



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Я.М.Корнінко, А.Р.Степанюк

**Процес одержання мінерально – гумінових
твердих композитів**

Монографія

КИЇВ 2013

Процес одержання мінерально – гумінових твердих композитів.
[Електронний ресурс]: монографія для студентів, які навчаються за напрямком „Машинобудування” спеціальність "Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів"/ НТУУ „КПІ”; уклад. Я.М. Корнієнко, А.Р. Степанюк. - Київ : НТУУ „КПІ”, 2013. -137 с.

*Гриф надано Вченою радою НТУУ „КПІ”
(Протокол № 11 від 04 листопада 2013р.)*

Для студентів інженерно-хімічного факультету.

Табл. 5. Бібліогр. назв. 63

Відповідальний редактор: Корнінко Ярослав Микитович, проф. д.т.н.

Рецензенти:

Сідоров Дмитро Едуардович, доцент, к.т.н.

Корінчук Дмитро Миколайович, старший науковий співробітник, к.т.н.

Навчальне видання

Корнінко Ярослав Микитович

Степанюк Андрій Романович

**ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ МІНЕРАЛЬНО – ГУМІНОВИХ ТВЕРДИХ
КОМПОЗИТІВ
МОНОГРАФІЯ**

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів.....	5
Вступ.....	8
1 Способи створення кристалічно-аморфних компонентів з метою захисту навколишнього середовища.....	9
1.1 Доцільність створення мінерально-органічних структур для забезпечення життєдіяльності	10
1.2 Вплив мінеральних і органічних компонентів на біохімічний склад ґрунту	14
1.3 Основні принципи ефективного захисту родючості ґрунтів в Україні	23
1.4 Властивості гумінових добрив.....	26
2 Світові тенденції виробництва комплексних мінеральних добрив з гуміновими компонентами бурого вугілля.....	33
2.1 Екологічно – економічне обґрунтування виробництва комплексних мінеральних добрив з гуміновими компонентами бурого вугілля	33
2.2 Гумати як засіб підвищення врожайності і ефективності сільгоспвиробництва.....	35
2.3 Гумати солей гумінових кислот.....	45
2.4 Стадії процесу екстрагування і їх кількісні характеристики.....	53
2.5 Основні чинники впливу на повноту і швидкість екстрагування	56
2.6 Вимоги до екстрагентів	61
2.7 Різноманітність екстракторів в наш час.....	66
3 Моделювання процесу екстракції.....	84
3.1 Фізична суть процесу екстракції	84
3.2 Фізична модель процесу екстракції.....	93
3.3 Математична модель процесу екстракції	97

3.4	Методика дослідження кінетики масової кристалізації.....	102
4.1	Опис експериментальної установки.....	104
4.2	Вплив технологічних параметрів на ефективність процесу екстракції	111
4.3	Дослідження зразків експериментів.....	116
5	Методика розрахунку екстрактора.....	121
	Перелік посилань.....	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Умовні позначення:

τ – час, с;

t – температура середовища, °С;

ω – швидкість, м/с;

M – код — кількість екстрагованої речовини;

K — коефіцієнт масопередачі;

a – коефіцієнт теплопередачі, Вт/м²;

C — середня різниця концентрацій речовини;

ρ - густина, кг/м³;

v_p - об'єм розчину, м³;

α - коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м²К;

q - теплота випаровування води, Дж/кг;

ΔT - температурний напор, °С;

ψ - коефіцієнт розподілення;

F, R - відповідно вагові кількості вихідного розчину і рафінаду, кг/год;

D - коефіцієнт дифузії речовини, м²/сек;

β_d - коефіцієнт масовіддачі по дисперсній фазі, м/сек;

D_d - коефіцієнт дифузії речовини, що розподіляється в дисперсній фазі, м²/сек;

D_{bn} – коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/с;

l – товщина твердого тіла, м;

F – поверхня контакту, м^2 ;

C_1 – середня концентрація вилуженого компонента з твердого тіла, кг/кг ;

C_2 – концентрація рідини, яка контактувала з твердим тілом, кг/кг ;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

R – газова постійна;

T – абсолютна температура, К ;

η – в'язкість середовища, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

r – радіус дифундуючих молекул, м ;

D_H – коефіцієнт конвективної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

γ – товщина приграничної плівки, м ;

C_3 – концентрація даного компонента в розчині, кг/кг ;

B – коефіцієнт масовіддачі, м/с ;

r – радіус подрібнених частинок, м ;

C – концентрація вилученої речовини в екстракті при тривалості екстракції за час t , кг/кг ;

A – постійна стала;

d – діаметр мішалки, м ;

Q – продуктивність апарата в кг/год ;

F_1 – площа поперечного перерізу апарата, м^2 ;

R_q – радіус частинки, м ;

k – експериментальна константа;

W – об'ємна швидкість руху розчину, м/с .

Числа (критерії) подібності:

Re – число Рейнольдса;

N – число Авогадро;

Fo – критерій Фур'є;

G_F – критерій Кохрена;

B_i – критерій Біо;

F_f – критерій Фышера;

Pr – критерій Прандаля;

Pr_d – дифузійний критерій Прандтля (ν/D);

Re_c – відцентровий критерій Рейнольдса;

Gr – критерій Грасгофа.

Скорочення:

БВ – буре вугілля;

ГК – гумінові кислоти;

ТГК – тверді гумінові компоненти;

ПФЕ – повний факторний експеримент;

К – калій.

Вступ

Розвиток суспільства неможливий без інтенсивного розвитку сільського господарства. Внесення добрив, які містять лише водорозчинні солі з необхідними хімічними елементами (азоту, калію, кальцію, сірки) призводить до значного вимивання цих добрив з ґрунтів за рахунок того, що солі зразу переходять в розчини. При цьому значна кількість розчинів попадає в навколишні водойми, що призводить до погіршення екологічного стану довкілля а рослини залишаються без необхідного живлення. Покращити умови внесення добрив та ефективність використання корисних хімічних елементів дозволяє одночасне використання разом з хімічними добривами гумінових компонентів з бурого вугілля. Такі компоненти доцільно виробляти з залишків бурого вугілля шляхом їх подрібнення та переведення нерозчинних гумінових солей в розчинні при додаванні лугів калію або натрію. В результаті багаторазового нанесення на центри грануляції багатоконпонентної суміші мінеральних та гумінових аморфних та водорозчинних речовин ми отримуємо добрива нового покоління з пролонгованою дією.

Проте під час створення таких добрив постає проблема забезпечення рівномірності розподілу гуміномістких компонентів по всьому об'ємі частинки, що утворюється.

Саме тому, для виробництва таких добрив необхідно проводити екстракцію, яка пов'язана з вилужуванням гуматів калію з бурого вугілля лугом КОН.

1 Способи створення кристалічно-аморфних компонентів з метою захисту навколишнього середовища

Глобалізаційні процеси, які значною мірою посилюють взаємозалежність країн світу на підставі зростання обсягу міжнародного руху товарів і послуг, швидкого розповсюдження нових технологій, посилення інтернаціональних потоків капіталу, мають не тільки позитивні, а й негативні наслідки.

Пов'язане з цими процесами загострення екологічних, економічних, соціальних, та політичних проблем на початку XXI століття набуває значення загрози для подальшого розвитку світового співтовариства, що викликає антиглобалістські тенденції. Незважаючи на зростаюче витрачання природних та людських ресурсів, найнеобхідніші потреби третина людства залишаються незадоволеними. Надмірне використання необхідних ресурсів перетворюється на пограбування сучасних і майбутніх поколінь. Багаті країни споживають 80% глобальних ресурсів, в той же час вони становлять тільки 20% населення планети [1].

Принципи прогресивного розвитку світової спільноти в сучасних умовах сформульовані у вигляді положень сталого розвитку. Кожна країна в залежності від рівня розвитку продуктивних сил, історико-економічних, екологічних та політичних особливостей визначає свої пріоритети для досягнення збалансованого гармонічного розвитку.

Для оцінки розвитку окремої країни світового співтовариства, щодо відповідності їх розвитку принципам сталого розвитку академіком Згуровським М.З. запропоновано методологію щодо визначення індексу сталого розвитку, який визначається на підставі економічного, екологічного та соціального розвитку [2].

В національній моделі забезпечення сталого розвитку України, виходячи із гостроти екологічних питань, досягнутого рівня соціально-економічного розвитку, особливостей трансформаційних ринкових перетворень, наявності соціального протистояння і майнової нерівності у суспільстві, існування поки що обмеженого доступу на ринки економічно розвинутих країн, незважаючи на вступ України до СОТ, наявності посиленого еміграційного потоку кваліфікованих кадрів за кордон та інших існуючих гострих проблем, необхідно визначити чіткі пріоритети. Пріоритетні зусилля мобілізувати на вирішення екологічних проблем та на реалізацію можливостей зосереджених в нашій країні 1/3 світових чорноземів, що буде сприяти становленню статусу України як світової держави. Стимулювання розвитку сучасного сільського господарства буде сприяти створенню соціально орієнтованої ринкової економіки та забезпеченню стабільності суспільного розвитку. Посилений акцент саме на цих напрямках української національної моделі сталого економічного розвитку може сприяти досягненню внутрішньої стабільності в державі та набуттю гідних позицій України в сучасному глобалізованому світі.

1.1 Доцільність створення мінерально-органічних структур для забезпечення життєдіяльності

В кінці 20 століття, сучасна цивілізація зіштовхнулася з серйозними екологічними, демографічними, сировинними, духовними, моральними проблемами. Вони показали реальну погрозу біосфері планети та людському суспільству. Уперше в історії людства ці проблеми стали не наслідком стихії, а логічним результатом невміння або небажання людства вирішувати гострі протиріччя між сучасним суспільством і навколишньою природою, що по визначенню є середовищем його перебування [3].

Протягом мільярдів років живі істоти на Землі використовували та у ході утворення біокосних тіл трансформувало сонячну енергію. Її значна частина законсервована у вугіллі, нафті, ґрунтах та інших корисних копалинах органічного походження. Інша її частина була використана для формування різних гірських порід біокосного походження (від осадових вапняків до метаморфічних гранітів), накопичених солей, розчинених у воді океанів, кисню, що входить до складу земної кори. Всі ці природні тіла та їхні компоненти, за словами В. І. Вернадського, є прямі та непрямі середовища існування “колишніх біосфер”[3].

Швидке зростання кількості населення призвело до надмірного використання природних ресурсів планети та поступового їх виснаження. З іншого боку зміни навколишнього середовища внаслідок техногенного та антропогенного впливу негативно впливають на біохімічні, нейрофізіологічні, ендокринні, імунні процеси, що є прямою загрозою для організму людини.

Площа України становить 60,4 млн. га [4], з них суші 57,9 млн. га, сільськогосподарські угіддя займають 44,41 млн.га, в тому числі орні землі – 31,59 млн. га, багаторічні насадження – 1,02 млн. га, сінокоси та пасовиська – 7,63 млн. га, під лісами та іншими лісовкритими площами зайнято

10,37 млн. га, під поверхнями води – 2,41 млн. га.

Розташовуються вони в трьох зонах – на Поліссі, в Лісостепу та степу Східно-європейської рівнини. Ґрунтовий покрив України надзвичайно різноманітний, їх номенклатура сягає 650 видів [5].

Площа окремих типів ґрунтів в абсолютних і відносних показниках, а також відсоток орних земель наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Площі основних ґрунтів України та їх ступінь розорюваності.

Ґрунти	Площа ґрунтів		Площа орних земель		
	тис. га	%	тис. га	загальна, %	розораних, %
1	2	3	4	5	6
Дерново-підзолисті супісчані та глинисто-пісчані	1573,0	3,6	1015,0	64,5	3,5
Дерново-підзолисті	1916,0	4,4	1140,7	59,5	3,6
Сірі лісові	7924,0	18,2	6719,1	84,8	21,4
Чорноземи типові на заливних луках	6272,2	14,4	5731,4	91,4	18,2
Чорноземи звичайні на заливних луках	10395,0	23,9	8760,0	84,3	27,8
Чорноземи південні на заливних луках та луково-чорноземні на заливних луках	6237,9	14,4	4662,4	74,7	14,8
Луково-чорноземні на заливних луках	1124,9	2,6	700,7	62,3	2,2
Темно-каштанові каштанові	1489,9	3,4	1241,0	83,3	3,9
Лукові переважно на ялинковій основі	1936,1	4,5	663,0	34,2	2,1
Болотні, торф'яно-болотні та торф'яники	2061,8	4,7	78,5	3,8	0,2

Продовження таблиці 1.1

1	2			5	6
Солончаки та засолені	537,8	1,2	256,1	47,6	0,8
Дернові	1627,1	3,7	396,3	24,4	1,3
Буро-земельні, гірсько-лукові	41,8	0,1	7,2	17,2	0,02
Виходи породи та попелища	311,0	0,7	21,6	6,9	0,18
Всього	43448,5	100	31393	72,3	100

Найбільше розповсюдження серед орних земель мають чоноземи (типові, звичайні та південні), які складають 60,6% сірі лісові ґрунти – 21,3%. в цілому ці ґрунти складають основний фонд орних земель України.

В Україні досягнуто надзвичайно високий рівень освоєння природного простору. Тільки біля 8% площі – 5 млн. га знаходиться в природному стані (болота, озера, ріки та гори).

Найбільше сільськогосподарське освоєння території мають землі Запорізької (86%), Миколаївської (87%), Кіровоградської (86%), Дніпропетровської та Одеської (по 83%) та Херсонської (85%) областей. Не набагато менша вона і лісостепових областях, і тільки в півтора рази вона менша в зоні Полісся.

Для порівняння в США розорюваність територій складає 19%, Франції та ФРН – 33%, Великобританії – 28,6%, Італії – 31%, а площі сільськогосподарський угідь в цих країнах складають від 28,6 до 31,8% їх території.

Застосування добрив дає можливість збільшити врожайність і поліпшити якість продукції рослинництва. В результаті застосування добрив підвищується стійкість рослин проти хвороб, рослини швидше дозрівають, краще використовують вологу тощо. Так [6], підвищується

вміст білків у злаках, збільшується вміст цукру в буряку та винограді, крохмалю в картоплі, поліпшуються якості волокна бавовни та льону.

1.2 Вплив мінеральних і органічних компонентів на біохімічний склад ґрунту

Біоенергетичний аналіз [7] показує, що органо-мінеральні системи добрив позитивно впливають на накопичення енергії в дерново-підзолистих ґрунтах щорічно в межах 2 – 6 ГДж/га. Їх застосовують під всі види сільськогосподарських (зернові, овочеві, плодово-ягідні) та декоративних культур, квітів, створювання газонів (в тому числі спортивних) для довготривалого підживлення ґрунту. У Лівобережному лісостепу та степу в результаті використання органо-мінеральних добрив вихід енергії врожаю збільшується відповідно до 122 та 144 ГДж/га, або на 9–11% у порівнянні з гумусом. У Чернігівському Поліссі органо-мінеральна система збільшує вихід енергії до 126 ГДж/га, що на 6 – 7 ГДж/га більше, ніж при окремому внесенні органічних та мінеральних добрив. У Київському Поліссі цей показник при поєднанні гною та мінеральних добрив складає 112 ГДж/га, а при окремому їхньому використанні — на 10–12 ГДж/га менше. Найбільше накопичення енергії (165,0 ГДж/га) органо-мінеральна система добрив забезпечує на чорноземі опідзоленому. Виходячи з продуктивності агроєкосистем, одержані експериментальні дані вказують на доцільність та перспективність комбінованих органо-мінеральних систем добрив на різних типах ґрунтів. На відміну від органічних добрив, вище вказані добрива не містять життєдіяльного насіння бур'янів, повністю нешкідливі.

У технологічному процесі одержання органо-мінеральних добрив мінеральні елементи живлення утворюють з гуміновими з'єднаннями

комплекси, що дозволяє закріпити азот в обмінній формі та зменшити його рухливість. Гумат натрію – екологічно чистий біостимулятор [8, 9]. Дія гумату натрію [10]:

- стимулює ріст і розвиток рослин;
- посилює розвиток кореневої системи;
- активізує процеси обміну речовин;
- підвищує стійкість рослин до руйнівних зовнішніх впливів;
- поліпшує водно-фізичні властивості ґрунту;
- сприяє зниженню залишкової кількості пестицидів у кінцевому продукті;
- прискорює дозрівання;
- підвищує врожайність та якість сільськогосподарських культур.

В Україні найчастіше викирстовують різні варіанти гумінових добрив. Наприклад розробниками [9] запропоновано органічне добриво "Гумат калію", яке може вноситися з розчину. Схожі добрива під іншою назвою "АГАТ-25К" пропонують і розробники [11]. Пропонується також продукти переробки компосту каліфорнійськими черв'яками під назвою "Біогумус" [12].

Компанія ТОВ "Флексом" [13] пропонує технологію виробництва гумата- калію торф'яного рідкого – добриво на основі гумінових кислот, призначений для передпосівної обробки насіння і посадкового матеріалу, а також для підгодівель у період вегетації

- Використання комплексних гумінових добрив дозволяє [8, 14, 15,]:
- зменшити терміни визрівання на 5–8 днів;
 - збільшити врожайність на 10–50%, або знизити норми внесення добрив на 20...30% та засобів захисту рослин на 10–15%;
 - підвищити коефіцієнт ефективності використання на 20–30%;
 - покращити якісні показники вирощеної продукції;

інтенсифікувати обмінні процеси в рослинній клітині та знизити вміст нітратів у 2 рази;

підвищити імунітет рослин до захворювань;

стимулювати розвиток всіх ґрунтових організмів, що покращує процеси відновлення та створення гумусу у ґрунтах, перегноях і компостах;

зв'язати продукти техногенного забруднення;

знизити кислотність і покращити структуру ґрунтів.

Метою авторів роботи [16] є одержання нових азотовмісних добрив окислюванням лігновуглеводних матеріалів (лушпиння соняшника) киснем повітря в середовищі аміаку й вивчення їхніх властивостей. Застосування лігновуглеводних матеріалів як вихідна сировина для одержання добрив дозволяє значно розширити сировинну базу й здешевити технологічний процес.

Комплексні органо-мінеральні добрива пролонгованої дії на основі торфу створені розробниками [17] пропонується вносити в торф'яні добрива додатковий сорбент – природний цеолітовий туф з наступним гранулюванням торфомінеральноцеолітової суміші.

Органічні добрива - це перегній, торф, гній, пташиний послід (гуано), різні компости, органічні відходи міського господарства (стічні води, осадки стічних вод, міське сміття), сапрпель, зелене добриво. Вони містять найважливіші елементи харчування, в основному в органічній формі, і велику кількість мікроорганізмів. Дія органічних добрив на врожай культур позначається протягом 4 років і більше [18].

Препарати, що містять корисні для рослин бактерії, відносяться до бактеріальних добрив. Вони здатні поліпшувати живлення сільськогосподарських культур але не містять живильних речовин.

У невеликій кількості застосовують і багатофункціональні добрива, що містять, крім основних живильних елементів, мікроелементи і біостимулятори, що здійснюють специфічний вплив на ґрунт і рослини [19].

У польових умовах [20] коефіцієнт використання азотних добрив становить для різних культур 40...50%. Азот, який міститься в азотних добривах, входить до складу найважливіших рослинних сполук. Він міститься в білках, нуклеїнових кислотах, фосфатидах, пептонах, поліпептидах, амінокислотах, хлорофілі, ферментах, вітамінах та ін. Тому нестача азоту призводить до зниження вмісту в рослині вказаних сполук, і в результаті — до порушення нормального перебігу життєвих процесів. Особливо сильно нестача азоту позначається на рості рослин. В результаті підсилення азотного живлення рослини розвивають міцну вегетативну масу, в них збільшується вміст білка, спостерігається загальне зростання врожайності. Регулюючи азотне живлення рослин, можна впливати не тільки на абсолютну величину врожаю, а й на його якість та структуру.

Сульфат амонію, який пропонується використовувати авторами [21] – побічний продукт виробництва капролактаму, виробляється у кристалічному вигляді. Кількість азоту в ньому не перевищує 21%, але сірка, що входить до складу речовини, є необхідним елементом живлення багатьох сільськогосподарських культур (буряк, бавовна, тютюн та ін.). Таким чином сульфат амонію є добривом з вмістом поживних речовин більше 45% та високими агрохімічними властивостями. Кристалічний сульфат амонію використовується на ґрунтах, що мають РН більше 7, так як він має кислу реакцію гідролізу. В умовах українських чорноземів він є високоефективним для будь-яких культур. Крім того внесення до ґрунту сульфату амонію в суміші з фосфорними добривами, в яких фосфор знаходиться в малодоступній формі, посилює рухомість фосфату, що

покращує його засвоєння рослинами. Сульфат амонію використовується як основне добриво під оранку восени та на весні й під допосівну культивуацію як підкормка.

Азотне живлення рослин регулюють переважно застосуванням різних мінеральних азотних добрив, насамперед, аміачної селітри, карбаміду та нітроамофосу. Щорічно у світі на поля вноситься 400-500 млн. т мінеральних добрив [22]. Ці добрива поряд з позитивними якостями (висока концентрація основних поживних елементів), мають також суттєвий недолік — їхня значна розчинність у ґрунті може привести до утворення умов пригнічення розвитку та росту рослин, а також сприяє вимиванню добрив з ґрунту [23]. При цьому значно зменшується коефіцієнт використання добрив.

Для зниження розчинності використовують три технологічні прийоми: дражування гранул добрив інертними матеріалами (наприклад, сіркою, віском), капсулювання гранул добрив полімерним покриттям та залучення азоту до складу з'єднань з відносно низькою розчинністю. Гранулювання значно покращує товарні властивості готового продукту, оскільки гранули відзначаються доброю рухливістю при транспортуванні, незлежуваністю при зберіганні та відсутністю пилу при фасуванні.

З точки зору екології [24] застосування мінеральних добрив у сільському господарстві спричинює такі серйозні проблеми, як засолювання ґрунтів, вимивання добрив, особливо нітратних, у підземні водоносні горизонти, руйнування озонового шару, яке спричинюється оксидом нітрогену II (N_2O), що утворюється внаслідок атмосферної деструкції азотних добрив, тощо. Причиною цього є недосконала технологія застосування добрив, що має ряд суттєвих недоліків. Основна доза добрив вноситься, як правило, розсівом під оранку або культивуацію, а інколи при боронуванні. При внесенні під оранку добрива змішуються з

великим об'ємом ґрунту. Внесені поживні речовини дифундують у ґрунті і піддаються дії різних факторів (мікробіологічних, хімічних, фізичних). В результаті втрачається частина поживних речовин для рослин. У першу чергу це стосується азоту. При неглибокому внесенні (при боронуванні чи культивуванні) добрива залишаються у верхній частині ґрунту, який часто пересушується. В результаті рослини не можуть використати у повній мірі поживні речовини добрив. Недостатньо висока ефективність добрив при розсівному внесенні примушує значно підвищувати дози, що тягне за собою накопичення залишкових кількостей добрив у ґрунтах. При настанні осінніх дощів невикористані нітрати добрив вимиваються з орного шару в нижні шари ґрунту і в ґрунтові води.

Для запобігання цього негативного фактору азот у ряді азотних добрив переводять в компоненти з відносно низькою розчинністю, що забезпечує довготривалість їхньої дії на ґрунт та рослину. Отримують так звані комплексні добрива пролонгованої дії. Вони забезпечують рослини макро- та мікроелементами протягом вегетаційного періоду або більш тривалий час (кілька років), продовжують час дії добрива і зменшують його втрати до водних та повітряних басейнів. Це, насамперед, так звані, органо-мінеральні добрива, які виготовляються на органічній основі шляхом додавання до неї мінеральної речовини та які об'єднують корисні властивості як органічних, так і мінеральних добрив, але не мають недоліків, характерних для кожного з них. Поєднання мінеральної і органічної частин поліпшує баланс та умови живлення рослин при внесенні в ґрунт.

Відомо, що ґрунт повинен мати високу ємність поглинання і буферність, щоб утримувати велику кількість мінеральних солей і поступово віддавати їх рослинам. Важливо, щоб ці якості зберігалися тривалий час. Органо-мінеральні добрива відповідають цим вимогам,

оскільки при їхньому використанні покращуються фізико-хімічні властивості ґрунту, збільшується ємність вологи за рахунок властивості утримувати вологу в гранулах впродовж тривалого часу, ґрунт стає більш пухким, знижується його об'ємна маса. При використанні органо-мінеральних систем не відбувається засолення ґрунтів, що спостерігається при використанні високих доз мінеральних добрив. Головне, що елементи живлення звільняються у відповідності з потребою рослини, а також внесення органо-мінеральних добрив сприяє рівномірному розподіленню елементів живлення в ґрунті, що забезпечує його високу якість. Продуктивність ріллі поступово та закономірно підвищується при систематичному використанні збалансованих органо-мінеральних добрив.

Оптимальне співвідношення елементів живлення в органо-мінеральних добривах запобігає надлишковому накопиченню нітратів в продуктах, забезпечує не тільки приріст врожаю, але й поліпшує поживну цінність продукції. Вивчення впливу органо-мінеральних добрив на оточуюче середовище показує їхню ефективність також і з екологічних позицій. Використання таких добрив знижує обсяг винесення особливо небезпечних у відношенні забруднення водних джерел нітратних іонів [25].

За рахунок цього коефіцієнт використання поживних елементів з органо-мінеральних систем сягає вище 90%, що дозволяє знизити дози внесення цих добрив порівняно з мінеральними. За результатами агрохімічних досліджень [8, 14] зроблено висновок, що лише добрива з добавкою гумату натрію дають достовірну і максимальну прибавку врожаю зеленої маси кукурудзи. Результати польового сезону 2008 року підтвердили дослідження 2007 року щодо позитивного впливу добрив з добавками гуматів натрію на підвищення вмісту гумусу та поживний режим ґрунтів. Гумати натрію поєднують у собі деякі властивості

традиційних органічних добрив і класичних гумінових препаратів. Як і останні, гумати натрію мають значну фізіологічну активність, але одночасно характеризуються помітним рекультивуючим впливом на ґрунт: покращують його структурний склад, водно-фізичні властивості, сприяють зростанню нітрифікаційної здатності і збільшенню рухливості фосфорних сполук.

Нетрадиційне комплексне добриво гумусової природи, створене авторами [8, 14] на основі бурого вугілля при внесенні в чорнозем сприяло збільшенню кількості нітратної й аміачної форм азоту й рухливого фосфору, обмінного калію в ґрунті. Дія добрива в рік внесення в ґрунт і в післядії було більш сильним, чим гною.

Авторами [14] підраховано очікуваний економічний ефект від впровадження технології виробництва баластного гумату натрію для посівних площ кукурудзи, що в Україні становить близько 2 млн. га на рік. В цінах першої половини 2007 року він становить 4,4 млрд. грн., або без урахування органічної складової – 804,5 млн. грн.. Зважаючи на значний економічний ефект, капітальні вкладення у промислове виробництво нових видів органо-мінеральних добрив будуть несуттєвими, а термін окупності нової технології буде навіть менший одного року.

При використанні органо-мінеральних добрив мінеральні елементи утворюють разом з гуміновими сполуками органо-мінеральні комплекси, які дозволяють закріплювати азот і калій в обмінній формі та зменшити їх рухливість, а фосфор переводять у форму яка легко засвоюється рослинами. За рахунок цього коефіцієнт використання поживних елементів з досягає 90-95 %, і як наслідок, знижуються дози внесення в порівнянні з мінеральними добривами [26, 27].

