



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

Я.М.Корнієнко, А.Р.Степанюк

**Процес вилучення гуміновмісних речовин з
торфу**

Монографія

КИЇВ 2015

УДК 628.5:66.002.9

ББК 32.965н73

X89

Рекомендовано Вченою радою НТУУ «КПІ»

(Протокол № 9 від 2 листопада 2015 р.)

Рецензенти: *Ю.Ф. Снежкін*

Д.М. Корнічук

Редактор: *А.Р. Степанюк*

Корнієнко Я. М., Степанюк А.Р.

X89 Процес вилучення гуміновмісних речовин з торфу: Монографія.
[Електронне видання]. 146 с.: іл.

ISBN 000-00-000-0

Викладено опис обладнання, фізичні та математичні моделі процесу екстракції гуміновмісних речовин з торфу.

УДК 628.5:66.002.9

ББК 32.965н73

ISBN 000-00-000-0

© Я.М. Корнієнко, А.Р. Степанюк

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	5
ВСТУП.....	8
1 ВПРОВАДЖЕННЯ ПРИНЦИПІВ СТАЛОГО РОЗВИТКУ В УКРАЇНІ.....	10
1.1 Основні напрямки сталого розвитку в Україні	10
1.2 Обґрунтування створення гуміново-мінеральних добрив	13
1.3 Способи виробництв гумусовмістних добрив	21
1.4 Обґрунтування методів синтезу гуміново-мінеральних речовин	26
1.5 Методики визначення хімічного складу твердих гуміново- мінеральних композитів	33
1.6 Методи екстракції та їх апаратурне оформлення	46
1.6.2 Методи екстракції та схеми апаратів і екстракційних установок.....	64
2 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ	90
2.1 Фізична модель вилучення гуміновмісних речовин з торфу.....	90
2.2 Математична модель твердофазової екстракції.....	94
2.3 Розв’язання математичної моделі.....	95
2.4 Оптимізація процесу	99
2.5 Експериментальна установка.....	101
2.6 Методика проведення експериментів	102
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ	105

3.1	Визначення впливу технологічних параметрів на ефективність екстракції гуміновмісних речовин з торфу	105
3.2	Дослідження процесу вилучення гуміновмісних речовин з торфу.....	110
4	ОБГРУНТУВАННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	119
4.1	Загальна характеристика виробництва та обґрунтування конструкції апарата.....	119
4.2	Методика розрахунку екстрактора.....	123
4.3	Рекомендації щодо впровадження.....	126
	ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ.....	136

Перелік умовних позначень

Скорочення:

ТФЕ (SPE) – твердо фазова екстракція (Solid-Phase Extraction)

Е – екстракт;

Р – рафінат;

ОФ – обернено фазовий;

Са – кальцій;

N – азот.

Умовні позначення:

τ – час, с;

T – температура, К;

r – поточний радіус, м;

δ – товщина дифузійного пограничного підшару, м;

C_p - концентрація цільового компонента, що розчиняється біля поверхні твердого тіла, %;

C_0 - середня концентрація в основній масі розчину, %;

$C_{\text{нас}}$ - концентрація насиченого розчину, %;

D – коефіцієнт дифузії, м²/с;

K – коефіцієнт масовіддачі, м/с;

ψ – коефіцієнт вилучення, %;

$F_{\text{кр}}$ – критичне значення критерія Фішера;

τ_B – допоміжний час роботи екстрактора, с;

τ_1 – час підготовки екстрактора, с;

τ_2 – час заповнення екстрактора рідиною, с;

τ_3 – час розігріву екстрактора і реакційної маси, с;

τ_4 – час охолодження екстрактора і реакційної маси, с;

τ_5 - час вивантаження, с;

$D_{\text{вн}}$ – внутрішній діаметр апарата, мм;

$H_{\text{руб.}}$ – висота циліндричної частини апарата, мм;

Bi – критерій Біо;

$Re_{\text{дц}}$ – критерій Рейнольдса відцентровий;

Nu – критерій Нуссельта.

$x^i (y^i)$ – концентрація i -того компонента у водній (органічній) фазі;

$v_{\text{в}} (v_0)$ – швидкість руху водної (органічної) фази, м/с;

Ω – затримка водної фази;

$D_{\text{пр.в}} (D_{\text{пр.о}})$ – коефіцієнт поздовжнього перемішування водної (органічної) фази;

Z – координата по висоті колони;

j^i – щільність потоку i -того компонента з водної в органічну фазу.

C – концентрація речовини, розчиненої в пористому об'ємі тіла (цільового компонента), %мас.;

z – просторова координата, відраховується від вхідного перетину уздовж осі апарату, м;

e – порозність зернистого шару;

a – середній радіус частинок, м;

v – швидкість фільтрації флюїду, м/с;

d – коефіцієнт поздовжньої дисперсії фільтраційний потік, м²/с;

β_p – коефіцієнт масообміну між поверхнею частинок і фільтраційним потоком, м/с;

Θ_a – концентрація розчину на кордоні частинки, кг/м³;

Π – річна потужність виробництва, т/рік;

x_c – масова доля речовини в технічному продукті;

$V_{\text{доб}}$ – об'єм речовини, що переробляється за добу, м³;

V_p – робочий об'єм апарата, м³;

V_a – повний об'єм апарата, м³;

K_{Π} - 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;

$N_{\text{уп}}$ - потужність, що затрачується на подолання тертя в ущільненнях вала мішалки, Вт;

N - потужність, що затрачається на безпосередньо перемішування, Вт;

η - к.п.д. привода мішалки.

ВСТУП

Потужний розвиток світової спільноти разом із збільшенням чисельності народонаселення загострює проблеми захисту навколишнього середовища.

В результаті дії негативних факторів техногенного та антропогенного походження забруднюється повітря, вода, відбувається деградація і зниження родючості ґрунтів.

Відомо що на земній кулі придатних для землеробства 9% або 3,2 млрд. гектарів. З них більше 8% зосереджено в Україні. Але, внаслідок систематичного порушення наукових принципів господарювання, їх родючість катастрофічно падає. Унікальних чорноземних ґрунтів типу «жашківський еталон», як взірець чорноземів, що залягають в районі м. Жашків, залишилось всього 1% від загальної кількості родючих ґрунтів в Україні.

За 110 років (1881 – 1991р.) вміст найціннішого компонента в ґрунті – гумусу зменшився майже на третину: з 4,2% до 3,2%. Щорічні втрати гумусу становлять понад 20 млн. т. і, відповідно, збільшуються площі деградованих земель на 80 тис. га. За даними УААН щорічна втрата поживних речовин при вирощуванні високопродуктивних культур (цукрових буряків, зернових і, особливо, соняшнику) становить 450 – 500 тис. т. В останні роки навіть в країнах Африки вноситься поживних речовин на 1 га в півтори рази більше, ніж в Україні. За статистикою встановлено, що 1 т. діючої речовини за віддачу 30 т. зерна у фермерів США. В Україні цей показник майже в 2 рази менше. Сформований в попередньому столітті екстенсивний метод господарювання в Україні призвів до найвищої в світі розорюваності ґрунтів – 82%, а освоєння всього земельного простору становить близько 60% (у США - 19% та 28% у країнах Західної Європи). Для збереження стійкості екосистеми ця цифра не може перевищувати 33%. Тому найближчим часом для запобігання екологічної катастрофи в Україні потрібно вивести із землекористування 27%, або 16 млн. га.

Серед комплексних заходів, спрямованих на вирішення цієї задачі, важливе місце займає створення нового покоління гуміново-мінеральних добрив, які б компенсували втрати не тільки мінеральних, але й гумінових речовин.

В якості сировини запропоновано використовувати відходи хімічної та вугледобувної промисловості та гуміномісні компоненти на базі торфу.

1 ВПРОВАДЖЕННЯ ПРИНЦИПІВ СТАЛОГО РОЗВИТКУ В УКРАЇНІ

1.1 Основні напрямки сталого розвитку в Україні

Принципи прогресивного розвитку світової спільноти в сучасних умовах сформульовані у вигляді положень сталого розвитку.

Кожна країна в залежності від рівня розвитку продуктивних сил, істотно-економічних, екологічних та політичних особливостей визначає свої пріоритети для досягнення збалансованого гармонічного розвитку [1].

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 індексів економічного, екологічного та соціального розвитку [2].

Україна за даними [2] займає 47 місце за сумарним індексом сталого розвитку. Причому валовий національний дохід на душу населення за паритетом купівельної спроможності в Україні в шість раз менше чим у Фінляндії, яка займає перше місце (29,6 млн. дол. США проти 6,5 млн. дол. США), а сумарний індекс сталого розвитку менше всього в 1,6 разів (7,8 проти 4,6).

Перше місце, за економічним виміром, отримав Гонконг, цей індекс склав 0,632 одиниць, Україна займає 91 місце, і має 0,319 одиниць. За цим показником серед постсоціалістичних країн Україну випереджає лише Естонія (12 місце, з індексом 0,553) та Молдова (87 місце, з індексом 0,325), Росія займає 98 місце (індекс 0,319).

За індексом екологічного виміру перше місце займає Фінляндія (індекс 0,751), Україна займає 108 місце і має 0,447 одиниць. Серед постсоціалістичних

країн у Латвії 15 місце, з індексом 0,604, у Естонії 27 місце, з індексом 0,582, у Росії 33 місце індекс 0,561, у Молдови 58 місце, з індексом 0,512.

За індексом соціального виміру перше місце займає Норвегія (індекс 0,829), Україна займає 72 місце набравши 0,554 одиниць, випередивши Молдову (78 місце, індекс 0,553), та Росію, (81 місце, індекс 0,520).

Аналіз розвитку країн світу за методологією [2] показав, що у більшості промислово-розвинутих країнах США, Німеччина, Франція, Велика Британія перевагу віддавали економічному розвитку. А соціальному і, особливо, екологічному розвитку приділялось значно менше уваги. Для забезпечення гармонічного розвитку важливу роль відіграє законодавчо-правові відносини, які регулюються державою. Тобто до трьох визначальних показників сталого розвитку додається ще інституційних напрямом.

Виходячи з аналізу результатів розвитку України найбільш актуальним є соціальний, екологічний та інституційний напрямки розвитку.

Нагальним завданням сьогодення є зміна законодавства щодо землекористування та створення сучасних землезберігаючих технологій.

У Національному звіті України про стан виконання “Порядку денного на XXI століття” за десятирічний період (1992-2001 рр.) [3] сформульовані основні завдання розвитку.

Серед інших виділено такі завдання:

- проведення соціально-економічних реформ;
- проведення екологічних реформ;
- подолання наслідків аварії на Чорнобильській АЕС.

Розробка стратегії та довготривалих програм соціально-економічного розвитку та охорони навколишнього середовища повинні базуватися в контексті вирішення цих завдань. Тому діяльність суспільства повинна підпорядковуватися таким принципам:

- одержаний від господарської діяльності результат не може бути меншим від шкоди, заподіяної навколишньому середовищу;
- недопустимість екстенсивного використання природних ресурсів.

Сільське господарство в Україні – найбільш природомістка галузь [4]. Якщо Україна в Європі займає 5,7 відсотків, то її сільськогосподарські угіддя займають 18,9 відсотків, а рілля – 26,9 відсотків. Проте ефективність використання в Україні значно нижча, ніж у середньому по Європі. Серед інших причин низької ефективності є безгосподарське ставлення до землі, відсутність реального власника землі, недосконала техніка та технологія обробки.

Враховуючи сучасний економічний стан можна виділити декілька напрямків розвитку.

По-перше це повна переробка відходів, яка є не тільки необхідною, а і економічно-вигідною. На практиці це означає, що склад відходів виробництва, або продуктів його повинен бути близьким до такого співвідношення елементів, яке спостерігається в природі. Тоді ці відходи можна далі використовувати в промисловості і, особливо, у сільському господарстві.

По-друге активний розвиток землеробства з оптимальним використанням органічних та мінеральних добрив, які не тільки зможуть збільшити врожайність, але і дозволять зменшити вплив негативних факторів та зберегти екологічну рівновагу землекористування.

Узагальнюючи викладений матеріал можна зробити наступні висновки:

– без досконального аналізу та конкретизації моделі сталого розвитку неможливий подальший гармонійний розвиток суспільства взагалі і України конкретно;

– викиди, що генерують підприємства необхідно утилізувати таким чином, щоб можна було їх використовувати у подальшому для потреб промисловості і сільського господарства;

– з відходів виробництва та спеціально підготовлених компонентів створювати комплексні органо-мінеральні добрива, які дозволять вирішити ряд нагальних проблем: зменшити негативний вплив промисловості на довкілля та сільське господарство, забезпечити відтворення родючості ґрунтів, збільшити врожайність культур.

1.2 Обґрунтування створення гуміново-мінеральних добрив

1.2.1 Роль гумусу в збереженні екологічної рівноваги

Родючість ґрунтів обумовлена наявністю в них органічних сполук під загальною назвою – гумінові речовини, які накопичувались в ґрунтах протягом тривалого часу. Походження гумінових речовин пов'язано з процесами біохімічного розкладу і перетворення залишків органічного походження.

Склад гумінових речовин надзвичайно різноманітний. До їх складу належать гумінові кислоти, фульвокислоти, солі цих кислот (гумати і фульвати), гуміни (з'єднання гумінових кислот і фульвокислот з ґрунтовими мінералами). Тривалий час накопичення в осадах органічних решток та зовнішні умови сприяли утворенню і накопиченню каустобіолітів [5]. В них гумінові речовини збереглися переважно у вигляді гумінових кислот. Після активації каустобіоліти переходять у фізіологічно активний стан і ефективно діють як стимулятори росту рослин і джерела елементів живлення. Процес активації може бути забезпечений шляхом підвищення температури або додаванням реагентів, що переводять гумінові кислоти у водорозчинний стан. Кількість гумінових речовин визначається складом того каустобіоліта, з якого отримано добриво, а також способом активізації. Так, торф містить від 0,8 до 3,3% азоту, буре вугілля містить 1,2% азоту, його обробка в цілях активізації гумінових речовин, наприклад, аміачною водою одночасно підвищує вміст азоту в добриві до 4,0%, [6]. Окрім того і вміст фосфору і калію в них менше 0,2%, тобто їх настільки мало, що говорити про них, як про джерело NPK не доводиться. Отже, природа позитивного впливу цих добрив на зростання і розвиток рослин і ґрунтову родючість мало залежить від наявності перерахованих вище корисних мінералів.

Дослідженнями багатьох вчених встановлено [6, 7, 8, 8, 9], що гумінові речовини, внесені з добривами перш за все змінюють фізичні властивості

ґрунтів. Було встановлено, що внесення гумінових 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 водоміцність, зменшується густина ґрунту.

Низькі дози гумінових добрив сприяють підвищенню водоміцності агрегатів, а високі - змінюють співвідношення структурних одиниць ґрунтів на користь агрономічно цінних фракцій. Це, у свою чергу, супроводжується змінами в гумусному середовищі, і в біологічних характеристиках ґрунту. Причому, посилення мікробіологічної активності спостерігається як в перший рік внесення добрив, так і в наступні [5]. При цьому максимальна загальна чисельність мікроорганізмів встановлена на початку фази розвитку рослини, особливо при використуванні твердих форм гуматів. Найбільше добрива впливають на групи азотфіксаторів, амоніфікаторів і нітрифікаторів, целюлозорозрушуючі і маслянокислі бактерії. Одночасно із збільшенням чисельності мікроорганізмів посилюється і ферментативна активність ґрунту, що, у свою чергу, збільшує рухливість живильних елементів ґрунту. Таким чином, застосування гумінових добрив істотно змінює умови ґрунтового живлення рослин, викликаючи активне посилення процесів мобілізації живильних речовин в зручній для засвоєння рослинами формі. Ґрунти, де вносилися гумати, характеризуються кращими умовами азотного і фосфатного режимів при накопиченні в них гумусних з'єднань за рахунок новоутворення гумінових кислот [11].

При цьому:

- 1 Посилюється рухливість фосфору ґрунту.
- 2 Посилюються процеси нітратоутворення в ґрунті що сприяє значному збільшенню загального і білкового азоту і переважанню змісту нітратів над аміачним азотом на фоні зростання нітрифікаційної здатності і збільшення виділення вуглекислоти ґрунтом.

3 Зростає також фотохімічна фіксація азоту і доступність рослинам органічного азоту ґрунту.

4 Збільшується швидкість надходження аміачних і амідних форм азоту і фосфору в рослину, в результаті спостерігається збільшення змісту азоту і фосфору в рослині і їх винесення.

5 Збільшується концентрація заліза, кальцію, алюмінію при зниженні кількості магнію, тобто гумати надають істотний вплив на зміст і динаміку ґрунтових катіонів, окрім калія.

Отже, внесення гумінових добрив робить значний вплив на властивості ґрунту.

Ще однією особливістю цих добрив є зниження або повне усунення негативної дії несприятливих для розвитку рослин чинників. Так, при відхиленні умов живлення рослин від норми, добрива більш ефективні в ранні періоди розвитку рослин при значній недостатці в ґрунті фосфору.

Гумінові добрива проявляють захисні властивості: радіозахист, захист від фітотоксичної дії гербіцидів, адсорбційні властивості по відношенню до шкідливих домішок і пестицидів в ґрунті [5, 11].

Таким чином, дію гумінових добрив на ґрунтову родючість і врожайність сільськогосподарських культур можна подати у вигляді комплексу взаємозв'язаних процесів:

- 1) вплив добрив на фізико-хімічні і фізичні властивості ґрунту;
- 2) безпосередня дія добрив на життєдіяльність вищих рослин і мікроорганізмів;
- 3) посилення процесів внутрішньоґрунтового обміну. Кінцевим результатом цієї взаємодії є підвищення родючості ґрунту і збільшення врожайності сільськогосподарських культур.

