ФК, получаемые безреагентным методом, так как в воду переходят водорастворимые кислоты без химической модификации. Для получения биологически и химически активных ГК и ФК необходимы методы обработки природного сырья без химических добавок, основанные на физических эффектах, с импульсным механическим и гидродинамическим воздействием на частицы суспензии. Для повышения эффективности безреагентного экстрагирования, в первую очередь, необходимо предварительное измельчение частиц сырья.

Использование РИА для безреагентного экстрагирования является одним из перспективных направлений, так как в процессе обработки суспензий в РИА реализуются ударно-сдвиговые, срезающие, гидродинамические и кавитационные виды воздействий на частицы, сопровождаемые измельчением и изменением структуры обрабатываемого материала, что существенно увеличивает выход целевых веществ из частиц сырья.

Авторы посчитали нужным описать принципиальные схемы реализации процесса экстрагирования в системе твердое тело–жидкость, подходы к математическому моделированию массообмена, а также методы кинетического расчета аппаратов для экстрагирования. Кратко описана физическая картина массопереноса вещества из твердой фазы в жидкую.

Анализ моделей, описывающих кинетику процесса экстрагирования из твердых частиц в жидкость, позволил выделить ряд основных факторов, влияющих на эффективность процесса экстрагирования. Основными параметрами, влияющими на эффективность процесса экстрагирования, являются:

- форма частиц (шар, пластина, цилиндр);
- размер частиц (чем меньше, тем эффективнее протекает процесс);
- общая продолжительность процесса или количество циклов прохода частиц через активную зону аппарата;
- значения эффективного коэффициента диффузии;
- концентрации экстрагируемых веществ.

На основе анализа процесса экстрагирования в системе «твердое тело–жидкость» обоснован выбор уравнений, описывающих кинетику

переноса экстрагируемого вещества из твердого тела в жидкую фазу, позволяющих определить концентрацию извлекаемого вещества в растворе в заданный момент времени, коэффициент диффузии и коэффициент массоотдачи при экстрагировании в системе «твердое тело–жидкость» при обработке в РИА.

Анализа процесса экстрагирования применительно к капиллярно-пористым частицам торфа, биогумуса и сапропеля при обработке в роторном импульсном аппарате позволил сформулировать допущения для применения диффузионной модели с целью описания кинетики экстрагирования веществ из природных капиллярно-пористых материалов в РИА.

Сформулированные кинетические закономерности процесса экстрагирования ГК и ФК в водные растворы из природного сырья позволяют разработать основы расчета технологий и оборудования, которые имеют большую актуальность для химической, пищевой, фармацевтической, аграрной и других отраслей промышленности. Экспериментальное обоснование расчетных зависимостей позволит обеспечить выбор технологических параметров для процесса экстрагирования ГК и ФК из гумато-содержащего сырья в РИА.

В результате экспериментальных исследований по обработке суспензии торфа и биогумуса в РИА установлено, что изменение среднеарифметического размера частиц в суспензиях происходит нисходящей зависимостью, уменьшаясь при увеличении кратности обработки суспензии в РИА, достигая предельно малого размера после 40-кратного прохождения через РИА.

Зависимость расчетных значений коэффициента массоотдачи от удельной энергии при обработке суспензий торфа и биогумуса в РИА имеет экспоненциальный вид. Коэффициент массоотдачи увеличивается при увеличении концентрации твердой фазы в суспензиях торфа и биогумуса и уменьшается при увеличении кратности обработки суспензий в РИА. На основе экспериментальных данных по концентрациям ГК и ФК в водном растворе определены коэффициенты кинетического уравнения для процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса в РИА.

Авторы надеются, что описанные в этой книге теоретические основы процесса экстрагирования вещества из твердых частиц в жидкости, а также конкретный пример по экстрагированию ГК и ФК из гумато-содержащего сырья при его обработке в роторном импульсном аппарате будут полезны специалистам, занимающимся как теоретическими, так и прикладными аспектами массообменных процессов.

Авторы благодарят кандидата технических наук А. В. Алешина, кандидата технических наук А. Ю. Степанова и кандидата биологических наук А. Е. Иванову за совместное проведение ряда исследований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	6
1. ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ФУЛЬВОКИСЛОТЫ. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ	8
1.1. Свойства и применение гуминовых веществ, гуминовых и фульвовых кислот	8
1.2. Методы получения гуминовых веществ, гуминовых и фульвовых кислот из природного сырья	12
Список литературы к главе 1	15
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ»	23
2.1. Принципиальные схемы процессов экстрагирования из твердой фазы	23
2.2. Подходы к математическому моделированию массообмена в системе «твердое тело–жидкость» и методы кинетического расчета аппаратов	29
2.3. Перенос вещества из твердой фазы в жидкую при экстрагировании	32
2.4. Анализ моделей, описывающих кинетику процесса экстрагирования из твердого тела в жидкость и факторы, влияющие на эффективность процесса экстрагирования	39
2.5. Анализ процесса экстрагирования в системе «твердое тело–жидкость»	55
2.6. Интенсификация процесса экстрагирования в роторном импульсном аппарате.....	59
2.7. Анализ процесса экстрагирования из гуматосодержащего сырья при обработке в роторном импульсном аппарате	63
Список литературы к главе 2	68
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ	74
3.1. Экспериментальные установки на базе роторных импульсных аппаратов для обработки суспензий	74

3.2. Экспериментальные исследования процесса экстрагирования гуминовых и фульвовых кислот из биогумуса и торфа	77
3.3. Определение дисперсного состава частиц торфа и биогумуса	86
3.4. Обеззараживание гуматосодержащих суспензий в роторном импульсном аппарате	94
3.5. Определение затрат энергии роторного импульсного аппарата на обработку суспензий торфа и биогумуса	100
3.6. Определение эмпирических коэффициентов в кинетическом уравнении процесса экстрагирования гуминовых и фульвовых кислот из торфа и биогумуса	104
3.7. Расчет коэффициента массоотдачи для процесса экстрагирования гуминовых и фульвовых кислот из торфа и биогумуса ...	110
Список литературы к главе 3	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120

Научное издание

ПРОМТОВ Максим Александрович
РУДОБАШТА Станислав Павлович

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ
КИСЛОТ ИЗ ГУМАТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ

Монография

Редактирование Е. С. Мордасовой
Графический и мультимедийный дизайнер Т. Ю. Зотова

ISBN 978-5-8265-2544-9



Подписано в печать 19.12.2022.

Дата выхода в свет 07.02.2023.

Формат 60 × 84 / 16,7,2 усл. печ. л.

Тираж 400 экз. (1-й з-д 60) Заказ № 55

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.

Телефон (4752) 63-81-08.

E-mail: izdatelstvo@tstu.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392008, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112А

E-mail: tipo_tstu68@mail.ru