Оптимальне співвідношення елементів живлення перешкоджає надлишкове накопичення нітратів у продуктах, забезпечує не тільки приріст урожаю, але й поліпшує живильну цінність продукції.

Відомо, що тепличні ґрунти повинні мати високу ємність поглинання та буферність, щоб утримувати велику кількість мінеральних солей і поступово віддавати їхнім рослинам. Важливо, щоб ці властивості зберігалися тривалий час. Органомінеральні добрива забезпечують ці вимоги, тому що при їх використанні поліпшуються фізико-хімічні властивості ґрунту, збільшується вологоємність за рахунок здатності утримувати вологу в гранулах тривалий час, ґрунт стає більше пухким, знижується його об'ємна маса. При цьому не відбувається засолення ґрунтових ґрунтів, що найчастіше спостерігається при застосуванні високих доз мінеральних добрив. І, головне, з органомінеральними добривами елементи живлення вивільняються відповідно до потреби рослини, що сприяє рівномірному розподілу елементів живлення в ґрунті, тим самим, забезпечуючи його високу якість.

Таким чином, виробництво комплексних гумінових добрив екологічно та економічно доцільне. Вони можуть бути застосовані як самостійно у якості стимулятора росту, так і у якості добавки до типових мінеральних добрив.

Вивчення світового ринку мінеральних добрив показує, що перспективним є виробництво гранульованих комплексних гумінових добрив.

1.3 Основні принципи ефективного захисту родючості ґрунтів в Україні

Україна є аграрною державою. Аграрний сектор економіки України (сільське господарство, харчова і переробна промисловість) забезпечує продовольчу безпеку та продовольчу незалежність країни, формує 17 % ВВП та близько 60 % фонду споживання населення.

Проте за останні десятиріччя в Україні спостерігається катастрофічне руйнування сільгоспугідь та зниження родючості ґрунтів – основного джерела забезпечення продовольчої безпеки країни та добробуту сільського населення.

Закон України визначає екологічну безпеку як такий стан довкілля, при якому забезпечується попередження погіршення екологічної обстановки та виникнення небезпеки для здоров'я людей. Це стосується насамперед забезпечення екологічної безпеки, оскільки мова йде про використання земель сільськогосподарського призначення, тобто тих земель, які особливо вразливі через антропогенну діяльність людини.

Для оцінки параметрів середовища щодо їх відповідності вимогам рослин запропоновано використовувати характеристики ґрунту (глибина гумусованого шару, гранулометричний склад, щільність складення, рН, вміст гумусу та поживних речовин, вміст токсичних речовин, глибина залягання та мінералізація підґрунтових вод) та агрокліматичні критерії (теплозабезпеченість, вологозабезпеченість, гідротермічний коефіцієнт), (рисунок 1.1). З використанням цієї інформації створено карти території України, де окреслено рекомендовані зони вирощування основних дев'яти культур — озимої пшениці, жита, ячменю, вівса, кукурудзи, цукрового буряку, соняшника, картоплі, льону. Рациональне (екологічно виправдане) використання орних земель, тобто розміщення посівів культур на найбільш

придатних землях, забезпечує більш високу ефективність використання природних ресурсів та заощадження матеріальних витрат на вирощування врожаю.

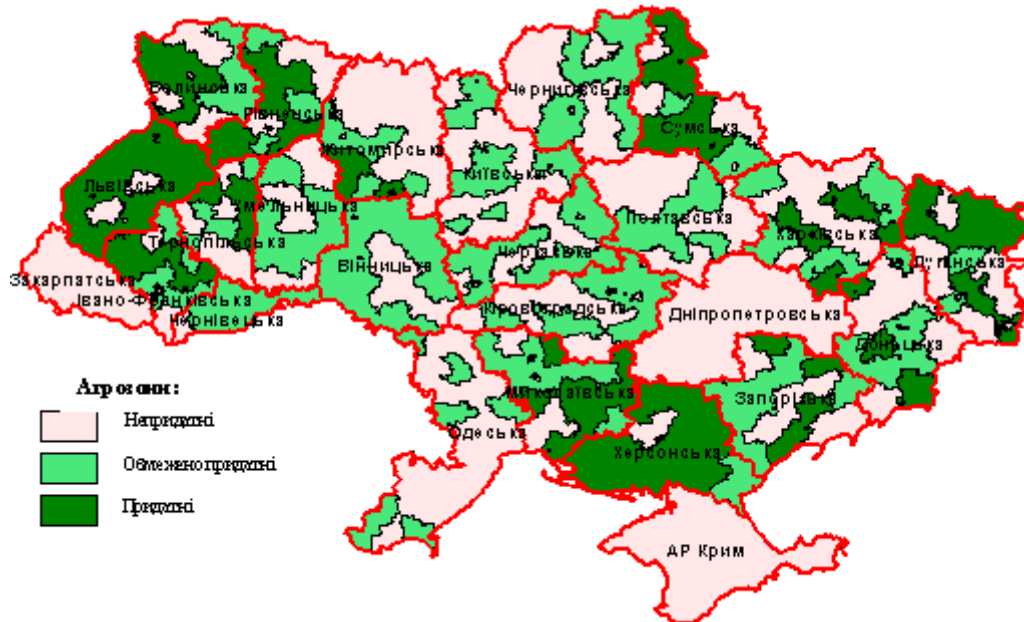


Рисунок 1.1 – Придатність території України для вирощування органічної продукції

За статистичними даними у розвинутих країнах світу площа лукопасовищних угідь становить 3,13 млрд. га, або в два рази перевищує площу орних земель [28]. В Україні, навпаки, майже у п'ять разів рідлі більше ніж лукопасовищних угідь. На душу населення їх припадає в світі 0,83 га, в тому числі в економічно розвинутих країнах — 1,22, у тих, що розвиваються, — 0,75, а в Україні — 0,14 га, або в шість разів менше від середнього показника.

У розвинутих країнах Європи (Англія, Німеччина, Італія) рілля займає 26,6 млн. га при населенні 196,8 млн. чоловік. Ці держави не лише задовольняють внутрішні потреби в продуктах харчування і сировині для промисловості, але й експортують таку сільськогосподарську продукцію,

яку виробляє Україна на 34,3 млн. га ріллі при 49,9 млн. населення. Збільшення виробництва конкурентоспроможної продукції рослинництва можливе тільки на основі відтворення родючості ґрунтів та підвищення культури землеробства, при раціональному використанні місцевих ґрунтово-кліматичних ресурсів і вирощуванні сільськогосподарських культур за прогресивними технологіями.

Теорія розширеного відтворення родючості ґрунтів в Україні передбачає відновлення втраченого гумусу удобренням не рослин, а ґрунту. Згідно з методологією спочатку необхідно забезпечити родючість ґрунту, а потім використовувати його для вирощування сільськогосподарських культур. Теоретично відновити таким способом втрачений гумус можна, але економічно не вигідно. Доцільніше запобігти втратам гумусу й сприяти відтворенню родючості ґрунтів, підвищуючи в них вміст поживних речовин, передусім фосфору і кальцію.

Наявність у державі понад 5 млн. га деградованих та малопродуктивних орних земель, використання яких завдає збитків у середньому 27 грн./га, викликає необхідність широкомасштабного здійснення землевпорядних робіт із консервації, регенерації та трансформації сільськогосподарських угідь в інші.

Інтенсивне використання ґрунтів, а також високі норми поливу й мінеральних добрив, хімічні обробки, викликають засолення, оглеювання, інтенсивну мінералізацію, переущільнення ґрунтів. У зв'язку із цим виникає необхідність періодичного відновлення ґрунтів, що припускає внесення матеріалів, що рихлять, органічних і мінеральних добрив, компостів, мінеральних компонентів з високою ємністю катіонного обміну. Окрім того в останні роки багато тепличних комбінатів переходять на малооб'ємні технології вирощування овочів із застосуванням різних

субстратів. Однак вирощування культур на ґрунтах займає значну частину площ господарств.

1.4 Властивості гумінових добрив

Серед органічних добрив особняком виділяється група речовин органічної природи природного походження, які отримали назву гумінові добрива.

Гумінові добрива та препарати отримують з природної сировини: торфу, бурого вугілля, сапропелю.

Походження і властивості цих речовин істотно різняться, але їх об'єднує наявність у складі гумінових речовин. Гумінові речовини - особлива група органічних сполук, походження яких пов'язане з процесами біохімічного розкладання і перетворення рослинного опаду (листя, коріння, гілки, стовбури), останків тварин, білкових тіл мікроорганізмів. У сучасний історичний період вони утворюються і накопичуються в ґрунтах. У їх складі виявлені гумінові кислоти, фульвокислоти, солі цих кислот - гумати і фульватів, а також Гуміни - міцні з'єднання гумінових кислот і фульвокислот з ґрунтовими мінералами. Кліматичні умови на Землі минулих геологічних епох, сприяли накопиченню гумінових речовин в опадах та освіти каустобиолитів. Причому в каустобиолітах гумінові речовини збереглися переважно у вигляді гумінових кислот.

Однак гумінові речовини, що містяться в цих корисних копалин, переходять у фізіологічно активний стан і ефективно діють як стимулятори росту рослин і джерела елементів живлення лише після активації. Активаторами можуть бути підвищені температури, гній, пташиний послід, мінеральні сполуки, наприклад аміачна вода або інші луґи. Препарати найчастіше являють собою очищені від домішок гумінові

кислоти або солі гумінових кислот, наприклад гумат натрію. Тому їх використовують як стимуляторів росту для обприскування насіння (підвищується схожість і врожайність), посівів, замочування бульб і живців (поліпшується і прискорюється укорінення).

Добрива по суті своїй також є солями гумінових кислот. Але при отриманні добрив не виробляють відділення від субстрату і очищення від домішок гумінових сполук. Це так звані «баластні добрива». Їх використовують як основне добриво під оранку, але можна використовувати і в підгодівлю.

У складі гумінових добрив елементи живлення присутні у вигляді органічних сполук і стають доступними для рослин після їх трансформації в мінеральні форми. Кількість їх визначається складом того каустобіолітів, з якого отримано добриво, а також способом активізації. Так, торф містить від 0,8 до 3,3% азоту, 0,06 - 0,5% фосфору, 0,1 - 0,15% калію. Буре вугілля містить 1,2% азоту, його обробка з метою активізації гумінових речовин, наприклад, аміачною водою одночасно підвищує вміст азоту в добриві до 4,0%. Рекомендовані дози вуглегумату натрію - 0,25 - 1 т / га. Вміст азоту - 1,6%, отже, з цим добривом на гектар ріллі надходить від 4 до 16 кг азоту. Таким чином, хоча в гумінових добривах і містяться азот, фосфор і калій, але їх настільки мало, що говорити про них, як про джерело NPK не доводиться.

Гумінові добрива містять високу кількість вуглецю гумінових речовин. Так, в добривах, отриманих з бурого вугілля вміст вуглецю складає від 50 до 60%, що істотно змінює баланс органічної речовини в ґрунтах, за умови внесення, наприклад, бурого вугілля в меліоративних дозах. Однак, при використанні звичайних доз гумінові добрива незначно підвищують вміст органічного вуглецю в ґрунті. Отже, природа

позитивного впливу цих добрив на ріст і розвиток рослин і ґрунтову родючість інша.

Дослідженнями багатьох вчених нашої країни, ближнього і далекого зарубіжжя, встановлено, що гумінові речовини, внесені з добривами цього типу передусім змінюють фізичні властивості ґрунтів. Було встановлено, що внесення вуглегумінових добрив впливає на водно-фізичні властивості ґрунту: підвищується капілярна і польова вологоємність легких ґрунтів (в середньому на 20-30%) і водопроникність важких, поліпшується структура і її водопрочности, зменшується щільність ґрунту. Зазначалося, що низькі дози углегумінових добрив сприяють підвищенню водопрочности агрегатів, а високі - змінюють співвідношення структурних окремо на користь агрономічно цінних фракцій. Це, в свою чергу, супроводжується змінами в гумусний стан, і в біологічних характеристиках ґрунту. Виходячи з цього ще в 1968 році був запропонований метод отримання штучних структуроутворювачі на основі гумінових кислот (Сафаров, Ахмедова, Гаджієв, 1968).

Причому, посилення мікробіологічної активності спостерігається як в перший рік внесення добрив, так і в післядії. При цьому максимальна загальна чисельність мікроорганізмів встановлена в початковій фазі розвитку рослини і особливо при використанні твердих форм улегуматов. Найкраще свою функцію добрива виконують на наступні групи бактерій: азотофікаторів, аммонійфікаторів і нітрофікаторів, целлюлозорозкладаючі та маслянокислі бактерії. Одночасно зі збільшенням чисельності мікроорганізмів посилюється і ферментативна активність ґрунту, що, в свою чергу, збільшує рухливість поживних елементів ґрунту.

Таким чином, застосування гумінових добрив істотно змінює умови ґрунтового живлення рослин, викликаючи активне посилення процесів мобілізації поживних речовин в засвоєній для рослин формі.

Ґрунти, де вносилися гумати, характеризуються кращими умовами азотного і фосфатного режимів при накопиченні в них гумусових з'єднань за рахунок новоутворення гумінових кислот. При цьому:

1) посилюється рухливість фосфору ґрунту;

2) посилюються процеси нітратообрановання в ґрунті, що сприяє значному збільшенню загального і білкового азоту і переважанню змісту нітратів над аміачним азотом на тлі зростання нітріфікаційної здібності і збільшення виділення вуглекислоти ґрунтом. Зростає також фотохімічна фіксація азоту і доступність рослинам органічного азоту ґрунту;

3) прискорюється надходження аміачних і амідних форм азоту, фосфору в рослину, в результаті спостерігається збільшення вмісту азоту та фосфору в рослині і їх винесення;

4) збільшується концентрація заліза, кальцію, алюмінію при зниженні кількості магнію, тобто гумати істотно впливають на зміст і динаміку ґрунтових катіонів, окрім калію.

Отже, внесення углегумінових добрив значно впливає на властивості ґрунту.

Ще однією особливістю цих добрив є зниження або повне усунення негативного впливу несприятливих для розвитку рослин факторів. Так, при відхиленні умов живлення рослин від норми, добрива ефективніші в ранні періоди розвитку рослин при значному нестачі в ґрунті фосфору.

Гумінові добрива ефективніше за несприятливих для розвитку рослин погодних умовах, більший ефект добрив спостерігається при відхиленні хоча б одного з факторів росту і розвитку рослин від оптимального. Є дані, що гумінові добрива проявляють захисні властивості: (Горова та ін, 1985) радіозахист (Лук'яненко, Петриченко, 1975), захист від фітотоксичної дії гербіцидів, адсорбційні властивості по

відношенню до шкідливих домішок і пестицидів у ґрунті (Пивоваров, 1962).

Таким чином, дія гумінових добрив на ґрунтову родючість і врожайність сільськогосподарських культур можна представити у вигляді комплексу взаємопов'язаних процесів:

1. Вплив добрив на фізико-хімічні та фізичні властивості ґрунту;
2. Безпосередній вплив добрив на життєдіяльність вищих рослин і мікроорганізмів;

3. Посилення процесів в середині ґрунтів: адсорбція добривами елементів живлення ґрунту з поліпшенням живильного режиму розвитку рослин і посиленням біологічної активності. Кінцевим результатом цієї взаємодії є підвищення родючості ґрунту та збільшення врожайності сільськогосподарських культур.

Необхідно зауважити, що на різних ґрунтах ефективність гумінових добрив дещо різниться. Відзначено, що найкраще гумінові добрива проявляють себе на дерново-підзолистих ґрунтах, слабшає їх дія на чорноземах. Подальше просування на південь характеризується посиленням ефективності їх дії, що визначається гумусний стан органічної речовини ґрунту. Найефективніше внесення добрив на слабогумусований низькородючих ґрунтах, а також на виорала і обесструктурених тривалим зрошенням, оскільки вони сприяють оптимізації властивостей ґрунту.

Так як буре вугілля використовують в основному як паливо, доцільно його використовувати для отримання необхідних гуматів. В подальшому можливе те ж брикетування бурого вугілля, яке буде потім використане як паливо.

Важливим засобом покращення врожайності сільськогосподарських культур є застосування органічних і мінеральних добрив, тобто повернення поживних і гумінових речовин в ґрунт. Саме для виробництва

добрив із вмістом гуматів необхідно підготовлювати розчин, який містить тверді композити, шляхом екстракції бурого вугілля.

В теперішній час неможливе існування і розвиток суспільства без впливу на довкілля, що проявляється, в першу чергу, у збільшенні промислових відходів і зниженні родючості продуктивних земель.

Відомо, що на території України зосереджено близько 8% світових запасів чорноземів та інших родючих ґрунтів, однак внаслідок систематичного порушення науково обґрунтованих принципів ведення землеробства природна родючість їх катастрофічно падає. Останні роки землеробство ведеться при різко від'ємному балансі в ґрунті гумусу, азоту, фосфору та калію.

Так, динаміка виносу гумінових речовин за останні 20 років досягла 570 кг/га, що перевищує в 1,6 рази цей показник за попередні 80 років.

Світова тенденція компенсації втрат родючості ґрунтів проводилась за рахунок внесення мінеральних добрив. Зокрема, в країнах Західної Європи кількість діючої речовини внесеної з міндобривами досягає 300 і більше кг д.р. на 1 га. в оптимальних співвідношеннях азоту-фосфору-калію та мікроелементів.

Максимальна кількість добрив, яка вносились в Україні в 1990 р., в перерахунку на діючу речовину становила 180 кг на 1га з відповідним співвідношенням N:P:K, але, починаючи з 1996 року цей показник зменшився в 7 разів і це, в основному, азотні добрива. Проблема фосфорних і калійних добрив в Україні поки що є невирішеною.

Для забезпечення своїх продовольчих потреб в Україні збільшилась розораність ґрунтів до 57,3% , що перевищує в 1,5-2 рази країни Західної Європи і в 3 рази – США (19%). Для запобігання екологічної катастрофи необхідно впроваджувати заходи щодо зменшення площі орних земель на 24% або на 14 млн. га.

Проблема виробництва добрив із заданими фізико-хімічними властивостями постала вже давно. Її вивченням займалися вчені різних країн світу, опубліковано велику кількість робіт [1-13] та знайдено багато різновидів вирішення цієї проблеми, але остаточного результату, який би повністю усунув всі недоречності так і не знайдено.

Тому створення сучасних композиційних матеріалів для покращення родючості ґрунтів є надзвичайно важливою народногосподарською проблемою.

Ці проблеми було вирішено шляхом грануляції мінеральних добрив. Саме для проведення цього процесу необхідною є сировина, яка містить необхідні для родючості компоненти. Гумінові добавки утворюються шляхом екстракції з бурого вугілля.

Це забезпечило надійне зберігання, зручне транспортування, незлежуваність добрив, і саме головне – зручне, ефективне та менш трудомістке внесення добрив в ґрунт, які тепер можна було вносити разом з посівами.

Отже, розвиток виробництва органо-мінеральних добрив як у світі так і в нашій країні перебуває у постійно зростаючому темпі, зазнають модифікацій як апарати для виробництва, так і сам склад добрив, що вказує на те, що дана галузь промисловості дуже важлива, але ще має ряд не вирішених питань. А саме: ще не було встановлено зв'язку між часом екстракції та концентрацією вхідних величин, а саме бурого вугілля та лугу КОН, який впливає на кількість вилуженого гумату з бурого вугілля.

2 Світові тенденції виробництва комплексних мінеральних добрив з гуміновими компонентами бурого вугілля

2.1 Екологічно – економічне обґрунтування виробництва комплексних мінеральних добрив з гуміновими компонентами бурого вугілля

Ґрунт є основним джерелом забезпечення сільськогосподарських культур живильними речовинами. Однак у сучасних умовах безупинної інтенсифікації сільськогосподарського виробництва для щорічного вирощування високих врожаїв із продукцією гарної якості досить часто виявляється недостатнім та кількість живильних речовин, що надходить у рослини з органічної речовини і важкорозчинних мінеральних з'єднань ґрунту в результаті діяльності мікроорганізмів і кореневої системи рослин.

З урахуванням безперервного росту потреб у сировині (а саме в тій сировині, що необхідна для виробництва доброякісного добрива), виробництво якої коштує все дорожче, на сучасному етапі розвитку людства одним з основних вимог стає ресурсозберігаюче відношення до природи. Переважний вплив на забруднення природного середовища роблять підприємства металургійного комплексу, енергетики, паливної і хімічної промисловості [29]. Як міжгалузєва проблема, розробка та вдосконалення маловідходних і безвідходних технологій та раціональне використання вторинних ресурсів вимагає прийняття міжгалузєвих рішень. Виникла не тільки гостра необхідність змінити суть технологічної цивілізації, але й додати їй природоохоронний характер.

Вторинні матеріали та ресурси [30] - відходи виробництва та споживання, що на даному етапі розвитку науки та техніки можуть бути використані в народному господарстві як на підприємстві, де вони були

створені, так і за його межами.

Щорічно в Україні утворюється біля мільярда тонн відходів виробництва і споживання [31], з яких не більш 10% використовуються як вторинні матеріальні ресурси, а інші надходять на захоронення. У зв'язку з чим утилізація відходів, що утворюються в сфері виробництва і споживання, має найважливіше значення для вирішення екологічних проблем, а також раціонального ресурсоспоживання.

Широке застосування у всіх галузях народного господарства ресурсозберігаючих технологій може стати вирішальним фактором поліпшення екологічної обстановки в країні [32]. Ці технології, окупаючись в короткий термін, у стані забезпечити найбільший вихід кінцевого продукту в розрахунку на одиницю вихідної сировини на одиницю трудовитрат. Однак залучення у виробничий процес вторинних матеріальних ресурсів при усій своїй доцільності сьогодні стримується економічними можливостями суспільства через те, що переробка відходів, що є в багатьох випадках цінною сировиною для виготовлення товарної продукції, економічно доцільна, тільки якщо прибуток від отриманих виробів перевищує витрати на утилізацію.

Важливою проблемою в світі та, зокрема, в Україні залишається переробка відходів хімічної промисловості на корисні для народного господарства продукти. Так рідкі стоки виробництва капролактаму та гумінові речовини, що знаходяться у відходах вугледобувної промисловості, а саме в бурому вугіллі, можна переробляти на високоякісні органо-мінеральні добрива. На вітчизняних виробництвах капролактаму [33] щорічно утворюється близько 400 тис.м³ розчинів сульфату амонію (NH₄)₂SO₄, що широко використовується в сільському господарстві як азотне добриво. При видобутку і збагаченні вугілля проводяться розкривні роботи з утворенням біля 150 млн. м³ породи, яка

містить значну кількість гумінових речовин. Саме це спонукає до створення екологічно безпечної енергетично заощадливої технології виробництва гранульованих органо-мінеральних добрив з промислових відходів, до вмісту яких входять мінеральні поживні компоненти і гумінові речовини.

Таким чином вирішуються одразу дві проблеми:

- утилізація промислових відходів (тобто створюється безвідходне виробництво);
- підвищення врожайності ґрунтів.

Отже, переробка відходів та корисних копалин, як вторинної сировини є доцільною як зі сторони вартості одержуваних продуктів, так і зі сторони екології.

2.2 Гумати як засіб підвищення врожайності і ефективності сільгоспвиробництва

У розвинених країнах гумати займають важливе місце в технологічному ланцюзі вирощування сільгоспкультур. Вони використовуються поряд з пестицидами і мінеральними добривами, оскільки допомагають вирішувати ряд проблем, перед якими звичайна технологія обробітку культур просто безсила. Застосовуються гумати на всіх культурах для обробки насіння, обприскувань по листу і внесення з поливною водою в ґрунт. Родючість ґрунтів безпосередньо залежить від кількості в них гумусу, основною складовою частиною якого є гумінові речовини. Вони ж, у свою чергу, діляться на інертні гуміни, активні гумінові кислоти і фульві кислоти, солі яких називаються гумата. Гумати -

біологічно активні речовини, солі гумінових кислот, які утворюються в ґрунті в процесі розкладання органічної речовини рослин [13].

Фінансова криза і нестача фінансових ресурсів у 2010 році посилилася аномальними погодними умовами. У результаті сільгоспвиробники змушені шукати маловитратні, але в той же час ефективні способи отримання високих урожаїв.

Як показує досвід, гарного врожаю можна досягти за рахунок використання технології гуматів - універсальних регуляторів росту рослин, які представляють собою головні фізіологічно активні компоненти гумусу, його біологічний центр. Фізіологічно активна дія гумату відомо з XVII ст. З 60-х років XX ст. вони активно використовуються в сільському господарстві для підвищення врожайності і якості продукції. У світі виробляються різні види гуматів на основі торфу, сапропелю і гуміноподібні продукти з органічних відходів виробництва (лігногумати). Кращою сировиною для виробництва гуматів є м'яке буре вугілля (Леонардо), тому у світі розвинене виробництво вугільних гуматів, що містять 80% солей гумінових і фульвових кислот, що мають самий широкий спектр фізіологічно активних функціональних груп, що і визначає їх найбільш ефективну дію.

Досвід багаторічних досліджень застосування вугільних гуматів в Україну був узагальнений у 1991 році в - "Рекомендаціях щодо застосування гумата натрія під сільськогосподарські культури». Як у них відзначається, застосування гумата для передпосівної обробки насіння і обробок по вегетації зернових, технічних, овочевих культур (залежно від кількості обробок) дозволяє підвищити на 10-30% врожайність і якість продукції. Одним з провідних світових виробників гуматів в даний час є компанія Humintech GmbH, Німеччина (таблиця 2.1).

Висока якість вихідної сировини, сучасні технології виробництва дозволяють виробляти унікальний, 100% розчинний продукт, при мінімальних дозах надає максимальний ефект.

Таблиця 2.1 – Хімічні складові гумату калію

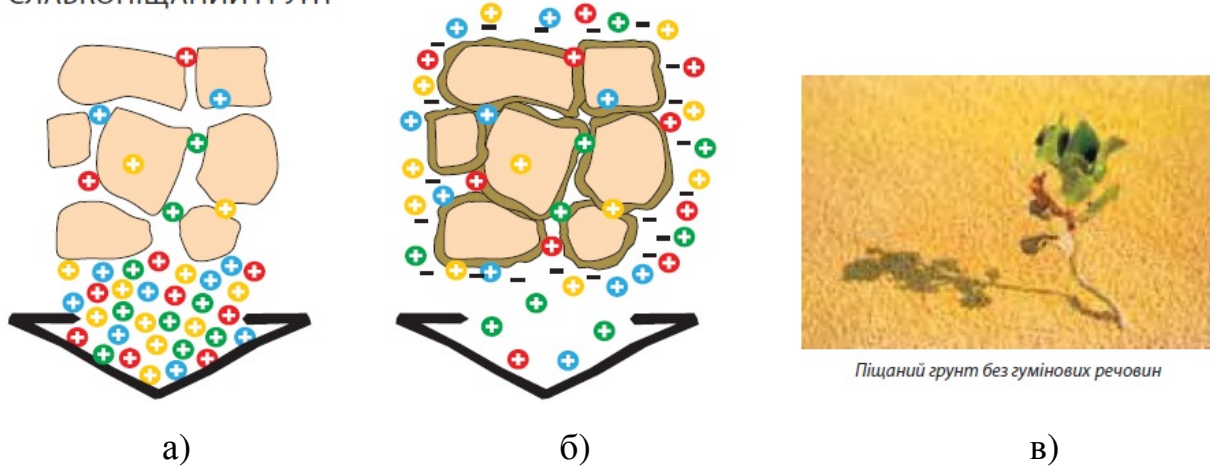
Склад вугільного гумата (типовий аналіз)	
Солі гумінових кислот	80-85%
Калій (K ₂ O; всухій речовині)	10-12%
Органіка (N)	1%
Сухої речовини	85-90%
Залізо (Fe)	1%
Інші елементи	1,1%
Розчинність у воді	100%
pH	9-10,5
Тип продукта:	водорозчинні гранули.