1.2.2 Біогеохімія гумусоутворення

Гумус є головним постачальником поживних елементів, окрім того він виконує немало інших важливих для біосфери ролей, які інтегровані в одній, еволюційно покликаний функції — гарантувати комфортні умови існування рослин у жорсткому до біоти довкіллі. Феномен біогенного накопичення в ґрунті макро- та мікроелементів є надзвичайно важливим. Цей сезонно повторюваний фітобіотою процес засвоєння певної кількості поживних речовин у певній пропорції якраз постійно діючим у гумусованому профілі бар'єром, який забороняє вивільненням з рослинних решток біогенним елементам залишати межі ґрунту. Основу такого бар'єру становить винятково гумус (разом з мінералами, що знаходяться у ґрунті) — чи не єдина з біоорганічних речовин, спроможна бути термодинамічно стабільною поза межами фітобіоти, що створила їх. У еволюційній стратегії це означає існування притаманного біосфері напрямку розвитку до поступового зближення складу ґрунту не лише з елементним складом рослин, а й зі складом всієї біоти. Тому забезпечення балансу усіх складових частин ґрунту є невідкладною задачею для забезпечення існування не тільки людства а і всієї різноманітності біосвіту.

Гумус, що знаходиться у ґрунті утворився завдяки процесам трансформації біогенних решток, що надійшли до ґрунту, на протязі багатьох тисячоліть [12]. Ці процеси зводяться до різноманітних біохімічних та фізико-хімічних перетворень структурних компонентів цих решток, тобто до процесів розпаду–синтезу з обов'язковою участю мікроорганізмів з їх ферментними системами у тому числі і абіогенних перетворень.

У ґрунті знаходиться велика кількість різноманітних бактерій, грибків та бактерій, які розкладають органічні рештки в аеробних або анаеробних умовах [5, 12, 13]. Процеси деструкції органічних залишків протікають шляхом розриву високомолекулярних з'єднань, і є процесами екзотермічними, тобто супроводжуються вивільненням раніше акумульованої в них енергії. Отримана енергія використовується мікроорганізмами для створення нових органічних

речовин. Біоенергія вивільняється за рахунок таких основних фізіо-біологічних процесів: тління, гниття, бродіння.

Джерелом живлення для мікроорганізмів можуть бути лише водорозчинні органічні сполуки, вміст яких у фіторештках є незначним. Проте переважна кількість речовин у рештках є нерозчинною. Мікроби переводять їх у розчинний стан за допомогою екзоензимів, які виділяються ними в ґрунт, одразу ж піддаючи нерозчинні органічні сполуки гідролізу. Усі продукти гідролізу є однозначно розчинними у воді, а отже, стають доступними мікробам. Енергія, що вивільнюється під час його окиснення, частково забезпечує потреби мікробного синтезу, а значно більша її частина — розсіюється. Процеси розпаду кількісно завжди переважають над синтезом, постійно спричинюючи цим зменшення загальної кількості органічних речовин.

Найпростіше і найлегше розкладаються цукри, амінокислоти, проте їх вміст у фіторештках є незначним. Трохи важче розкладаються складні вуглеводи-полісахариди та крохмаль. Целюлоза розкладається лише тими мікроорганізмами, які синтезують фермент целюлозу. У степових чорноземах мінералізація целюлозних решток здійснюється за два, в підзолах під хвойними лісами — за шість років, а в болотно-тундрових ґрунтах цей процес затягується на 200 років. Ліпіди гідролізуються ліпазами з утворенням гліцерину та жирних кислот, які далі окисляються. Воски та смоли в аеробних умовах розкладаються, хоча й повільніше, ніж, наприклад, клітковина, але загалом досить легко і швидко. Проте в анаеробних умовах (при оглеєнні, заболочуванні тощо) воски не розкладаються зовсім, а смоли полімеризуються і ущільнюються. Білки відмираючих організмів дуже легко розпадаються. При розкладі білків у ґрунтах утворюються амінокислоти, які є одним із основних, джерел азоту в ґрунті. Розклад амінокислот циклічної будови відбувається шляхом їх окиснення з утворенням чорних гумусоподібних речовин, збагачених міцно зв'язаним азотом [14].

І.В. Тюрін дійшов висновку, що гумусоутворення поєднує в собі такі альтернативні моменти, як розклад і синтез.

Під час протікання процесів розкладу ароматичні амінокислоти окислюються і полімеризуються, тобто стимулюють гуміфікацію, започатковуючи при цьому утворення не просто темнозабарвлених, а й азотовмісних гумусових речовин. Лігнін хоча і надзвичайно стійкий проти мікробного розпаду, проте добре гуміфікується. При недостатці кисню розклад лігніну уповільнюється, або й зовсім припиняється. Перетворення, які зумовлюють утворення гумусових речовин, відбуваються за участю реакцій окиснення та дегідратації. Таніни є стійкими проти дії мікроорганізмів, але, подібно до лігніну, легко трансформуються: окиснюючись, буріють. Перераховані процеси отримали узагальнену назву гуміфікації, тобто, спричинюють перетворення лігніну на гумус.

Під час протікання процесів синтезу, які на відміну від розпаду, є процесами новоутворення органічних сполук різних класів, в ґрунті з'являються перші поза межами живого організму високомолекулярні біотермодинамічно стійкі в зональних ландшафтно-біокліматичних умовах гумусові речовини.

Сучасні погляди на гуміфікацію сформувалися під впливом школи І.В.Тюріна (30 — 50-ті роки ХХ ст.), до якої належать Ф.Ю.Гельцер (1940), В.В.Гемерлінг (1952), С.С.Драгунов (1948), Л.М.Александрова (1990), В.В.Пономарьова (1980) та ін. За їх точкою зору гумус є специфічним, суто ґрунтовим, полідисперсним, гетерогенним органічним утворенням. Його складність та унікальність зумовлюють біогеохімічні процеси, пов'язані з колосальним біорозмаїттям організмів, які створили біосферу («живу речовину» В.І. Вернадського [15]). Переважна більшість процесів, еволюційно причетних до гумусоутворення, ініціюється біогеохімічною життєдіяльністю ґрунтової мікрофлори і є по суті ферментативними [16].

Біохімічна та термодинамічна спрямованість розкладу фітогенних залишків коригується впливом мікрофлори, мезофауни та абіотичних чинників, а новоутворення стійких поза організмом гумусових сполук відбувається при взаємодії ароматичних продуктів розкладу з неосинтезованими азотовмісними органічними речовинами мікробної плазми з подальшим ферментативним

ускладненням новоутворених сполук при їх окисненні, полімеризації, ущільненні (конденсації).

М.М. Кононова, а пізніше і В. Фляйг запропонували конденсаційну концепцію утворення гумусових речовин як комплекту високомолекулярних сполук однотипової будови. В основі їх молекули лежить багаторазово повторювана ланка.

Концепція Л.М. Александрової вбачає суть гуміфікації в поетапному біохімічному окисненні фітогенних решток (новоутворення гумусових кислот; поглиблення гуміфікації та конденсації; поступове повільне руйнування гумусових кислот).

Обидва шляхи гуміфікації (описані М.М. Кононовою та Л.М. Александровою), на думку Д.С. Орлова [12], є цілком можливими і реально співіснують, а переважання якогось з них зумовлюється конкретними ландшафтно-біокліматичними умовами:

– у підзолистих і напівпустельних ґрунтах з послабленою мікрофлорою та мінімумом ферментів гуміфікація відбувається за схемою Л.М. Александрової (довго зберігаються високомолекулярні сполуки, дуже повільно формуються гумусові кислоти);

– у чорноземах з їх високою ферментативною (загалом, біологічною) активністю високомолекулярні сполуки швидко розщеплюються до мономерів, полегшуючи їх конденсацію поміж собою та з високомолекулярними сполуками.

Акумуляцію в ґрунтах специфічних гумусових речовин стимулює «природний відбір» термодинамічно та мікробіологічно стійких сполук.

Усі перелічені схеми розглядають гуміфікацію як процес утворення гумусових сполук з початкових речовин. Проте за результатами досліджень А.Д.Фокіна у зональних ґрунтах проходить фрагментарне оновлення гумусу, тобто продукти розкладу не формують абсолютно нової гумусової молекули, а включаються спочатку до периферичних фрагментів уже сформованих молекул, утворюючи в ході мінералізації більш стійкі циклічні структури.

Таким способом оновлюється елементарний і фрагментний склад гумусу за рахунок надходження до ґрунту постійно оновлюваних порцій фіторешток. Раніше вже сформований гумус немовби регулює постійне відтворення своєї структури, діючи як своєрідна матриця при його формуванні. Саме цим пояснюється відносна стабільність якісних параметрів гумусу, яку важко порушити зовнішніми впливами.

Важливу роль в утворенні ґрунту відіграє кальцій. Використовування разом з гуматами вапняку (карбонат магнію кальцію) покращує врожайність за допомогою забезпечення її катіонами кальцію (Ca^{2+}) і магнію (Mg^{2+}). Гумус, зв'язаний з обмінно увібраним кальцієм, стає при його витісненні легко рухомим (пептизується), активно впливаючи на оструктурування ґрунтів. Окрім того іони карбонату піднімають рН. Якість ґрунтів визначається, серед інших показників, кількістю зв'язаних з кальцієм фракцій гумусних компонентів. Найбільша їх кількість знаходиться в орних чорноземах [17, 18].

На основі колоїдно-хімічної природи гумусових речовин виділено дві його форми:

– активний гумус, зв'язаний з обмінно увібраним кальцієм, стає при його витісненні легко рухомим (пептизується), активно впливаючи на оструктурування ґрунтів;

– пасивний гумус не пептизується навіть після виділення з ґрунту Са, оскільки є продуктом «старіння» (дегідратації) активного гумусу.

Таким чином, застосування гумінових добрив істотно змінює умови ґрунтового живлення рослин, викликаючи активне посилення процесів мобілізації живильних речовин в зручній для засвоєння рослинами формі. Ґрунти, де вносилися гумати, характеризуються кращими умовами азотного і фосфатного режимів при накопиченні в них гумусних з'єднань за рахунок новоутворення гумінових кислот.

При цьому:

- посилюється рухливість фосфору ґрунту;

- посилюються процеси нітратоутворення в ґрунті що сприяє значному збільшенню загального і білкового азоту і переважанню змісту нітратів над аміачним азотом на фоні зростання нітрифікаційної здатності і збільшення виділення вуглекислоти ґрунтом. Зростає також фотохімічна фіксація азоту і доступність рослинам органічного азоту ґрунту;

- збільшується швидкість надходження аміачних і амідних форм азоту і фосфору в рослину, в результаті спостерігається збільшення змісту азоту і фосфору в рослині і їх винесення;

- збільшується концентрація заліза, кальцію, алюмінію при зниженні кількості магнію, тобто гумати надають істотний вплив на зміст і динаміку ґрунтових катіонів, окрім калія.

Отже, внесення гумінових добрив робить значний вплив на властивості ґрунту.

Великий вплив на гумусоутворення та зумовлені ним ґрунтово-екологічні режими спричинює антропогенний фактор (у тому числі окультурювальних) технологій. При вирішенні генетико-еволюційних, еколого-біогеохімічних, агровиробничих, екосоціальних та багатьох інших проблем ґрунтознавства в умовах реформування аграрного виробництва необхідно приймати до уваги узагальнені характеристики гумусового стану різних ґрунтів на підставі відомого комплексу їх параметрів.

1.3 Способи виробництв гумусовмістних добрив

При сучасних методах ведення сільського господарства в ґрунти вносяться в основному лише мінеральні добавки кислого або лужного характеру. Проте такі добавки не забезпечують відновлення у всій повноті ґрунтів. Лише одночасне внесення разом з мінеральними добавками гуматів забезпечує задовільну врожайність і відновлення ґрунтів [19].

Найдавніші з гумусованих добрив, яке використовується і понині це гній [20], але його внесення надзвичайно складне. Окрім того при внесенні необробленого гною можливе вторинне зараження ґрунту багаторічними травами, гелмітками та патогенною мікрофлорою.

Гумат натрія «Сахалінський» [18, 21], який виробляється на острові Сахалін з природного бурого вугілля - леонардита Солнцевського родовища шляхом подрібнення та активації вугілля забезпечує збільшення врожайності. Проте основними недоліками запропонованого продукту є відсутність мінеральних добавок, що могли б забезпечити комплексне підживлення та складність внесення порошку в ґрунт. Велику складність у транспортуванні і внесенні у ґрунт для підживлення рослин викликає також 10% розчин добрив, розфасований у 5-ти літрові каністри.

Проведено дослідження розчинів гумінових препаратів Гумат+7, розроблених [26 22]. Було встановлено, що дія різних форм гуматів позитивно впливає на підвищення врожайності польових культур і якість с/г продукції. Застосування гумату позитивно вплинуло на зниження вологості зерна, та на оздоровлення насіння врожаю. Застосування гумінових препаратів нового покоління можуть зіграти позитивну роль у підвищенні врожайності сільськогосподарських культур, поліпшенню посівних якостей насіння, зниженню захворюваності зернових культур.

Колектив групи компаній "Гамма" [23] технологію по переробці шламових відходів гальванічного, травильного і дубильного виробництв. Технологія утилізації є практично безвідходною, екологічно нешкідливою і рентабельною, дозволяє переробити відходи різної природи і хімічного складу, проста і надійна в експлуатації. В результаті переробки шламів виходить пігмент, а потім на його основі – ґрунтовка. Проте в цій технології є і недоліки, серед них необхідність використання ґрунтовки разом з існуючими ґрунтами та необхідність внесення великої кількості мінеральних та органічних добрив.

Концентроване гумінове органомінеральне добриво „Рекорд” [24] виготовляється з озерного сапропеля. Добриво містить гумінові і фульвокислоти, макро- і мікроелементи.

Запатентований акторами [25] спосіб отримання екстракту сапропеля дозволяє одержувати новий, біологічно активний, «екологічно чистий» і стабільний продукт. Перевід органічної сировини в комплексний безбаластний гуміновий екстракт здійснюється за допомогою створення „об'ємних кавітаційних зон дії” розчину слабого лужного реагенту на сапропель. Відсутність істотної хімічної деструкції сировини і термічної дії дозволяє зберегти цілісність його біохімічних з'єднань і мікрофлори.

Проте виникають складнощі при заготівлі і збору сировини – сапропелю для виготовленні великих кількостей добрива, окрім того необхідно забезпечити внесення також і мінеральних складових, що відсутні у добривах.

Розроблено також комплексне органо-мінеральне добриво – „Гумат калію” яке створюється електрохімічним способом [27, 28 26, 27] і термовилужуванням [29 28] гумінових речовин з бурого вугілля і торфів.

Запропоновано також спосіб [30 29] створення гумінових добрив шляхом обробки пилу бурого вугілля азотною кислотою, але, як повідомляють дослідники, були проведені лише лабораторні дослідження. Розробка не доведена до впровадження.

Розробниками [30 29] створено гуматизовані органо-мінеральні добрива з використанням «Лігно гумітів» (ГОМД), які є модифікованими гуміновими компонентами зі стандартними мінеральними добривами (карбамід, аміачна селітра, суперфосфат, амофос, нітроамофоска, суперфоска, азофоска, сульфоамофос) чи туковими сумішами. Використання таких добрив дозволяє підвищити ефективність засвоєння рослинами мінеральних компонентів добрив, знизити їх загальні витрати, забезпечує одержання екологічно чистої сільськогосподарської продукції й збереження родючості ґрунтів, при мінімальному впливі на навколишнє середовище.

Авторами [30] запропоновано пошарове створення комплексних органо-мінеральних добрив або виготовлення розчинів цих компонентів. Розробниками [31, 32] досліджено рідкі та тверді торфо-гумінові добрива власної розробки. Водяний розчин добрив вносився двічі, при посіві та при обробці гербіцидами. В результаті встановлено, що збільшилася кількість гумусу у ґрунті та збільшилась врожайність цукрових буряків, пшениці, сої, овесу, гречки.

Створення комплексних добрив шляхом гранулювання суміші компонентів не дає рівномірної концентрації усіх компонентів в межах гранули, а тому задовольняє вимогам пролонгованого одночасного внесення всіх компонентів. У розчинах добрив проходить відстоювання колоїдних частинок, тобто перед внесенням його необхідно забезпечувати ретельне перемішування компонентів та виникає необхідність забезпечення господарств спеціальною технікою для внесення рідких добрив.

Авторами [33] запропоновано створювати комплексні добрива на основі гумату амонію, який у вигляді порошку додається до амофосної пульпи. Суміш гранулювалася та висушувалась на барабанному грануляторі-сушарці. При випробовуванні отриманих добрив збільшилась врожайність хлопку. До недоліків можна віднести складність отримання гранул з однаковою концентрацією складових частин та однакового розміру.

За оцінками [34] в середньому для всіх сільськогосподарських культур коефіцієнт використання традиційних добрив становить: азотних – 50-60%, фосфорних – 10-25%, калійних – 50-60%. Це викликано тим, що солі або розчини солей надзвичайно швидко переміщуються в ґрунті і виносяться з нього. Таких недоліків не мають гранульовані органо-мінеральні добрива, запропоновані авторами [35]. Вони рекомендують вкривати кристали добрив плівкою сорбентів, які уповільнюють процес розчинення. Але така технологія надзвичайно складна та капіталомістка.

Авторами [36] проаналізовано результати випробовувань добрив, створених на основі гуматів амонію та суперфосфату в Узбекистані і встановлено, що врожайність хлопку та зернових культур в 2-4 рази, що

говорить про доцільність створення різноманітного сортаменту комплексних добрив, в залежності від конкретних агрокліматичних умов.

Простіше і набагато дешевше створювати комбіновані органо-мінеральні добрива, що складаються з набору солей та колоїдних частинок гумату натрію, які рівномірно розташовані у гранулі і виконують одночасно кілька завдань: збільшують час розчинення гранул (тобто забезпечують пролонгованість дії), забезпечують транспортування у ґрунт гумінових речовин, створюють умови для збільшення родючості рослин та захист їх від шкідливих факторів.

Для зневоднювання гранульованих органо-мінеральних добрив [37] рекомендується застосовувати сушарку з псевдозрідженим шаром інертних тіл. Процес здійснюється в такий спосіб: продукт, що зневоднюється, спочатку надходить до вакуум-фільтру, а потім у двохвальний змішувач, де перемішується з висушеним матеріалом з розрахунку 1:1. Вологість суміші складає 45-50 %. Після цього суміш подається до сушарки псевдозрідженого шару, заповнену інертною насадкою, у якості якої використовується галька або цементний клінкер з частками розміром 5-6 мм. Теплоносієм і псевдозріджуючим агентом є димові гази температурою 500°C. Генератором димових газів служить піч, у якій спалюють мазут або природний газ. Температура псевдозрідженого шару підтримується на рівні 100-120°C. Вологий матеріал контактує з частками які інтенсивно рухаються, зневоднюється, висушується, подрібнюється і виносяться газами, які надходять в систему циклонів. Після першої і другої ступіні очищення в прямоточному циклоні сухий продукт надходить до двохвального змішувача, а інша частина разом із сухими частками з батарейного циклону подається до збірника готового продукту. Тиск димових газів під газорозподільною решіткою підтримується близько 4-5кПа.

1.4 Обґрунтування методів синтезу гуміново-мінеральних речовин

Гострота проблеми раціонального землекористування, тісно пов'язана із забезпеченням якості життя, набуває глобального значення.

Традиційні методи компенсації втрат родючості за рахунок внесення мінеральних добрив вичерпали свої можливості з точки зору екологічної безпеки.

Так, в розвинених країнах Західної Європи багато десятиліть поспіль вносили до 400 кг діючої речовини на 1 га, які містили азот, фосфор та калій, що привело до значної мінералізації ґрунтів, зокрема гумінових речовин, і, відповідно, до порушення біоекологічної рівноваги у ґрунті. Тому в багатьох країнах встановили обмеження щодо застосування мінеральних речовин і, зокрема, фосфоровмісних, не більше 23% в перерахунку на P_2O_5 .

Основні марки мінеральних добрив, найбільш поширені в країнах Європейської співдружності, які виробляються в Німеччині, наведені в таблиці 1.1.

Як впливає з таблиці 1.1, на ринку широко представлені прості і складні мінеральні добрива:

- азотні – N;
- азотно-фосфорні – N:P;
- азотно-калійні – N:K;
- азотно-фосфорно-калійні – N:P:K;

Зокрема в групі азотних добрив таблиця 1.1. (поз. 1–10) вміст азоту змінюється від 21% SSA (поз. 7) до Piagran (поз. 2) і Harnstoff (поз. 3) – 46%. Причому в марках добрив Urea S (поз.4), Piammon 33S (поз.5) і SSA (поз. 7) вміст сірки змінюється від 7 до 24%. Разом з тим, добриво марки Optimag, яке містить з 20% загального азоту лише 10% амонійного, хоча й містить домішки 10% MgO та 4% сірки.

Таблиця 1.1- Вміст поживних речовин в найбільш популярних мінеральних добривах на ринку країн ЄС

№	Марка добрива	Азот (N), %				P ₂ O ₅ , %	K ₂ O, %	MgO, %	Сірка (S),%	Мікроелементи	Примітки
		Разом	Азот амонійний	Азот нітратний	Інші						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Азотні										
1.	KAS (з Mg)	27	13,5	13,5							
2.	Piagran	46			46 Карбамід						
3.	Harnstoff	46			46 Карбамід						
4.	Urea S	38	6,6		31,4 амід – N				7		
5.	Piammon 33S	33	10		23 Карбамід				12		
6.	ASS	26	18,5	7,5					13	біля 50 г залізо	
7.	SSA	21	21						24		
8.	Entec 26	26	18,5	7,5					13		з уповільненням нітрифікації
9.	AHL 28	28	7	7	14 амід – N						
10.	Hydro-Sulfan	24	12	12					6		
11.	Optimag	20	10	10				10	4		
	NPK										
12.	16-16-16	16	9,5	6,5		16	16				
13.	13-9-16	13	8,9	4,1		9	16	7			
14.	6-20-30	6				20	30				
15.	20-8-8	20	11	9		8	3	4			
16.	20-7-10	20	12,9	7,1		7	10	4			
17.	15-15-15	15	9	6		15	15	2			
18.	5-16-24	5				16	24	4			

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	PK – фосфорно-калійні										
19.	12-24					12	24	6			
20.	10-21					10	21	6			
21.	10-30					10	30	4			
	азотно-фосорні										
22.	MAP	12	12				52				
23.	DAP	18	18				46				
	Калійні										
24.	Kaил 60							60		3 натрію	Калій хлорид
25.	Kornkaил o. Kamex							40	4		Калій сульфат
26.	Patenkaил							10	17		Калій сульфат
	Фосфорні										
27.	Triple-Super-phosphat										
28.	Kieserit										Має пролонговану дію і компоненти втрати Mg і K

Група складних добрив NPK представлена сімома марками, в яких вміст азоту змінюється від 20% (поз. 15,16) до 5% (поз. 18), вміст фосфору в перерахунку на P_2O_5 від 20% (поз. 14) до 7% (поз. 16) та калію – від 8%(поз. 15) до 24% (поз. 18).

Як впливає з таблиці 1.1, на ринку широко представлені прості і складні мінеральні добрива:

- азотні – N;
- азотно-фосфорні – N:P;
- азотно-калійні – N:K;
- азотно-фосфорно-калійні – N:P:K;

Зокрема в групі азотних добрив таблиця 1.1. (поз. 1–10) вміст азоту змінюється від 21% SSA (поз. 7) до Piagran (поз. 2) і Harnstoff (поз. 3) – 46%. Причому в марках добрив Urea S (поз.4), Piammon 33S (поз.5) і SSA (поз. 7) вміст сірки змінюється від 7 до 24%. Разом з тим, добриво марки Optimag, яке містить з 20% загального азоту лише 10% амонійного, хоча й містить домішки 10% MgO та 4% сірки.

Група складних добрив NPK представлена сімома марками, в яких вміст азоту змінюється від 20% (поз. 15,16) до 5% (поз. 18), вміст фосфору в перерахунку на P_2O_5 від 20% (поз. 14) до 7% (поз. 16) та калію – від 8%(поз. 15) до 24% (поз. 18).

Причому в більшій частині цих добрив присутні домішки магнію, вміст яких змінюється від 2% N:P:K = 15:15:15 (поз. 17) до 7% N:P:K = 13:19:16

(поз. 13). Для цієї групи добрив вміст MgO досягає 4-6%.

В групі азотно-фосфорних добрив MAP (поз. 22) та DAP (поз. 23) містять відповідно 12 і 18% амонійного азоту і до 52% (MAP) P_2O_5 .

Калійні добрива (поз. 24-26) містять до 60% K_2O , для чого використовують хлорид та сульфат калію.

Тобто, найбільш поширені марки мінеральних добрив в основному містять традиційні поживні речовини: азот, фосфор, калій, а, в окремих випадках, і сірку та магній. Ці марки добрив отримані за традиційною технологією та не мають органічної складової, і тому не вирішують в повній мірі проблеми, пов'язані із збільшенням антропогенного тиску на біоекологічну систему ґрунту, а їх дія не в змозі ефективно відтворювати процеси ґрунто- та гумусоутворення.

Відомі роботи Христової Н.А. [9] та інших авторів стосовно застосування торфогумінових добрив, одержаних шляхом обробки торфу відповідними розчинами солей або аміачної води. При цьому відбувалась часткова екстракція гумінових речовин, які входили до торфогумінових пастоподібних добрив. Їх застосування забезпечувало суттєвий приріст врожаю сільгоспкультур при одночасному покращенні продуктивної частини врожаю при кількості внесення на 1 Га, яка досягала обсягів органічних добрив до 10 т на 1 га.

При цьому було встановлено, що перевищення певної кількості гумінових речовин при внесенні призводить до пригнічення рослин.

За даними різних дослідників внесення гумінових речовин для різних ґрунтово-кліматичних зон змінюється від 0,5 до 5 кг на 1 га.

Наявність гуміново-мінеральних компонентів в ґрунті сприяє компенсації втрат родючих винесених з урожаєм, а також активізує процеси ґрунто- та гумусоутворення за рахунок активізації біохімічних процесів. Багато дослідників [13] підтверджують важливу роль в цих процесах гумінової речовини – кальцію.

Результати досліджень багатьох авторів [14, 16, 19] вказують на те, що найбільший ефект дії гумінових речовин як стимуляторів росту рослин та покращення ґрунтогенезу відбувається при наявності сполук кальцію.

Тобто для підвищення стійкості біоекологічної системи ґрунту доцільно своєчасно вводити гуміново-мінеральний комплекс з домішками

сполук кальцію. Окрім того, за рідким винятком, мінеральні добрива є фізіологічно кислими, що негативно впливає на активність гумінових речовин, а наявність кальцію суттєво зменшує кислотність ґрунту.

Звідси випливає, що гуміново-мінеральний комплекс повинен включати, окрім комплексу мінеральних поживних і гумінових речовин, сполуки кальцію, а в разі потреби інших мікроелементів, співвідношення яких визначається еколого-кліматичними умовами регіону їх застосування.

Тому необхідно обґрунтувати спосіб одержання комплексних гуміново-мінеральних добрив та провести експериментальні дослідження щодо визначення технологічних умов його здійснення.

Тобто необхідно створити і дослідити відповідний типорозмірний ряд комплексних гуміново-мінеральних добрив для різних регіонів України.

До основних вимог щодо якості гуміново-мінеральних добрив слід віднести:

- рівномірність розподілення мінеральних і гумінових добрив по всьому об'єму твердого композита;
- сфероподібність форми з діаметром 1,5 – 4,5 мм, і міцністю не менше 10 Н на гранулу;
- пролонгованість дії добрив;
- не злежуваність при зберіганні;
- легке дозування та відсутність пилоутворення при транспортуванні.

Відповідність наведеним вимогам дозволить вносити ці добрива одночасно при сівбі носіння і забезпечити живлення рослин протягом всього періоду вегетації та стійкість екобіологічної системи ґрунтогенезу. При цьому суттєво зменшуються енергозатрати на внесення добрив до

грунту та ризик негативної дії потужних сільськогосподарських машин на ґрунт.

Розглянуті в попередніх розділах способи створення гумусованих добрив не дозволяють отримати продукцію, яка б задовольняла наведеним вимогам.

Тому доцільно застосувати методи, які б дозволили досягти рівномірності розподілення на $5 \div 10 \cdot 10^{-6}$ м.

Враховуючи те, що базовою сировиною для створення нового покоління гуміново-мінеральних добрив є великі обсяги водяних розчинів сульфату амонію, які утворюються на виробництві капролактаму, доцільно проводити синтез гуміново-мінеральних комплексів шляхом зневоднення та грануляції простих і комплексних рідких систем.

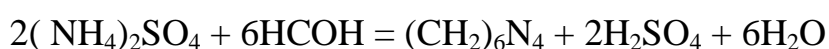
Традиційна технологічна схема передбачає проведення процесів: випарки, кристалізації, центрифугування, гранулоутворення та сушки в барабанних грануляторах. Така кількість технологічних стадій разом з низьким термічним ККД в барабанних сушарках має великі енерговитрати і не забезпечує відповідної якості гранульованих добрив.

Для створення комплексних гуміново-мінеральних добрив пропонується застосувати техніку псевдозрідження. Це дозволить сумістити всі технологічні стадії в одному апараті при термічному ККД вище 50% і забезпечити одержання твердих багатошарових композитів із заданими властивостями.

1.5 Методики визначення хімічного складу твердих гуміново-мінеральних композитів

1.5.1 Методика визначення масової частки азоту у добривах формаліновим методом

Визначення полягає в тому, що до проби, в якій визначають вміст азоту додають розчин формальдегіду (формаліну), який реагує з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Утворена сполука $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ називається гексаметилентетраміном (або уротропіном): вона являється слабкою основою $\text{pH} = 5,0$. Так як кількість утвореної при реакції сірчаної кислоти еквівалентна кількості $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то відтитрувавши H_2SO_4 в присутності фенолфталеїну розчином гідроксиду натрію знаходять процент азоту в добриві.

Реактиви і апаратура

Метилловий червоний. 0,2г індикатора метилового червоного розчиняють у 100 см^3 етилового спирту;

Фенолфталеїн, 1% спиртовий розчин;

Метилловий голубий: 0,1г метилового голубого розчиняють у 100 см^3 спирту;

Змішаний індикатор: змішують рівні об'єми розчинів метилового червоного і метилового голубого;

Гідроксид натрію, розчини з молярною концентрацією, $C(\text{NaOH})$, 0,25 і 0,1 моль/дм³;

Формалін, 25%-ний водний розчин. 250 см^3 45%-го формаліну розводять водою до 400 см^3 ;

Спирт етиловий ректифікований;

Вода дистильована згідно ГОСТ 6709-72;

Терези лабораторні загального призначення або іншого типу з межею виміру 200г;

Фарфорові ступки;

Піпетки на 2, 5, 10, 25 см³;

Циліндри 25,50 см³;

Колби конічні 50, 100, 250,500 см³;

Фільтри “синя стрічка”.

Хід аналізу.

Наважку добрива масою 5-10г розтирають у фарфоровій ступці і без втрат переносять у мірну колбу на 500см³, розчиняють у дистильованій воді, ретельно перемішують і доливають дистильованою водою до позначки і знову ретельно перемішують. У разі потреби розчин фільтрують. 25см³ фільтрату переносять піпеткою у конічну колбу на 250см³, додають 1-2 краплі змішаного індикатора і нейтралізують 0,1н розчином NaOH до зміни забарвлення витяжки із жовтого в зелене.

Потім до розчину додають 25см³ розчину формаліну, попередньо нейтралізувавши його гідроксидом натрію (в окремій склянці) в присутності фенолфталеїну. Через 1хвилину пробу титрують 0,25моль/дм³ розчином гідроксиду натрію до переходу забарвлення через зелене в слабофіолетове, стає протягом 1 хвилини.

Масову долю азоту, % знаходять за формулою

$$X_N = V \cdot K \cdot E \cdot N \cdot V_1 \cdot 100 / (m \cdot V_2 \cdot (100 - x) \cdot 1000)$$

де V – об’єм розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, см³;

K – поправочний коефіцієнт до молярної концентрації гідроксиду натрію;

E - молярна маса еквівалента азоту, г/моль;

N - молярна концентрація розчину NaOH, моль/дм³;

V_1 - загальний об'єм витяжки, cm^3 ;

V_2 - об'єм витяжки, взятої на аналіз, cm^3 ,

m - маса наважки добрива, г.

x - масова частка води, %.

1.5.2 Гравіметричний метод визначення сульфатів у водній витяжці

Визначення базується на осадженні сульфат-іонів хлоридом барію в солянокислому розчині, оскільки HCl перешкоджає виділенню важкорозчинних солей BaCO_3 і крім того сприяє утворенню крупнокристалічного осаду BaSO_4 . В розчині не повинно бути великого надлишку осаджувача BaCl_2 , так як це призводить до утворення дрібних кристалів сульфату барію.

Апаратура і реактиви

Аналітичні терези;

Електроплитка;

Баня водяна;

Ексикатор;

Ступка фарфорова;

Тиглі фарфорові;

Муфельна піч з терморегулятором;

Апарат для струшування;

Фільтри "синя стрічка"

Посуд лабораторний скляний за ГОСТ 1770-74;

Барію хлорид, 10% розчин. 10г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді і доводять нею до позначки у мірній колбі на 100cm^3 .

Метиловий червоний, 0,2%-ний розчин в 60%-му етанолі;

Соляна кислота (густина 1,19), 10% розчин;

Кислота пікринова, 1%-ний розчин.

Хід роботи

10г повітряносухого добрива ретельно розтирають у фарфоровій ступці і кількісно переносять до колби ємністю 200-250см³, приливають 100см³ дистильованої води, збовтують 10-15хвилин. Витяжку фільтрують через паперовий складчатий фільтр "синя стрічка".

Для визначення сульфатів (SO_4^{2-}) треба взяти стільки витяжки, щоб маса осаду була не більше 200мг і не менше 50мг. Якщо для аналізу беруть 5-10см³ витяжки, то її об'єм розбавляють дистильованою водою до 100см³, щоб провести осадження сульфатів в розбавленому розчині. Якщо об'єм витяжки складає 25см³, то її розбавляють до 50 см³, або роблять попередню пробу на сульфат – іон.

Попередня проба на сульфат-іон.

Взяти в пробірку 5 – 10 см³ витяжки, підкислити декількома краплями HCl і додати 1см³ BaCl₂. Ретельно перемішати, нагріти розчин до кипіння.

За величиною осаду і степені помутніння розчину визначають об'єм витяжки, потрібний для аналізу:

- якщо помутніння немає – сульфати в розчині відсутні;
- помутніння розчину показує, що сульфат-іонів у розчині відносно небагато і на аналіз треба взяти не менше 50см³;
- при випаданні осаду для кількісного визначення сульфатів треба взяти від 5 до 20см³;
- якщо осад дуже об'ємний, то на аналіз беруть 5 – 10 см³ витяжки і розводять дистильованою водою.

Потім необхідний об'єм фільтрату переносять до хімічного стакану ємністю 100 – 150см³, додають 10%-ний розчин соляної кислоти до явно рожевого забарвлення по метиловому червоному, після чого приливають

ще $0,5\text{--}1,0\text{ см}^3$ концентрованої соляної кислоти (з розрахунку на 100 см^3 розчину) для утворення певної кислотності середовища, яке забезпечує мінімальну розчинність осаду сульфату барію.

Витяжку нагрівають до кипіння, знімають з нагрівального приладу і приливають до нього по краплям $5\text{--}10\text{ см}^3$ гарячого розчину хлориду барію (в залежності від ступеня помутніння розчину), ретельно перемішуючи скляною паличкою після додавання кожної краплі BaCl_2 .

Накривають стакан годинниковим склом і слабо кип'ятять 5-10хвилин. *При значному осаді кип'ятять не більше 2 – 3 хвилин при постійному перемішуванні розчину.* Стакан ставлять на киплячу водяну баню на 2 години для відстоювання осаду. Якщо осад незначний (ледь помітний), то час відстоювання збільшують до 12-24 годин, після чого роблять пробу на повноту осадження SO_4^{2-} .