Гумінові кислоти та їх джерела. Гумінові речовини можуть знаходитись у всіх ґрунтах і водах і утворюються з продуктів розкладання рослин. Вони розділяються за фракціями на гуміни, гумінові кислоти та фульвові кислоти. Їх солі називають гуматами та фульватами.

Як основна фракція, гумінова кислота формує біологічний центр гумусу. Родючий ґрунт містить максимально 3% , а торф – близько 3-10% гумінових кислот. У центральному шарі м'якого бурого вугілля, що ще не досяг етапу лігніту, гумінові кислоти можна знайти в концентрації до 85% (рисунок 2.1). Цей м'який коричневий вугільний пласт називається Леонардитом. Леонардит відрізняється від м'якого бурого вугілля вищим ступенем окислення і високим вмістом гумінових кислот. З часу виявлення

високого вмісту гумінових кислот у Леонардиті, їх промислове виробництво для сільського господарстварізно зросло.

СЛАБКОПІЩАНИЙ ГРУНТ



- а) піщані бідні на гумус ґрунти не можуть утримувати поживні речовини;
б) ефект катіонообмінної ємності на піщаних ґрунтах; в) піщаний ґрунт без гумінових речовин

Рисунок 2.1 – Ефект внесення гумінової кислоти в слабкопіщаний ґрунт

Гумати застосовуються на зернових, плодово-ягідних, овочевих та інших культурах для передпосівної обробки насіння і обробок по вегетації.

Їх використання:

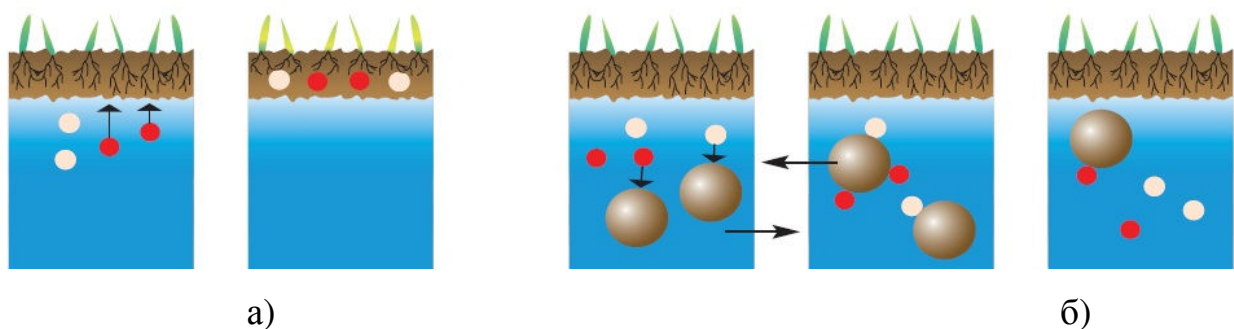
- забезпечує підвищення ефективності споживання макро- і мікроелементів з ґрунту і добрив, а також зменшення їх витрати;
- стимулює ріст рослин шляхом підвищення біомаси продукції;
- збільшує врожайність і підвищує якість продукції;
- стимулює рослинні ферменти;
- покращує структуру ґрунту і здатність утримувати воду;
- підвищує і стимулює корисні ґрунтові бактерії;
- покращує потенціал катіонообмінної ємності ґрунту;
- сприяє розвитку потужної кореневої системи;

- підвищує проникність клітинних мембран кореневої системи і збільшує поглинання поживних речовин;
- зменшує стрес від посухи та використання засобів захисту рослин;
- відновлює рослини після пошкодження градом;
- збільшує схожість насіння і покращує розвиток коренів;
- зменшує накопичення токсичних речовин у ґрунті і врожаї [29].

Слабкопіщані ґрунти. У піщаних, бідних гумусом ґрунтах, гумінова кислота покриває частки піску, збільшує катіонообмінну ємність і підвищує здатність ґрунту утримувати поживні речовини та воду. Поживні речовини, зокрема, селітра, не вимиваються у ґрунтові води, а разом з водою утримуються в ґрунті так, що вони залишаються доступними для рослин.

Ущільнені ґрунти. Гумінові кислоти вентилують ущільнені ґрунти і покращують їх структуру. Таким чином, вода, поживні речовини і корені можуть легше проникати у ґрунт (рисунок 2.2).

Засолені ґрунти. Солі поділено за високою катіонообмінною ємністю гумінових кислот. Катіони (Ca та Mg) зв'язані та хелатні. Високий осмотичний тиск укореневій системі знижується.



а) засолена ґрунтова вода у ґрунті; б) гумінові кислоти скорочують ефект засоленості

Рисунок 2.2 – Ефект внесення гумінової кислоти в засолений ґрунт

Кислі ґрунти. Завдяки своїй високій буферній здатності гумінові кислоти нейтралізують кислі ґрунти. Зменшується стрес для коренів рослин, викликаний кислотою. Шкідливі для рослин елементи, особливо алюміній та важкі метали, твердо зв'язані та знешкоджені гуміновими кислотами. Таким чином, їх токсичність знижується і фосфат, зв'язаний алюмінієм, звільнюється.

Лужні ґрунти. Як результат високого значення рН, багато необхідних поживних речовин і мікроелементів знаходяться у недоступній для рослин формі. Гумінова кислота виступає буфером при високому рівні рН та переводить поживні речовини і мікроелементи в доступну для рослин форму. Фосфат кальцію розчинений та переведений у доступну форму.

Розмиті ґрунти. Внесення гумінових кислот акумулює органічні речовини у верхніх шарах ґрунту. Ерозія ефективно скорочується завдяки активізації формування кореня та стабілізації глинисто-гумусових комплексів.

Сухі ґрунти. Гумінові кислоти підвищують здатність ґрунту утримувати воду. Так, вода доступна для рослин також у посушливі періоди. Таким чином, можна уникнути стресу для рослин, спричиненого посухою, а також знизити нераціональне використання дорогоцінної води.

ґрунти, обтяжені пестицидами, гербіцидами та фунгіцидами. Гумінові кислоти підвищують ефективність пестицидів, фунгіцидів та гербіцидів і знешкоджують їх шкідливі речовини [30].

Вплив гуматів на рослини. Обробка насіння розчином гумату стимулює клітинні мембрани, а також метаболічну активність і тим самим збільшує швидкість зародження паростків.

Здатність кореня приймати поживні речовини за рахунок збільшення катіонообмінної ємності, а отже, збільшення врожаю до 30%.

Збільшення вмісту цукру та вітамінів у рослинах завдяки покращенню їх засвоєння клітинами та фотосинтезу.

Застосування гумінових кислот покращує смак, колір, однорідність, термін придатності і транспортабельність плодів і овочів. У той же час число деформованих плодів знижується. У цілому, співвідношення сухої речовини підвищується. Особливо кальцію, який має важливе значення для набухання клітинних стінок і здоров'я коріння та переноситься в кореневу зону через комплексоутворення і стає доступним для рослин.

Гумінові кислоти підвищують активність рослин і, таким чином, їхній імунітет від проникнення паразитів в клітини. Крім того, активність корисних мікроорганізмів у ґрунті (мікориза і антагоністи) підтримується, що забезпечує біологічний баланс кореневої зони [30].

Гумат калію - це чистий, водорозчинний порошок чорного кольору, з вмістом гумінових речовин не менше 80%. Він проводиться з бурого вугілля і відрізняється від аналогів високим ступенем очищення, великим вмістом корисних рослинам мікроелементів, амінокислот, цукрів, природних антибіотиків. Використання гумата калію дозволяє знизити собівартість продукції, підвищити врожайність і в підсумку збільшити прибуток.

Гумат калію широко застосовується в рослинництві в теплицях і на відкритому ґрунті, при вирощуванні всіх сільськогосподарських культур - квітів, овочів, фруктів, ягід, зелені. Гумат сприяє підвищенню відсотка схожості насіння, посиленню проростання бульб картоплі, поліпшення приживлюваності розсади та кращому укоріненню саджанців.

Доброякісна дія гумата калію на ріст і плід рослин досягається завдяки його основної складової - фізіологічно активній формі калієвих солей гумінових кислот бурого вугілля. При використанні гуматів спостерігається активний розвиток кореневої системи рослин, посилюється

всмоктування вологи і кореневе живлення. Гумат калію впливає комплексно, надаючи рослинам силу, збільшуючи стійкість до хвороб, посух і заморозків, викликаючи прискорення обміну речовин, посилення фотосинтезу і збільшення біомаси. Гумат підвищує якість і врожайність сільськогосподарських культур і відновлює ґрунтову родючість.

Гумат калію виготовляється з торфу та бурого вугілля - екологічно чистої сировини природного походження. До складу бурого вугілля входить велика кількість фізіологічно активних речовин - продуктів гуміфікації рослинних залишків і життєдіяльності мікроорганізмів. Буре вугілля містить амінокислоти, пептиди, ферменти, вуглеводи, антибіотики і природні стимулятори росту. Солі гумінових кислот (гумати) є найбільш фізіологічно активними речовиною, яку отримують при спеціальній обробці бурого вугілля.

Технологія виробництва гумата калію дозволяє повною мірою перевести гумінові кислоти та інші біологічно активні речовини в доступний для рослин стан. А саме, при обробці бурого вугілля гумінові кислоти перетворюються в розчинні у воді фізіологічно активні солі - гумати калію і фульвати калію.

Внесення добрива поліпшує структуру ґрунту. Гумат калію покращує фізичні, біологічні та хімічні та властивості ґрунту. Він виконує захисну функцію, пов'язуючи важкі метали, органічні токсиканти і радіонукліди, що запобігає їх потраплянню в рослини. Тим самим гумати сприяють більш активному росту і розвитку рослин.

Стимуляція росту культур. При використанні гумата для замочування насіння і позакореневого підживлення, він діє, як стимулятор росту. Скорочуються терміни вегетації, рослина виростає швидше, збільшується врожайність.

Гумат вноситься разом із засобами захисту рослин, не вступаючи в реакції, що дозволяє не тільки уникнути додаткових витрат, але і знизити шкоду для культур від отрутохімікатів. Крім того, при обробці ґрунту гуматом на 30-50% знижується кількість необхідних мінеральних добрив (селітра, нітроамофоска), а, отже, знижується і собівартість продукції.

Потрапляючи в ґрунт, гумат калію швидко реагує з кальцієм, магнієм, залізом і алюмінієм, які завжди знаходяться в ґрунті, тим самим утримуючи повітря та вологу і протистоячи ерозії. Гумат калію утворює рухливі комплекси з усіма корисними мікроелементами, які згодом потрапляють у рослини через корінь.

Високе техногенне навантаження сучасного світу призводить до поганого екологічного стану ґрунтів. Шкідливі речовини потрапляють у ґрунт, а потім переходять і в рослини. Наявність у рослинах важких металів, таких, як свинець, хром, ртуть, кадмій дуже негативно позначається на здоров'я людини і тварин. До того ж, посилення екологічного контролю над сільськогосподарською продукцією викликає ризик, що врожай з високим вмістом шкідливих речовин буде забракований. Гумат пов'язує радіонукліди та важкі метали, знешкоджуючи їх. Таким чином, після застосування гумата рослини захищені від попадання в них подібних шкідливих речовин.

Використання гумата калію дозволяє підвищити врожайність і якість сільськогосподарської продукції. Підвищується вміст білка в кукурудзі та клейковини пшениці на 1-2 одиниці, олійність соняшнику на 2-3%. Збільшується вмісту цукру в цукровому буряку на 10-15%, підвищується врожайність овочевих культур, картоплі (до 20-25%), кавунів (до 50%). Збільшується відсоток насіння, що сходить насіння, краще пророщується картопляні бульби, приживається розсада і вкорінюються саджанці.

Для піщаних ґрунтів особливе значення має властивість гумата калію посилювати здатність ґрунту утримувати вологу. При використанні гумата здатність ґрунту утримувати вологу підвищується більше, ніж у 10 разів. Гумат калію активує імунну систему рослин, підвищуючи їх стійкість проти хвороб і несприятливих погодних умов.

Переваги гумата калію перед аналогічними добривами:

- гумат на основі бурого вугілля є найскладнішим і цінним з вироблених аналогів;
- гумат калію має високий вміст гумінових кислот - до 80%;
- всі складові препарату (гумінові кислоти, Фульвіо-кислоти, мікроелементи) містяться в рухомій формі, що дозволяє рослинам засвоювати їх на 100%;
- гумат калію не містить консервантів;
- необмежений термін придатності препарату;
- гумат калію має низькі норми витрати на 1 Га;
- гумат забезпечує високу економічну віддачу від сільгоспвиробництва.

Висновки:

Родючість ґрунтів безпосередньо залежить від кількості в них гумусу, основною складовою частиною якого є гумінові речовини, додавання яких до ґрунту забезпечує активацію комплексу заходів по підвищенню родючості і отримання максимального врожаю. Але застосування добрив на основі гуматів потребує додаткового дослідження і з'ясування факторів, які найбільш суттєво впливають на ефективність добрив.

Вивчення властивостей гуматів дає змогу оцінити важливість і актуальність даного напрямку досліджень для удосконалення методів виготовлення добрив екстра-класу, які б відповідали б сучасному рівню.

2.3 Гумати солей гумінових кислот

Слабкі водні розчини луку витягують з торфу і бурого гумусового вугілля групу речовин, що носять загальну назву гуматів солей гумінових кислот (ГК). На свіже кам'яне вугілля і антрацити луки практично не діють, що свідчить про відсутність в них фрагментів, з кислотними функціями. Реакція з лугами часто застосовується для визначення до якого: бурого чи кам'яного, належить досліджуване вугілля (реакція Е. Донаба), що досліджується, а також для визначення ступеня окиснення кам'яного вугілля [34].

Для вилуження гумінових кислот з торфу і бурого вугілля найбільше поширення отримав метод Е. Ердманна, за яким заздалегідь екстраговане сумішшю спирту з бензолом (1:1) буре вугілля в кількості 2-5 г обробляється в конічній колбі 800 мл 1%-ним розчином *NaOH* при нагріванні протягом години на водній бані і частому струшуванні. У випадку торфу проводиться також попередня обробка його водою і 2-5 % *HCl*. Через добу з колби зверху відбирається піпеткою 200 мл прозорого розчину, який підкисляється надлишком соляної кислоти. У осадок випадають гумінові кислоти, які відфільтровують через беззольний фільтр з фіксованною вагою, який промивається потім водою, висушується у вакуумі при температурі до 80 °C і зважується. Вага гумінових кислот, за вирахуванням ваги золи, множиться на 4 і визначається вміст гумінових речовин в ТГВ [35].

Визначення загального виходу гумінових кислот за ГОСТ 9517-76 полягає в обробці вугілля лужним розчином пірофосфорнокислого натрію з подальшою екстракцією гумінових кислот розчином їдкого натра при нагріванні, осадженні їх надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осадку [36].

Визначення виходу вільних гумінових кислот полягає в екстракції ГК з проби вугілля 4 % розчином *NaOH* при нагріванні, подальшому осадженні їх надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осадку [37].

Зміст гумінових кислот в торфях і вугіллі коливається від 10 до 88 % причому з підвищенням ступеня вуглефікації бурого вугілля і з наближенням їх до стадії кам'яного вміст ГК меншає [38].

Гумінові кислоти, що виділяються з різних торфів і вугілля, помітно відрізняються не тільки за виходом, але також за властивостями і складом, оскільки вони є сумішшю трьох груп речовин, схожих за їх реакцією зі слабкими лугами, але відмінних за розчинністю у воді і спирті. Частина ГК, розчинну у воді, називають фульвокислотами, не розчинну у воді, але розчинну в спирті гематомелановими, а нерозчинні у воді і спирті гумусовими кислотами. У ГК торфу фульвокислоти складають від 5 до 18 %, а в ГК бурого вугілля 1-3 %. Найбільш вивченими є гумусові кислоти, кількісно переважають в суміші, а найменше фульвокислоти [39].

Фульвокислоти виділяють разом з іншими ГК 1-2 % розчинами лугів, але з лужних розчинів соляна кислота їх не осаджує і вони залишаються в кислому фільтраті. Водні розчини фульвокислот мають золотисто-жовтий або оранжево-жовтий колір, вміст вуглецю в них 44-50 %, водню 5-6 % [40].

Гематомеланові кислоти мають в розчиненому вигляді червонувато-коричневий колір, а в твердому вигляді це коричневі аморфні порошки, що

містять біля 62 % вуглецю, 3-6 % водню і азот, молекулярна маса - 700-900.

Гумусові кислоти являють собою коричневі аморфні порошки, що розкладаються при нагріванні. Їх густина змінюється від 1,33 до 1,45 г/см³ і закономірно збільшується з підвищенням зрілості торфу і бурого вугілля.

Розроблена принципова схема отримання безбаластних гуматів, яка включає стадії подрібнення до 3-6 мм, приготування розчинів луку, змішування лужного розчину з вугіллям, екстракцію гуматів, розділення суміші на тверду і рідку фази і упарювання розчину гуматів до отримання сухого гумату натрію.

У промисловому масштабі з бурого вугілля добувають гумат натрію, товарна назва - вуглелушчний реагент УЦР, який ефективно знижує в'язкість і стабілізує глинисті розчини при бурінні свердловин і особливо в складних геологічних умовах.

Розроблено два способи отримання УЦР мокрий і сухий. Промислове виробництво здійснене за сухим способом, що вигідно відрізняється простотою апаратурного оформлення, невеликими капітальними вкладеннями і експлуатаційними витратами.

Давно помічено, що органічні розчинники і їх суміші здатні витягувати з твердих горючих копалин різні кількості речовин. Обробка здійснюється наступними методами [41-44].

1. Обробка розчинниками при кімнатній температурі.
2. Обробка розчинниками при температурах нижче за точку їх кипіння (за принципом екстрактора типу Сокслета).
3. Обробка киплячими розчинниками або в їх парах (за принципом екстрактора Грефе або Грефе-Зайченка).
4. Обробка розчинниками при температурі вище за точку їх кипіння під тиском (в автоклаві).

Обробка при кімнатній температурі здійснюється шляхом безпосереднього контакту вугілля з розчинником в колбі або іншій посудені протягом певного часу.

Обробка ТГК розчинниками в екстракторі Сокслета основана на тому, що сконденсовані пари киплячого розчинника поступають в гільзу з пробою ТГК, що досліджується, де холодний або теплий розчинник взаємодіє в ним, утворюючи розчин, періодично або постійно перетікаючий по сифонній трубці в колбу екстрактора.

Екстрактор Грефе відрізняється тим, що ТГК в гільзі з фільтрувального паперу вміщується всередині колби, в парах киплячого розчинника.

Під дією органічних розчинників з різних видів ТГК в розчин переходять ті або інші кількості екстрактів що іменуються бітумами. Кількість, склад і властивості речовин, що виділяються навіть з одного і того ж зразка різними розчинниками і в різних умовах неоднакові, в зв'язку з чим потрібна стандартизація умов обробки.

У країнах СНД екстрагування бітумів з бурого вугілля проводять бензолом за ГОСТ 10969-74. Бензол переганяють з розчину, отриманий екстракт висушують до постійної маси. Для досліджень застосовується екстракційний прилад типу Грефе.

Частіше за все при аналізі бітумів визначають лише дві групи речовин - віск і смолу, оскільки розділення бітумів на ці групи має важливе практичне значення.

Вміст смол в бітумі визначають шляхом розчинення його в ацетоні. Віск в ацетоні не розчиняється, а смоли йдуть з бітумів в ацетон, а потім визначаються після випаровування ацетону. Визначення масової частки смол в бітумі може бути виконане шляхом розчинення смолистих речовин в сірчаному ефірі при кімнатній температурі.

Вміст воску в бітумах торфів коливається від 16,6-55,7 % у верхових торфах до 42,4-80,9 % в низинних торфах.

Вихід і склад бітумів з бурого вугілля різних родовищ і типів, так як і для торфу, коливається у широких межах. У вугіллі Дніпровського буровугільного басейну вихід бітумів становить 2,3-20,9 %, у вугіллі Підмосковного басейну 1,3-4,8 %, а в землистому бурому вугіллі Німеччини 6,3-36,6 %, в американському бурому вугіллі 1,6-14,2 %.

Найбільш цінними бітумами вважаються ті, що містять більше воску. Бітуми бурого вугілля, багаті воском, і віск, очищений від смол та інших домішок, є важливим продуктом хімічної переробки бурого вугілля та торфів і носить назву гірського воску (монтан-воску).

Одним зі способів хімічної переробки торфу і бурого вугілля, що отримав промисловий розвиток, є екстракція їх органічними розчинниками в мету одержання бітуму або сирого гірського воску.

У 1959 році був введений в експлуатацію перший в Україні Семенівський завод гірського воску в м. Олександрія на бурому вугіллі Дніпровського буровугільного басейну, а в 1961 р. почав працювати дослідно-промисловий завод на торфі в Білорусії.

Широке застосування гірського воску (ГВ) зумовлене унікальністю його фізико-хімічних властивостей: висока вологостійкість, хімічна стійкість за відношенні до кислот і різних окиснювачів, механічна міцність і здатність давати тверді блискучі покриття, висока температура плавлення (до 90 °С), хороша розчинність в органічних розчинниках, низька електропровідність, здатність давати водостійкі композиції з парафіном, стеарином і озокеритом, підвищувати температуру плавлення суміші.

На склад гірського воску впливають генезис вугілля і технологія виробництва.

Гірський віск застосовується більш ніж в 20 основних галузях, він входить до складу більш ніж 400 рецептур побутової хімії (пасти, креми, лаки, фарби). Найбільшим споживачем ГВ є взуттєва промисловість, побутова хімія, виробництво копіювального паперу, грамплатівок, мастил, точне лиття по моделях, що виплавляються і в промисловості пластичної маси.

У світі випускається понад 40 марок обезсмоляних восків [41-49]. Екстракція бурого вугілля з метою витягання ГВ являє собою складний фізико-хімічний процес, на який впливають фізичні (крупність і вогкість зерен), хімічні (склад вугілля, природа розчинників) і технологічні (апаратурне оформлення і параметри процесу) чинники.

Органічні розчинники, що використовуються в промисловості у відношенні до бітумів за зростанням екстракційної здатності розташовуються в такий ряд: бензин, бензин-бензол, бензол, спирто-бензол. У відношенні до воску екстракційна здатність збільшується в ряді: бензин, бензин-бензол, спирто-бензол, бензол.

Як сировина для отримання гірського воску використовуються торф і буре вугілля Дніпровського басейну. У Дніпровському буровугільному басейні виділено гумусове і гуміто-ліптобіолітове вугілля. Гуміто-ліптобіолітове вугілля має більший вихід бітумів (8-20 % на суху масу) і летких речовин ($V^{daf}=62-68$). Вихід бітумів з гумусового вугілля становить 3-8 %.

У технологічному процесі одержання органо-мінеральних добрив мінеральні елементи живлення утворюють з гуміновими з'єднаннями комплекси, що дозволяє закріпити азот в обмінній формі та зменшити його рухливість. Гумати – екологічно чистий біостимулятор. Дія гуматів:

- стимулюють ріст і розвиток рослин;
- посилюють розвиток кореневої системи;

- активізують процеси обміну речовин;
- підвищують стійкість рослин до руйнівних зовнішніх впливів;
- поліпшують водно-фізичні властивості ґрунту;
- сприяють зниженню залишкової кількості пестицидів у кінцевому продукті;
- прискорюють дозрівання, підвищує врожайність та якість сільськогосподарських культур.
- Використання комплексних гумінових добрив дозволяє [33]:
- зменшити терміни визрівання на 5-8 днів;
- збільшити врожай на 10-50%, або знизити норми внесення добрив на 20-30% та засобів захисту рослин на 10-15%;
- підвищити коефіцієнт ефективності використання мінеральних добрив на 20-30%;
- покращити якісні показники вирощеної продукції;
- інтенсифікувати обмінні процеси в рослинній клітині та знизити вміст нітратів у 2 рази;
- підвищити імунітет рослин до захворювань;
- стимулювати розвиток всіх ґрунтових організмів, що покращує процеси відновлення та створення гумусу у ґрунтах, перегноях і компостах;
- зв'язати продукти техногенного забруднення (сполуки ртуті, свинцю, пестициди, радіонукліди) і запобігає надходженню їх у ґрунти;
- знизити кислотність і покращити структуру ґрунтів.

За рахунок цього коефіцієнт використання поживних елементів з органо-мінеральних систем сягає вище 90%, що дозволяє знизити дози внесення цих добрив порівняно з мінеральними. За результатами агрохімічних досліджень [33] зроблено висновок, що лише добрива з

добавкою гуматів дають достовірну і максимальну прибавку врожаю зеленої маси кукурудзи. Результати польового сезону 2008 року підтвердили дослідження 2007 року щодо позитивного впливу добрив з добавками гуматів на підвищення вмісту гумусу та поживний режим ґрунтів. Гумати поєднували у собі деякі властивості традиційних органічних добрив і класичних гумінових препаратів. Як і останні, гумати мали значну фізіологічну активність, але одночасно характеризувалися помітним рекультивуючим впливом на ґрунт: покращували його структурний склад, водно-фізичні властивості, сприяли зростанню нітрифікаційної здатності і збільшенню рухливості фосфорних сполук.

Авторами [33] було також підраховано очікуваний економічний ефект від впровадження технології виробництва баластних гуматів для посівних площ кукурудзи, що в Україні становить близько 2 млн. га на рік. В цінах першої половини 2007 року він становить 4,4 млрд. грн., або без урахування органічної складової – 804,5 млн. грн.. Зважаючи на значний економічний ефект, капітальні вкладення у промислове виробництво нових видів органо-мінеральних добрив будуть несуттєвими, а термін окупності нової технології буде навіть менший одного року.

Таким чином, виробництво комплексних гумінових добрив екологічно та економічно доцільне. Вони можуть бути застосовані як самостійно у якості стимулятора росту, так і у якості добавки до типових мінеральних добрив.

Вивчення світового ринку мінеральних добрив показує, що перспективним є виробництво гранульованих комплексних гумінових добрив.

Огляд літературних джерел дозволив встановити, що українська промисловість робить практично всі види традиційних мінеральних добрив. Значну частку у виробництві добрив займають складні мінеральні

добрива. Перевага складних добрив полягає в тому, що їхній склад може змінюватися залежно від вимог ринку.

З огляду на вивчення попиту на українському ринку відслідковується зниження споживання суперфосфатів та ріст попиту на комплексні мінеральні добрива, що зараз є основними в структурі реалізації мінеральних добрив. Висновки: У наш час сільськогосподарське виробництво переходить до приватних виробників, і ефективність витрачених засобів на добрива стала більше актуальною. Крім того світовий досвід говорить, що через неправильну культуру внесення добрив у ґрунт до 30% їх вноситься як баласт. Згідно аналізу літературних джерел коефіцієнт засвоєння добрив не перевищує 60 %. Це призводить до забруднення довкілля через вимивання і вивітрювання добрив та значних матеріальних втрат в аграрній галузі. Одним із перспективних напрямів є застосування добрив з контрольованою розчинністю. Саме тому одним з найважливіших напрямків хімічної промисловості та сільського господарства є дослідження та розробка нових технологій та видів добрив.