Пробу на повноту осадження сульфату барію проводять наступним чином. На годинникове скло наносять із стакана декілька крапель рідини над осадом і додають із крапельниці 1 – 2 краплі 10%-ного розчину H_2SO_4 . Поява осаду вказує на присутність надлишку BaCl_2 , що забезпечує повноту осадження сульфатів.

Потім відфільтровують осад через щільний беззольний фільтр “синя стрічка”, попередньо промитий кип'яченою дистильованою водою (щоб зменшити пори фільтра) . Промивають осад на фільтрі гарячою дистильованою водою до зникнення в промивних водах реакції на Ba^{2+} .

Для проби на барій-іон в пробірку беруть $5\text{--}10\text{ см}^3$ стікаючого з лійки фільтрату, приливають $1\text{--}2\text{ см}^3$ 5%-ного розчину H_2SO_4 і нагрівають до кипіння.

Фільтр з осадом підсушують на лійці, переносять у попередньо прожарений і зважений фарфоровий тигель і вносять у холодну муфельну піч, поступово піднімаючи температуру до $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Після прожарювання охолоджують тигель з осадом в ексікаторі і зважують.

Обчислюють результати визначення SO_4^{2-} в процентах і міліеквівалентах на 100г наважки.

$$\text{Вміст } \text{SO}_4^{2-}, \% = a \cdot 0,4114 \cdot V \cdot 100 / v \cdot p$$

$$\text{Кількість мг-екв. } \text{SO}_4^{2-} \text{ на } 100\text{г наважки} = \% \cdot 1000 / E,$$

де а – маса осаду сульфату барію, г;

0,4114 – коефіцієнт перерахунку сульфату барію на сульфат-іон;

V..- загальний об'єм водної витяжки, cm^3 ;

100 – перерахунок на 100г наважки;

v– об'єм витяжки, взятий для осадження сульфат-іону, cm^3 ;

p – наважка, взята для приготування водної витяжки, г;

E – еквівалентна маса сульфат-іону (48,03);

1.5.3 Визначення масової частки вуглецю гумінових кислот у добривах

Метод вимірювання – титриметричний, ґрунтується на окисленні органічних домішок, в тому числі і вуглецю, в кислому середовищі біхроматом калію, надлишок якого відтитровують розчином солі Мора в присутності фенілантранілової кислоти.

ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ.

Ваги лабораторні аналітичні з границею чутливості 0,001г;

Колби конічні місткістю 100, 250 cm^3 ;

Холодильники зворотні;

Циліндри на 25, 50 і 100 cm^3 ;

Фільтри знезолені, “ червона стрічка”;

Плитка електрична, побутова.

РЕАКТИВИ

Калій двухромовокислий з молярною концентрацією – 0,4 моль/ dm^3 .

Наважку двухромовокислого калію масою 40г розчиняють у

дистильованій воді в мірній колбі на 1дм^3 і доводять до позначки цією ж водою. Отриманий розчин змішують з 1дм^3 концентрованої сірчаної кислоти, дотримуючись при цьому необхідних мір безпеки.

Сіль Мора з молярною концентрацією $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ – $0,1$ моль / дм^3 ($0,1n$) .Наважку солі Мора масою 40г розчиняють в 1дм^3 сірчаної кислоти з молярною концентрацією $0,5$ моль/ дм^3 ;

Натрію гідроксид, розчин з масовою часткою $NaOH$ - 2% ;

Приготування розчину фенілантранілової кислоти: $0,1$ г фенілантранілової кислоти розчиняють в 100 см^3 розчину вуглекислого натрію, який готують розчиненням 12 г Na_2CO_3 в 100 см^3 дистильованої води. Для кращого змочування порошку фенілантранілової кислоти наважку її попередньо розтирають скляною паличкою у фарфоровій чашці з невеликою кількістю розчину соди до сметаноподібного стану, після чого додають останній розчин вуглекислого натрію при ретельному перемішуванні і нагріванні.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ

На хіміко-технічних терезах беруть з відібраної середньої проби повітряно-сухого добрива наважку 10 г , зваженого з похибкою $\pm 0,02\text{г}$. Ретельно розтирають добриво в фарфоровій ступці і без втрат переносять в конічну колбу місткістю 250 см^3 , приливають циліндром 100 см^3 розчину гідроксиду натрію з масовою часткою 2% і кип'ятять із зворотнім холодильником на електроплитці 30 хвилин з моменту закипання суспензії. Потім колбу знімають з нагрівального приладу і залишають на добу. На слідуючий день суспензію фільтрують (фільтр "жовта стрічка"), відбирають піпеткою 10 см^3 фільтрату, вносять його в конічну колбу місткістю 100 см^3 . Приливають 10 см^3 розчину біхромату калію з молярною концентрацією $0,4$ моль/ дм^3 , закривають колбу

маленькою лійкою, обережно перемішують і ставлять на попередньо нагріту електроплитку. Розчин кип'ятять рівно 5 хвилин, рахуючи з моменту закипання.

Потім колбу знімають, охолоджують до кімнатної температури, обливають воронку дистильованою водою над колбою і кількісно переносять вміст колби в конічну колбу на 250 см³, приливають циліндром 100 см³ дистильованої води, 5 –8 крапель фенілантранілової кислоти і титрують розчином солі Мора до переходу забарвлення розчину із вишнево-червоного в смарагдово-зелене.

Одночасно проводять контрольний дослід, для чого беруть 10 см³ гідроксиду натрію (2%), додають 10 см³ розчину біхромату калію і проводять пробу через всі стадії аналізу.

Масову долю вуглецю, % розраховують за формулою:

$$X = (V_k - V) \cdot 0,0003 k \cdot 100 \cdot 10 / m$$

де V_k - об'єм розчину солі Мора, витраченої на титрування в контрольному досліді, см³;

V - об'єм солі Мора, витраченої на титрування досліджуваної проби, см³;

0,0003 - маса вуглецю, яка відповідає 1 см³ розчину солі Мора з молярною концентрацією - 0,1 моль/дм³;

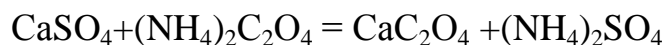
k - поправочний коефіцієнт до нормальності солі Мора;

m - маса наважки, якій відповідає 10см³ взятого для аналізу фільтрату, г.

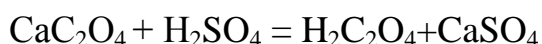
Для визначення вмісту гумату амонію в мг- еквівалентах помножують показник вмісту вуглецю в % на 1,724.

1.5.4 Оксалатний об'ємний метод визначення кальцію у водній витяжці

Іон кальцію вилучають із розчину осадженням оксалатом амонію в оцтовокислому середовищі (pH= 4):

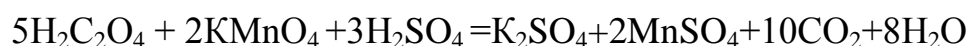


Оксалат кальцію – малорозчинна сполука. При розкладанні осаду розбавленою сірчаною кислотою утворюється вільна щавлева кислота:



Кількість щавлевої кислоти еквівалентна кальцію і тому, визначаючи $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, посереднім шляхом знаходять вміст кальцію.

Визначення щавлевої кислоти проводять титруванням перманганатом калію в кислому середовищі згідно рівняння:



РЕАКТИВИ

Оксалат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4%-ний розчин

Оцтова кислота, 10%-ний розчин;

Сірчана кислота 5 і 10%-ний розчини;

Калій марганцевокислий, 0,02н розчин;

Щавлева кислота, 0,02н розчин.

ХІД ВИЗНАЧЕННЯ

Беруть наважку добрива 2-5г, ретельно розтирають його у фарфоровій ступці і кількісно переносять у колбочку місткістю 50см^3 , приливають дистильовану воду, закривають колбу пробкою, збовтують протягом 3-5 хвилин і доливають цієї ж водою до позначки.

10 -25 см^3 водної витяжки (в залежності від очікуваного вмісту кальцію) переносять у хімічний стакан місткістю 100-200 см^3 . Підкислюють

розчин декількома краплями оцтової кислоти (по запаху або по лакмусовому папірцю) для подальшого відділення щавлевокислого магнію(розчинного в оцтовій кислоті) від осаду CaC_2O_4 . Нагрівають розчин до кипіння і приливають $5\text{-}10\text{см}^3$ киплячого 4%-ного розчину щавлевокислого амонію. Закривають стакан годинниковим склом, щоб рідина не випаровувалась і ставлять на гарячу водяну баню на 3-4 години.

Якщо об'єм розчину при відстоюванні на бані значно зменшиться, то доливають дистильованої води.

Відфільтровують розчин через невеликий щільний беззольний фільтр «синя стрічка». При перенесенні осаду на фільтр треба обережно опускати скляну паличку в розчин з осадом, щоб не розтерти кристали і не викликати проходження осаду через фільтр.

Промити осад CaC_2O_4 холодною дистильованою водою з невеликою кількістю щавлевокислого амонію ($1\text{-}2\text{см}^3$ насиченого розчину оксалату амонію на 500см^3 дистильованої води) до зникнення реакції на хлорид-іон. Пробу на хлориди обов'язково підкислити концентрованою азотною кислотою.

Промити осад і фільтр один раз холодною дистильованою водою без щавлевокислого амонію для видалення надлишку цього реактиву, поглинутого порами фільтра і осаду.

Розчинити осад гарячою 5%-ною сірчаною кислотою, скаламучуючи його струменем кислоти. Розчин зібрати в конічну колбу, в якій зручно вести титрування. Після розчинення осаду промити фільтр декілька раз тією ж кислотою. Повноту розчинення перевірити нітратом срібла без підкислення азотною кислотою.

Додати до розчину 5см^3 10%-ного розчину сірчаної кислоти і нагріти до $70\text{-}80^\circ\text{C}$, чого можна досягти слабким нагріванням або розведенням титрованого розчину таким же об'ємом киплячої

дистильованої води

Відтитрувати гарячий розчин, що містить щавлеву кислоту, 0,02н перманганатом калію. Титрування необхідно вести до появи слабкорозового забарвлення, не зникаючого протягом 1 хвилини.

Розове забарвлення розчину викликане надлишком KMnO_4 . Чим інтенсивніше забарвлення, тим, отже, більша похибка титрування.

Внести в титруючий розчин фільтр, через який проводилось фільтрування осаду CaC_2O_4 , і, якщо зникне розове забарвлення, знову відтитрувати розчин.

Про кількість щавлевої кислоти, яка була зв'язана з кальцієм судять по кількості перманганату калію, витраченого на титрування.

Вміст кальцію в мг-екв на 100г наважки і в відсотках обчислюють за формулами:

$$\text{Ca}^{2+}, \text{ мг-екв на } 100\text{г наважки} = a \cdot n \cdot V \cdot 100 / v \text{ р};$$

$$\text{Ca}^{2+}, \% = \text{мг-екв } 0,020,$$

де a – об'єм перманганату калію, витраченого на титрування проби, см^3 ;

n – нормальність титрованого розчину KMnO_4 ;

V – об'єм всієї водної витяжки, см^3 ;

v – об'єм витяжки, взятої на титрування, см^3 ;

100 – коефіцієнт переводу на 100г наважки;

p – наважка добрива, взята для приготування водної витяжки;

0,020 – грамове значення мг-еквівалента кальцію.

1.5.5 Комплексометричний метод визначення кальцію у водній витяжці

Комплексометричне визначення кальцію ґрунтується на здатності комплексу III витягувати іон кальцію із його розчинної

забарвленої комплексної сполуки з мурексидом, внаслідок чого рожеве забарвлення розчину змінюється на фіолетове.

Руйнування комплексної сполуки мурексиду з кальцієм відбувається при рН розчину $> 12,5$. Тому в розчин, який аналізують, вводять сильний лужний буфер (2н або 10%-ний розчин NaOH або KOH). Магній не утворює з мурексидом стійкої забарвленої сполуки, але при вмісті Mg^{2+} більше ніж 3 мг в 100 см^3 розчину випадає осад $Mg(OH)_2$, який адсорбує індикатор і перехід забарвлення важко розрізнити.

Головними перешкоджаючими домішками є іони заліза та алюмінію, які треба вилучити осадженням аміаком або уротропіном. При незначному їх вмісті краще розбавити розчин, який титрують дистильованою водою.

РЕАКТИВИ

1 *HCl (1:1)* готують розведенням 1 об'єму концентрованої соляної кислоти 1 об'ємом дистильованої води;

2 *Індикаторний папір Конго червона;*

3 *NaOH або KOH, 10%-ний розчин ;*

4 *Мурексид*. Використовують суху суміш: 0,25 г мурексиду тонко розтирають з 25 г NaCl (х.ч.). Зберігати у баночці з темного скла з притертою пробкою.

5 *Трилон Б, 0,01М розчин*. 3,72г трилону Б, ч.д.а. розчиняють у мірній колбі на 1 дм^3 у дистильованій воді і доводять нею до позначки. Титр або поправку визначають по стандартному 0,025М розчину хлориду кальцію.

6 *Амоній щавлевокислий, 4%-ний розчин;*

7 *Дистильована вода для приготування розчинів і розведення проб повинна бути перевірена на відсутність кальцію (по мурексиду).*

Хід визначення. 2 г добрива розтирають в фарфоровій ступці і кількісно переносять в мірну колбу об'ємом 100 см^3 , додають дистильованої води і енергійно збовтують 20 хвилин, доводять водою до

позначки, добре перемішують і відфільтровують потрібну кількість розчину на аналіз.

Перед визначенням кальцію, необхідно якісно визначити у витяжці його вміст.

Проба на Ca^{2+} . В пробірку вносять 5 см³ водної витяжки, нагрівають до кипіння, підкисляють кількома краплями 10%-ного розчину CH_3COOH , після чого додають 3 – 4 краплі 4%-ного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Поява білого кристалічного осаду $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вказує на наявність кальцію.

При малому вмісті його у витяжці осад виділяється із розчину після 10 – 15 хвилинного стояння. По величині осаду і швидкості його виділення із розчину встановлюють об'єм витяжки, необхідний для проведення визначення кальцій-іону.

Величина осаду і швидкість його Об'єм витяжки виділення для визначення

Ca^{2+} , см³

Великий, швидко випадаючий 5

Середній, швидко випадаючий 10

Слабка каламуть, випадаюча при відстоюванні 25

Хід визначення. Водну витяжку в об'ємі, встановленому якісною пробою, вносять в конічну колбу на 250см³, розбавляють дистильованою водою до 50 або 100см³, кидають в неї клаптик папірця КОНГО і підкисляють соляною кислотою (1: 1) до переходу забарвлення папірця в синьо-фіолетовий, тобто до рН=3. Підкислення, необхідне для руйнування карбонатних і гідрокарбонатних іонів. Після цього нагрівають розчин до кипіння (кип'ятять 2–3 хвилини), щоб вилучити CO_2 , яка виділилась і залишають для охолодження при кімнатній температурі.

Додають у витяжку 5см³ 10%-ного розчину NaOH або KOH, щоб досягти рН розчину > 12,5. Перемішують вміст колби, вносять 30-50мг суміші мурексиду з хлоридом натрію і знову ретельно перемішують. Титрують 0,01М розчином трилону Б або розчином другої молярності до переходу рожевого забарвлення розчину у фіолетове.

Процентний вміст Ca^{2+} у добриві обчислюють за формулою:

$$Ca^{2+}, \% = V \cdot 0,0004008 \cdot 20,$$

де V – об'єм 0,01 М розчину тр.Б, витраченого на титрування, см³;

0,0004008 - титр 0,01М розчину тр.Б по кальцію;

20 – множник перерахунку об'єму витяжки на 100г добрива.

E - маса еквіваленту кальцію.

$$В \text{ мг екв } Ca^{2+} \text{ на } 100\text{г наважки} = \% \cdot 1000 / E$$

1.6 Методи екстракції та їх апаратурне оформлення

1.6.1 Методи твердофазної екстракції

Виділимо такі з них як:

1 метод твердофазної екстракції (ТФЕ) [38].

Процес пробопідготовки, як правило, є найбільш трудомісткою і складною стадією аналізу реальних зразків для більшості хіміко-аналітичних лабораторій. Невдалий вибір методів підготовки та очищення проби може призвести до невірних результатів.

В даний час широко використовується метод виділення та очищення речовин відомий як твердофазна екстракція (ТФЕ). Метод заснований на розподілі цільового компонента між рухомою і нерухомою фазами в результаті сорбційних та/або іоннобмінних процесів, що протікають в спеціальній колонці (картриджі) для ТФЕ.

Розрізняють два основні способи тведофазної екстракції.

Утримуючі ТФЕ. При проведенні ТФЕ цільовий компонент спочатку утримується на сорбенті, при цьому домішки, що заважають, сорбентом не утримуються, а потім відбувається елюювання (змивання) цільового компонента.

При неутримуючих ТФЕ на сорбенті відразу осідають домішки, що заважають, а цільовий компонент проходить через колонку, не утримуючись. Таким чином, досягається його очищення від домішок, що заважають [38, 39].

Велик партії можуть бути оброблені з використанням порівняно малих кількостей твердої фази, що в свою чергу вимагає малого об'єму розчинників для подальшої десорбції сконцентрованих з'єднань, знімається необхідність додаткового випарювання і суттєво зменшується ризик забруднення зразка.

ТФЕ найбільш часто використовується при проведенні пробопідготовки рідких зразків, для екстрагування малолетючих і нелетких матеріалів, а також при підготовці твердих зразків, які попередньо піддавалися екстракції розчинником. ТФЕ знаходить широке застосування при аналізі фармацевтичних препаратів, харчових продуктів, для моніторингу екологічних об'єктів. При підготовці проби методом ТФЕ виконується наступна послідовність дій:

- проведення екстракції зразків;
- відділення досліджуваного об'єкта від домішок;
- концентрування зразка.

Переваги ТФЕ в порівнянні з рідинно-рідинної екстракцією:

- селективність і специфічність;
- краще розділення;
- краще виділення досліджуваного зразка (> 75 %);
- краща відтворюваність;

- легкість в обслуговуванні;
- можливість оптимізації;
- економія дорогих розчинників.

2 метод. Всі існуючі способи екстрагування класифікують на статичні та динамічні [40].

У статичних способах сировину періодично заливають екстрагентом і настоюють певний час.

У динамічних – передбачається постійна зміна або екстрагента, або екстрагента і сировини.

Серед статичних і динамічних методів екстрагування виділяють періодичні – коли екстрагування однієї або декількох порцій сировини проводиться протягом певного часу, тобто подача сировини (екстрагента та/або рослинного матеріалу) в екстракційні апарати здійснюється періодично.

До статичних періодичних способів відносяться одноступінчасті – мацерація і багатоступінчасті – ремацерація, циркуляція з періодичним зливом (це багатоступінчасті прямоточні), а також реперколяція з періодичним зливом по Чулкову – це багатоступінчасті протиточні [40].

До динамічних періодичних способів:

одноступінчасті – перколяції

багатоступінчасті – реперколяція з закінченим і незакінченим циклами.

Серед динамічних способів особливо виділяють безперервні (з безперервною подачею сировини) – прямоточні (екстрагент і матеріал в одному потоці) і протиточні (активний рух назустріч екстрагенту і рослинного до матеріалу).

Розглянемо особливості окремих способів екстрагування.

Найбільш простими способами екстрагування є статичні і, у їх числі, найпростіший метод – метод настоювання, мацерації (лат. *macerare* –

вимочувати, намочувати), застосовуваний при виготовленні екстрактів, настоек. Дещо складніші ремацераційні методи (багаторазове видалення), зокрема, метод бісмацерації, широко застосовуваний при виробництві густих і сухих екстрактів.

В даний час мацерація в цьому «класичному» вигляді не відповідає вимогам інтенсифікації виробництва і використовується тільки досить в малій кількості процесів [41].

Перевагою цього способу є простота методу і обладнання. До недоліків можна віднести :

- а) неповнота екстракції діючих речовин (менше 90 %);
- б) більша тривалість процесу;
- в) завищений вміст баластних речовин у витягах (ВМС, пектини, слизу, білки та ін.);
- г) трудомісткість (подвійне пресування, промивка шроту).

Зараз шукаються і впроваджуються нові форми мацерації з максимальною динамізацією всіх видів дифузії. Прикладами таких модифікацій мацерації є:

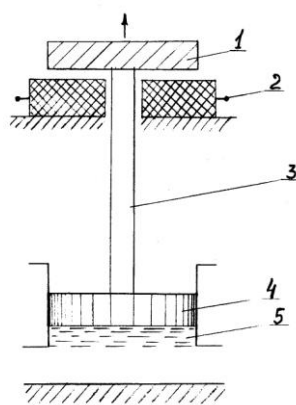
- 1) вихрова екстракція – турбоекстракція;
- 2) екстракція з використанням ультразвуку (акустична);
- 3) електроімпульсної та інші методи імпульсної обробки сировини;
- 4) відцентрова екстракція;
- 5) дробова мацерація та ін.

На вихід діючих речовин впливають інтенсивність і тривалість ультразвукового опромінення, температура екстрагенту, співвідношення сировини і протікання процесу в часових межах до 40 хв. (велика тривалість майже не підвищує вихід діючих речовин, але помітно впливає на їх стабільність). Оптимальною частотою ультразвукового опромінення є 21 – 22 кГц. Підвищення інтенсивності веде до зменшення виходу.

Рекомендована питома потужність опромінення – не більше 2...2,2 Вт/см².
Концентрація твердої фази – не більше 10%, тобто 1:10.

Серед багатьох факторів інтенсифікації екстракції ведучими є зміни швидкості, температури і тиску. Зміни цих параметрів досягаються за допомогою різних фізичних та електрофізичних прийомів імпульсного магнітного поля (тиск $1 \cdot 10^9$ Па), термічної і механічної дії лазерного променя на екстрагент з сировиною ($2 \dots 3 \cdot 10^{22}$ Па), акустичного випромінювання та імпульсного електричного розряду (до 10^9 Па). Перевага електрогідравлічного ефекту, в порівнянні з будь-яким з перерахованих методів, полягає у великій надійності та відтворюваності процесу, можливості його автоматизації.

2.1 метод. У магніто-імпульсному екстракторі рис.1.8 під дією змінного електромагнітного поля коливається рухлива електропровідна мембрана, що переде імпульсний рух екстрагенту. У результаті її коливального руху утворюється плоский імпульс знакозмінного тиску, який і сприяє екстракції за рахунок того що в екстрагенті виникає процес кавітації [41].



1 – металевий диск; 2 – індуктор; 3 – штанга;

4 – поршень; 5 – робоча камера

Рисунок 1.8 – Схема магніто імпульсної апарату.

У магніто-імпульсному апараті амплітудні коливання передаються через диск 1, що лежить на індукторі 2, з'єднаному з допомогою штанги 3 з поршнем 4. Поршень рухається в робочій камері екстрактора, наповненого до нижньої площини поршня екстрагентом («дзеркало» в перколяторі).

При подачі імпульсу в індуктор наведене електромагнітне поле виштовхує диск 1, який через штангу 3 піднімає поршень. Відбувається множинний розрив рідкого середовища, що повторюються з частотою подачі електричного імпульса до котушки індуктора [41...42].

2.2 метод. До фізичних способів впливу на процес екстракції можна віднести і імпульсну обробку лікарської сировини, зокрема електроімпульсний метод екстракції, рис. 1.9.

При проходженні через рідину спеціально сформованого високовольтного імпульсного розряду в її товщі виникають надвисокі ударні коливання гідравлічні тиску порядку $1 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^9$ МПа, і потужні кавітаційні процеси [41].

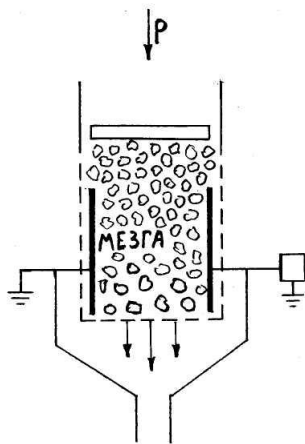


Рисунок 1.9 – Пристрій імпульсного електроплазмолізатора

Цей метод дозволяє створювати потужні гідравлічні удари із заданою частотою – від долей Гц до декількох десятків кГц. Тривалість кожного удару – 50...100 мкс, а ККД перетворення електроенергії в цих установках становить більше 90%.

Цей метод надзвичайно перспективний, хоч і не позбавлений таких недоліків, як можливість механокрекінга молекул, велика гучність шуму за рахунок гідравлічних ударів, собівартість продукту вище, ніж у випадку методу мацерації.

2.3 Відцентрова екстракція. Здійснюється з використанням фільтруючої центрифуги. За рахунок відцентрових сил первинний сік приділяється з клітинного матеріалу, на його місце подається свіже екстрагент, який знову видаляється з матеріалу. Екстрагент циркулює до насичення, а потім замінюється новим.

Метод забезпечує значне прискорення екстракції був запропонований проф. Ольшевським (Вроцлавська мед. Академія, Польща, 1959 р.).

При електроімпульсному способі інтенсифікації екстракції коливальний рух рідини утворюється при створенні в ній високовольтного розряду та виділення потужного електромагнітного випромінювання в дуже короткі проміжки часу. Високе значення миттєвої потужності, яка виділяється при імпульсному електричному пробі рідини за рахунок розряду конденсатора створює електрогідравлічний ефект в десятки тисяч атмосфер і переміщення рідини зі швидкістю сотень метрів в секунду – створюється мікробибух [41].

Аналогічно електрогідравлічному ефекту сильні гідравлічні хвилі виникають всередині рідини при поглинанні нею світлового променя квантового генератора (лазера). При цьому оболонка клітин сировини розривається, надлишковий тиск в ударній хвилі – близько мільйона атмосфер. Ефект проявляється в ще більш короткі проміжки часу, ніж при електричному розряді, що обумовлено малою тривалістю світлового імпульсу, що несе заряд енергії великої потужності.

2.4 метод. Дробова мацерація або ремацерація. Ця модифікація передбачає епізодичну зміну різниці концентрацій на межі розділу фаз за

рахунок оновлення екстрагенту. При цьому екстрагент (п'яти або десятикратні обсями) розділяється на порції і час екстракції, теж розділяється на періоди, а саме: якщо екстракт готується в співвідношенні 1:5, то спочатку рослинний матеріал екстрагується 60% часу трьохкратним об'ємом екстрагенту, після пресування екстракція здійснюється однократним об'ємом чистого екстрагенту протягом 30% часу і нарешті в протягом 10% часу – залишковий одноразовий об'ємом екстрагенту [42]. Якщо ж екстракт готується в співвідношенні 1:10, тоді зазначені обсяги екстрагенту подвоюються, тобто 6:2:2, що в підсумку дасть десятикратний об'єм. З статичних багатоступеневих методів у виробництві використовується метод Н.А. Чулкова – протivotочна ремацерація з незакінченим циклом.

2.5 метод. З динамічних (періодичних) методів у виробництві використовується одноступінчатий періодичний спосіб – спосіб перколяції. Найменування методу походить від лат. *percolare* – проціджувати, забезпечувати.

Перколяція – це безперервна фільтрація, проціджування екстрагенту крізь шар сировини. Здійснюється в спеціальних ємностях, що представляють собою циліндр з конічним дном і краном внизу.

Перколяція ведеться до «повноти» виснаження, тобто до того часу, коли в сировині залишається настільки мала кількість діючих речовин, що подальше вилучення стає економічно недоцільним. Повноту вилучення визначають візуально по знебарвленню перколята або якісними реакціями на діючі речовини – алкалоїди, танати, глікозиди, кислоти, тощо. Після цього екстракт розбавляється чистим екстрагентом, якщо його об'єм вийшов менше розрахункового або вміст діючих речовин вище стандарту.

Якщо ж екстракт містить діючих речовин менше норми, то він ні не може бути сконцентрована упарюванням. У такому випадку повторно проводиться процес екстракції, але з підвищеним вмістом діючих речовин

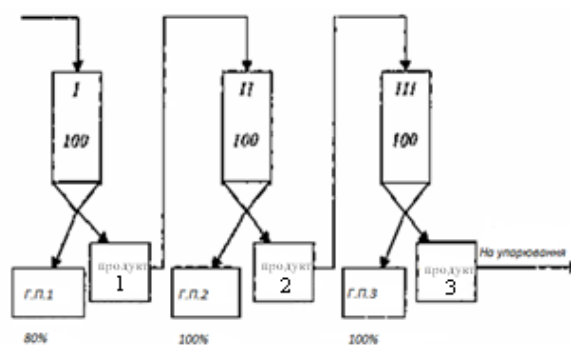
(береться більш якісна сировина, знижується швидкість перколяції, тощо).

В галеновому виробництві більш широко застосовуються періодичні багатоступінчасті методи реперколяції (із закінченим або незакінченим циклами) сутність яких полягає у використанні батарей дифузоров (перколяторів). При цьому екстракт з одного перколятора використовується для перколяції сировини в наступному перколяторі. Таким чином екстрагент, проходячи через таку батарею апаратів з сировиною, насичується діючими речовинами в необхідній кількості [42].

Свіжий екстрагент надходить завжди в екстрактор з найбільш виснаженою сировиною, а екстракт отримують з екстрактора зі свежезавантаженою сировиною.

Реперколяція з розподіленням сировини на рівні частини із закінченим циклом проводиться в батареї перколяторів рис. 1.10 [43].

Кількість перколяторів в батареї залежить від властивостей сировини, чим важче екстрагується сировина, тим більше число перколяторів входить в батарею.



Г.П.1 – перша порція готового продукту, 80%; Г.П.2 – друга порція готового продукту, 100%; Г.П.3 – третя порція готового продукту, 100%; 1, 2, 3 бункери – відповідно з 1-го, 2-го, і 3-го перколяторів

Рисунок 1.10 – Схема реперколяції розподілом сировини на рівні частини з повним циклом

Сировину, розділену на рівні частини, завантажують у перколятори. У 1-му перколяторі сировину замочують для набухання протягом 4 – 6 год, після чого в перколятор подають екстрагент до «дзеркала» і витримують 24 год. Потім перколюють в окрему ємність, отримуючи 80 % готового продукту (Г.П.1 – 80 %) по відношенню до маси сировини в цьому перколяторі.

Перколяцію продовжують до повного вилучення сировини в іншу ємність – отримують «продукт 1». Цим «продукт 1» проводять екстракцію в 2-му перколяторі, з якого отримують готовий продукт (Г.П.2 – 100 %) у кількості, що дорівнює 100 % від маси сировини в перколяторі і «продукт 2». Екстрактом 2 проводять екстракцію сировини в 3-му перколяторі, з якого отримують (Г.П.3 – 100 %) готовий продукт 3 в кількості, рівній 100% від маси сировини в перколяторі і «продукт 3» [44]. Так ведуть процес у кожному наступному перколяторі, якщо їх більше 3-х. Екстракт останнього перколятора упарюють до концентрації 20% готового продукту, злитого з 1-го перколятора. При цьому отримують на 300 кг сировини рідкого екстракту: $80+100+100+20 = 300\text{кг}$, тобто у співвідношенні 1:1 [45].

Реперколяція за методом Босини рис. 1.11.

Сировину завантажують в рівних кількостях в кожен перколятор батареї.

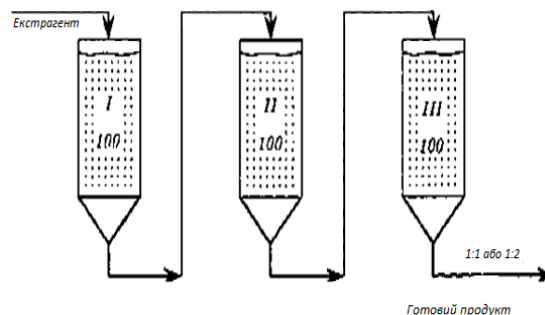


Рисунок 1.11 – Схема реперколяції по Босині.

Сировину в 1-му перколяторі екстрагують чистим екстрагентом, в наступних – екстрактами після вилуження сировини з попередніх перколяторів [46]. Число перколяторів підбирають таким чином, щоб кількість продукту при отриманні екстракту з останнього перколятора було в об'ємі, що дорівнює всій масі матеріалу, що екстрагується, тобто 1:1.

Реперколяція з поділом сировини на нерівні частини по фармакопеї США та Німеччини. Ці варіанти реперколяції є офіційною технологією у зазначених країнах.

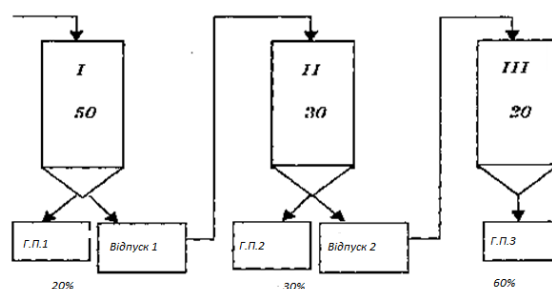
Роботу починають з найбільшою порцією сировини і обробляють її чистим екстрагентом. Екстракт збирають у два прийоми: готовий продукт 1 у кількості 20% від загальної кількості сировини і сировину, яку використовують для перколяції в 2-му перколяторі. З 2-го перколятора отримують готовий продукт 2 в кількості 30 % від загальної кількості сировини і збіднену сировину 2, яка використовується для 3-го перколятора. З 3-го перколятора збирають 50 % готового продукту по відношенню до маси сировини [47, 48].

Згідно фармакопеї США вихідна сировина приймається за 100% і завантажуються в перколятори у співвідношенні 5:3:2.

Відповідно до Німецької фармакопеї всю суху сировину завантажують у три перколятора у співвідношенні 5:3, 25:1,75 і проводять процес, аналогічно описаному вище, для фармакопеї США.

Реперколяція з поділом сировини на нерівні частини по фармакопеям США та Німеччини можуть застосовуватися для невеликих виробництв при отриманні незначної кількості продукту, тому що в цих модифікаціях реперколяції сировина в 2-му і в 3-му перколяторах вилужується не повністю. Найменше сировина вилужується в 3-му перколяторі (Рисунок 1.12).

Метод реперколяції по Чулкову був запропонований в 1943 р. і знайшов застосування у фармацевтичних виробництвах, які тривалий час працюють за цією схемою [47, 48]. Екстрагування проводять в батареї з чотирьох і більше перколяторів. Розрізняють два періоди: у пусковий період щодня завантажують по одному перколятору і злив готового продукту не проводять. У кожен перколятор завантажують рівну кількість сировини, яку попередньо заливають рівною кількістю чистого екстрагенту (для 1-го перколятора) або екстрактом, отриманим з попереднього перколятора (для 2-го і всіх наступних перколяторів). Набряклу сировину завантажують у перший (хвостовий) перколятор, заливають екстрагентом до дзеркала і залишають на добу. Наступного дня з першого перколятора зливають екстракт у два прийоми: першу частину – в об'ємі, що дорівнює масі сировини, завантаженого в перколятор, яка використовується для замочування сировини для другого перколятора, і другу частину – у подвійному об'ємі по відношенню до маси сировини, що використовується для настоювання сировини в другому перколяторі. У цей час у перший перколятор подають свіжий екстрагент в кількості, що дорівнює сумі екстрактів.



Г.П.1 – готовий продукт 1, в кількості 20% від загальної маси сировини;
 Г.П.2 – готовий продукт 2, в кількості сировини 30% від загальної маси сировини; Г.П.3 – готовий продукт 3, в кількості 50% від загальної маси сировини

Рисунок 1.12 – Схема реперколяції з розділенням сировини на нерівні частини по фармокопії США.

На третій день з другого перколятора продукцію збирають також у два етапи – для роботи з сировиною, призначеною для завантаження в третій перколятор. У другий перколятор подають екстракти з першого перколятора, а до першого знову подають свіжий екстрагент. Далі процес проводиться аналогічно. Через добу після завантаження останнього перколятора починається робочий період. У цей час з останнього перколятора зливають першу порцію готового продукту в об'ємі, що дорівнює масі сировини в цьому перколяторі. Одночасно з першими перколятора зливають екстракти з усіх апаратів.