2.4 Стадії процесу екстрагування і їх кількісні характеристики

У процесі екстрагування відбувається масопередача, тобто перехід однієї або кількох речовин з однієї фази (сировини) в іншу (екстрагент). Масопередача із сировини з клітинною структурою — складний процес, в якому можна виділити три стадії:

- «внутрішню дифузію», що включає всі явища перенесення речовин усередині частинок сировини;
- перенесення речовини в межах безпосередньо дифузійного пограничного шару;

– перенесення речовини рухомим екстрагентом (конвективна дифузія).

Екстрагування із зневодненої сировини з клітинною структурою починається проникненням екстрагента в матеріал, змочуванням речовин, що знаходяться усередині клітини, розчиненням їх та десорбцією. Далі відбувається молекулярне перенесення розчинених речовин — спочатку в екстрагент, що знаходиться в міжклітинному просторі, потім в екстрагент, який заповнює мікро- і макротріщини, і, нарешті, на поверхню шматочків матеріалу.

Зобразимо схематично (рисунок 2.3) частинку матеріалу, яка знаходиться в екстрагенті, і позначимо середню концентрацію речовин, що екстрагуються всередині частинки, як C_1 а на її поверхні — C_2 .

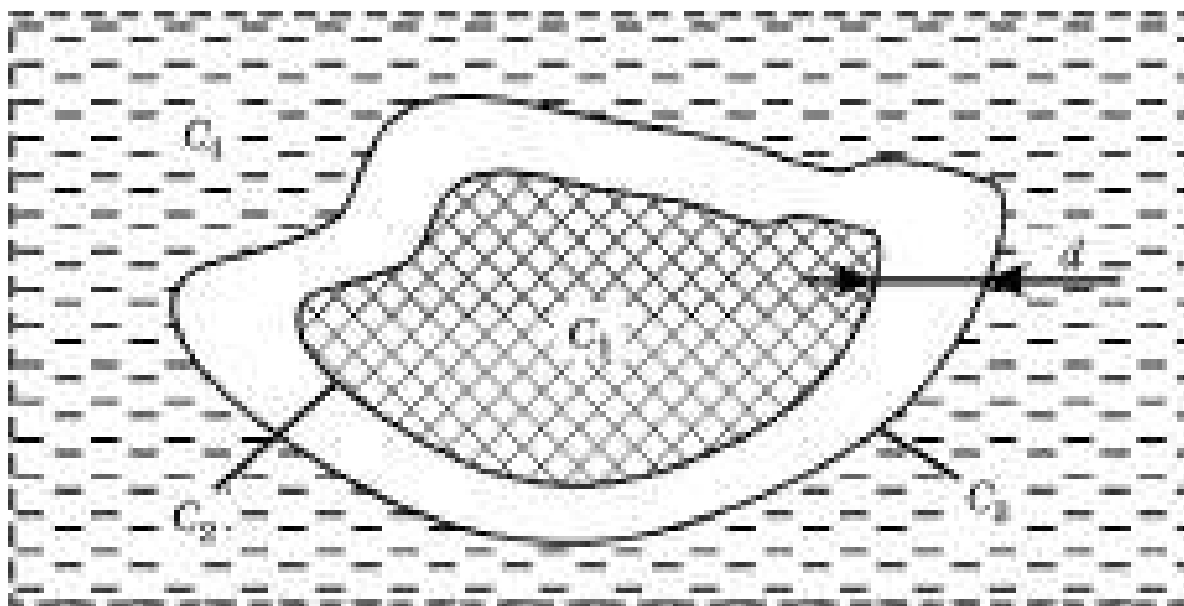


Рисунок 2.3 - Частина сировини в екстрагенті

Тоді кількість речовини, що продифундувала із внутрішніх структур частинки на поверхню (перша стадія), буде пропорційна

коефіцієнтові внутрішньої дифузії, поверхні частинки матеріалу, часові, різниці концентрації всередині частинки та на її поверхні, обернено пропорційна розмірові частинок рослинної сировини.

На другій стадії починається дифузія речовин від поверхні частинки (концентрація C_2) до зовнішньої поверхні дифузійного пограничного шару (концентрація C_3). Зараз уже загальновизнане існування на поверхні шматочків сировини пристінного шару, екстрагента, названого дифузійним пограничним шаром. Цей шар чинить великий опір подальшому перенесенню екстрагованих речовин у екстрагент. Товщина його залежить від гідродинаміки процесу, передусім від швидкості перемішування екстрагента. Чим більша швидкість перемішування, тим тонший пограничний шар. У межах дифузійного пограничного шару перенесення речовин здійснюється за законом вільної дифузії і може бути виражене у вигляді першого закону Фіка.

На третій стадії процесу екстрагування перенесення діючих речовин триває завдяки руху екстрагента (конвективна дифузія).

Звичайно коефіцієнт конвективної дифузії P у багато разів більший за коефіцієнт молекулярної дифузії B .

Аналіз процесів екстракції засвідчує, що процес екстрагування залежить від багатьох чинників, найважливіші з яких: гідродинамічні умови, поверхня розділення фаз, різниця концентрацій, тривалість процесу, в'язкість екстрагента, температура. Крім того, на повноту витягу та швидкість впливають: додавання поверхнево-активних речовин, характер завантаження сировини, вибір екстрагента, пористість і порозність сировини, коефіцієнт вимивання, вплив вібрацій, пульсацій, електроімпульсний розряд у рідкому середовищі, здрібнення і деформація сировини в екстрагенті. Розглянемо вплив кожного із цих чинників.

2.5 Основні чинники впливу на повноту і швидкість екстрагування

Гідродинамічні умови. Коефіцієнт масопередачі K визначають, включаючи коефіцієнти всіх видів дифузії. Він може змінюватися залежно від гідродинамічних умов процесу. Так, за відсутності конвекції, тобто без перемішування, коефіцієнт конвективної дифузії P дорівнює нулю, а товщина дифузійного шару стає рівною товщині всього шару екстрагенту. Отже, третя стадія екстрагування відпадає, а коефіцієнт масопередачі визначається тільки внутрішньою дифузією в сировину і вільною молекулярною дифузією в нерухомій рідині.

Таке явище спостерігається при мацерації (настоюванні) без перемішування. Цей спосіб екстрагування найбільш тривалий.

Якщо екстрагент переміщується із незначною швидкістю, коефіцієнт масопередачі визначається кількісними характеристиками всіх трьох стадій процесу. Швидкість цього способу екстракції вища, адже зменшується шар нерухомої рідини, з'являються конвекційні потоки, які сприяють перенесенню речовини. Такий режим екстрагування характерний для мацерації з перемішуванням, перколяції, швидкоплинної реперколяції, безперервної протитечійної екстракції тощо.

І нарешті, при дуже інтенсивному перемішуванні можуть не відбуватися друга й третя стадії дифузійного процесу. Тоді коефіцієнт конвективної дифузії зростає до нескінченності, тобто конвективне масоперенесення здійснюється миттєво. Водночас стає рівною нулю і товщина пограничного дифузійного шару. Коефіцієнт масопередачі в таких випадках визначається тільки коефіцієнтом дифузії в порах рослинного матеріалу.

Такий вид залежності для коефіцієнта масопередачі прийнятний для вихрової екстракції та екстрагування із застосуванням роторно-пульсаційного апарата.

Другий і третій складники можуть бути відсутніми, але наявність першого невід'ємна від процесу екстракції із сировини з клітинною структурою.

Останнім часом запропоновано екстрагування із застосуванням ультразвуку, за допомогою електричних зарядів з використанням електроплазмолізу та електродіалізу. У таких випадках з'являється можливість впливати на коефіцієнт внутрішньої дифузії, що дозволяє значно прискорити процес екстрагування на найбільш повільній стадії.

Поверхня розділення фаз «тверда лікарська сировина — рідина» залежить від ступеня здрібнення сировини і буде тим більшою, чим менші розміри частинок. Однак з практики відомо, що при надмірному здрібненні сировина може злежуватись, а вміст слизистих речовин призводить до ослизнення, внаслідок чого крізь такі маси екстрагент проходитиме дуже погано. При надто тонкому здрібненні різко збільшується кількість розірваних клітин, що стає причиною вимивання супутніх речовин, які забруднюють витяжки (білки, слизи, пектини та інші високомолекулярні сполуки). У результаті витяжки одержують каламутні, їх важко освітлювати і фільтрувати. З цього випливає, що сировину слід подрібнювати до оптимальних розмірів: листя, квіти, трави до 3—5 мм; стебла, корені, кору до 1—3 мм, плоди й насіння до 0,3—0,5 мм. При цьому у вихідному матеріалі зберігатиметься клітинна структура і переважатимуть дифузійні процеси, екстрагування сповільниться, але отриману витяжку легше буде очищати від механічних домішок.

Різниця концентрацій у сировині та екстрагенті є рушійною силою процесу екстракції. Під час екстракції необхідно прагнути до

максимального перепаду концентрацій, що досягається частою зміною екстрагента (ремацерація замість мацерації), проведенням протитечійного процесу та ін.

Час (тривалість) екстрагування. З основного рівняння масопередачі випливає, що кількість речовини, продифундованої крізь умовний шар, прямо пропорційна часові екстракції. Однак потрібно досягати максимальної повноти витягу в найкоротший термін, максимально скориставшись усіма можливостями інтенсифікації процесу.

Надмірна тривалість процесу екстрагування призводить до забруднення витяжок супутніми високомолекулярними сполуками, швидкість дифузії яких значно менша, ніж у біологічно активних речовин. При тривалому екстрагуванні під впливом ферментів можуть з'являтися небажані процеси. Загальна тривалість екстракції найчастіше змінюється з економічних міркувань. Буває доцільно припинити процес у певний момент, бо додатково витягнуті кількості речовин не окуплять надлишкових витрат цінних екстрагентів (спирту, етеру).

В'язкість екстрагента. За законом Фіка кількість розчиненої речовини, продифундованої крізь шар екстрагента, обернено пропорційна в'язкості цього екстрагента при даній температурі. Отже, менш в'язкі розчини мають більшу дифузійну здатність. Для зменшення в'язкості при екстрагуванні рослинними оліями вдаються до нагрівання.

Перспективними в цьому відношенні є зріджені гази: карбону діоксид CO_2 , пропан, бутан, рідкий амоніак та ін. Найбільш часто використовують зріджений карбону діоксид, що хімічно індиферентний до значної кількості діючих речовин. Його в'язкість у 14 разів менша за в'язкість води і в 5 — за в'язкість етанолу. Зріджений карбону діоксид добре витягає ефірні масла та інші гідрофобні речовини. Гідрофільні речовини добре екстрагуються зрідженими газами з високою

діелектричною проникністю (амоніаком, метилхлоридом, метиленоксидом та ін.).

Температура. Підвищення температури прискорює процес екстрагування, але в умовах фітохімічних виробництв нагрівання можливе тільки для водних витяжок. Спиртова, а тим більше ефірна екстракція проводиться при кімнатній (або навіть нижчій) температурі, оскільки з її підвищенням зростають втрати екстрагентів, а отже шкідливість і небезпека роботи з ними.

Як було зазначено вище, екстрагування рослинними оліями відбувається з нагріванням. Але для термолабільних речовин застосування підігрітого екстрагента припустиме лише протягом короткого часу. Підвищення температури екстрагента небажане для ефіромасляної сировини, оскільки при нагріванні неминучі значні втрати. Необхідно враховувати, що при використанні гарячої води відбувається полімеризація крохмалю, пептизація речовин; витяжки в цьому разі стають слизуватими, і подальша робота з ними значно утруднюється. Підвищення температури доцільне при екстрагуванні з коренів, кореневищ, кори та шкірястого листя. Тоді гаряча вода сприяє кращому відділенню тканин і розриву клітинних стінок, прискорюючи тим самим перебіг дифузійного процесу.

Додавання поверхнево-активних речовин (ПАР). Експериментально встановлено, що додавання невеликих кількостей ПАР (0,01—0,1 %) поліпшує процес екстрагування. При цьому збільшується вихід екстрагованих речовин: алкалоїдів, глікозидів, ефірних масел тощо, а в деяких випадках повнота витягу досягається при меншому об'ємі екстрагента. Додатки ПАР знижують поверхневий натяг на межі розділення фаз, поліпшуючи змочуваність вмісту клітини і полегшуючи проникнення екстрагента. Крім того, істотну роль відіграє солубілізувальна здатність ПАР.

Вибір екстрагента. Для забезпечення повноти витягу діючих речовин і максимальної швидкості екстрагування до екстрагента висувають такі вимоги: селективність (вибіркова розчинність); хімічна і фармацевтична індиферентність; мала токсичність; доступність.

Вибір екстрагента визначається ступенем гідрофільності речовин. Для екстрагування полярних речовин із високим значенням діелектричної сталої використовують полярні розчинники: воду, метанол, гліцерин; для неполярних — кислоту оцтову, хлороформ, етер етиловий та інші органічні розчинники. Найчастіше як екстрагент застосовують етанол — малополярний розчинник, який при змішуванні з водою утворює суміші різного ступеня полярності, що дозволяє використовувати його для вибіркового екстрагування різних біологічно активних речовин. Крім етанолу, з мало-полярних розчинників застосовують ацетон, пропанол, бутанол.

Пористість і порозність сировини. Пористість сировини — це розмір порожнин усередині рослинної тканини. Чим вона вища, тим більше утворюється внутрішнього соку при набуханні. Порозність — це розмір порожнин між шматочками здрібненого матеріалу. Від розмірів пористості й порозності залежать швидкість змочування і набухання матеріалу. Швидкість набухання зростає при попередньому вакуумуванні сировини, а також при підвищенні тиску і температури.

Пористість і порозність сировини обумовлюють її поглинальну здатність, що характеризується коефіцієнтом поглинання сировини.

Поглиналина здатність сировини перебуває в прямій залежності від ступеня її здрібнення.

Коефіцієнт вимивання характеризує ступінь руйнування клітин у здрібненій сировині. Якщо він низький, це означає, що в сировині мало зруйнованих клітин, екстрагування йде повільно і обумовлюється

швидкістю молекулярної дифузії. За розмір коефіцієнта вимивання прийнято брати кількість речовини у витяжці, отриманої з певної наважки сировини, при певному співвідношенні (сировина-екстрагент) в результаті екстрагування сировини протягом однієї години при певній швидкості перемішування.

Вплив вібрації, пульсації, здрібнення і деформації сировини в середовищі екстрагента. Використання методів екстрагування, в яких мають місце вібрація, пульсація, здрібнення і деформація в середовищі екстрагента, дозволяє значно збільшити швидкість і повноту екстрагування із сировини. Пояснюється це тим, що:

З появою турбулентного перемішування як усередині, так і назовні клітин молекулярно-кінетичний рух змінюється на конвективний, що дозволяє підтримувати різницю концентрацій у зоні зіткнення фаз на високому рівні.

Вплив електроімпульсних розрядів. При екстрагуванні БАР за допомогою електричних розрядів процес прискорюється, тому що завдяки іскровому розряду в сировині відбувається мікробибух, який розриває клітинні структури матеріалу. Процес витягу відбувається швидше внаслідок вимивання екстрактивних речовин та пульсації, що так само позначається на швидкості руху екстрагента. Виникаючі в рідині коливання скорочують час екстрагування і збільшують вихід біологічно активних речовин.

2.6 Вимоги до екстрагентів

Екстрагент у процесі екстракції відіграє особливо важливу роль. Він має здатність проникати крізь стінки клітини, вибірково розчиняти біологічно активні речовини і виходити за межі рослинного матеріалу.

Тому до екстрагентів висувають конкретні вимоги, обумовлені специфічними особливостями фармацевтичного виробництва. Отже, екстрагент повинен:

- максимально розчиняти лікарські речовини і мінімально — баластні речовини;
- проникати у пори матеріалу і крізь стінки клітин, забезпечувати високу змочувальну здатність;
- перешкоджати розвитку у витяжці мікрофлори;
- мати низьку температуру кипіння, легко регенеруватися;
- бути мінімально токсичним і вогнебезпечним;
- бути доступним за вартістю.

Із двох рівноцінних екстрагентів обирають безпечніший, доступний за ціною, фармакологічно не шкідливий та т. ін. Якщо екстрагент не задовольняє зазначені вимоги, то використовують суміші, наприклад підкислену воду, спирт із водою, ефір зі спиртом тощо.

Вода. Одним з найбільш прийнятних екстрагентів є вода, яка має ряд переваг, а саме:

- добре проникає крізь клітинні оболонки, непроникні для гідрофобних речовин;
- розчиняє і витягає речовини краще за інші рідини;
- фармакологічно індиферентна;
- дуже розповсюджена;
- негорюча і вибухобезпечна;
- доступна за вартістю.

Однак як екстрагент має ряд негативних сторін, наприклад:

- не розчиняє і не витягає гідрофобні речовини;

- не має антисептичних властивостей, внаслідок чого у водних витяжках можуть розвинути мікроорганізми;
- за рахунок води відбувається гідролітичне розщеплення багатьох речовин, особливо при високій температурі;
- у водному середовищі ферменти можуть розщеплювати лікарські речовини.

Етиловий спирт C_2H_5OH теж дуже часто використовується як екстрагент.

Спирт як екстрагент:

- є розчинником багатьох сполук, що не витягаються водою, наприклад жирів, алкалоїдів, хлорофілу, глікозидів, ефірних масел, смол та ін.;
- має антисептичні властивості (у спирто-водних розчинах з концентрацією понад 20 % не розвиваються мікроорганізми та цвіль);
- чим міцніший спирт, тим менш можливі в його середовищах гідролітичні процеси. Спирт інактивує ферменти;
- достатньо леткий, тому спиртові витяжки легко згущуються і висушуються до порошкоподібних речовин. Для зберігання термолабільних речовин випарювання й сушіння проводять під вакуумом;
- є лімітованим продуктом, відпускається фармацевтичним виробництвом за встановленим порядком;
- значно важчий ніж вода, проникає крізь стінки клітин, віднімаючи воду в білків та слизуватих речовин, перетворюючи їх на осади, що закупорюють пори клітин, а відтак погіршує дифузію.

Чим нижча концентрація спирту, тим легше він проникає всередину клітин; фармакологічно неіндиферентний; проявляє як місцеву, так і

загальну дію, що необхідно враховувати при виробництві витягів вогнебезпечний

Отже, спирт як екстрагент має ширший діапазон вилучення БАР порівняно з водою, причому його екстрагуюча здатність залежить від концентрації. При екстрагуванні етанолом з концентрацією не менше 70 % одержують витяжки, вільні від біополімерів (білків, слизу, пектинів).

Ацетон CH_3COCH_3 . Безбарвна рідина з характерним запахом. Відносна густина $0,798 \text{ кг/м}^3$. Температура кипіння $56,2 \text{ }^\circ\text{C}$. З водою та органічними розчинниками змішується в будь-яких співвідношеннях. Застосовується як екстрагент для алкалоїдів, смол, олій та ін.

Етиловий етер $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Безбарвна, легкокорухлива летка рідина, має температуру кипіння від 34 до $36 \text{ }^\circ\text{C}$. Розчиняється в 12 частинах води, змішується у всіх співвідношеннях з ацетоном, спиртом, петролейним етером, жирними оліями та ефірними маслами. Густина $0,714 \text{ кг/м}^3$ (при 20°C). Пари етилового етеру мають велику густину ($2,56$ відносно повітря), вони стеляться по підлозі, отруйні, можуть переміщуватися і накопичуватися далеко від джерела випаровування. При зіткненні з вогнем або гарячими предметами може статися вибух великої сили (температура займання етеру $40 \text{ }^\circ\text{C}$). Тому при роботі з етиловим етером необхідно дотримуватися особливих заходів безпеки, а це обмежує його застосування як екстрагента. Етилацетат у суміші з етанолом у співвідношенні 9: 1 використовують при рідинній екстракції флавоноїдів у виробництві фламіну.

Хлороформ CHCl_3 . Безбарвна, прозора, легколетка рідина, що змішується у всіх співвідношеннях зі спиртом, ефіром, бензином, з багатьма жирними оліями та ефірними маслами, у воді розчинна (1:200) і не змішується з гліцерином. Густина $1,52 \text{ кг/м}^3$, кипить при $59,5\text{—}62 \text{ }^\circ\text{C}$. Пари хлороформу отруйні, але не горючі, вибухобезпечні.

Є гарним розчинником для багатьох лікарських речовин: алкалоїдів, глікозидів, масел, олій тощо.

Дихлоретан $\text{COH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Безбарвна, прозора рідина, що не змішується з водою. Запахом нагадує хлороформ. Густина 1,252—1,235 $\text{кг}/\text{м}^3$. Температура кипіння 83,0—84,0 °С. Змішується зі спиртом і ефіром, жирами, мінеральними маслами, смолами. Дихлоретан маловогнебезпечний (температура займання 21,1 °С). При вдиханні його парів можливе отруєння. Дихлоретан у суміші з хлороформом (при густині 1,315 $\text{кг}/\text{м}^3$) застосовується для екстрагування глікозидів.

Хлористий метилен CH_2Cl_2 . Екстрагент з відносно високою густиною — 3,33 $\text{кг}/\text{м}^3$ і температурою кипіння — 41 °С. Застосовується для екстрагування гідрофобних речовин (глікозидів, алкалоїдів та ін.).

Метанол, метиловий, або деревний спирт CH_3OH , виробляється синтетичний. Прозора, безбарвна рідина зі слабким запахом, що нагадує етиловий спирт. Змішується з водою в усіх співвідношеннях, утворюючи прозорі розчини без слідів покаламутніння та опалесценції. Густина не більше 0,793 $\text{кг}/\text{м}^3$. Температура кипіння 64 — 67 °С. Сильна отрута. Вживання всередину 10 мл речовини викликає атрофію зорового нерва, дози 15—20 мл смертельні. До роботи з метиловим спиртом працівники допускаються лише після спеціального інструктажу. Зберігають його в опломбованій тарі. Застосовують при екстрагуванні кумаринів. Для розділення суміші глікозидів використовують суміш метанолу і води (густина 0,9464 $\text{кг}/\text{м}^3$).

Олії рослинні. Використовують олії рослинні холодного пресування, добре відстояні; жовтого кольору. Найчастіше застосовують персикову, мигдалеву і соняшникову олії. Жирні олії змішуються з ефіром, хлороформом, бензином, ефірними та мінеральними маслами. Усі олії, крім рицинової, не змішуються зі спиртом і водою. Гіркнуть, а це тягне за

собою підвищення кислотного числа. Жирні олії мають вибіркову здатність як екстрагенти.

Зріджені гази. Перспективними для екстрагування є запропоновані останнім часом зріджені гази: карбону діоксид, пропан, бутан, рідкий амоніак, хладони (хлорофторопохідні вуглеводнів) та ін. Зріджений карбону діоксид добре витягає ефірні масла, жирні олії та інші гідрофобні речовини. Гідрофільні речовини добре екстрагуються зрідженими газами з високою діелектричною проникністю (амоніак, метилхлорид, метиленоксид та ін.)

Дослідженнями, проведеними в ДНЦЛЗ, доведено, що найбільш селективним розчинником відносно ефірних масел є хладон-С318 (ц-С₄Г₈), який практично не витягує жирні олії. Хладон-11 (СС₁₃Г), хладон-12 (СС₁₂Г₂) і хладон-22 (СНС₁Г₂) витягають ефірні масла й жирні олії, каротиноїди, терпеноїди та інші природні речовини.

Екстрагування зрідженими газами проводиться під тиском, після зняття якого екстрагент звітряється, а екстрактивні речовини залишаються в чистому вигляді.

2.7 Різновидність екстракторів в наш час

Екстрактор (рос. экстрактор, англ. extractor, extractionunit, extractionapparatus; нім. Extraktorm, Extrakteurm, Auszieherm, Extraktionsapparatm) — апарат для розділення рідких або твердих речовин за допомогою селективних розчинників (екстрагентів) [50].

Звичайно в екстракторах [48-49, 51-60] для створення якомога більшої поверхні контакту фаз і, відповідно, для збільшення швидкості масопередачі одна з рідин (дисперсна фаза) розподіляється в іншій рідині (суцільна фаза) у вигляді капель. Залежно від джерела енергії,

використовуваної для диспергування однієї фази в іншу, і перемішування фаз, екстрактори, кожна із зазначених вище груп, можуть бути підрозділені на апарати, в яких диспергування здійснюється за рахунок власної енергії потоків (без введення додаткової енергії іззовні), і апарати з введенням зовнішньої енергії у взаємодіючі рідини. Ця енергія підводиться за допомогою механічних мішалок, повідомлення коливань визначеної амплітуди і частоти (пульсацій або вібрацій), шляхом проведення екстракції в поле відцентрових сил та інших способів.

Найбільш ефективна безперервна екстракція, здійснювана в багатоступінчастих апаратах (екстракторах) при протічанні вихідного розчину і екстрагента. В цьому випадку задана міра екстракції досягається при найменшій витраті екстрагента. Багатоступінчасті екстрактори зазвичай є вертикальними колонами, розділеними поперечними перфорованими тарілками, дисками, що обертаються, мішалками і т. п. на рівні (секції). У кожному рівні відбувається перемішування взаємодіючих фаз і їх розшарування. Вихідний розчин і екстрагент багато разів перемішуються і розшаровуються. Ефективність цих апаратів оцінюється ккд(коефіцієнт корисної дії) окремих рівнів або висотою апарату, еквівалентною одному рівню рівноваги — теоретичній тарілці.

Поширення набули екстрактори ситові і з механічним перемішуванням. У ситових рівні розмежовані перфорованими горизонтальними тарілками і повідомляються між собою переливними трубками. Одна з контактуючих рідин, проходячи через отвори тарілок, диспергує, чим створюється велика поверхня контакту із зустрічною рідиною, що протікає по переливних трубках у вигляді суцільної фази. Екстрактори з механічним перемішуванням діляться на роторно-дискові і з секціями насадок змішувачів і відстійних, що чергуються. У роторно-дискових екстракторах диски, що обертаються, перемішують і

диспергують рідини, після чого вони розшаровуються. У екстракторах з секціями змішувачів і насадок лопатеві або турбінні мішалки розміщені на загальному вертикальному валу поперемінно з шарами нерухомої насадки (кільця Рашига, спіралі, пакети сіток та т. ін.). Перемішані рідини, проходячи через шари насадки, розшаровуються. Застосовуються також екстрактори з безперервним контактом взаємодіючих фаз (розпилюючі насадки), не розділені на окремі рівні, їх ефективність при достатній висоті вимірюється декількома рівнями. Розпилюючі екстрактори забезпечені соплами, інжекторами і т. п. для диспергування взаємодіючих рідин. Такі апарати відрізняються простотою і високою продуктивністю, але порівняно невисокою ефективністю. Декілька ефективніші, але менш продуктивні екстрактори насадок, наповнені кільцями Рашига, кільцями Паливши і ін. Часто використовуються ящичні екстрактори, які розділені вертикальними перегородками на рівні, кожна з яких складається з камер змішувача і відстійної. Розташовані в камері змішувача турбінні мішалки перемішують рідини і одночасно транспортують їх з рівня в рівень.

Такі екстрактори можуть працювати при будь-якому співвідношенні вихідного розчину і екстрагента, зберігаючи при цьому робочі концентрації рідин при припиненні процесу.

Для екстракції нестійких з'єднань (наприклад, антибіотиків) використовуються відцентрові екстрактори, ротор яких складається з набору циліндрів, перфорованих з обох кінців, або спіральних стрічок. Вихідний розчин і екстрагент рухаються назустріч один одному, причому важча рідина — від центру до периферії, а легша — у зворотному напрямі. Контакт рідин відбувається на дорозі їх руху, а диспергування — при проходженні через перфоровані частини циліндрів.

Екстракція з твердих речовин зображується діаграмою фазової рівноваги. В цьому випадку залежно від конструкції використовуваного

апарату екстрагент проходить або через шар нерухомої твердої фази, або перемішується з нею, або рухається в протитечії до твердої фази, перемішуваної різними транспортними пристроями. Застосовується, наприклад, безперервний протитечійний екстрактор, де тверда фаза переміщається перфорованими шнеками уподовж U-подібного циліндрового корпусу назустріч екстрагенту або ящичний екстрактор. Екстракт відводиться через проціджувач — циліндровий аркуш з вертикальними прорізами.

Екстракційні установки за кількістю апаратів розділяють на однокорпусні та багатокорпусні, апарати періодичної та безперервної дії, з перемішувачами та без перемішувачів пристроїв. У великих виробництвах найчастіше встановлюють багатокорпусні установки, які складаються із декількох екстракторів, з'єднаних послідовно.

Періодичний спосіб екстрагування пов'язаний із застосуванням громіздкої апаратури і не забезпечує комплексної механізації і достатньо повного виділення розчинених у рідині речовин, а стрічковий екстрактор забезпечує безперервність. Більш ефективним є застосування апаратів безперервної дії. Прикладом апарата безперервної дії для екстрагування твердих речовин є зрошувальний стрічковий екстрактор, схема якого подана на рисунку 8. Такі екстрактори використовують для виробництва олії з насіння соняшнику або сої. За схемою спеціально підготовлене насіння шаром певної висоти подається через бункер на перфоровану стрічку транспортера, який рухається назустріч розпилювальному екстрагенту. Свіжий екстрагент подається в розпилювач, проходить через шар насіння, вбирає із нього залишок олії і стікає в збірник. Потім насос подає цей ще слабо насичений олією екстрагент у наступну зону оброблення шару насіння, при цьому отримують більш насичений екстрагент і т. д. У результаті із правої частини екстрактора одержують

концентрований продукт, а із лівої — відходи матеріалу майже без олії. Із одержаного екстракту екстрагент відділяють, а олію очищають.

До екстракторів безперервної дії відносяться двоколонні екстрактори, які знайшли застосування в олійному і ферментному виробництвах. Екстрактор складається із вертикальної колони з перфорованим шнековим транспортером, в яку завантажуються підготовлена сировина. У нижній частині установки змонтовано горизонтальний шнек, який подає сировину в екстракційну колону 3. У верхню частину колони 3 подається екстрагент, який рухається проти напрямку руху твердої фази і виводиться насиченим екстрактом у верхній частині завантажувальної колони.

Такі екстрактори продуктивністю 100—200 т/добу переробляють насіння соняшнику, сої або насіння бавовни на олію.

До екстракторів безперервної дії також відносяться двошнекові похилого типу, які знайшли поширення в цукровій промисловості і називаються дифузійними апаратами. Основними елементами цих апаратів є дві труби зі шнеками, які обертаються в різні боки, що сприяє направленому руху бурякової стружки вздовж апарата знизу вгору напроти екстрагента. Екстрагентом у даному випадку є вода із заданою температурою. Для підтримки оптимальної температури 72—74°C для екстракції цукру зі стружки до корпусу 3 по секціях підводиться пара. Управління технологічними процесами в таких апаратах автоматизоване. До переваг вітчизняних і зарубіжних апаратів похилого типу відносять простоту конструкції, малу металоємність, велике питоме навантаження (~600 kg/m³). Недоліком їх є подрібнення стружки під час транспортування і перемішування.

Шнекові екстрактори похилого типу подібної конструкції невеликих потужностей застосовуються у виготовленні розчинної кави та екстракту чаю.

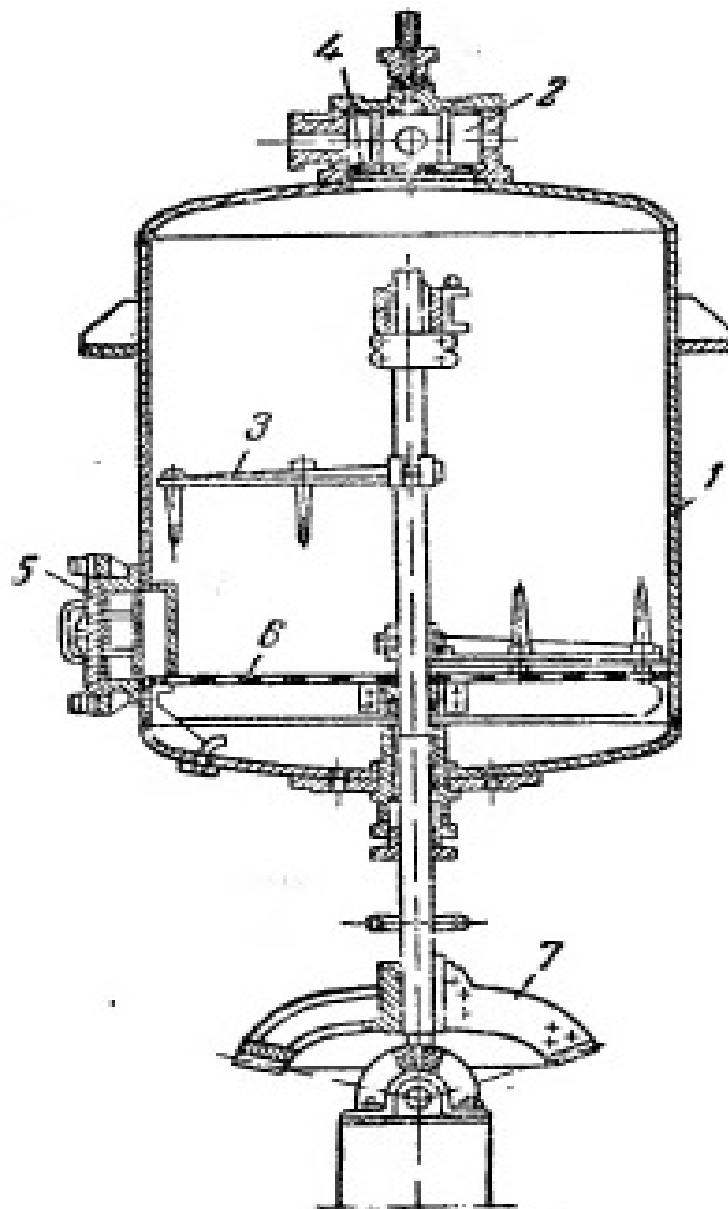
У багатьох виробництвах (у ферментному, сокоекстрактному виноградному) в шнекових апаратах екстрагування рослинної сировини проводиться в герметичному стані за оптимальної температури і заданого тиску.

Насадковий колонний екстрактор, в якому виконується протитечійний рух розпилених насадкою частинок рідин, працює аналогічно абсорберу. В колонному пульсаційному екстракторі процес екстрагування інтенсифікується за рахунок пульсування рідини мембраною, яка отримує коливальні рухи від поршневого механізму. Це підвищує ефективність процесу екстракції. В колонному апараті процес екстракції інтенсифікується за рахунок високої турбулентності, яка утворюється за допомогою інжекторів. В змішувально-відстійному апараті мішалки, змішуються речовини, а в насадці мішалки відбувається їх розділення та розшарування.

Екстрактор, який найбільш часто застосовується в багатокорпусних установках періодичної дії (рисунком 2.4), являє собою циліндричний вертикальний резервуар 1 з верхнім завантажувальним люком 2 і мішалкою 3. Під кришкою верхнього люка встановлюють сітку 4, яка зменшує винесення твердих частинок, що екстрагуються при спорожненні екстрактора.

Безпосередньо під нижнім люком 5 розташоване фальшиве сітчасте днище 6, покрите тканиною або металевією сіткою, на яке завантажують матеріал. Розчинник надходить в екстрактор зверху, проходить через завантажений матеріал і витягує з нього розчинні компоненти. З цього апарату розчин направляється в сусідній екстрактор або перегінний куб.

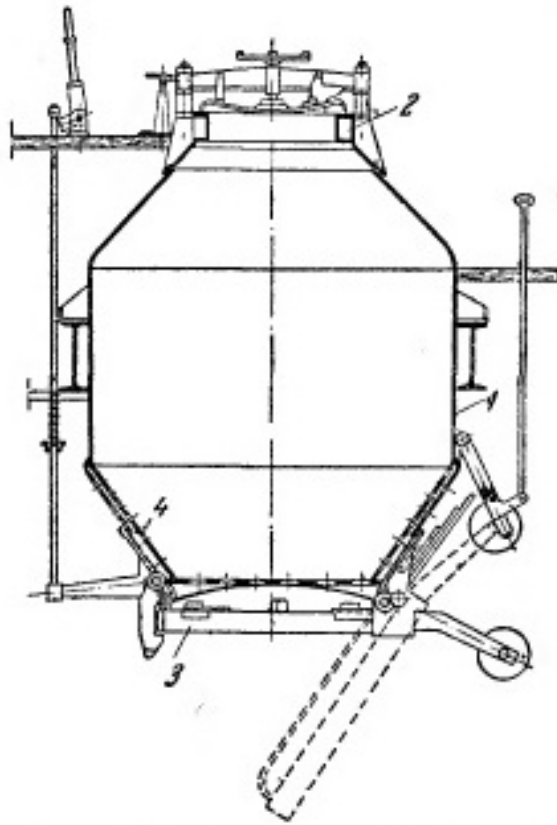
Процес екстрагування протікає при підвищених температурах значно швидше, ніж на холододу, а так як розчинник, проходячи через всі апарати екстракційної установки, охолоджується, то для його підігріву встановлюють між екстракційними апаратами парові підігрівачі.



1 – корпус; 2 – завантажувальний люк; 3 – мішалка; 4 – сітка; 5 – нижній люк; 6 – фальшиве днище; 7 - привід

Рисунок 2.4 – Екстракційний апарат з мішалкою

На рисунку 2.5 зображений екстрактор (дифузор), що застосовується у цукровому виробництві. Він має сталевий корпус 1 із завантажувальним люком 2 і відкидним днищем 3. Дифузор забезпечений конічним ситом 4.



1 – корпус; 2 – завантажувальний люк; 3 – відкидне днище; 4 –
конічне сито

Рисунок 2.5 – Екстрактор (дифузор)

Для ущільнення кришок використовується гідравлічний затвор; в жолобчасті канали кришок дифузора закладаються гумові трубки, в які подають воду під тиском, що перевищує на 1 атм зовнішній тиск. Такі дифузори зазвичай встановлюють у вигляді батарей з 12-14 апаратів з проміжними підігрівачами для рідини.

Найбільш поширеним є звичайний змішувач типу описаного вище при розгляді процесу відстоювання суспензій. Вал змішувача пустотілий і служить як ерліфта. На валу змішувача вгорі укріплюють горизонтальні перфоровані жолоби. Струмінь рідини, що випливає з ерліфта, стікає по жолобах і через отвори в них розподіляється при обертанні вала по всій верхній поверхні рідини в апараті. Нижні бруси змішувача укріплені на валу не жорстко, а підвішені і забезпечені скребками, розташованими під деяким кутом, так що при обертанні вала вони переміщують оброблюваний матеріал від периферії до центру під струмінь з ерліфта. Такі апарати знаходять застосування в установках, що працюють як періодично, так і безперервно, в залежності від масштабів виробництва.

Для безперервної дії декілька апаратів встановлюють каскадом і процес здійснюється за принципом протитечії. Іноді в таку установку вводять для відділення твердих зважених речовин безперервно діючі фільтри.

Екстракційні установки з екстрактора періодичної дії зазвичай дуже громіздкі, мало продуктивні і обслуговуються вручну. Тому видається більш доцільним для екстрагування твердих тіл застосовувати установки безперервної дії. Такі установки застосовуються в цукровій промисловості для добування цукрового соку з буряка. На рисунку 28 представлена схема частини установки, що складається з великого числа ($20 \div 24$) з'єднаних послідовно коритоподібних дифузорові, забезпечених пристроями для переміщення екстрагованого твердого матеріалу вздовж корита. Твердий матеріал з бункера 1 безперервно подається в перший дифузор 2, переміщається вздовж корита і потім за допомогою спеціального колеса 3 на кінці корита передається в інший дифузор, де так само безупинно переміщається уздовж дифузора, і потім передається в наступний дифузор та т.ін.

Розчинник (в даному випадку вода) безперервно надходить в останній дифузор і протікає протитечією до твердого матеріалу послідовно уздовж кожного дифузора, витягуючи з твердого оброблюваного матеріалу розчинний у воді компонент (в даному випадку цукор), і у вигляді розчину певної концентрації впливає з першого дифузора. Екстрактор має такі розміри: діаметр корита 1,5 м, довжина 60 м, діаметр коліс для передачі екстрагується з одного екстрактора в іншій-3 м.

Екстрагування з твердих матеріалів широко поширене при вилученні рослинних масел з олійного насіння; розчин масла в розчиннику, що виходить при такій екстракції, зазвичай називають місцелла. На рисунку 2.6 наведена схема пристрою одного з екстракторів безперервної дії, що застосовується для отримання місцелли. Екстрактор являє собою прямокутну вертикальну камеру 1, всередині якої на двох зубчастих колесах 2 безперервно обертається нескінченний ланцюг 3 з укріпленими на ній металевими кошиками 4 з перфорованими днищами.

У правій частині камери кошики переміщуються зверху вниз, в лівій - знизу вгору. Під час перебування кошиків в крайньому верхньому положенні в правій частині камери в них з бункера 6 безперервно подається вихідний матеріал, що піддається екстракції, потім з напірного бака 5 кошики заповнюються частково насиченою місцеллою (полумісцела), отриманою в лівій частині камери. При русі кошиків місцелла перетікає через отвори в днищах кошиків послідовно з одного кошика в інший і збирається у вигляді кінцевого продукту в правій кінчній нижній частині камери 11, з якої і передається на подальшу обробку.

У лівій частині камери, в верху її, як це показано на рисунку 29, до кошиків подається свіжий розчинник, який також перетікає з одного кошика в інший і остаточно вилучає масло з матеріалу, що екстрагується.

Частково насичена місцелла збирається в лівому кінці дна 10 і з нього насосом 9 перекачується внапірний бак 5.

При підйомі кошиків від місця заповнення їх свіжим розчинником до крайнього верхнього положення вони повністю звільнюються від рідини, перекидаються і інертний матеріал з них зсипається у встановлений усередині камери бункер 8, забезпечений шнековим транспортером.

Для вилучення рослинних масел з олійного насіння знаходиться застосування представлений на рисунку 6 ротаційний екстрактор. Цей апарат являє собою укладений в парову рубашку циліндр, що обертається на вертикальній осі. Циліндр розділений всередині на ряд клиноподібних камер, забезпечених підвісними перфорованими днищами. Циліндр має люки-вгорі завантажувальний 1, а внизу розвантажувальний 2. Заповнення камер розчинником здійснюється за допомогою насосів 3 за допомогою встановлених зрошувальних пристосувань 4. Якщо, перша камера знаходиться під завантажувальним бункером і заповнюється екстрагуються матеріалом, то свіжий розчинник подається в передостанню камеру і частково насичений розчинним в ньому компонентом з передостанньої камери насосом перекачується в попередню камеру, де знову частково насичується розчинним в ньому компонентом, і з цієї камери насосом перекачується в попередню камеру та т. ін. і, нарешті, у вигляді насиченої місцеливидаляється з камери екстрактора. Звільнений від масла інертний матеріал вивантажується з екстрактора, коли камера знаходиться над розвантажувальним люком.

Таким чином, ротаційний екстрактор працює за принципом протитечії: свіжий розчинник взаємодіє з найбільш збідненим розчинним компонентом матеріалом і в міру насичення маслом переміщається назустріч матеріалу, що екстрагується; найбільш насичений розчинник

взаємодіє з найбільш багатим вихідним матеріалом, чим забезпечується більша продуктивність екстрактора і висока ступінь вилучення цільового продукту.



Рисунок 2.6 – Ротаційний екстрактор

Таким чином, ротаційний екстрактор працює за принципом протитечії: свіжий розчинник взаємодіє з найбільш збідненим розчинним компонентом матеріалом і в міру насичення маслом переміщається назустріч матеріалу, що екстрагується; найбільш насичений розчинник взаємодіє з найбільш багатим вихідним матеріалом, чим забезпечується більша продуктивність екстрактора і висока ступінь вилучення цільового продукту.

Процес виділення заснований на схожості компонента, що вилучається з розчинником: при пропусканні останнього через суміш він «захоплює» з собою потрібну речовину і виводить його з системи. Таким чином, на виході виходить проекстрагована суміш речовини з розчинником, в цій суміші не повинно відбуватися жодних хімічних реакцій (компоненти повинні бути інертні один до одного, наявність

домішок в розчиннику також може привести до небажаних змін). Подальше розділення ґрунтується на випаровуванні розчинника, бажано використовувати низькокиплячі розчинники, щоб уникнути термічного розкладання речовини, що екстрагується. Проекстрагований компонент концентрується в ємності для розчинника.

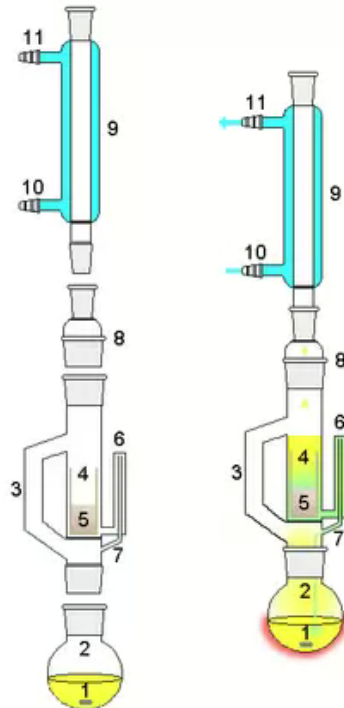
Апарати для вилучення компонентів з твердих сумішей - екстрактори - складаються, як правило, з ємності для твердої суміші, ємності для розчинника і зворотного холодильника. Складаються з електроплитки на 6 або 4 позицій, комплекту круглодонних колб (для розчинника), комплекту екстракторів, патронів для екстракції (для зразка), комплекту холодильників спіралеподібних або кулястих, шлангів, лапкок, затискачів необхідних для установки системи. Існує кілька варіантів апаратного виконання рідинної екстракції із твердих реагентів.

Техніка екстракції розчинниками використовується для визначення різних компонентів продуктів сільського господарства, промисловості, або містяться в зразках, призначених для контролю навколишнього середовища (рисунки 2.7 та 2.8).

Екстракція за методом Сокслета - один з найпоширеніших методів в аналітичній хімії. Останнім часом екстракція по методу Сокслета була злегка змінена в деяких деталях. Для того, щоб скоротити час екстракції, розроблена техніка підвищення температури розчинника, що входить в контакт з екстрагуються матеріалом. Модифікації були запропоновані американським хіміком Рендаллом.



Рисунок 2.7 – Апарат для екстракції методом Сокслета



1 – якір магнітної мішалки; 2 – колба для кипятіння екстрагенту; 3 – трубка для парів розчинника; 4 - патрон з пористого матеріалу; 5 – суха суміш; 6 – сифон; 7 – рлив р сифону; 8 – шліфовий перехідник; 9 – зворотній холодильник; 10, 11 – патрубки для холодної води.

Рисунок 2.8 – Апарат для екстракції методом Сокслета

Екстракційні апарати *SER 148/3* та *SER 148/6* (рисунок 2.9) забезпечують кількісну екстракцію компонента або групи компонентів з твердих або напівтвердих продуктів.

Екстракція проводиться відповідно до техніки Рендалла у дві фази (плюс третя фаза повернення перегнаного розчинника). Ця техніка забезпечує захист атмосфери від забруднення і скорочує вартість аналізу і час екстракції. Також може використовуватися техніка екстракції за методом Сокслета, коли екстракція проводиться охолодженим розчинником.



Рисунок 2.9 – Екстракційні апарати *SER 148/3* та *SER 148/6*

Екстракція проводиться в три фази:

1. Екстракція гарячим розчинником; завдяки цьому швидкість екстракції збільшується на 20-80% в порівнянні з методом Сокслета; збільшується повнота екстракції .

2. Відмивання екстракту (фаза методу Сокслета)

3. Відгін та збір чистого розчинника; концентрування екстракту безпосередньо в апараті

Екстракційні апарати *SER* - блокові системи для екстракції серії зразків, обладнані нагрівальними елементами з регулюванням робочої температури до 260 °С, програмуванням таймерів кожного з циклів для 29 різних робочих програм.

Зручна система установки екстракційних патронів і екстракційних стаканчиків сильно спрощує експлуатацію системи.

Основні сфери застосування екстракційних апаратів *SER* 148/3 та *SER* 148/6: аналіз харчових продуктів, тваринних кормів, складів гуми і пластиків, фармацевтичних продуктів та т.ін.; для визначення вмісту розчинних компонентів: жирів, розчинників, пластифікаторів і пестицидів.

В екстракторі з ректифікаційною колоною і дефлегматором (рисунок 10) процес екстрагування відбувається в екстракційній камері апарату, куди завантажуються сировина.

Пари екстрагента з випарної камери, що обігрівается паровою рубашкою, надходять до ректифікаційної колони, звідки леткі фракції надходять в дефлегматор і конденсуються.

Екстрактор періодичної дії з мішалкою являє собою посудину з герметичними люками, підйомної кришкою з механічним підйомником, внутрішніми ґратами .

Циркуляція розчину-екстрагента здійснюється за допомогою мішалки спеціальної конструкції.

Ємність-екстрактор періодичної дії являє собою герметичний вертикальний циліндричний апарат (рисунок 2.10). Початкове рослинне (або органічне) сировину поміщається в спеціальних мішках або сітках.



Рисунок 2.10 - Екстрактор з ректифікаційною колоною і дефлегматором

Циркуляція розчину-екстрагента здійснюється за допомогою насоса (або гідродинамічного генератора). Забір розчину з апарату здійснюється за допомогою спеціального забірного пристрою щілинного типу, а подача за допомогою спеціального розпилювача.

Гідродинамічна екстракція (рисунок 2.11) дозволяє інтенсифікувати процес екстракції, зменшити час екстракції, збільшити кількість витягується речовини і зменшити енерговитрати.

Призначення: екстрагування речовин із рослинної сировини методом гідродинамічної екстракції в харчовій, хімічній, фармацевтичній та інших галузях промисловості.



Рисунок 2.11 - Ємність-екстрактор періодичної дії

Призначення: екстрагування речовин із рослинної сировини методом гідродинамічної екстракції в харчовій, хімічній, фармацевтичній та інших галузях промисловості.

3 Моделювання процесу екстракції

3.1 Фізична суть процесу екстракції

Процес екстракції є дифузійним процесом і підпорядковується загальним законам масо передачі [30].

В загальному вигляді процес екстракції складається з чотирьох стадій:

- проникнення розчинника в пори часток рослинної сировини;
- розчинення цільового компонента (компонентів);
- перенесення екстрагуючої речовини зсередини частинки до поверхні розділу фаз (молекулярна дифузія);
- перенесення екстрагуючої речовини від поверхні розділу фаз і розподіл його по всій масі екстрагента (конвективна дифузія).

При екстрагуванні розчинних речовин зазвичай не всі чотири стадії процесу мають місце, або не всі грають істотну роль.

Екстракція (рос.экстракция, англ. liquid extraction, liquidliquid extraction; нім. Extraktion, Ausziehung) — спосіб розділення суміші речовин на складові частини за допомогою розчинника, в якому вони розчиняються неоднаково [50]. Екстракція - масообмінний процес, який кількісно характеризується коефіцієнтом розподілу - відношенням рівноважних концентрацій компонента, що вилучається у водній і органічній фазах відповідно. Швидкість процесу екстракції визначається різницею між рівноважною і робочою концентраціями компонента, що вилучається в екстракт.

Екстракція базується на різниці коефіцієнтів розподілу різних речовин між двома фазами: двома рідинами, які не змішуються, рідиною та твердим тілом, рідиною та газом.

Екстракція використовується в гідрометалургії і технології рідкісних металів для вилучення і очищення Cu, Ni, Ta, Co, Mo, Re, Th, Mn, Hf і інших, в урановій промисловості для отримання і концентрування урану та переробки радіоактивних відходів, а також в нафтопереробці.

Екстракція включає стадію змішування початкового розчину з екстрагентом, стадію механічним розділення (розшарування) двох фаз - екстракту, збагаченого компонентом, що вилучається, і залишку початкового розчину (рафінату); видалення екстрагенту з обох фаз і його регенерацію з метою повторного використання. Звичайно екстракт є органічним розчином, а рафінат - водним.

Перевагами екстракції є низькі робочі температури, рентабельність витягання речовин з розбавлених розчинів, можливість розділення сумішей, що складаються з киплячих компонентів, і азеотропних сумішей, можливість поєднання з іншими технологічними процесами (ректифікацією, кристалізацією), простота апаратури і доступність її автоматизації. Недоліком екстракції у ряді випадків є трудність повного видалення екстрагента з речовин, що екстрагуються.

Кінетика екстракції описується загальним рівнянням масообміну [38]:

$$M = KCFt,$$

де M – код — кількість екстрагованої речовини;

K — коефіцієнт масопередачі;

C — середня різниця концентрацій речовини, що екстрагується, в обох фазах;

F — величина міжфазної поверхні;

t — час.

Процес екстракції проводять в спеціальних апаратах - екстракторах.

Для протитечійної багатоступінчастої екстракції характерна висока міра вилучення цільового компонента – майже до 100%.

Органічні розчинники і їх суміші здатні екстрагувати з твердих горючих копалин різні кількості речовин.

Кількість вилученої за допомогою молекулярної дифузії речовини S , кг, визначається рівнянням:

$$S = \frac{D_{bn}}{l} \tau F (C_1 - C_2), \quad (1)$$

де D_{bn} – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

l – товщина твердого тіла, м;

τ – час обробки, год; F – поверхня контакту, м^2 ;

C_1 – середня концентрація вилученого компонента з твердого тіла, кг/кг;

C_2 – концентрація рідини, яка контактувала з твердим тілом, кг/кг.

Під молекулярної дифузії розуміється перенесення речовини у вигляді окремих його молекул.

Відразу після зіткнення розчинника і екстрагуючої речовини вони починають змішуватися: молекули екстрагуючої речовини в процесі його безладного теплового руху будуть переходити в розчинник і, навпаки, молекули розчинника будуть переходити в середовище екстрагуючої речовини і розчиняти його.

Чим більше різниця концентрацій екстрагуючої речовини в частинці і розчиннику, тим інтенсивніше відбувається дифузія. Крім того, чим більше поверхня дотику екстрагуючої речовини з розчинником і

тривалість зіткнення, тим більша кількість речовини буде дифундувати в одиницю часу в даній системі.

Таким чином, стає зрозумілим основне рівняння дифузії; кількість речовини ds , що дифундує з концентрованого розчину через переріз, пропорційно розміру даного перерізу F , пропорційно градієнту (падіння) концентрації dc / dx в напрямку, перпендикулярному до цього перерізу (різниця концентрації на одиницю довжини шляху), і пропорційно часу $d\tau$:

$$ds = DF \frac{dc}{dx} d\tau, \quad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії, m^2/s .