Друга і третя порції свіжого екстрагента $V_1 = V_2$ можуть бути визначені з рівняння [47]:

$$V_2 = V_3 = \frac{V - PK}{3}.$$

Такий метод екстрагування застосовують для фітохімічного виробництва невеликих об'ємів і в лабораторних умовах. При використанні цього методу в останньому і передостанньому перколяторах продукти з сировини вилужується не повністю, так як обробка проводиться не чистим екстрагентом [48].

У СНД набула поширення модифікація противоточного багатоступінчастого екстрагування, розроблена у Всеросійському науково-дослідному інституті фітопатології Россільхозакадемії: сировина подається до трьох екстракторів. У перший екстрактор екстрагент заливають до “дзеркала” і залишають на 24 години, екстракт зливають і нею заливають сировину в другому екстракторі, одночасно заливають екстрагент і в першому екстракторі. Обидва екстрактори залишають на 2 год, потім екстракти з другого вливають і заливають нею сировину в третьому екстракторі зі свіжим сировиною, екстракт з першого екстрактора зливають в другий, настоюють 2 години. Сировина з першого екстрактора

відділяється від екстракта. Через 2 години з третього екстрактора отримують першу партію готового продукту. Екстракт з другого знову зливають і заливають у третій екстрактор і есвтрагують 2 год. Сировину з другого відділяється від екстракта.

Через 2 години з другого екстрактора отримують другу партію готового продукту. Сировина відділяється від екстракта і всі екстракти змішують, відстоюють 7 діб та фільтрують.

В умовах великотоннажного виробництва схеми протечійного екстрагування використовують більшу кількість перколяторів.

2.6 метод. Протиточний метод екстракції періодичної дії. Робота такої батареї екстракторів ділиться на пусковий період, робочий та період завершення роботи наприкінці виробництва. Робочий період може тривати місяцями або навіть роками [44...48].

Пусковий період: рослинний матеріал завантажують в 1 екстрактор і сюди з напірного бака заливають екстрагент. Потім таким же способом завантажують екстрактор VI, куди з бака подають екстрагент. Заповнений екстрактор залишають для екстракції. Потім по попередньому способу заповнюють екстрактори V, IV і III. Екстрагент з бака протікає послідовно через всі екстрактори, поступово насичуючись продуктом. З екстрактора III він витікає в кінцевий бак вже максимально насиченим – концентрованим. Потім включають екстрактор II і відключають екстрактор I.

Робочий період: починається з другого вмикання екстрактора I. При цьому його відключають від батареї, вивантажують відпрацьовану сировину. Екстрактор I завантажують свіжою рослинною сировиною. Тим часом з бака свіжий екстрагент надходить в екстрактор VI, де знаходиться відпрацьованої сировини з мінімальним вмістом необхідного продукту. У даному випадку цей екстрактор називається хвостовим. Розчинник проходячи через екстрактори VI, V, IV, III і II, насичується

екстрактивними речовинами, і його відводять в кінцевий бак. Екстрактор II, що містить сировину з максимальним вмістом необхідного продукту, з якої відводять продукт, називають головним [46].

Після очищення сировини в екстракторі VI, його відключають від батареї для вивантаження її і завантаження нової. У той же час включають екстрактор I зі свіжим матеріалом. Тепер хвостовим стає V-екстрактор, а головним I-й, з якого в кінцевий бак спускають концентрований продукт і процес повторюється.

У продовж всього процесу екстракції один екстрактор знаходиться під вивантаженням відпрацьованої сировини і завантаженням нової сировини. Чистий екстрагент завжди надходить в хвостовій екстрактор з відпрацьованою сировиною з мінімальним вмістом необхідного продукту. Концентрований екстракт відбирають з головного екстрактора зі свіжою сировиною [46]. Всі екстрактори послідовно стають і хвостовими і головними.

При закінченні виробництва послідовно вимикають хвостові екстрактори, але нових екстракторів зі свіжим сировиною не вмикають. При цьому виходять менш концентровані екстракти, ніж у робочому періоді, ці екстракти збирають окремо в кінцевий бак.

Батарейні екстрактори, описані вище поряд з позитивними якостями (одержання концентрованого екстракта, безперервність процесу) мають і деякі недоліки: велика витрата робочої сили, громіздкість устаткування, неможливість автоматизації процесу [44]. Більшу перевагу мають способи безперервного екстрагування в апаратах з активним (прямоточним або протитечійним рухом сировини і екстрагента) процесом екстракції.

Безперервне екстрагування (динамічні методи прямо- і протитечійні з рухом екстрагента та/або сировини безперервно).

Загальний принцип цих способів полягає в наступному: матеріал, що надходить у спеціальні барабани, постійно переміщується за допомогою шнеків, шкребків, транспортних стрічок, тощо. З протилежного кінця екстрактора надходить екстрагент, який рухається назустріч матеріалу. При зіткненні і перемішуванні сировини і екстрагента відбувається екстрагування корисних речовин. З одного кінця екстрактора виходить концентрований розчин, а з протилежного видаляється очищений матеріал.

2.7 метод. Екстракція зрідженими газами. Екстракція зрідженими газами – один з новітніх і перспективних способів екстракції матеріалу, що містить леткі і нестійкі речовини, такі як ефірні масла, серцеві глікозиди, фітонциди, рослинні гормони, тощо [47].

При використанні в якості екстрагента зріджених газів, таких як бутан, бутанпропан, азот, аміак, вуглекислота, фреон, аргон, тощо, що мають температуру кипіння нижче кімнатної, окислення, розкладання і втрати цінних речовин та їх властивості при випаровуванні не буде, тому, що ці екстрагенти випаровуються при кімнатній температурі.

У СНД освоєна екстракція рослинної сировини скрапленим газом CO_2 при кімнатній температурі (не більше 28°C) і тиску 6,5...7,0 МПа. В'язкість рідкої фази CO_2 в 14 разів менше води, і в 65 разів – етилового спирту. Температура кипіння зрідженого CO_2 лежить в межах від $-55,6$ до $+31^\circ\text{C}$. Це дозволяє швидко видаляти газ з екстракту і зберігати екстраговані речовини у екстракті без деструкції.

У хімічному відношенні скраплений газ CO_2 проявляє повну індиферентність стосовно до сировини, екстрагованих речовин, матеріалів апаратури. Пожежо- і вибухобезпечна. Кількісний вихід діючих речовин при вилуженні зрідженими газами досягає 88 – 98 %, що вище, ніж у відомих способах екстракції (рис. 1.13). Основним елементом установки є вертикальна колонка, що складається з ряду послідовно з'єднаних камер 1,

2, 4, 5, 8. Камера 1 для замочування сировини у скрапленому газі CO₂, камера 2 зниженого тиску для вибухового руйнування сировини, екстрактор 4, випарник 5 для звільнення шроту від CO₂; камера 6 зниженого тиску для видалення зі шроту залишків розчинника [48].

Усередині колони знизу вгору рухається безперервний ланцюг з контейнерами 7, заповнених сировиною. Рослинна сировина завантажується в сітчасті кошики, які вставляються в контейнери, що входять в камеру 1, де відбувається насичення сировини рідкою фазою CO₂, що поступає зі збірника 15 насичує сировину та переходить в камеру 2, де підтримується знижений тиск.

В результаті різкої зміни тиску скраплений газ, що міститься в сировині, різко змінює агрегатний стан, що викликає руйнування сировини і зниження температури.

Пари CO₂ відводяться через циклон. Подрібнена сировина переходить в екстрактор 4, де здійснюється протиточний контакт сировини з розчинником у збірнику 15. Отриманий екстракт через фільтр 10 надходить в дистилятор 12, з нього пари надходять знову в конденсатор 16, а екстракт періодично відбирається через нижній вентиль.

Рослинна сировина після екстракції переміщується в камеру 5, де здійснюється випаровування зі шроту залишків скрапленого CO₂, перегрітою водяною парою. Залишки CO₂ у шроті в камері 8 скидаються через циклон 6 в конденсатор 16 на скраплення. Після виходу контейнерів з колони на ниспадаючій гілці ланцюга відбувається їх розвантаження.

Схема заводської установки: екстрактори, що мають форму подовжених перколяторів, діаметром – 20-30 см, висотою – 1,5 м, товщиною стінок 5 см, виготовлених з нержавіючої сталі. Завантажувальні і розвантажувальні кінці екстракторів герметизуються кришками на болтах. Екстрактори встановлено у схему паралельно [47].

Робота починається з подрібнення сировини, для чого воно дробиться на подрібнювачах: дезинтеграторі, вальцевих та кульових млинах або зрідженим газом. У цьому випадку матеріал після вальців поміщається в автоклав, герметизується, насичується скрапленим CO_2 , а потім різко скидається тиск – рідина миттєво скипає, розриваючи при цьому сировину на дрібні частки.

Сухий рослинний матеріал завантажується в екстрактор, герметизується, створюється тиск газоподібної CO_2 з балонів до 6,0-7,0 МПа, Потім зверху подається рідка фаза CO_2 в 3...6 – кратному об'ємі від кількості сировини (при закритих нижніх кранах) і настоюється при кімнатній температурі протягом часу від 15 хв. до 1,5...3 год [47], в залежності від властивостей сировини і діючих або екстрактивних речовин. Міцела (екстракт) пропускається через фільтр, подається у випарник, екстрагент уварюється при кімнатній температурі (в парову оболонку подається тепла вода – 25...40°C).

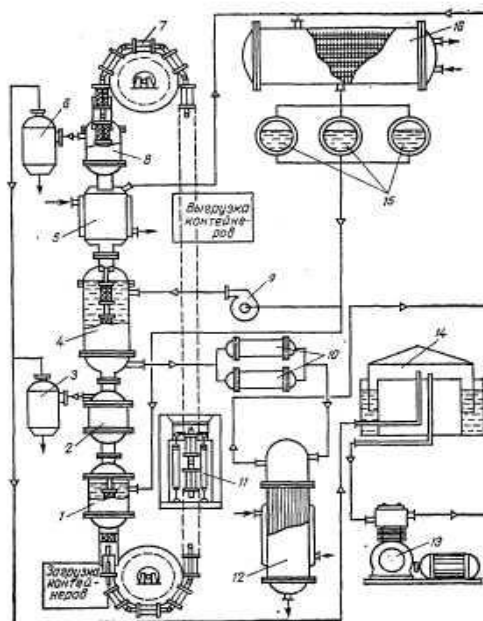
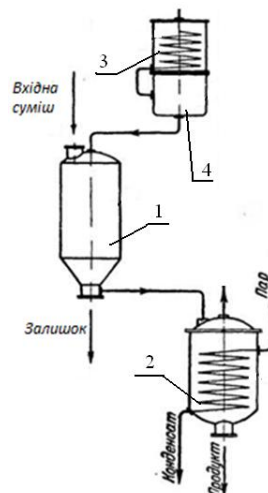


Рисунок 1.13 – Установа для безперервної екстракції сировини скрапленим CO_2 .

Газоподібна фракція CO_2 , нагнітається в конденсатор, де знову перетворюється в рідину і знову подається на сировину. Після видалення з сировини кінцевого продукту в першому екстракторі підключається другий, а перший заповнюється новою порцією сировини і процес повторюється.

1.6.2 Методи екстракції та схеми апаратів і екстракційних установок

Найпростіша схема екстракційної установки періодичної дії для екстрагування твердих тіл зображена на рис. 1.14. Суміш, що підлягає екстрагуванню, завантажується в екстрактор 1, куди одночасно заливають і певну кількість чистого розчинника. Через деякий час, коли з суміші в розчин перейде деяка кількість речовини, що вилучається, і розчин досягне необхідної концентрації, його спускають в перегінний куб 2, де відбувається процес відгону розчинника [49].



- 1 – екстрактор; 2 – перегінний куб; 3 – холодильник-конденсатор;
4 – збірник розчинника

Рисунок 1.14 – Схема екстракційної установки для екстракції з твердих тіл

Пари розчинника з перегінного куба направляються в холодильник-конденсатор 3, де вони охолоджуються водою і конденсуються, отриманий конденсат (чистий розчинник) збирається в збірнику 4, з якого надходить знову в екстрактор для наступної обробки суміші. Цей процес повторюють до тих пір, поки з оброблюваної суміші не буде вилучено задану кількість речовини, що екстрагується [49].

Потім твердий залишок у екстракторі піддають обробці паром або нагріванню для відгону з нього залишків розчинника, по закінченні вилучення залишок вивантажують. Після цього в екстрактор завантажують нову порцію суміші, і процес починається знову і в тій же послідовності.

При такому методі роботи тільки перше екстрагування дає концентрований розчин, тому, що в цьому випадку розчинник приводиться в контакт з концентрованою вихідною сумішшю. Друга, третя і наступні порції розчинника, потрапляючи в екстрактор, взаємодіють з усе менш концентрованою сумішшю і з неї вилучається все менша кількість розчинного компонента. Для повного вилучення даного компонента потребуються значні кількості розчинника і тривалий час обробки.

Екстрагування за такою схемою вимагає громіздкої апаратури і є неекономічним. Більш ефективно проводити екстрагування в групі екстракторів, з'єднаних послідовно в багатокорпусну установку [49].

У цьому випадку суміш, яку екстрагують, завантажують в усі екстрактори одночасно, розчин надходить в один з екстракторів, рухається через нього, а потім послідовно проходить всі екстрактори. З останнього екстрактора концентрований розчин прямує в перегінний куб.

Пари розчинника із перегінного куба надходять в холодильник-конденсатор [49], отриманий конденсат збирається в збірник, з якого потім передається знову в перший екстрактор.

Процес проводять до тих пір, поки в першому екстракторі ступінь вилучення даного компоненту не буде доведена до бажаної. Після цього

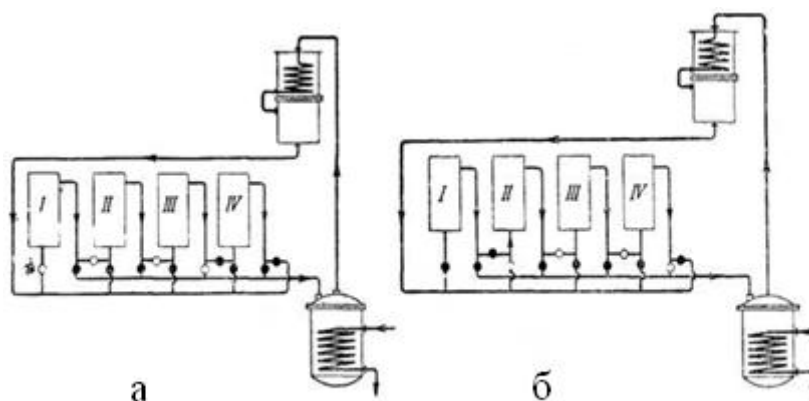
перший екстрактор вимикають, розчин з нього спускають в перегінний куб для відгону розчинника, а в екстрактор завантажують свіжу порцію суміші, що обробляється.

Екстрактор, завантажений свіжою порцією суміші, включають в роботу останнім, першим же по ходу розчинника стає екстрактор, що був перед цим другим. Потім, по черзі, встановлюють другий, третій екстрактор і процес продовжується.

Схема роботи багатокорпусної екстракційної установки періодичної дії наведена на рис. 1.15. Як показано на рис. 1.15 а, перші три екстрактори задіяні у процес, а четвертий виведений з процесу і розвантажується.

На рис. 1.15 б показаний перший екстрактор під розвантаженням, чистий розчинник надходить у другий апарат установки [49].

У багатокорпусній екстракційній установці розчинник, переходить з одного екстрактора в інший і вилучає з вихідної суміші цільовий компонент і поступово набуває заданої концентрації. При цьому витрати розчинника на одиницю маси компонента, що вилучається, є значно меншою, ніж при проведенні процесу в однокорпусній установці.



I – IV – екстрактори; • - кран відкритий, ° - кран закритий

Рисунок 1.15 – Схема екстракційної установки для твердих тіл

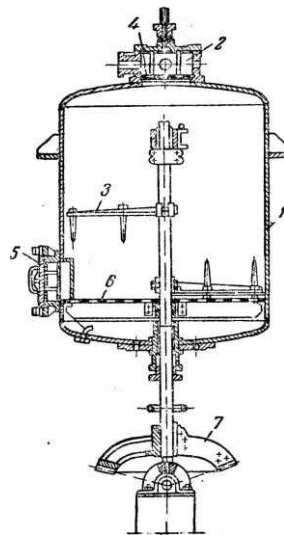
Екстрактор, який найбільш часто використовується в багатокорпусних установках періодичної дії (рис.1.16), є циліндричним

вертикальним резервуаром 1 з верхнім завантажувальним люком 2 і мішалкою 3. Під кришкою верхнього люка встановлюють сітку 4, яка зменшує винос твердих частинок матеріалу, що екстрагуються при вивантаженні екстрактора.

Безпосередньо під нижнім люком 5 розташоване «псевдо» сітчасте днище 6, покрите тканиною або металевою сіткою, на яке завантажують матеріал, що екстрагується [50].

Розчинник надходить в екстрактор зверху, проходить через завантажений матеріал і вилучає з нього розчинні компоненти. З цього апарату розчин направляється до наступного екстрактору або до перегонного кубу.

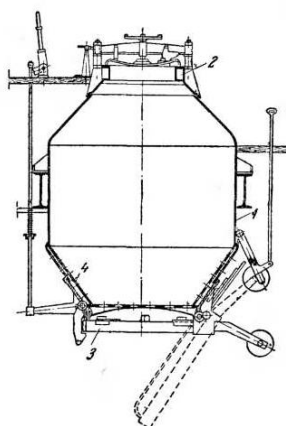
Процес екстрагування протікає при підвищених температурах значно швидше, ніж на холоді, а вважаючи та те, що розчинник, проходячи через всі апарати екстракційної установки, охолоджується, то для його підігріву між екстракційними апаратами встановлюють парові підігрівачі.



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

Рисунок 1.16 – Екстракційний апарат з мішалкою

На рис.1.17 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 [50].



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

Рисунок 1.17 – Екстрактор (дифузор)

Для ущільнення кришок використовується гідравлічний затвор, в жолобкові канали кришок дифузора закладаються гумові трубки, в які подають воду під тиском 0,1 МПа. Такі дифузори зазвичай встановлюють у вигляді батарей з 12 – 14 апаратів з проміжними підігрівачами для рідини.