Формула (2) являє собою математичний вираз закону Шюкарева-Фіка.

Це рівняння вірно для стаціонарного процесу дифузії, тобто процесу дифузії при постійному градієнті концентрації. Практично процес дифузії в ході екстракції є нестаціонарним (градієнт концентрації змінюється), тому наведене рівняння вірно лише для кожного даного моменту екстракції.

Коефіцієнт дифузії представляє собою кількість речовини, яка переноситься за одиницю часу через одиницю поверхні при градієнті концентрації рівному одиниці. Він представляє фізичну характеристику, що визначає здатність цієї речовини проникати в те чи інше середовище. Залежність коефіцієнта дифузії в розчині від температури, в'язкості розчинника та розміру частинок може бути представлена формулою Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_0 \pi \eta r}, \quad (3)$$

де R – газова постійна;

T – абсолютна температура, К;

N – число Авогадро;

η – в'язкість середовища, Па·с;

r – радіус дифундуючи молекул, м.

Під конвективної дифузії розуміється перенесення речовини у вигляді окремих невеликих об'ємів його розчину. Чим більше за величиною ці обсяги, що переносяться конвекцією, чим більше кількість цих обсягів у одиницю часу на одиницю поверхні, через яку проходить дифузія, тим інтенсивніше перенесення речовини в ході конвективної дифузії. Для конвективної дифузії, так само як і для молекулярної, важлива різниця концентрацій: чим більше різниця концентрацій, тим ефективнішим буде перенесення окремих обсягів з більш концентрованою у менш концентровану область щодо зрівнювання концентрацій в обох областях.

Кількість речовини, вилученого за допомогою конвективної дифузії S , кг, визначається рівнянням:

$$S = \frac{D_H}{\gamma} \tau F (C_2 - C_3), \quad (4)$$

де D_H – коефіцієнт конвективної дифузії, м²/с;

γ – товщина приграничної плівки, м;

C_3 – концентрація даного компонента в розчині, кг/кг.

Значення τ , F , C_2 ті ж, що і в рівнянні (1). Величину γ враховують зі співвідношення:

$$D_H / \gamma = B,$$

де B - коефіцієнт масоотдачі, м/с.

Сам процес екстракції в своїй основі складається з дифузійних процесів - молекулярної і конвективної дифузії, тому почленне складання цих двох величин дало загальне рівняння дифузії при екстракції:

$$S = \frac{1}{1/D_{bH} + 1/\beta} \tau F(C_1 - C_3) = K\tau(C_1 - C_3), \quad (5)$$

де

$$K = \frac{1}{1/D_{bH} + 1/\beta},$$

де K – коефіцієнт масопередачі.

При оцінці впливу факторів молекулярної і конвективної дифузії виходять із співвідношення:

$$\frac{1}{D_{bn}} : \frac{1}{\beta} = \beta \frac{1}{D_{bn}} = B_i, \quad (6)$$

де B_i – критерій Біо.

Для з'ясування переважання молекулярної або конвективної дифузії при екстрагуванні виходять з наступних положень:

1. Коли критерій Біо близький до нуля, переважає конвективна дифузія і кількість екстрагуючої речовини визначається за рівнянням (4). Це відбувається під час добування із твердих тіл перколяції, частково реперколяцією, при впливі високочастотних вібрацій.

2. Якщо критерій Біо більше 50, то основне значення набуває молекулярна дифузія. Ця умова відповідає екстрагування твердих тіл мацерацією, а також відповідає мацерації (настоювання) при перколяції і реперколяції.

Процес екстракції широко застосовується для вилучення цінних продуктів з розбавлених розчинів, а також для отримання концентрованих

розчинів. Екстракція - це один з основних способів розділення рідких однорідних сумішей.

Рівновага для систем рідина - речовина, що розподіляється, - рідина підлягає закону розподілення Відповідно до цього закону відношення рівноважних концентрацій розподіленої між двома рідкими фазами речовини при постійній температурі є величина постійна, вона називається коефіцієнтом розподілення.

Процеси екстракції проводять диспергуванням однієї з рідких фаз. Опором в одній з фаз можна знехтувати в деяких випадках

$$K = \frac{1}{\beta_{\text{дисп}} + \frac{m}{\beta_{\text{суц}}}}, \quad (7)$$

1) якщо $\frac{1}{\beta_{\text{д}}} = 0$ тобто $\beta_{\text{д}}$ зростає, то

$$K = \beta_{\text{суц}}.$$

Критерій Нусельта:

$$Nu_{\text{диф}} = C_1 \cdot Pe^m, \quad (8)$$

$$Nu_{\text{диф}} = \frac{\beta_{\text{с}} \cdot d_{\text{крап}}}{D}, \quad (9)$$

де D - коефіцієнт дифузії речовини, що розподіляється в суцільній фазі, м²/сек;

$d_{\text{крап}}$ - діаметр краплини, м;

$\beta_{\text{с}}$ - коефіцієнт масовіддачі по суцільній фазі, м/сек.

2) дифузійним опором всередині краплини знехтувати не можливо $\frac{1}{\beta_{\text{с}}} = 0$. Тобто збільшується коефіцієнт масовіддачі по суцільній фазі.

Коефіцієнт масопередачі може бути прийнятий рівним коефіцієнту масовіддачі

Критерій Нусельта для дисперсної фази

$$Nu_{\delta} = \frac{\beta_d \cdot d}{D_d}, \quad (10)$$

де β_d - коефіцієнт масовіддачі по дисперсній фазі, м/сек;

D_d - коефіцієнт дифузії речовини, що розподіляється в дисперсній фазі, м²/сек.

3) дифузійним опором в суцільній фазі і всередині краплини знехтувати не можливо і необхідно враховувати маси як суцільного середовища, так і всередині краплини.

Коефіцієнт масопередачі розраховується зарівнянням:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_d} + \frac{A_p}{\beta_c}}, \quad (11)$$

або

$$K_x = \frac{1}{\frac{1}{A_p \beta_d} + \frac{1}{\beta_c}}. \quad (12)$$

Висновок.

Отже, маючи такі запаси природної сировини, необхідно працювати над збагаченням ґрунтів поживними речовинами.

Переваги:

- інтенсифікація процесу екстракції;
- зменшення часу екстракції;
- збільшення кількості витягується речовини;
- зменшення енерговитрат.

Принцип роботи.

Продукт, що оброблюється поміщають в завантажувальну ємність з якірною мішалкою, додають екстрагент. Згідно технологічного процесу проводиться рециркуляція екстрагента через гідродинамічний генератор (багатоступінчастий роторно-кавітаційний гомогенізатор спеціальної конструкції).

Інтенсифікація процесу екстракції досягається за рахунок пульсуючого впливу екстрагента на межі розділу "тверда речовина - рідина".

При використанні даної установки в кілька разів (у порівнянні зі звичайними способами) скорочується час екстракції, а також збільшується в 2-2,5 рази вихід екстрактивних речовин.

Час екстрагування розраховується за такою формулою [33]:

$$\tau = \left(\frac{A}{E}\right)^m \frac{r^2}{K} Re^{-a} (Pr)^{-b},$$

де τ – час екстрагування;

r – радіус подрібнених частинок;

C, C_{∞} – концентрація вилученої речовини в екстракті при тривалості екстракції за час t, t_0 ;

A – постійна стала;

Fo – критерій Фур'є;

Re – критерій Рейнольдса;

Pr – критерій Прандаля;

d – діаметр мішалки;

a і b – визначаються експериментально.

Робочий об'єм апарата розраховується так:

$$V = \frac{Qt}{\rho},$$

де V – робочий об'єм апарата;

Q – продуктивність апарата, кг/год;

t – час, год;

ρ – об'ємна маса оброблюючого матеріалу.

Діаметр апарата розраховується за такою формулою:

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{\pi W 3600 \rho}}.$$

3.2 Фізична модель процесу екстракції

Дана фізична модель описує процес екстракції гуматів з бурого вугілля з твердої сферичної частинки .

Приймаємо такі припущення: дано сферичне тіло рисунок 12 (куля) радіусом R з деяким заданим початковим розташуванням на глибині вилуджування матеріалом. В початковий момент часу кулю розміщують в рідке середовище з початковою концентрацією лугу КОН. Потрібно знайти концентрацію гуматів, які вилужуються при заданій концентрації КОН та час екстрагування.

Оскільки для екстракції відбирається буре вугілля з малим відсотком вологи, яке розмелене до дрібних частинок, тому робимо наступні припущення:

- 1) частинка бурого вугілля являється монолітним твердим тілом однакового складу по всьому об'ємі;
- 2) гумати розташовані на однаковій глибині від поверхні;
- 3) концентрація гуматів біля поверхні частинки однакова;
- 4) підведення лугу КОН здійснюється рівномірно по всій поверхні;
- 5) коефіцієнт вилужування гуматів досягає 100%;
- 6) температура навколишнього середовища постійна на протязі усього часу вилужування і становить T_c ;
- 7) вилужування протікає в межах товщини δ .

Механізм переносу між твердою і рідинною фазою показано на схемі, з якої видно, що найбільш різкий спад концентрації проходить в області дифузійного пограничного підшару товщиною δ (рисунок 3.1). Відповідно найбільш повільною і лімітуючою стадією процесу є перенос речовини, що розчиняється в цьому підшарі шляхом молекулярної дифузії [61].

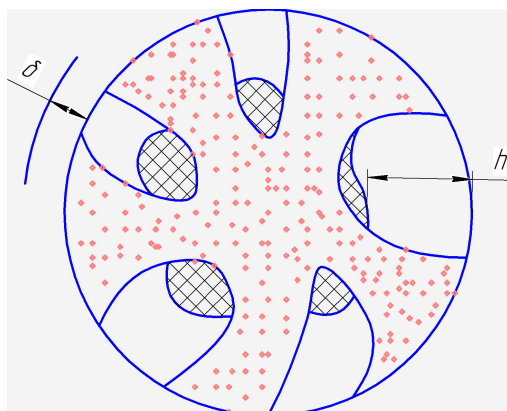


Рисунок 3.1 – Схема фізичної моделі процесу екстракції в системі тверде тіло – рідина: зображення твердої частинки з підшаром

Рушійною силою процесу (рисунок 3.2) є різниця між концентрацією речовини, що розчиняється біля поверхні твердого тіла C_p і її середньої концентрації C_0 в основній масі розчину. Зазвичай близько поверхні твердого тіла рівновага встановлюється дуже швидко. Тому концентрація на межі твердої фази може бути прийнятою рівною концентрації насиченого розчину $C_{нас}$ і рушійна сила - виражена різницею $C_{нас} - C_1$.

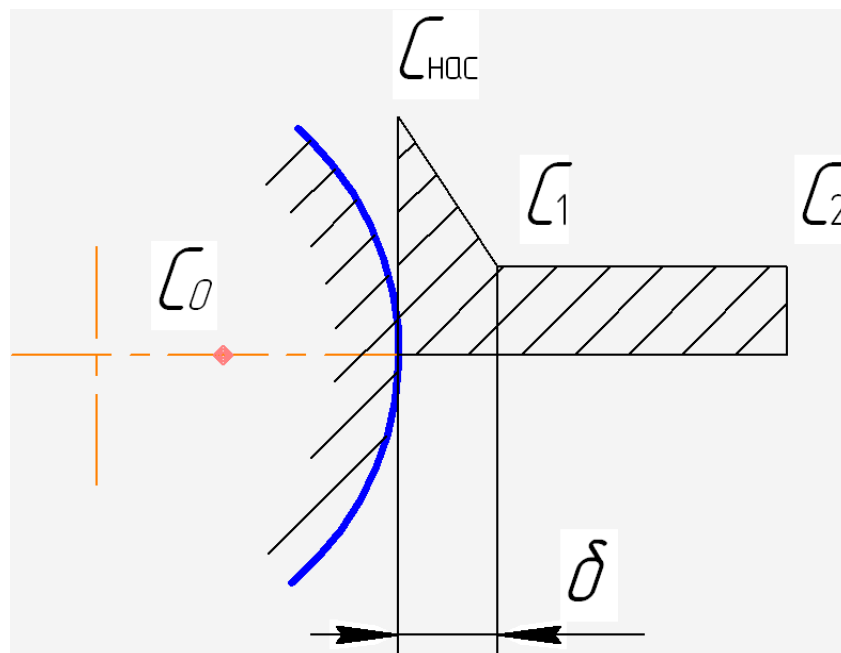


Рисунок 3.2 – Схема розподілу концентрації у приграничному шарі частинки бурого вугілля

Коефіцієнт масовіддачі зворотно пропорційний товщині δ дифузійного приграничного шару, яка залежить від гідродинамічного стану біля розчинних твердих частинок. Тому, перемішування рідини дозволяє зменшити товщину δ і рівномірно розмістити тверді частинки в рідині, дає можливість пришвидшити розчинення.

Другим фактором, який прискорює розчинення та вилужування, є температура, так як з підвищенням її збільшується величина $C_{\text{нас}}$ і при інших рівних умовах збільшується рушійна сила. Крім того, при підвищенні температури збільшується значення коефіцієнта дифузії D внаслідок зменшення в'язкості рідкої фази, що також впливає на підвищення швидкості процесу екстракції.

У випадку вилужування при атмосферному тиску температура процесу повинна бути нижче температури кипіння рідини, приблизною до неї як і до граничної. Використання надлишкового тиску дозволяє проводити вилужування при температурах, які перевищують температуру кипіння рідини при атмосферному тиску.

Надлишковий тиск, який створюється насосом, дає можливість проводити процес при значно більш високих швидкостях рідини, обробляючи більш дрібно подрібнені пористі матеріали і долаючи при цьому збільшений гідравлічний опір. В результаті процес вилужування під тиском проходить з більшою швидкістю.

Степінь подрібнення твердого матеріалу (бурого вугілля) впливає на швидкість вилужування. Подрібнення приводить до збільшення поверхні контакту фаз, а також дозволяє зменшити шлях речовини, який дифундує із глибини пор до поверхні твердого матеріалу. Але, як показує практика, степінь подрібнення практично обмежена, так як збільшення подрібнення супроводжується збільшенням витрат енергії на подрібнення і являється економічно цілеспрямованим лише до визначеного розміру. Степінь подрібнення лімітується також необхідністю проведення фільтрування після процесу вилужування.

У відповідності зі схемою, швидкість вилужування менше швидкості розчинення, в зв'язку з чим різні фактори, такі як тиск,

температура чи ступінь подрібнення, далеко не в однаковій мірі впливають на швидкість простого розчинення і вилужування.

3.3 Математична модель процесу екстракції

Припустимо, що подрібнене буре вугілля має форму кулі, структура частинок ізотропна, а при наявності твердої вилужуваної речовини – гуматів у цих кулях (гумати розташовані рівномірно по всьому об'ємі кулі і на однаковій глибині від поверхні), вилужування проходить з однаковою швидкістю. Також вважаємо, що на протязі всього процесу будуть постійні кінетичні коефіцієнти.

Необхідні рівняння кінетики в загальному вигляді для періодичного процесу, проточного чи протитечного відносяться як до рідкої так і до твердої фази, можуть бути встановлені шляхом вирішення загального рівняння:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{\Gamma}{\xi} + \frac{\partial C}{\partial \xi} \right),$$

де ξ – координата;

Γ – постійна форма ($\Gamma=2$ – для кулі).

В граничних умовах третього роду:

$$-k_m \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_n = k(C_2 - C_1),$$

де k – коефіцієнт масовіддачі;

$$B_i = \frac{\bar{c}_{xi} - c_B}{c_0 - c_H}.$$

Маємо систему рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= k \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{\Gamma}{\xi} + \frac{\partial C}{\partial \xi} \right), \quad C = C(x, t), \\ -D_M \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_\Pi &= k(C_2 - C_1), \\ k(C_1 - C_0) &= C_2 - C_1, \\ C(x, 0) &= C_0, \\ \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{t=0} &= 0, \quad C_2 = C_1, \quad k > 0, \\ C_2 &= C_{\text{нас}}, \quad k < 0. \end{aligned} \right\}$$

Ця система визначає концентрацію C в пористому тілі як функцію координати x и часу t . Теоретичне розподілення концентрації в пористому тілі важко перевірити так як частинки дуже малі (буре вугілля перед екстракцією подрібнене) і важко поставити експеримент, на який би можна було б поставити дійсне поле концентрації. Найпростіше можна визначити перевіреним шляхом середню по об'єму концентрацію в кожний момент часу. Тому рівняння кінетики встановлює середню концентрацію частинок як функцію від часу. З технічної точки зору важливо знати скільки речовини втрачається разом з інертними пористими частинками.

Початкові умови:

при $\tau=0, x=x_l$

$$C(x, \tau) = C_0,$$

де x – усереднена координата осі пори;

C_0 – початкова концентрація в порах твердої фази.

Граничні умови:

$$C|_{r=r_0} = C_{\text{нас}}.$$

Концентрація цільового компонента при радіусі твердої частинки r_0 вважається максимальною, насиченою $C_{\text{нас}}$;

$$C|_{r=R} = C_1.$$

Концентрація при радіусі R на певній відстані δ від границі твердої частинки є мінімальною і дорівнює концентрації в зовнішньому середовищі, тобто розчині C_1 .

Гранична умова першого роду заключається в заданні концентрації на поверхні:

$$C_{\text{Поч.}} = C_1,$$

де C_1 - концентрація цільового компонента в зовнішньому середовищі.

Інший спосіб задання граничних умов – граничні умови третього роду – заключається у використанні емпіричного закону відведення маси речовини з поверхні твердої частинки:

$$j = k(C_{\text{поч}} - C_1).$$

Така ж кількість речовини має доставлятися до поверхні частинки за допомогою механізму дифузії:

$$j = -k_M \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_n,$$

де n – відстань по нормалі до поверхні пористої частинки.

Опускаючи математичний розв'язок, який виконання методом перетворення Лапласа, запишемо кінцевий результат, який буде справедливий для $\beta > -1$:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + k} -$$

$$-\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(\nu+1)}{\left(1+\frac{1}{Bi}\right)\mu_n^2 - 2(\nu+1)\left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(\nu+1)k\right] + \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(\nu+1)k\right]^2} \cdot e^{-\mu_n^2 \tau},$$

$$\tau = \frac{Dt}{R^2}.$$

Коефіцієнт Bi визначається за формулою:

$$Bi = \frac{kR}{D_M}.$$

При $Bi \rightarrow \infty$ виконується внутрішньо дифузійний режим:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1+k} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(\nu+1)}{\mu_n^2 + 4(\nu+1)^2 k(1+k)} \cdot e^{-\mu_n^2 \tau}.$$

При $Bi \ll 1$ виконується зовнішньо дифузійний режим:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1+k} - \frac{1}{1+k} \cdot e^{-\mu^2 \tau},$$

$$\mu^2 = 2Bi(\nu+1)(k+1).$$

Для розрахунку кінетики процесу за умови, що концентрація цільового продукту в розчині прямо пропорційна його концентрації в твердій масі в будь-який момент процесу, використовуємо таку формулу:

$$c = c' e^{\frac{kW}{L}},$$

де c – концентрація розчину в момент проведення процесу τ ;

c' – концентрація розчину в початковий момент часу;

k – експериментальна константа;

W – об'ємна швидкість руху розчину.

Використовуючи розподілення концентрацій отримаємо кінцеве рівняння для визначення часу екстракції:

$$\tau = \frac{D_M M_0}{R^2 M} \cdot \frac{C_2 - C_1}{\rho_c m_{\text{бв}}},$$

де M – маса твердих частинок, які подаються в одиницю часу в безперервно діючому апараті.

Схема визначення параметрів екстрагування представляється у такому вигляді:

$$\beta \rightarrow \delta \rightarrow \mu_1 \rightarrow D \rightarrow Vi.$$

Для знаходження δ використовуємо графік залежності першого корня характеристичного рівняння (рисунок 3.3). Коефіцієнт k зберігає своє значення для процесів, схема яких відрізняється від схеми періодичних процесів, при умові, що температура для цих процесів однакова.

Параметр k при переході до промислового процесу може зазнати деяких змін. Нехай v – об'єм пор, які втримують розчин речовини, який несе одиницю маси пористих частинок. Для таких умов:

$$k = v \frac{M_0}{W_0}.$$

Для умов неперервного процесу (прямотечійного чи протитечійного):

$$\beta = vM/W.$$

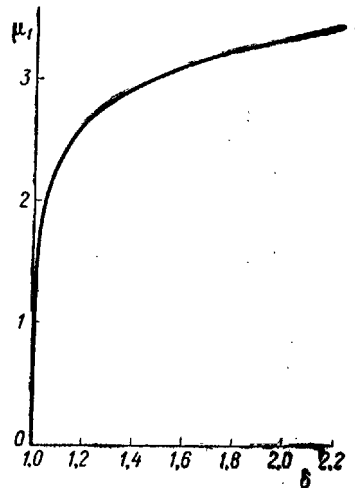


Рисунок 3.3 – Графік залежності μ характеристичного рівняння від

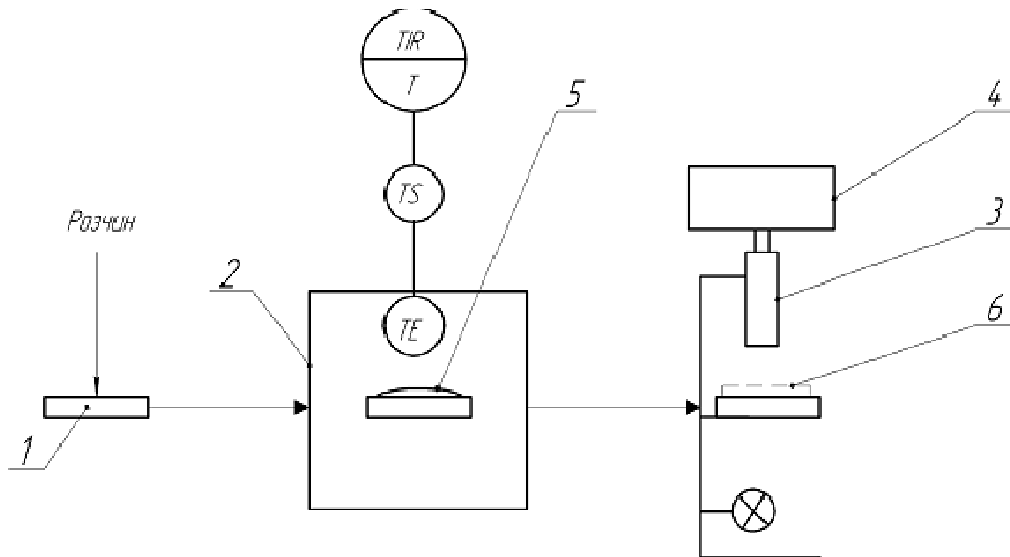
параметра $\delta = \beta \left(\frac{1}{B_1} - 1 \right)$

Визначений в умовах експерименту критерій Bi не може бути використаний для оцінки ролі зовнішньо дифузійного переносу в процесі, який протікає в промисловому апараті. Для реальних промислових умов критерій Bi визначається по коефіцієнтам масовіддачі, які відповідають тим умовам, де знаходиться обладнання.

3.4 Методика дослідження кінетики масової кристалізації

Метою дослідження є визначення впливу температури на кінетику процесу масової кристалізації, визначення діапазону значень температур проведення процесу, виходячи з вимоги досягнення найкращого рівня розподілення мінеральних і органічних речовин в композитному шарі, визначення залежності розмірів кристалів від температури зневоднення, наявності домішок.

Експериментальна установка зображена рисунку 3.4.



1 – предметне скло; 2 – піч; 3 – мікроскоп; 4 – фотоапарат; 5 – розчин, що висушується; 6 – мікросхар; TE – вимірювач температури; TS – перетворювач вимірювань температури; TIR – реєструючий прилад

Рисунок 3.4 – Експериментальна установка дослідження масової зразків експериментів

Методика проведення досліджень. На предметне скло наноситься шар товщиною $(1...1,5) \cdot 10^{-3}$ мрідкої фази, який висушується у муфельній печі МП 24 при заданому температурному режимі до повного видалення розчинника. Утворена кристалічна будова мікросхару вивчається за допомогою лабораторного мікроскопу МБР-3.

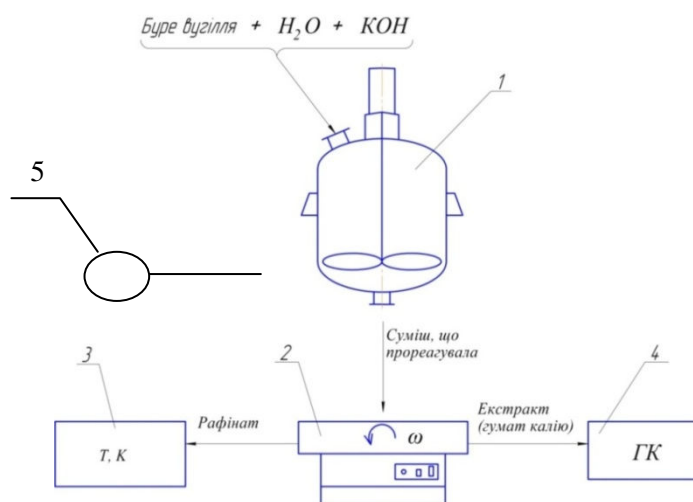
Визначення впливу температури на структуру мікросхару проводимо при зневодненні водних насичених розчинів з гуміновими речовинами в межах 1...5 %(мас).

4 Експериментальні дослідження

4.1 Опис експериментальної установки

Проведення експериментів відбувалося в лабораторії університету, яка частково оснащена необхідною апаратурою.

Для того щоб були проведені досліди, було проведено такі заходи: буре вугілля зневоднили до мінімуму у спеціальній печі при температурі 308 К, розтерли його на дрібні фракції у спеціальній ступці та відібрали дрібну фракцію ситом для проведення подальшого дослідження. Потім дрібне зневоднене буре вугілля відважується у необхідній кількості та завантажується у екстрактор разом з лугом КОН та водою. Час екстракції визначали експериментально за плануванням експериментів: від 1 год до 12 год з інтервалом 1 год, 24 год та 48 год. Схема установки зображена на рисунку 4.1.



1 – екстрактор, 2 – центрифуга, 3 – пристрій для зневоднення(рідка фаза),
4 – ємність для екстракту калію(тверда фаза), 5 - секундомір

Рисунок 4.1 – Схема експериментальної установки для екстрагування та розділення на тверду та дрібну фракції

Час екстрагування 7 хв, оберти становлять 8000 об/хв..

Після центрифугування на лабораторній центрифугі рідку фракцію подавали на подальше висушування у спеціальній печі при температурі 368 К. Для цього, брали невелику кількість рідкої фази та наносили на предметне скло мікроскопа (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Нанесений зразок на предметне скло

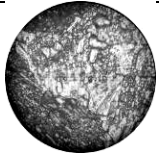
Потім предметне скло поміщали у піч (Зразок перебував там до повного зневоднення.

Після висушування зразок поміщали під лабораторний мікроскоп, де і робилися мікрофотознімки.

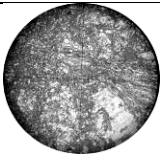
Продовгувата форма кристалів, що наближається до паралелепіпедів, обумовлена тим, що кристалізація відбулась на пласкій

поверхні скла. Відношення довжини ℓ до ширини d складає $\ell/d > 9$. З підвищенням температури інтенсивність пересичення розчину зростає і це співвідношення зменшується майже в 9 разів і в подальшому стабілізується на рівні 1, таблиця 4.1. Тобто в діапазоні значень температур 80...120⁰С співвідношення $\ell/d \rightarrow 1$ при $0,5 \leq \ell \leq 1,5$ мкм.