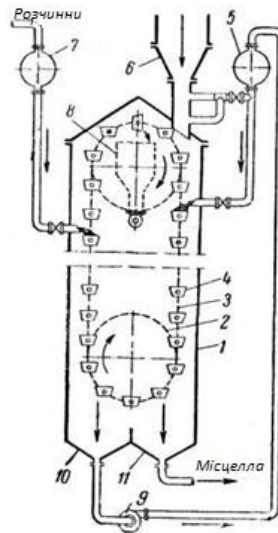
Якщо твердий матеріал, що піддається екстракції, є тонкодисперсним осадом, який здатний перебувати у вигляді суспензії в розчиннику, що має місце, наприклад, при вилужуванні руд і важких осадів, попередньо подрібнених до частинок розміром, порядку 200 мкм, то процес екстрагування може бути здійснено значно простіше. У цьому випадку для вилужування можна використовувати будь-яку посудину, споряджену пристроями для перемішування, у вигляді лопатевих чи пропелерних мішалок або повітряного барботажу. 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 для відділення твердих зважених речовин безперервно встановлюють фільтри.

Екстракційні установки з екстракторами періодичної дії зазвичай дуже громіздкі, мало продуктивні і обслуговуються вручну. Тому більш доцільним для екстрагування твердих тіл є застосовувати установки безперервної дії.

Екстрагування з твердих матеріалів досить поширене при вилученні рослинних масел з насіння, розчин масла в розчиннику, що виходить при такій екстракції, зазвичай називають місцела. На рис. 1.18 зображено схему пристрою одного з екстракторів безперервної дії, що застосовується для отримання місцели. Екстрактор є прямокутною вертикальною камерою 1, всередині якої на двох зубчастих колесах 2 безперервно обертається безкінечний ланцюг 3 з укріпленими на ньому металевими кошиками 4 з перфорованими днищами.

У правій частині камери лотки переміщуються зверху вниз, в лівій – знизу вгору. Під час знаходження лотків в крайньому верхньому положенні в правій частині камери в них з бункера 6 безперервно подається вихідний матеріал, що піддається екстракції; потім з напірного бака 8 кошики заповнюються частково насиченою місцелою, отриманою в лівій частині камери. При русі лотків місцела перетікає через отвори в днищах лотків послідовно з одного лотка в інший і збирається у вигляді кінцевого продукту в правій кінчній нижній частині камери 11, з якої і передається на подальшу обробку.



- 1 – камера; 2- зубчаті колеса; 3 – ланцюг; 4 – лоток; 5, 7 - напірні баки;
 6 – завантажувальний бункер; 8 – розвантажувальний бункер;
 9 – насос; 10,11 – конічні днища

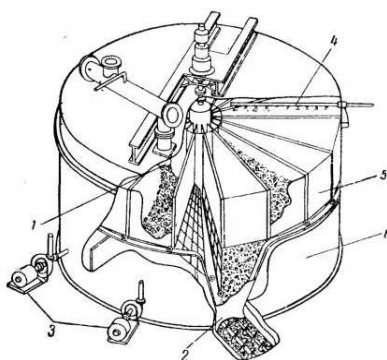
Рисунок 1.18 – Лотковий екстрактор

У лівій частині камери, як це показано на рис.1.18, у верхні лотки подається свіжий розчинник, який також перетікає з одного лотка в інший і остаточно вилучає олію з матеріалу. Частково насичена місцелла збирається в лівому конічному днищі 10 і з нього насосом 9 закачується в напірний бак 5 [50, 51].

При підйомі кошиків від місця заповнення їх свіжим розчинником до крайнього верхнього положення вони повністю звільнюються від рідини, перекидаються і інертний матеріал з них виводиться до встановленого всередині камери бункеру 8, обладнаного шнековим транспортером.

Для вилучення рослинних олій з насіння знаходить застосування зображений на рис.1.19 ротаційний екстрактор [52]. Цей апарат є встановленим до парової оболонки циліндром, що обертається на вертикальній осі. Циліндр розділений всередині на ряд клиноподібних камер, оснащених підвісними перфорованими днищами. Циліндр має люки

– вгорі завантажувальний 1, а внизу розвантажувальний 2. Заповнення камер розчинником здійснюється за допомогою насосів 3, та зрошувальних пристроїв 4. Якщо, як це показано на рис.1.19, перша камера знаходиться під завантажувальним бункером і заповнюється екстрагованим матеріалом, то свіжий розчинник подається в передостанню камеру і, частково насичений розчинним у ньому компонентом з передостанньої камери, насосом перекачується в попередню камеру, де знову частково насичується розчинним у ньому компонентом, і з цієї камери насосом перекачується в попередню камеру, тощо, і нарешті, у вигляді насиченої місцели видаляється з камери, екстрактора. Звільнений від олії інертний матеріал розвантажується з екстрактора коли камера знаходиться над розвантажувальним люком [53].



1 – люк завантажувальний; 2 – люк розвантажувальний; 3 – насоси;
4 – зрошувальний пристрій; 5 – камера; 6 – парова оболонка

Рисунок 1.19 – Ротаційний екстрактор

Таким чином, ротаційний екстрактор працює за принципом протитоку: свіжий розчинник взаємодіє з найбільш збідненим розчинним компонентом матеріалом і по мірі насичення олією переміщується назустріч екстрагуються матеріалу, найбільш насичений розчинник взаємодіє з найбільш багатим вихідним матеріалом, чим забезпечується більша продуктивність екстрактора і висока ступінь вилучення олії, що екстрагується.

1.6.4 Моделі процесу твердофазної екстракції

Для отримання якісних добрив на базі екстрактів гумінових солей, отриманих з тарфу або бурого вугілля необхідно створити та апробувати відповідну модель, що буде враховувати всі особливості сировини [54...58]. Твердофазна екстракція застосовується для підготовки і концентрування проб різної природи перед їх аналізом спектральними, електрохімічними, хроматографічними та іншими методами.

Багато років основними методами виділення, очищення і концентрування визначених речовин були рідинна екстракція, осадження, центрифугування, колонна і тонкошарова хроматографія. Така підготовка зразків є тривалим і багатоступеневим процесом, що вимагає витрати великої кількості особливо чистих (без домішок) розчинників і реактивів, додаткового обладнання і трудовитрат. При дослідженні об'єктів навколишнього середовища в натурних умовах необхідний відбір великої кількості проб, їх консервація і негайна доставка в стаціонарну лабораторію для проведення пробопідготовки та аналізу. Сукупність цих факторів істотно ускладнює і здорожує аналізи. Крім цього, перед дослідником постають часом нерозв'язні проблеми, пов'язані з недостатньою відтворюваністю результатів вимірювання, низьким ступенем вилучення і очищення визначених компонентів. Найбільше ці недоліки проявляються при проведенні екологічних та біохімічних аналізів, де оперативність отримання і достовірність даних є визначальними для життя і здоров'я людей [59].

Модель 1. Модель запропонована авторами [59...61]. Справжнім переворотом в практиці підготовки проб був запропонований більш ніж 20 років тому простий і ефективний метод, заснований на виділенні цільових компонентів шляхом сорбції на твердому носії. Метод був названий «твердофазна екстракція» (ТФЕ) («Solid – Phase Extraction» – SPE). У

більшості випадків ТФЕ – процес протікає за дискретною схемою «посадка – змив», нагадуючи ступеневе градієнтне елюювання, хоча можливі фільтраційний і витіснювальний варіанти. Таким чином, ТФЕ – метод подібний колонній хроматографії і заснований на специфічних взаємодіях компонента, що виділяється (або заважає його визначенню у компонентах матриці) з сорбентом, що знаходяться в невеликому патроні («Cartridge»).

Патрон зазвичай складається рис. 1.20 з інертної поліетиленової або поліпропіленової оболонки, всередині якої міститься сорбент, щільно і рівномірно упакований між двома пористими фільтрами. Залежно від властивостей визначених компонентів, їх кількості та концентрації, а також властивостей розчину матриці, може бути вибраний один або кілька послідовно з'єднаних патронів з однаковими або різними сорбентами. У складних випадках доводиться розбивати процес ТФЕ – очищення на ряд підетапів, причому на кожному з них застосовують свої характерні парипатрони – елюенти, що виконують специфічні завдання, наприклад, попередня очистка, концентрування, тонке очищення, фракціонування цільових компонентів, тощо.

На малюнку зображено схематичну послідовність стадій процесу розділення компонентів розчину матриці на патроні для ТФЕ. Під терміном «розчин матриці» мається на увазі розчин або екстракт вихідного зразка («матриці») в тому чи іншому розчиннику, хоча в ряді випадків можлива пряма ТФЕ компонентів з гомогенних (газоподібних або рідких) матриць.

Для ТФЕ характерні більш широкі можливості варіювання природи і сили взаємодій зразка з сорбентом і елюентом, ніж для рідинної екстракції, внаслідок чого здійснюється більш селективне і кількісне виділення або більше тонке очищення цільових компонентів. За рахунок специфічних взаємодій можна селективно концентрувати і вилучати кожне

з визначених з'єднань або відокремлювати їх від компонентів, що заважають [61].

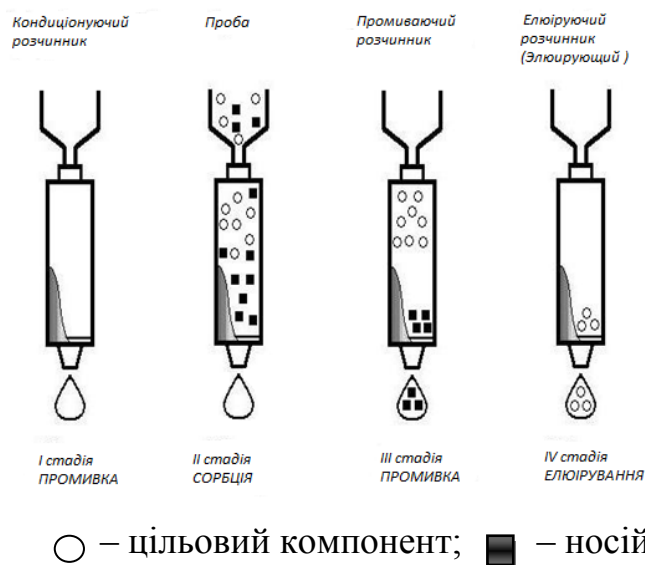


Рисунок 1.20 – Пробопідготовка

У тих випадках, коли матриця є багатокомпонентною системою, що вимагає більш детального дослідження, використання ТФЕ дозволяє провести фракціонування проби. На послідовно з'єднаних патронах можна одночасно виділяти і розділяти різні класи сполук: органічні та неорганічні, високо– і низькомолекулярні, неполярні, іонні, тощо. Значне скорочення кількості операцій, об'ємів розчинників і супутнього обладнання зменшують тривалість, трудовитрати, вартість пробопідготовки і точність подальшого аналізу.

На сьогоднішній день за кордоном випускається широкий асортимент пристроїв для твердофазної екстракції, що розрізняються природою, об'ємом сорбенту і конструкцією патронів. Найбільш відомі з них: «Sep-Pak» виробництва фірми Waters, «Bakerbond SPE» – фірми JT Baker, «Bond Elute», «Chem Elute» – фірми Varian.

У більшості випадків як наповнювач патронів використовуються сорбенти на основі силікагелю з хімічно модифікованими функціональними групами. Як і раніше, широко використовуються

патрони на основі оксиду алюмінію. Однією з найважливіших переваг цих сорбентів є висока інтенсивність сорбції та десорбції, що дозволяє працювати при досить високих швидкостях пропускання проби через патрон, що істотно прискорює проведення пробопідготовки.

Іншою перевагою цих сорбентів є сталість їх об'єму при контакті з органічними і водно-солевими розчинами. Сорбенти на основі силікагелю не вимагають тривалого попереднього набрякання і, після проведення короткочасної активації, кондиціонування або регенерації, готові до роботи.

Третьою особливістю модифікованих сорбентів слід вважати достатню хімічну стабільність, хоча вона і поступається полімерним сорбентам. Для її практичної оцінки важливо пам'ятати про короткочасність контакту розчинників, що використовуються в процесах концентрування та очищення, з поверхнею сорбенту, що прямо пов'язано з дискретним характером протікання процесів за схемою «посадка – змив». Наприклад, гідролітична стабільність оберненофазових (ОФ) сорбентів в реальних умовах експлуатації гарантується в діапазоні рН 1-10, тобто значно ширшому, ніж це прийнято для прямо фазних сорбентів з такою ж хімічною природою поверхні. Для одноразових (нерегенованих) патронів, що використовуються для попереднього очищення, цей діапазон ще ширший.

Модель 2. Модель запропонована авторами [62]. Методи математичного моделювання в наш час знаходять широке застосування для оптимізації хіміко-технологічних процесів [63...66]. Метою роботи автори вважають створення математичної моделі та програмного забезпечення призначеного для проведення розрахунків переробки концентрованих розчинів урану в каскаді протиточних екстракційних колон, підвищення ефективності роботи каскаду і досягнення необхідних технологічних

параметрів вихідних розчинів при змінних характеристиках концентрату урану.

У розглянутій схемі уран екстрагується з розчину органічної фази (30 % трибутилфосфат – розріджувач) в екстракційній колоні, а домішки частково виводяться з водно-хвостовим розчином (рис. 1.21). У розчин додається потік з виходу промивної колони. Органічна фаза, збагачена ураном, подається в промивну колону, де для підвищення степені очищення урану від домішок проводиться слабокислотна промивка екстракту. У реекстракційній колоні уран вилужується водним розчином азотної кислоти. В останній колоні проводиться регенерація екстрагента розчином соди для відновлення його властивостей. Екстрагент, що виходить з каскаду колон, накопичується в резервній ємності, з якої знову надходить у екстракційну колону.



Рисунок 1.21 – Технологічна схема каскаду екстракційних колон

Широке використання колонних апаратів (пульсаційних колон) (рис. 1.22) обумовлено рядом їх переваг: простота конструкції, надійність в

роботі, висока продуктивність, відсутність внутрішніх пристроїв, що вимагають огляду і ремонту, генерація пульсацій зовнішнім пульсатором, що дозволяє забезпечити герметизацію робочого об'єму апарату, малий час контакту фаз. Малий час контакту фаз призводить до того, що екстракційна система «розчин – екстрагент» виявляється нерівноважною по всій висоті колонни. Це викликає великі труднощі як у експериментально-лабораторному моделюванні процесів, так і в їх описі за допомогою математичних моделей. Крім того, розчини, що подаються на вхід екстракційної колонни, можуть значно відрізнятися за своїм складом. Адекватна математична модель екстракційного процесу дозволяє вирішувати багато завдань з управління технологічним процесом, прогнозуванню оптимальних режимів роботи каскаду в залежності від витрат і складів вхідних потоків, забезпечення ядерної безпеки.

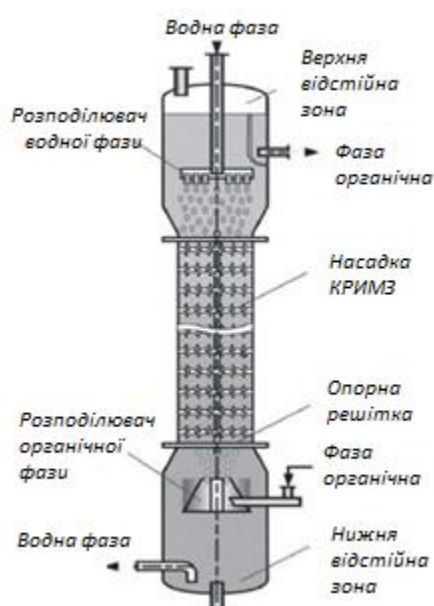


Рисунок 1.22 – Пульсаційна колона

У данній моделі при описі нерівноважного екстракційного процесу в колоні використовується математична модель, заснована на дифузійній кінетиці, коли швидкість масопереносу визначається тільки

швидкістю дифузії до границі розділу фаз [67]. На відміну від моделі змішувачів-відстійників, в якій на кожній ступені досягається рівновага за всіма компонентами між фазами, у запропонованій моделі в кожному малому елементі колони система «водний розчин – екстрагент» залишається нерівноважною.

Модель включає опис роботи каскаду пульсаційних колонн з урахуванням паразитних [62] об'ємів. Передбачається, що в паразитних об'ємах не відбувається зміни концентрації компонентів розчинів. Масообмін між водною та органічною фазами відбувається в екстракційній колоні, тому найбільше значення у створенні математичної моделі роботи каскаду має модель нерівноважного екстракційного процесу в колоні.

Математична модель пульсаційної колони включає в себе опис наступних процесів масопереносу: конвективний масоперенос з потоком водної (органічної) фази вздовж колони, поздовжнє перемішування фаз, масообмін між водною та органічною фазами. У моделі описується поведінка трьох основних компонентів (азотна кислота, ураніл і уран) і домішок (залізо, кремній, кальцій, торій, сірка, натрій, карбонат, та ін.), всього N компонентів. Враховується залежність в'язкості і густини суцільної фази від концентрацій компонентів і температури. Водна і органічна фази вважаються нестискуваними. Параметри системи можуть змінюватися по висоті колони і протягом часу, але залишаються постійними в довільному перерізі колони.

Система диференціальних рівнянь з урахуванням нелінійних алгебраїчних рівнянь ізотерм екстракції спільно з початковими і граничними умовами, що описує роботу каскаду протиточних екстракційних колон у нестационарному режимі, має вигляд:

$$\frac{\partial(x^i\Omega)}{\partial t} = \frac{\partial(v_B x^i\Omega)}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial Z} D_{np.B} \cdot \frac{\partial(x^i\Omega)}{\partial t} - j^i,$$

$$\frac{\partial(y^i(1 - \Omega))}{\partial t} = \frac{\partial(v_0 y^i(1 - \Omega))}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial Z} D_{np.o} \cdot \frac{\partial(y^i(1 - \Omega))}{\partial Z} + j^i,$$

де x^i (y^i) – концентрація i -того компонента у водній (органічній) фазі;

v_B (v_0) – швидкість руху водної (органічної) фази;

Ω – затримка водної фази;

$D_{np.B}$ ($D_{np.O}$) – коефіцієнт поздовжнього перемішування водної (органічної) фази;

Z – координата по висоті колони;

j^i – густина потоку i -того компонента з водної в органічну фазу.