Таблиця 4.1 – Структура кристалів сульфату амонію при різних температурах зневоднення.

Температура, °С	Мікрофотографія зразка (збільшення $\times 63$)	Опис
20		Розмір кристалів $d \times \ell = 10 \times 90$ мкм, $\ell/d = 9$. Утворені кристали мають чітко виражену довгасту форму. Кристали поодинокі розміщені по поверхні.
40		Розмір кристалів $d \times \ell = 3 \times 7$ мкм, $\ell/d = 2,3$. Кристали розташовуються кластерами, щільно прилягають один до одного. Форма кристалів переважно однакова у вигляді зернинок.
60		Розмір кристалів $d \times \ell = 2 \times 4$ мкм, $\ell/d = 2$. Щільна мозаїчна структура. Спостерігаються чіткі границі-тріщини, що відокремлюють одини від одного довгасті кристали.
80		Розмір кристалів $d = \ell \approx 2 \dots 3$ мкм, $\ell/d \approx 1,2$. Щільна мозаїчна структура. Розмір кристалів у всіх напрямках відрізняється не суттєво.
100		Розмір кристалів $d = \ell \approx 1,5$ мкм, $\ell/d \approx 1$. Спостерігаються області мозаїчної структури з хаотичним положенням кристалів та області аморфного складу.

Продовження таблиці 4.1.

120		Розмір кристалів $d=\ell \approx 1$ мкм, $\ell/d \approx 1$. Щільна мозаїчна структура. Розмір кристалів у всіх напрямках однаковий.
-----	---	--

Враховуючи термолабільність сульфату амонію доцільно проводити ізотермічну кристалізацію в інтервалі температур 80...100⁰С, рисунок 4.2.

Окремо при температурі 80⁰С проводилось зневоднення водного 40% розчину гумату калію. Мікроструктура шару гумату калію, одержана після зневоднення, має виражену нерівномірність у вигляді кластерів, рисунок 4.3.

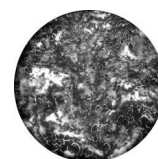
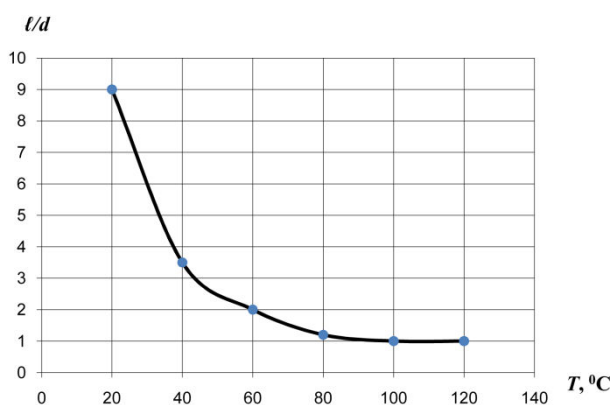


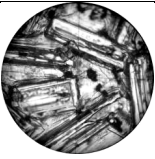
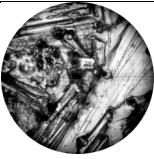
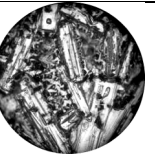
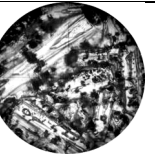
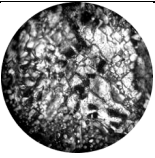
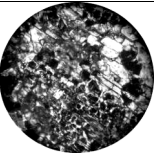
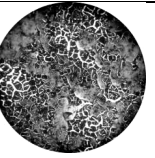
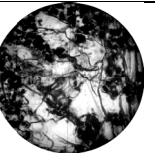
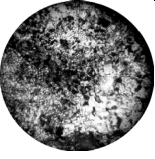
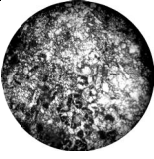
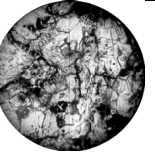
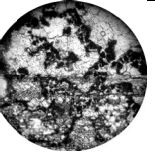
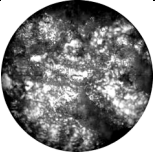
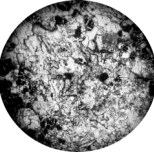
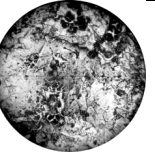
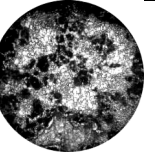
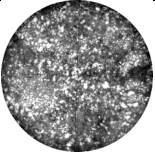
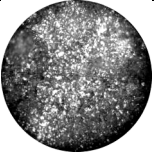
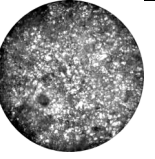
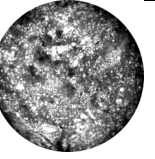
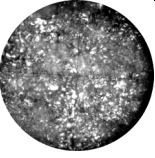
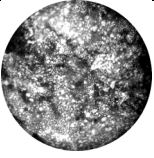
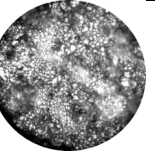
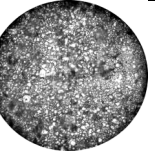
Рисунок 4.2. – Вплив температури зневоднення на приведений розмір кристалів сульфату амонію

Рисунко 4.3 – Мікроструктура зневоднення при t = 800С

(збільшення ×63)

Результати дослідження мікро- структури шару сульфату амонію з домішками гумату калію 1, 1.5, 2 і 2.5%(мас) наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Структура мікрошару композитів сульфат амонію-гумат

Концентрація гумату, % (мас)	Мікрофотографія зразка (збільшення $\times 63$)			
	1	1,5	2	2,5
Темпера- тура зневод- нення, $^{\circ}\text{C}$				
20				
40				
60				
80				
100				
120				

З підвищенням температури структура мікрошару змінюється аналогічно зміні структури чистого сульфату амонію. Але наявність гумінових домішок зменшує розмір кристалів, спричинюючи утворення більшої кількості «уламків». Кластери колоїдних частинок гумату калію розміщені по всій поверхні зразка між одиночними кристалами або групами кристалів сульфату амонію в діапазоні значень температур

20...80⁰С і утворюють неоднорідну структуру. І лише при температурах 100 і 120⁰С спостерігається однорідність структури. Збільшення вмісту гумінових речовин до 1.5, 2, 2.5 %(мас) спричинює збільшення неоднорідності системи, таблиця 4.2.

Вплив домішок кальцію та калію на мікроструктуру композитного шару досліджувались на водних розчинах сульфату амонію з вмістом 1 %(мас) гумітів, 8 %(мас) кальцію і 8 %(мас) калію при температурах 60...120⁰С. Мікроструктура шару утворення водних сумішей CaCO₃ і K₂SO₄, наведені на рисунках 4.4 та 4.5.

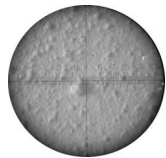


Рисунок 4.4. – Мікроструктура CaCO₃ після зневоднення при t = 80⁰С (збільшення ×63)

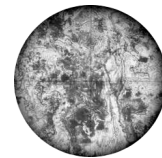
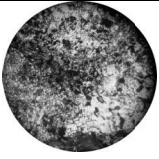
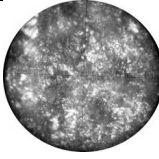
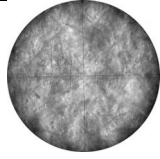
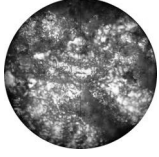
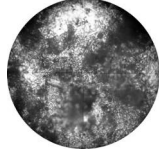
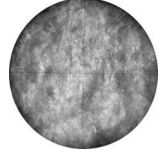
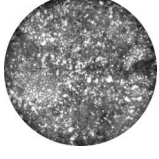
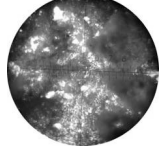
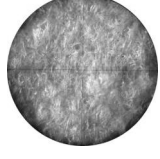

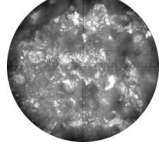
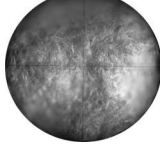


Рисунок 4.5 – Мікроструктура K₂SO₄ після зневоднення при t = 80⁰С (збільшення ×63)

Результати дослідження кристалічної мікроструктури композитного шару сульфату амонію з домішками гуматів, кальцію і калію при зневодненні водних розчинів з масовою часткою сухих речовин 40%, наведені в таблиці 4.3. Як випливає з наведених результатів, додавання кальцію та калію зумовлює явище поліморфізму. Кристалічна структура змінена на голчасту. З одного центру кристали ростуть в різних напрямках, знаходячи місце між частинками гуматів та кальцію. Утворюються так звані сфероліти. У системах з кальцієм в наведеному діапазоні температур не спостерігалось однорідності утворених структур. Введення до складу композиту K₂SO₄ сприяє створенню рівномірної структури вже при температурі 60⁰С, яка практично не змінюється при підвищенні температури.

Таблиця 4.3 – Структура мікрочару гуміново-мінеральних композитів

Склад	Мікрофотографія зразка (збільшення ×63)		
	10,5 %N 1% гумати	8 %N 1% гумати 8% Са	4,5 %N 1% гумати 8% Са 8% К
60			
80			
100			
120			

Таким чином, в діапазоні значень температур 80...100⁰С при здійсненні масової ізотермічної кристалізації водних композитних систем, створених на основі сульфату амонію, що містять домішки гумінових та мінеральних речовин, можливо одержати кристалічно-аморфні структури з розміром кристалічних утворень 0,5...1 мкм.

В результаті експериментальних досліджень процесу масової ізотермічної кристалізації водяних насичених розчинів сульфату амонію з домішками мінеральних компонентів встановлено їх вплив на структуру композитного мікрочару. Експериментально встановлено, що при температурі проведення процесу в інтервалі 80...100⁰С досягнуто мінімальні розміри кристалів на периферії яких осаджуються колоїдні частинки гумінових речовин.

4.2 Вплив технологічних параметрів на ефективність процесу екстракції

Експерименти проводились на дослідній установці що містить екстрактор, центрифугу для розділення фаз, а також піч для випарювання рідини. Вихідним робочим розчином був розчин гідроксиду калію з дрібнодисперсним бурим вугіллям. Температурний режим підтримувався за нормальних умов.

Для подальших досліджень було проведено планування експериментів, в основі яких лежить повний факторний експеримент.

Повним факторним експериментом (ПФЕ) називається експеримент, який реалізує всі можливі неповторювані комбінації рівнів n незалежних керованих факторів, кожен з яких варіюють на двох рівнях. Число цих комбінацій $N=2^n$ визначає тип ПФЕ.

Попередніми дослідженнями встановлено, що найбільш суттєвий вплив на процес твердо-фазової екстракції мають концентрація лугу $C_1, \% - X_1$, концентрація сухого бурого вугілля в розчині $C_2, \% - X_2$ та тривалість процесу вилужування $\tau, \text{ год} - X_3$. В якості цільової функції вибрано коефіцієнт вилучення η , який визначався як різниця сухої речовини до екстракції та після розділена на всю масу розчину, у %.

Для встановлення залежності коефіцієнту вилучення від вказаних параметрів застосовуємо повний факторний експеримент типу 2^3 , так як три незалежно керовані фактори: X_1, X_2, X_3 .

При плануванні експерименту було проведено перетворення розмірних керованих незалежних факторів X_i , в безрозмірні, нормовані:

$$z_i = (x_i - x_{i0})/\Delta x_i.$$

Це дає можливість легко побудувати ортогональну МП і значно зменшити обсяг розрахунків, так як в даному випадку верхні і нижні рівні варіювання $z_{ін}$ та $z_{ів}$ у відносних одиницях прирівнюються відповідно +1 та -1 незалежно від фізичної природи факторів, значень основних рівней і інтервалів варіювання факторів Δx_i .

Діапазон змін дослідних величини приведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Діапазон змін величини

Параметр	Фактори		
	X1	X2	X3
Основний рівень	3	3	14
Діапазон зміни	2	2	12

Експерименти проводили тільки на двох рівнях. Коефіцієнти рівняння за методом найменших квадратів:

$$\beta = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_0 \end{bmatrix} = (X^T X)^{-1} X^T \psi.$$

Отже, будь-який коефіцієнт рівняння регресії b_i визначається скалярним добутком стовпця ψ на відповідний стовпець x_i діленим на число дослідів в матриці планування N :

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} \psi_i.$$

Оскільки коваріаційна матриця $(X^T X)^{-1}$ для спланованого експерименту діагональна:

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/N & 0 & 0 \\ - & - & - & - \\ - & - & - & - \\ 0 & 0 & 0 & 1/N \end{bmatrix},$$

тоді коефіцієнти рівняння регресії не корельовані між собою.

Значущість коефіцієнтів рівняння перевірялиза критерієм Стьюдента. Діагональні елементи коваріаційної матриці рівні між собою, тому всі коефіцієнти рівняння визначаються з однаковою точністю:

$$S_{b_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} S_{\text{восп.}}$$

Оцінка значимості коефіцієнтів регресії наведена в таблиці Г.5.

Для всіх коефіцієнтів рівняння регресії складають співвідношення:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{b_i}},$$

яке порівнюють з табличним $f_{1-q}(f)$ для рівня значущості $q = 0,05$ і числа ступенів свободи $f = N(m - 1)$. За результатами рівняння набуває вигляду:

$$\psi = 15,71x_0 - 6,479x_1 + 8,941x_2 + 0,675x_3 + 14,75x_1x_2 - 2,271x_1x_3 + 0,147x_2x_3 - 3,358x_1x_2x_3,$$

де

$$x_1 = \frac{c_1 - 3}{2}, x_2 = \frac{c_2 - 3}{2}, x_3 = \frac{\tau - 14}{12}.$$

З урахуванням результатів таблиці рівняння математичної моделі набуває вигляду:

$$\psi = 19,57x_0 - 6,479x_1 + 8,941x_2 + 0,675x_3 + 14,75x_1x_2.$$

Адекватність отриманої моделі перевірялася за критерієм Фішера. Значення розрахованого параметра $F=1,93$ є меншим від критичного $F_{кр}=3,24$, тобто виконується умова

$$F \leq F_{кр},$$

що підтверджує адекватність математичної моделі.

Аналіз рівняння показує, що найбільший вплив мають параметри x_2 та x_3 , що виражається значенням коефіцієнтів при них. Для більш детального визначення впливу окремих параметрів на коефіцієнт вилучення побудуємо залежності $\psi_i = f(x_i)$ (рисунок 48) при фіксованих значеннях інших параметрів в центрі плану експерименту. Всі залежності будуть прямими:

$$\left. \begin{aligned} \psi &= 20,21; \quad x_1 = x_2 = x_3 = 0, \\ \psi_1 &= 20,21 + 34,75x_1; \quad x_2 = x_3 = 0, \\ \psi_2 &= 20,21 - 2,471x_1; \quad x_2 = x_3 = 0, \\ \psi_3 &= 20,21 + 13,1x_2; \quad x_1 = x_3 = 0. \end{aligned} \right\}$$

Щоб провести визначення координат екстремуму цільової функції, прирівняли до нуля похідні по факторам і розв'язали отриману систему лінійних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} x_2 &= -\frac{2021}{3475x_1}, \\ x_1 &= \frac{2021}{247,1x_2}. \end{aligned} \right\}$$

Розв'язок системи: $x_1=1,629$, $x_2=0,947$, $x_3=0$. Тобто параметри процесу:

$$C_1=3,62 \%, C_2=4,31 \%, \tau \approx 14 \text{ год.}$$

Координати екстремуму дещо зміщені відносно центру плану експерименту, що свідчить про необхідність проведення додаткових експериментів.

Для даного випадку та умов проведення експерименту область оптимальних значень можна визначити з рисунку 4.7.

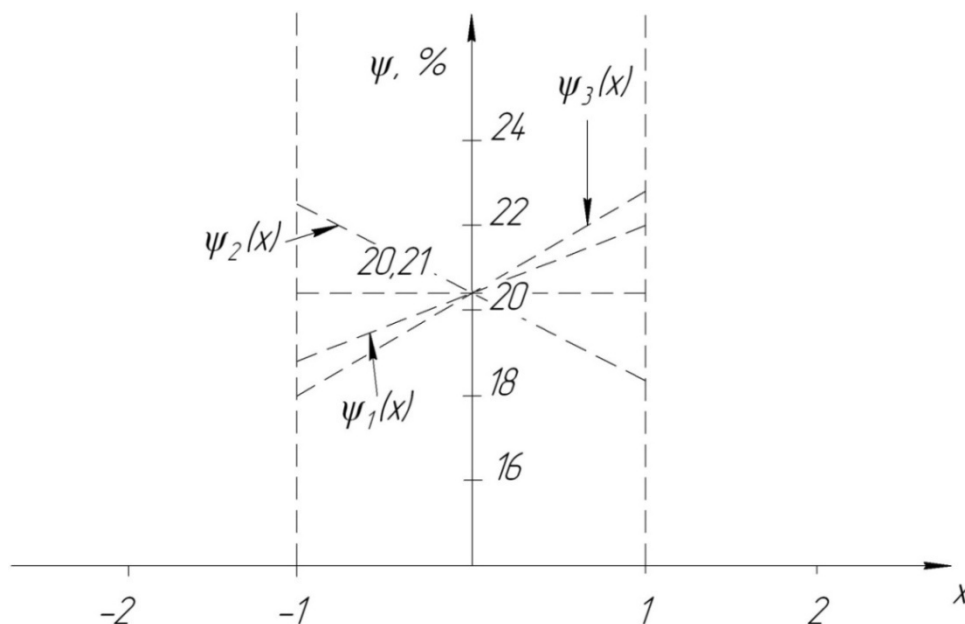


Рисунок 4.7 – Графіки функції $\psi_i = f(x_i)$

Таким чином, одержана математична модель, яка з вірогідністю 0,95% описує безперервний процес одержання гумінових твердих композитів шляхом екстракції з бурого вугілля. Сформульовано напрямки зміни технологічних параметрів для визначення оптимальної області проведення процесу.

4.3 Дослідження зразків експериментів

Структура кристалів для різного складу суміші при різних температурних режимах представлена в таблицях 9, 10 та 11.

У зв'язку з тим, що процес масової кристалізації проходить в умовах далеких від рівноважних, його швидкість зростає. Внаслідок цього утворюється велика кількість дефектів кристалічної решітки, що в значній мірі впливають на кінетику кристалізації, співосадження домішок та активність твердої фази. Наявність домішок сторонніх речовин у вигляді розчинів солей, або тонко-дисперсних суспензій прискорюють зростання кристалів, з одночасною зміною форми та збільшенням їх числа і міцності фазових контактів. Таким чином, продукт отриманий при масовій кристалізації, значно відрізняється від кристалічного продукту, отриманого в умовах, близьких до рівноважних.

При різних температурних режимах утворюються кристали різної форми та розмірів. Чим нижча температура, тим довший час екстракції і відповідно менші кристали. При підвищенні температури час екстракції скорочується і кристали мають більші розміри.

Результати дослідження кристалічної мікроструктури гумінових солей, отриманих екстракцією водного розчину з масовою часткою сухих речовин 10%, наведені в таблиці 9.

Продовгувата форма кристалів, що наближається до паралелепіпедів, обумовлена тим, що кристалізація відбулась на пласкій поверхні скла. З підвищенням температури інтенсивність пересичення розчину зростає і це співвідношення зменшується майже в 9 разів і в подальшому стабілізується на рівні 1. Тобто в діапазоні значень температур 290...368 К співвідношення $l/d \rightarrow 1$. Враховуючи, що температура стала для кожного експерименту, вважаємо що розмір

кристалів залежить від концентрації вхідних компонентів.

За даними експериментів побудовано графік залежності впливу концентрації лугу та бурого вугілля на приведений розмір кристалів гумінових солей (рисунок 4.8).

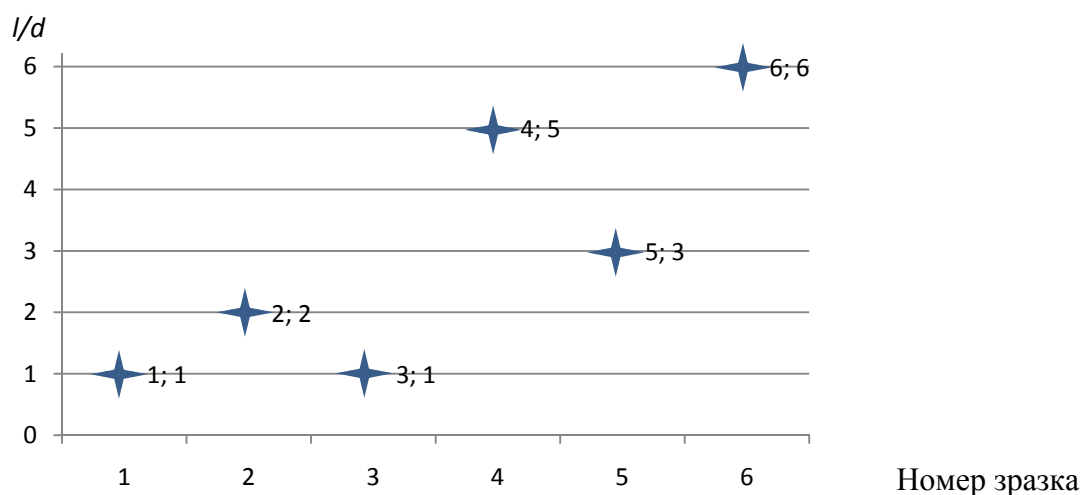


Рисунок 4.8 – Відношення концентрації лугу та бурого вугілля до розмірів кристалів гумінових солей: номер зразка: 1- $C_{\text{КОН}} - 1\%$; $C_{\text{БВ}} - 1\%$; 2- $C_{\text{КОН}} - 1\%$; $C_{\text{БВ}} - 2,5\%$; 3- $C_{\text{КОН}} - 2,5\%$; $C_{\text{БВ}} - 1\%$; 4- $C_{\text{КОН}} - 2,5\%$; $C_{\text{БВ}} - 2,5\%$; 5- $C_{\text{КОН}} - 2,5\%$; $C_{\text{БВ}} - 5\%$; 6- $C_{\text{КОН}} - 5\%$; $C_{\text{БВ}} - 5\%$

З графіка випливає що, що чим більша концентрація лугу тим більший буде коефіцієнт вилучення гумінових солей. А у випадку зменшення концентрації бурого вугілля, коефіцієнт вилучення падає, що пов'язано з максимальним вилученням цільового компонента. Коефіцієнт вилучення у таких випадках досягає максимального значення.

Окремо при температурі 70°C проводилось зневоднення водного розчину гумату калію. Мікроструктура шару гумату калію, одержана після зневоднення, має виражену нерівномірність у вигляді кластерів (рисунок 4.9).

Результати дослідження мікроструктури шару гумату калію з концентраціями 1, 2,5, 3,75 і 5%(мас) та залежність маси вилужених гуматів від часу екстрагування бурого вугілля та від концентрації зображено на рисунках 4.9 – 4.13.



Рисунок 4.9 – Мікроструктура шару гумату калію післязневоднення при $t = 70^{\circ}\text{C}$ (збільшення $\times 36$)

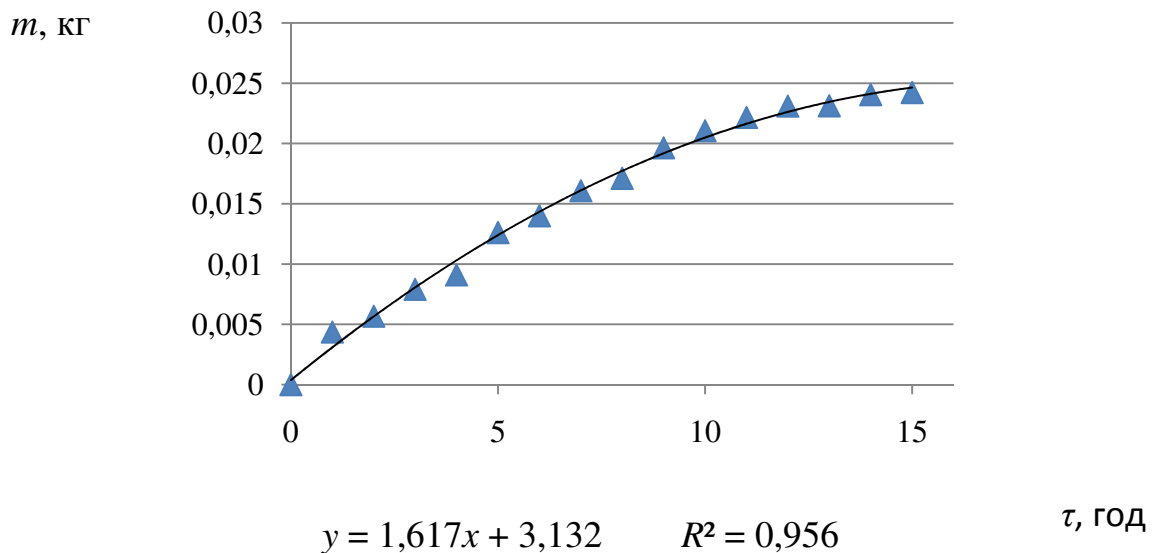
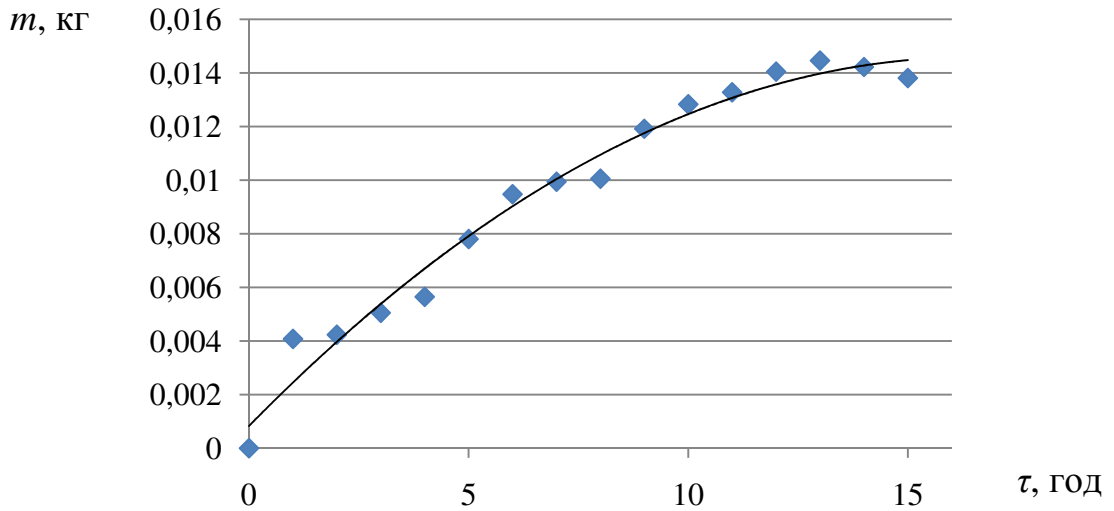
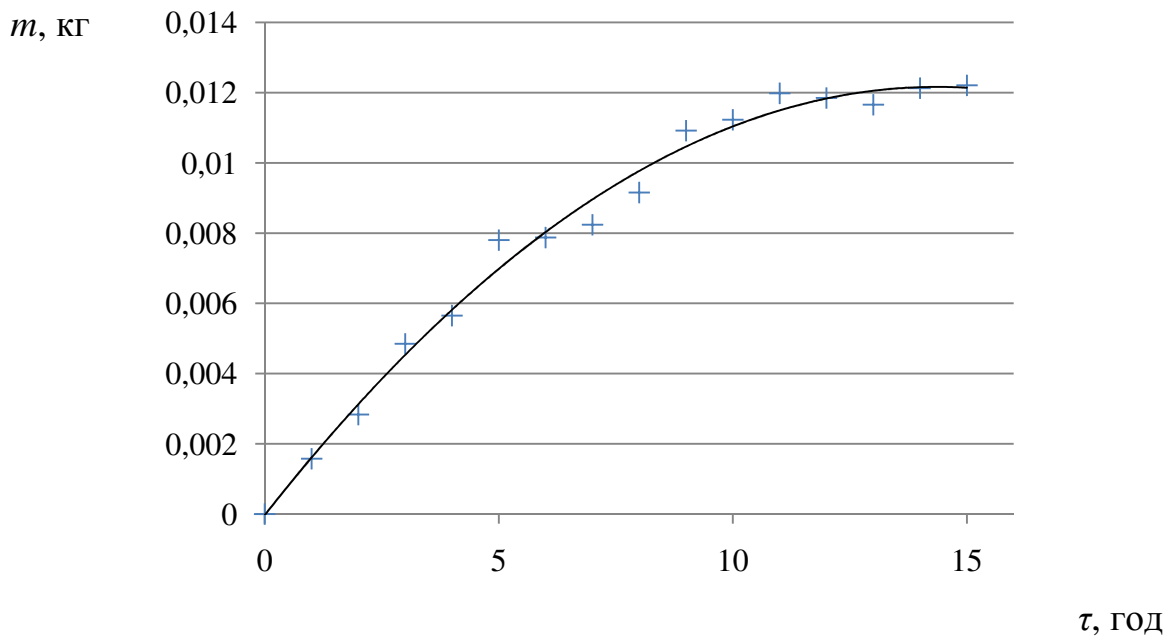


Рисунок 4.10 – Графічна залежність маси вилужених гуматів від часу екстрагування бурого вугілля та від концентрації луку. Маса сухих речовин в розчині 0,1 кг



$$y = -5E-05x^2 + 0,0017x + 0,0008 \quad R^2 = 0,9776$$

Рисунок 4.11 – Графічна залежність маси вилужених гуматів від часу екстрагування бурого вугілля та від концентрації луку. Маса сухих речовин в розчині 0,075 кг



$$y = -6E-05x^2 + 0,0017x - 3E-05 \quad R^2 = 0,99$$

Рисунок 4.12 – Графічна залежність маси вилужених гуматів від часу екстрагування бурого вугілля та від концентрації луку. Маса сухих речовин в розчині 0,05 кг

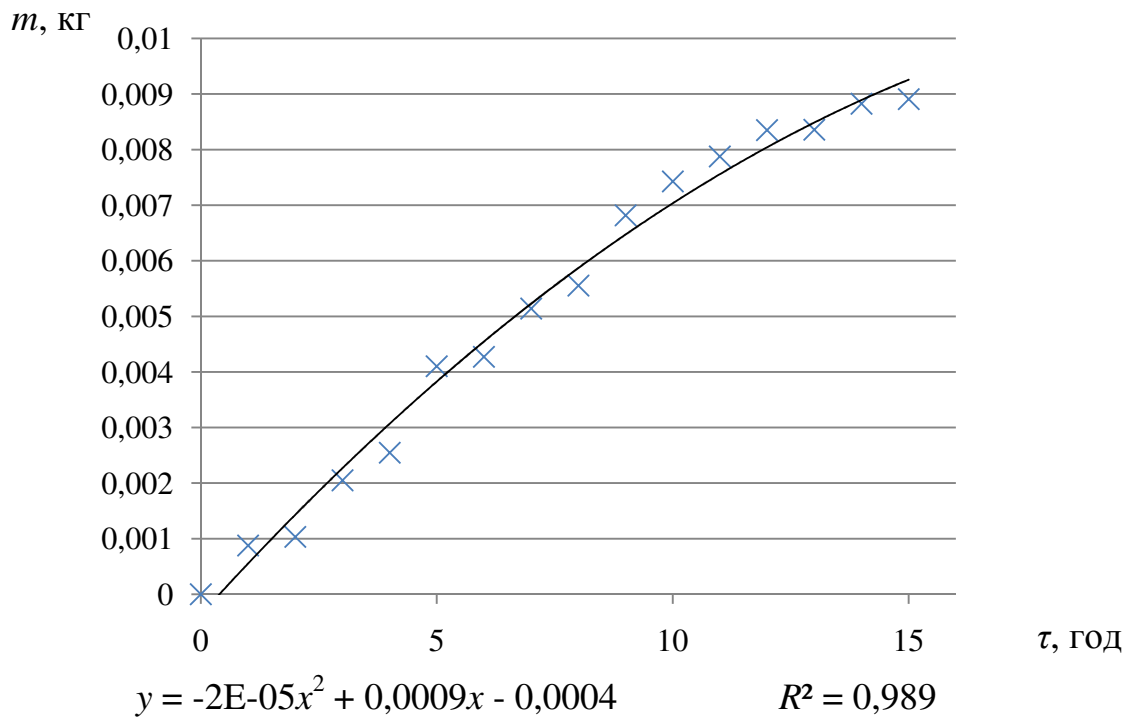


Рисунок 4.13 – Графічна залежність маси вилужених гуматів від часу екстрагування бурого вугілля та від концентрації лугу. Маса сухих речовин в розчині 0,025 кг

5 Методика розрахунку екстрактора

Метою даного розрахунку є визначення геометричних розмірів екстрактора та перевірка функціональної спроможності апарата [55].

Вихідними даними є діаметр апарата, діаметр шнека, число обертів, теплоємність перемішуючого середовища, теплопровідність перемішуючого середовища при середній температурі.

1. Термодинамічний розрахунок процесу, при якому визначають найбільш оптимальні параметри його режиму (температуру, тиск, ступінь перетворення речовин).

2. Матеріальний баланс.

3. Кінетичний розрахунок для визначення обсягу реакційного простору. Його проводять графоаналітичним або аналітичним способом. Спочатку визначають тривалість протікання реакції, а потім - корисний об'єм реактора.

4. Тепловий розрахунок реактора. При вирішенні теплового балансу визначають кількість теплоти, яку необхідно підводити чи відводити з реактора, витрата теплоносія.

5. Визначення поверхні теплообміну і розмірів рубашки, змійовика або трубчатки.

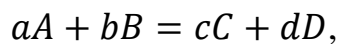
6. Технологічний розрахунок мішалки, визначення потужності при перемішуванні.

Розрахунок реакторів періодичної дії типу реакційної камери зводиться до визначення числа апаратів при заданому їх обсязі, що забезпечують задану добову продуктивність.

Матеріальний баланс

Матеріальний баланс хімічних процесів складають для визначення кількостей переробляються і одержуваних речовин. Обчислювані кількості речовин можуть бути віднесені до одиниці часу (кг/добу; кг/год; кг/с) або до одиниці маси одержуваного продукту. В останньому випадку матеріальний баланс не змінюється зі зміною потужності виробництва.

Основою для складання матеріального балансу хімічного процесу служить стехіометричне рівняння хімічної реакції:



де A і B – вихідні речовини;

C і D – продукти реакції;

a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти.

Позначимо M_A, M_B, M_C, M_D – молекулярні маси взаємодіючих речовин (що беруть участь в реакції і отримані в результаті реакції).

Припустимо, що реакція (4.1) протікає необоротно зліва направо. Тоді в кінці процесу витрачається вся речовина A , тобто $G_A = 0$.

Кількість витраченої речовини B складає:

$$G_B = G_A(bM_B/aM_A),$$

а кількості речовин, що утворюються C і D при 100 %-му перетворенні

$$G_C = G_A(cM_C/aM_A); G_D = G_A(dM_D/aM_A),$$

де G_A, G_B, G_C, G_D – 100 %-ві речовини.

При проведенні виробничого процесу маса готового продукту виходить менше теоретичної. Пояснюється це тим, що реакції можуть проходити не до кінця, утворюються побічні продукти, є механічні втрати та т. ін.

Відношення кількості фактично отриманого готового продукту G_ϕ до теоретично можливого G_m називається виходом:

$$\eta = G_{\phi}/G_m.$$

Вихід η завжди менше одиниці.

Із врахуванням виходу η кількість речовин, що утворюються по реакції C і D складає:

$$G'_C = G_C/\eta; \quad G'_D = G_D/\eta.$$

Якщо виробничий процес складається з декількох стадій і на кожній з них є певний вихід η_i , то загальний вихід готового продукту по всьому виробничому процесу дорівнює:

$$\eta_{об} = \eta_1\eta_2\eta_3 \dots \eta_i,$$

де $\eta_1 \dots \eta_i$ – виходи по стадіям.

Якщо речовина B взята з надлишком, то частина його залишається непрореагованою і визначається із рівності

$$G'_B = G_B - (G_A b M_B / a M_A).$$

Вихід речовини A розраховується виходячи із заданої продуктивності:

$$G_A = G a M_A / (\eta_{об} c M_C).$$

Тут G – добова продуктивність продукта, C , кг:

$$G = 1000 P x_C / 330,$$

де P – річна потужність виробництва, т/рік;

x_C – масова доля речовини C в технічному продукті;

330 – число днів роботи обладнання на рік;

1000 – перерахунок тон в кг.

В перерахунку на технічний продукт витрата речовини A :

$$G_{A_{техн}} = G_A/x_A,$$

де x_A – масова частка речовини A в технічному продукті.

Аналогічно визначають і витрату речовини B .

Тепловий баланс

Всі промислові хімічні процеси повинні проводитися при строго певних заданих температурних умовах і в більшості випадків вимагають підведення або відведення теплоти. Тепловий розрахунок зводиться в основному до складання теплового балансу процесу, визначення кількості теплоти, що підводиться або відводиться, визначенню витрати теплоносіїв або холодоагентів та обчислення площі поверхні теплообміну.

Рівняння, що виражає тепловий баланс хімічного процесу, може бути представлено в такій загальній формі:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

Тут Q_1 – теплота, що вноситься в апарат з продуктами, що переробляються;

Q_2 – теплота, що віддається теплоносієм речовинам, що переробляються або відводиться охолоджуючими агентами;

Q_3 – тепловий ефект хімічного процесу;

Q_4 – теплота, що виноситься із апарату з продуктами реакції;

Q_5 – теплота, що витрачається на перегрів апарату (при проведенні безперервних процесів не враховується);

Q_6 – теплові втрати в навколишнє середовище.

Основна величина Q_2 знаходиться за формулою:

$$Q_2 = Q_4 + Q_5 + Q_6 - Q_1 - Q_3.$$

Кількість теплоти, що вноситься в апарат з речовинами, що переробляються і виноситься із апарата з продуктами реакції, може бути визначено за рівнянням:

$$Q_{1,4} = \sum Gct.$$

Масові кількості речовин G беруть за даними матеріального балансу; для періодичних процесів - маса речовин на одне завантаження; для безперервних процесів - маса речовин за 1 год роботи апарату.

Значення температур задані технологічним регламентом. Тепловий ефект хімічного процесу являє собою сумарну кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при протіканні хімічних реакцій та супроводжуваних їх фізико-хімічних процесів (розчинення, гідратація, випаровування і т. д.):

$$Q_3 = Q_p + Q_{ф.н.}$$

де Q_p – тепловий ефект хімічного процесу, кДж;

$Q_{ф.н.}$ – тепловий ефект фізичного процесу, кДж.

Тепловий ефект хімічних реакцій Q_p визначають:

- 1) по теплотах утворення із елементів реагуючих речовин і речовин, що утворилися;
- 2) по теплотах згорання вихідних речовин і продуктів реакції;
- 3) по константам рівноваги.

Теплота, що затрачається на нагрів або охолодження окремих частин апарата:

$$Q_5 = \sum Gc(t_k - t_n).$$

Тут G – маси окремих частин апарата;

c – питомі теплоємності окремих частин апарата;

t_n, t_k – початкова і кінцева температури окремих частин апарата.

Технологічний розрахунок реактора

Для розрахунку числа реакційних апаратів та їх місткості необхідно знати обсяг речовин, що переробляються на добу на даній стадії процесу, час проведення процесу і принципи його організації.

Періодичний процес. Число операцій β , яке може бути проведено на добу в одному апараті:

$$\beta = 24/\tau,$$

де τ – час проведення процесу, год.

Кількість операцій α , яку необхідно провести протягом доби для забезпечення заданої продуктивності:

$$\alpha = V_{\text{сут}}/V_p = V_{\text{доб}}/(V_a\varphi),$$

де $V_{\text{доб}}$ – об'єм речовин, що переробляється за добу;

V_p – робочий об'єм апарата;

V_a – повний об'єм апарата;

$\varphi = V_p/V_a$ – степінь заповнення апарата.

Необхідна кількість робочих апаратів:

$$m_p = \alpha/\beta = \alpha\tau/24 = V_{\text{доб}}\tau/(24V_a\varphi),$$

Кількість апаратів, що встановлюються з врахуванням резерву потужності:

$$m = m_p(1 + 0,01\delta).$$

Тут δ – резерв потужності апаратури ($\delta = 10...15\%$).

У розрахунках виходять з обсягу одного апарату V_a і визначають загальну кількість апаратів або ж задаються числом апаратів і визначають обсяг одного апарату за формулою. Степінь заповнення

вибирають $\varphi = 0,4 \dots 0,9$ в залежності від характеру процесу, що протікає в апараті.

$$V_a = V_{\text{сум}} \tau (1 + 0,01\delta) / (24m\varphi).$$

Кількість реакторів періодичної дії в одній установці, виходячи з можливості їх обслуговування одним апаратником, повинна бути:

$$m \leq \tau / \tau_B = 1 / (1 - \eta_\tau).$$

Часовий коефіцієнт корисної дії реактора η_τ визначається як:

$$\eta_\tau = \tau_P / \tau = \tau_P / (\tau_P + \tau_B) = 0,7 \div 0,8.$$

Де τ час вид луження гуматів з бурого вугілля, визначається за виразами:

при масі сухих речовин в розчині більше 0,1 кг/кг розчинника

$$\tau = 0,618m - 1,935$$

при масі сухих речовин в розчині від 0,075 до 0,1 кг/кг розчинника

$$\tau = 10,40m^2 + 58,80m - 0,047$$

при масі сухих речовин в розчині від 0,05 до 0,075 кг/кг розчинника

$$\tau = 0,012m^2 + 5,882m$$

при масі сухих речовин в розчині менше 0,05 кг/кг розчинника

$$\tau = 32549m^2 + 1106m + 0,001$$

Допоміжний час роботи реактора τ_B складається з тривалостей операцій підготовки реактора τ_1 , заповнення його рідиною τ_2 , розігріву реактора і реакційної маси τ_3 , охолодження τ_4 і випорожнення τ_5 :

$$\tau_B = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5.$$

Всі часові показники процесу беруть із технологічного регламента виробництва або розраховують.

Час підготовки реактора до нового циклу задається регламентом і лежить в межах $\tau_1 = 10 \div 60$ хв. Тривалість заповнення реактора рідиною можна розрахувати за формулою:

$$\tau_2 = V_{жс}/V_{нс},$$

де $V_{жс}$ – об'єм рідини в реакторі, м³;

$V_{нс}$ – продуктивність насоса, що подає рідину в реактор, м³/с.

Тривалість випорожнення реактора τ_5 через трубу передавлювання:

$$\tau_5 = 900V_{жс}/D^2,$$

де D – діаметр труби.

Тривалість розігріву τ_3 і охолодження τ_4 реактора при відомій площі поверхні рубашки (змійовика) F може бути розрахована за формулою

$$\tau_{3,4} = Q_{3,4}/[FK_{3,4}(\Delta t_{cp})_{3,4}].$$

Післяз акінчення розрахунків номінальний об'єм реактора вибирають по [63 38].

Визначення площі поверхні теплообміну і розмірів рубашки

Площа поверхні теплообміну F реактора періодичної дії визначається із основного рівняння теплопередачі:

$$Q = KF\tau\Delta t_{cp}.$$

Тут Q – кількість теплоти, що передається теплоносієм речовинам, що переробляються (приймається рівним Q_2 із формули (4.12)).

У ємнісних апаратах з рубашками площа теплообмінної поверхні рівна:

$$F_{руб} = \pi D H_{руб} + F_{дн},$$

де D – внутрішній діаметр апарата;

$H_{руб}$ – висота циліндричної частини апарата, що знаходиться під рубашкою;

$F_{дн}$ – площа поверхні днища.

Якщо в процесі розрахунку необхідна площа поверхні теплообміну F більше площі поверхні рубашки, то всередині реактора встановлюється змійовик з площею поверхні:

$$F_{зм} = F - F_{руб}.$$

Технологічний розрахунок мішалки

Основні характеристики будь-якого процесу перемішування-витрата енергії, ефективність і інтенсивність перемішування.

Найбільш поширеним способом перемішування в рідких середовищах є механічне перемішування за допомогою лопатевих, якірних, рамних, турбінних або пропелерних мішалок.

Потужність приводу мішалки рекомендується розраховувати за формулою:

$$N_M = (K_n K_h \sum K_i N + N_{yn}) / \eta.$$

В даному рівнянні K_n – коефіцієнт, що залежить від наявності перегородок в апараті;

K_h – коефіцієнт висоти рівня рідини в апараті;

K_i – коефіцієнт, що враховує наявність внутрішніх приладів в посудині;

N_{yn} – потужність, що затрачається на подолання тертя в ущільненнях вала мішалки;

N – потужність, що затрачається на безпосередньо перемішування;

η – к.п.д. привода мішалки ($\eta = 0,85 \div 0,9$).

Потужність, що затрачається на перемішування в типових хімічних реакторах, визначається по залежності:

$$N = K_N \rho n^3 d_m^5.$$

Остаточно частота обертання n встановлюється при виборі привода перемішуючого пристрою.

Величина критерія потужності K_N залежить від відцентрового критерія Рейнольдса $Re_{цб}$, відношення D/d_m , типу перемішуючого пристрою і конструктивних особливостей апарата.

Відцентровий критерій Рейнольдса $Re_{цб}$ для любого перемішуючого пристрою:

$$Re_{цб} = \rho n d_m^2 / \mu,$$

де μ – динамічний коефіцієнт в'язкості середовища, що перемішується.

Потужність N_{yn} залежить від способу ущільнення вала перемішуючого пристрою.

Потужність, що витрачається на тертя в манжетному ущільненні, орієнтовно можна визначити за формулою:

$$N_{yn} = 0,95 p f_{mp} d_g^2 n.$$

Тут p – надлишковий тиск в апараті;

f_{mp} – коефіцієнт тертя;

d_g - діаметр вала мішалки.

Потужність, що витрачається на тертя в сальниковому ущільненні з м'якою набивкою, розраховується за формулою:

$$N_{yn} = 1,48 p f_{mp} d_g^2 n l_n,$$

де $l_n = 90 \div 130$ мм – висота набивки.

Висоту набивки можна розрахувати за формулою:

$$l_n = (4 \div 10) \delta_n.$$

де δ_n – товщина м'якої сальникової набивки, м:

$$\delta_n = (4 \div 5) \cdot 10^{-2} d_g^{0,5}.$$

Для визначення мінімального діаметра вала знаходимо розрахунковий крутний момент $M_{кр}$ (в Нм):

$$M_{кр} = N' / \omega.$$

Тут $N' = K_n K_h \sum K_i N$;

ω – кутова частота обертання перемішуючого пристрою, s^{-1} .

Діаметр вала мішалки:

$$d_g = 1,71 \sqrt[3]{M_{кр} / \tau_{дон}}$$

де $\tau_{дон}$ – допустиме напруження на кручення для матеріалу вала, Па.

В залежності від типу привода, схеми навантаження, конструкції опор і експлуатаційних особливостей апарата діаметр вала уточнюється.

Перелік посилань

1. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу <http://ecolabel.org.ua/index.php?id=253> від 01.11.2011 р.
2. Герасимчук З.В. Методика оцінки сталого розвитку регіону з позиції його стимулювання [Електронний ресурс] / З.В. Герасимчук. – Режим доступу: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/PSPE/2010_1/Polischuk_1_10.htm
3. Вміст азоту в рослині та ґрунті. азотні добрива [6 Грудня, 2005 р.] Рубрика: теоретичний матеріал І.У. Марчук, В.М. Макаренко, В.Є. Розтальний, А.В.Савчук http://www.dobriwa.com.ua/ua/article/theoretic/SODERZHANIE_AZOTA_V_RASTENII_I_POCHVE__AZOTNIE_UDOBRENIYA.html
4. Ісаченко А. Г. Екологічні проблеми – М., 1996. – 278 с.
5. Лосєв А. В., Провадкін Г. Т. Соціальна екологія - К., 2000. – 426 с.
Ісаченко А. Г. Екологічні проблеми – М., 1996. – 278 с.
6. Карасюк І.М. Агрохімія / І.М.Карасюк, О.М.Геркіял, Г.М.Господаренко - К.: Вища школа, 1995. - 471с.
7. Новіков Ю. В. Екология, окружающая среда и человек, – СПб, 2001. – 314 с.
8. Вакал СВ. Еколого-економічні аспекти застосування органо-мінеральних добрив/ Хімічна промисловість України, 2008, № I с46-49.
9. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу http://pidruchniki.ws/14051003/ekologiya/vidhodi_virobnitstva#473 від 20.10.2011 р.
10. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу <http://www.refine.org.ua/pageid-1140-2.html> від 20.10.2011 р.

11.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
aliexpress.com

12.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
banghviqquality.com/organic-fertilizers.html

13. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
amsnoacidchelates.com/humic-acid.html

14.Корнієнко Я.М. Технічні способи грануляції – К. ІЗМН, 1997 –
128 с.(Навч. посібник).

15.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
www.niro.com від 12.05.08

16.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://gumat7.narod.ru/production.html>

17.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://gumat.net.ua/-gumat-kaliya-natriya.html>

18.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://www.humates.com>

19.[Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://www.tradekey.com/ks-humate.htm>

20. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
www.wood-pellets.com/cgi-bin/cms/California Pellet Mill від 12.05.08

21. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
usuft.kiev.ua від 26.03.08

22. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
www.region50.ru від 26.03.08

23. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://nrg.kh.ua> від 10.05.08

24. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу
<http://www.glatt.com/> від 10.05.08

25. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу <http://www.ptd-gea.com> від 01.05.08

26.26. Переробка рідких відходів з отриманням добрив та наступною їх грануляцією. Степанюк А.Р., Асафтей О.В., Тези доповідей ІХ Міжнародної науково-технічної конференції 17-19 травня 2006 р., м. Київ, Україна, с. 135

27.27. Дахненко А.В, Степанюк А.Р. Процес нагріву плівки рідини на сферичній гранулі Хімічна інженерія, екологія та ресурсоенергозбереження. Вісник Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”. №1(1)-2008, №6, с.77-81.

28. [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу <http://ua.textreferat.com/referat-4034-3.html>

29. Ісаченко А. Г. Екологічні проблеми – М., 1996. – 278 с.

30. Лосєв А.В., Провадкін Г. Т. Соціальна екологія - К., 2000. – 426 с.

31. Карасюк І.М. Агрохімія / І.М.Карасюк, О.М.Геркіял, Г.М.Господаренко - К.: Вища школа, 1995. - 471с.

32. Новіков Ю. В. Екология, окружающая среда и человек, – СПб, 2001. – 314 с.

33 Вакал СВ. Еколого-економічні аспекти застосування органо-мінеральних добрив/ Хімічна промисловість України, 2008, № I с46-49.

34. Особливості виробництва та агрохімічна оцінка нових видів екологічно безпечних органо-мінеральних добрив//Аграрна наука і освіта/[Городній М.М., Осадчий В.Ф., Генгало О.М., Мовчан М.М] – 2001. – Т.2.- № 3-4. – с. 45-49.

35. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства углей.- К.: Наукова думка.

36. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей.- К.: Наукова думка, 1984.

37. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Лебедев В.А. Основы химии и физики горючих ископаемых.- К.: Вища шк., 1987.-359с.
38. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов.- Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева,-1999.-195с.
39. Агроскин А. А., Глейбман В. Б. Теплофизика твердого топлива.- М. Недра 1980.- 256 с.
40. Глущенко И. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых.- К. : Вища шк. Головное изд-во, 1980.- 255 с.
41. Еремин И. В., Лебедев В. В., Цикарев Д. А. Петрография и физические свойства углей. - М. : Недра, 1980. - 266 с.
42. Касаточкин В. И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей.-- М : Недра, 1975.- 159 с.
43. Раковский В. Е., Пигулеевская Л. В. Химия и генезис торфа.- М. : Недра, 1978.-231 с.
44. Саранчук В. И. Окисление и самовозгорание угля.-- К. : Наук. думка, 1982.- 166 с.
45. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений.-- 3-е изд., перераб. и доп.-- М. : Химия, 1976.-- 436 с.
46. Корнієнко Я.М., Степанюк А.Р. Обоснование создания комплексних гуміново-минеральных композитов для забезпечення екологічного рівноважя. Збірник доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції. К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2001. 284 с.
47. Стан земельних ресурсів в Україні: проблеми, шляхи вирішення. Збірник доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції. К.: Центр екологічної освіти та інформації, 2001. 284 с.

48. Бабьева И.П. Биология почвы/ И.П.Бабьева, Г.М.Зенова - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. - 336с.
49. Сабадаш В.В. Застосування капсульованих добрив для екологічної безпеки агросистем /Автореф. дис... канд. с.-г. наук: Нац. Ун-т “Львівська політехніка”-2005., 20с.
50. Екстрактор [Електронний ресурс]. - Назва з екрану. - Режим доступу <http://uk.wikipedia.org/wiki/Екстрактор>. Від 11.01.2011.
51. Шкоропад Д. Е., Лиськовцов І. Ст, Відцентрові рідинні екстрактори, М., 1962.
52. Пратт Р. Р. До., Екстракція рідина — рідина в теорії і практиці, в збірці: Рідинна екстракція, М., 1958.
53. Фомін Ст Ст, Хімія екстракційних процесів, М., 1960.
54. Моррісон Дж., Фрейзер Г., Екстракція в аналітичній хімії, пер.(переведення) з англ.(англійський), Л., 1960.
55. Екстракція в аналітичній хімії і радіохімії. [Сб. ст.]. під ред. Ю.А. Золотова, М., 1961.
56. Зюлковський З., Рідинна екстракція в хімічній промисловості, пер.(переведення) з польськ.(польський), Л., 1963.
57. Трейбал Р. Рідинна екстракція, пер.(переведення) з англ.(англійський), М., 1966.
58. Броунштейн Би. І., Железняк А. С., Физико-хімічні основи рідинної екстракції, М.— Л., 1966.
59. Золотов Ю. А., Кузьмін Н. М., Экстракционное концентрация, М., 1971.
60. Хімія процесів екстракції, М., 1972.
61. Аксельруд Р. А., Лисянський Ст М., Экстрагування, Л., 1974.
62. ГОСТ 9517-76 Угли бурые и каменные. Методы определения выхода гуминовых кислот

63. Васильев В.А., Филипова Н.В. Справочник по органическим удобрениям.- М.: Росагропромиздат, 1988.- 255с.