Густина потоку i -того компонента між водної та органічної фазами визначається виразом:

$$j^i = k_x(x^i - x_p^i) = k_y(y_p^i - y^i),$$

$$k_x = \frac{D_{x,B}}{l_B} \cdot S_{y\phi},$$

$$k_y = \frac{D_{y,O}}{l_O} \cdot S_{y\phi},$$

$$f^i(x_p^i, y_p^i, T) = 0, (i, i = 1 \dots N),$$

$$x_{out}^i(t) = x_m^i(t - \tau),$$

$$\tau = \frac{V}{Q},$$

$$y_{out}^i(t) = y_m^i(t - \tau).$$

Авторами [62] створено програмно-технічний комплекс, який може бути використаний для підвищення ефективності та оптимізації роботи каскаду екстракційних колон, досягнення необхідних технологічних

параметрів вихідних розчинів при змінних характеристиках вихідного розчину.

Модель 3. Модель запропонована авторами [68]. На сучасному етапі розвитку виробництва рослинних олій екстракційний спосіб є найпоширенішим. Він забезпечує найбільш повне вилучення олії з олійної сировини. Основну перевагу екстракційного способу отримання рослинних олій в порівнянні з пресовим полягає у значному збільшенні виходів олій, особливо при переробці низькоолійного насіння [69].

Як відомо, екстракційні процеси є основними визначальними техніко-економічними показниками виробництва. Необхідність інтенсифікації і підвищення якості продукції твердофазного екстрагування вимагає збільшення інформації про умови рівноваги, гідродинаміці і кінетики процесів витягу [70].

Складність процесів екстрагування заключається в тому, що швидкість вилучення цільових компонентів залежить від великої кількості параметрів, які важко піддаються узагальненню та аналізу. Дійсно, компонент, який отримують, може знаходитися в твердому пористому матеріалі в твердому або рідкому стані. Твердий пористий матеріал може бути інертним носієм цільового компонента або взаємодіяти з ним, утримуватися за рахунок адсорбційних або інших сил. Розчинник може мати різну вибіркковість по відношенню до компонентів, міститися в твердій фазі, і, нарешті, структура твердого пористого матеріалу може по-різному надавати опір процесу вилучення. Крім того, на механізм процесу екстрагування впливають умови рівноваги і кінетика процесу [70].

Умови рівноваги характеризуються досягненням рівноважної концентрації компонента, що вилучається, в розчині і концентрації насичення та залежать від фізико-хімічних властивостей розчинника і цільового компонента, а також від температури і тиску. Власне екстрагування є гетерогенним масообмінним процесом, при цьому

здійснюється екстракція одного або декількох компонентів з твердої або пористої фази на основі їх вибіркової розчинності в рідкому (або пароподібному) екстрагенті [58 70].

Екстракційні процеси часто називають дифузійними, тому, що рушійною силою перенесення цільових компонентів з вихідної суміші в екстрагент є різниця концентрацій.

Механізм екстрагування залежить від стану частинок твердої фази, а також від температури, концентрації, часу і від природи розчинника (екстрагента).

При виробництві рослинних олій використовують індивідуальні технічно-чисті розчинники (аліфатичні вуглеводні, їх хлорпохідні, ароматичні вуглеводні і аліфатичні кетони) або суміші технічно чистих органічних розчинників один з одним і з водою.

Механізм вилучення цільових компонентів з твердих матеріалів визначається наступними стадіями: 1) рух розчинника (екстрагента) до цільового компонента, що знаходиться в твердому матеріалі; 2) взаємодія розчинника з компонентом, що вилучається; 3) перенесення маси вилученого компонента до границі розділу рідкої і твердої фази; 4) перенесення маси вилученого компонента через пограничний шар; 5) перенесення маси цільового компонента від пограничного шару в ядро потоку розчинника [58 70].

Для всіх процесів екстрагування розмір частинок є дуже важливим параметром, що впливає на швидкість процесу. У свою чергу, оптимальна дисперсність залежить від внутрішньої структури матеріалу, його набухання, змочуваності та інших фізичних властивостей. Для кожного процесу екстрагування дослідним шляхом може бути підібраний найбільш вигідний розмір часток, що забезпечує максимальну повноту вилучення. Вибраний розмір слід оцінювати (зпогляду його оптимальності) у

сукупності з іншими чинниками, що дозволяють інтенсифікувати процес вилучення [70].

Для інтенсифікації процесів розчинення і екстрагування використовують підвищення температури розчинників згідно з правилом фаз Гіббса, яке дозволяє визначити число ступенів свободи, або незалежних параметрів, необхідне для однозначного визначення умов рівноваги системи [70].

При екстрагуванні система найчастіше складається з двох компонентів (цільового компонента у твердму теплоносії) розчинника. Таким чином, в цій системі число ступенів свободи дорівнює 3 і можна довільно міняти (не порушуючи рівноваги) три параметри (наприклад, температуру, тиск і одну концентрацію) [70].

У практичних умовах менш складним здається перший шлях – зміна температури, але при цьому слід враховувати, що температура впливає на розчинність і швидкість протікання процесу.

Швидкість процесу зростає з підвищенням температури також внаслідок збільшення коефіцієнта дифузії:

$$D = \frac{\delta^2}{6 \cdot \tau} \cdot e^{\frac{E}{kT}}.$$

У результаті аналізу рівнянь дифузії для частинок твердої фази різної форми при $D = \text{const}$, тобто в умовах ізотермічного процесу вилучення в [69, 71] показано, що швидкість екстрагування прямо пропорційна температурі: при зниженні температури вона падає, а при підвищенні – зростає. Близько від екстремальних точок (температури замерзання і кипіння) залежність швидкості екстрагування від температури відхиляється від прямої.

Швидкість дифузійного вилучення істотно залежить від величини енергії активації E_a , яка є усередненою характеристикою процесу.

Ведення процесу поблизу точки кипіння або при кипінні екстрагуючої рідини найбільш є сприятливим для інтенсифікації екстрагування. Так різке збільшення швидкості екстрагування поблизу точки кипіння розчинника використовується в промислових умовах (зокрема, в екстракторах ДС-70 і НД-1000, що застосовуються у маслоекстракційній промисловості) [69]. З наближенням температури до точки кипіння екстрагуючої рідини при інтенсивності виникнення найдрібніших бульбашок пари розчинника не виключено різке зниження в'язкості середовища та енергії активації, що значно збільшує швидкість екстракції (у суміші рідини з паром молекулярне перенесення покращує процес дифузії) [72].

Слід зазначити, що в цьому випадку всередині частинок виникає конвективна дифузія в результаті виникнення і схлопування кавітаційних порожнин в киплячому розчиннику.

Широке впровадження екстракційного способу виробництва рослинних олій вимагає подальшого вдосконалення основних процесів екстракції та її апаратного оформлення [69]. У роботах [69...78] розвинено загальні уявлення про механізм процесу екстракції рослинних олій і частково вивчено вплив окремих факторів на повноту і швидкість вилучення олій, проте авторами не охоплено всіх проблем екстракції.

Дослідженням кінетики процесу екстрагування рослинних олій і залежності швидкості протікання процесу від температури дуже було приділено порівняно мало уваги [71, 73...75, 77]. Разом з тим це питання має пряме відношення до механізму процесу є важливим для практики, тому, що температура – один з факторів, який легко може регулюватися в ході екстракції.

Таким чином, екстрагування в системі «тверде тіло – рідина» є складним масообмінним процесом, знання механізму якого дозволить забезпечити оптимальні технологічні умови його проведення, а накопичена

наукова база знань дозволить вивести на новий рівень розвитку економічно прийнятної технології екстракції соняшнику, актуальної для нашої країни.

Модель 4. Модель запропонована авторами [79]. Побудована спрощена математична модель надкритичної екстракції меленого насіння олійних культур. Вона зводиться до гіперболічної системі двох рівнянь щодо основних характеристик процесу: концентрації олій в макроскопічних каналах зернистого шару частинок насіння і частки вироблених запасів олії в частинках. Задача авторами вирішена аналітично. Показано, що рішення має структуру стаціонарної біжучої хвилі, що розповсюджується з постійною швидкістю. Можливість застосування моделі для розрахунку реальних процесів екстракції підтверджена тестуванням на відомих експериментальних даних.

Основною характеристикою процесу екстракції є масова концентрація C , кг/м³ розчину олії в газі CO₂ при його фільтрації крізь зернистий шар [80...83]. Головними механізмами переносу маси є вимушена конвекція і дисперсія частинок. Рівняння для функції $C(z, t)$ має вигляд:

$$e \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} - d \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 3\beta_p \frac{1-e}{a} (\theta_a - C), \quad (1)$$

де t, c – час;

z, m – просторова координата, відраховується від вхідного перетину уздовж осі апарату;

e – порозність зернистого шару;

a, m – середній радіус частинок;

$v, m/c$ – швидкість фільтрації;

$d, m^2/c$ – коефіцієнт поздовжньої дисперсії. Джерело маси в правій частині (1) обумовлено дифузиею олії від поверхні частинок в фільтраційний потік;

β_p , м/с – коефіцієнт масообміну між поверхнею частинок і фільтраційним потоком;

Θ_a , кг/м³ – концентрація розчину на границії частинки.

Для визначення Θ_a необхідно розглянути процес перенесення олії в середині частинки. Його основним механізмом є дифузне перенесення по міжклітинним каналам. Тому час повної екстракції олії з частинки пропорційний відношенню початкових запасів олії у частці m_0 до кількості олії $4\pi a \varepsilon D \Theta^*$, що переноситься в одиницю часу дифузійним потоком через поверхню частинки в канали зернистого шару:

$$t_{sc} = \frac{(1-\varepsilon)a^2 \langle \theta \rangle_0}{\varepsilon D \Theta^*},$$

$$\langle \theta \rangle_0 = \frac{3m_0}{4\pi(1-\varepsilon)a^3}.$$

Характерний час масообміну між клітинами і міжклітинними каналами t_c і час дифузійного переносу масла від ядра частки до її границі t_p :

$$t_c = \frac{b}{\beta_c}, t_p = \frac{a^2}{D}.$$

У першому випадку ($t_c \gg t_{sc}$) відбір олії з оліємісних частинок протікає дуже повільно, тому, що концентрація розчиненої олії в міжклітинних каналах практично збігається з концентрацією в каналах зернистого шару. При цьому темп екстракції олії з частинки визначається дифузійним опором мембран незруйнованих оліємісних частинок у моделі ВІС [83].

В іншому граничному випадку ($t_c \ll t_{sc}$) можна вважати, що олія з кожної частинки екстрагується миттєво при зниженні концентрації Θ на її зовнішній межі нижче рівня насичення Θ^* . Це призводить в SC моделі до центрального положення – про наявність всередині кожної частки

зернистого шару двох зон (насиченого ядра і виснаженої периферії), розділених рухомою межею $r = R(t; z)$. У ядрі олія з частинок ще не почала виділятися, $\langle \theta \rangle = \langle \Theta \theta_0 \rangle$, а його концентрація в міжклітинних каналах дорівнює рівноважній, $\Theta = \Theta^*$. У зоні вилуження олія з частинок повністю вироблена, $\langle \theta \rangle = \theta$, а концентрація в міжклітинних каналах змінюється від Θ^* на межі $r = R(t)$ до Θ_a при $r = a$. Оскільки у всіх випадках для частинок з високим вмістом олії $t_c \gg t_{sc}$, процес дифузії в периферійній зоні можна вважати квазістаціонарним, залежність для концентрації Θ в цій зоні має вигляд:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} = 0,$$

$$\Theta|_{r=a} = \Theta_a, \Theta|_{r=R(t)} = \Theta^*.$$

Додаткова умова для визначення $R(t)$ може бути отримана з балансу маси в біля фронту процесу екстракції:

$$(1 - \varepsilon) \langle \theta \rangle_0 \frac{\partial R}{\partial t} = \varepsilon D \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=R}.$$

Цей вираз моделює той факт, що олія, вилужена з частинок на фронті виділення (ліва частина рівняння), дифундує від ядра до периферії (права частина). При цьому враховано, що дифузійний потік в ядрі дорівнює нулю, тому, що $\Theta = \Theta^*$ при $r < R$.

$$\theta = \frac{\theta_* R(a-r) + \theta_a a(r-R)}{r(a-r)},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = -\frac{Ra}{(a-R)r^2} (\theta_* - \theta_a).$$

Скориставшись далі безперервністю потоку маси на границі частинки отримаємо:

$$-\varepsilon D \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{\varepsilon D}{a} \frac{R}{a-R} (\theta_* - \theta_a) = \beta_p (\theta_a - C),$$

$$-R(a-R) \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{\varepsilon a D}{(1-\varepsilon) \langle \theta \rangle_0} (\theta_* - \theta_a).$$

Ліва частина цієї рівності є потік олії з частинки до її поверхні, а права частина – потік від поверхні частки в канали зернистого шару. Знайдемо:

$$-R(a - (1 - \beta_p)R) \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{\varepsilon a D}{(1 - \varepsilon) \langle \theta \rangle_0} (\theta_* - C),$$

$$\theta_a = \frac{\delta_p R \theta_* + (a - R)C}{\delta_p R + (a - R)},$$

$$\delta_p = \frac{\varepsilon D}{a \beta_p}.$$

На основі критеріального аналізу [80...92] моделі *SC* екстракції олії з зернистого шару частинок меленого насіння методом фільтрації через нього діоксиду вуглецю при надкритичних значеннях тиску і температури показана можливість обґрунтованого спрощення її традиційного формулювання.

Перевагою спрощеної моделі *SC* є можливість її повного теоретичного дослідження та отримання замкнутого аналітичного рішення системи рівнянь екстракції.

Модель 5. Модель запропонована авторами [92]. Адаптація спрощеної моделі була проведена для відомих експериментальних даних СФЕ з насіння арахісу та томатів при різних витратах екстрагенту та різних степенях подрібнення насіння. У всіх розглянутих випадках теоретичні результати цілком задовільно узгоджуються з експериментальними даними. У [93] було отримано наступну математичну модель процесу екстракції:

$$Y(\tau) = Y_M \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2}\right) \right],$$

$$Y_M = \begin{cases} (a_M + b_M \cdot C) \cdot M, & \text{якщо } (a_M + b_M \cdot C) \cdot M < Y_{\max} \\ Y_{\max}, & \text{якщо } (a_M + b_M \cdot C) \cdot M \geq Y_{\max} \end{cases},$$

$$D = a_D + b_D \cdot C + c_D \cdot \left(\frac{t}{100}\right) + d_D \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^2 + e_D \cdot C \cdot \left(\frac{t}{100}\right).$$

Результати параметричної ідентифікації моделі нелінійним методом найменших квадратів представлено в [93, табл. 3]. Оскільки на процес водно-лужної екстракції кори сосни найбільший вплив викликає зміна концентрації екстрагенту і температура процесу, розглянемо зміну коефіцієнта дифузії при варіюванні цих двох параметрів.

Було отримано наступні графічні залежності (рис. 1.23 та рис. 1.24):

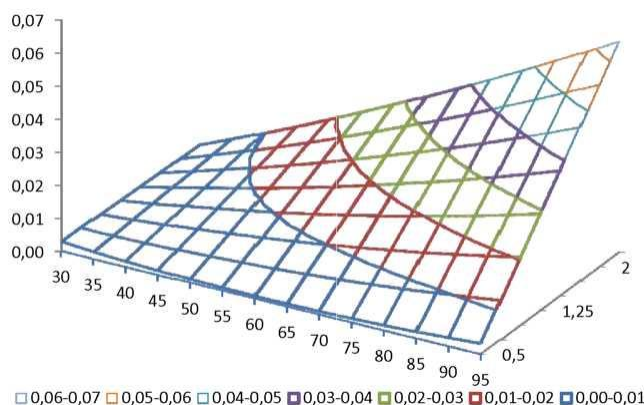


Рисунок 1.23 – Вплив зміни концентрації гідроксиду натрію в екстрагенті і температури процесу на коефіцієнт дифузії

Як видно з рис. 1.23, при збільшенні концентрації водно-лужного екстрагенту дифузія процесу збільшується. При підвищенні температури екстракції також спостерігається збільшення коефіцієнта дифузії. Отже, чим більше концентрація водно-лужного екстрагенту і температура процесу, тим більший вихід екстрактивних речовин. Але концентрація екстрагенту і температура мають межі, оскільки при перевищенні меж можлива деструкція фенольних речовин, що небажано. Рисунок 1.24

демонструє, що максимальний вихід досягається при 90°C [93... 95].

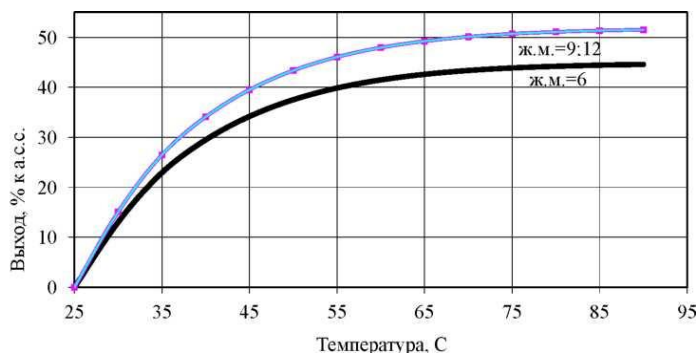


Рисунок 1.24 – Залежність виходу екстрактивних речовин із сировини від температури екстракції при різних рідинних модулях при концентрації водно-лужного екстрагента 2 % і тривалості екстракції 10 хв.

2 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ

При сучасних світових тенденціях до зростання споживання продукції різних галузей промисловості та екологічній ситуації гостро постає проблема раціонального використання в промисловому виробництві енергетичних та сировинних ресурсів з метою одержання максимальної кількості готового продукту заданої якості. Цю задачу вирішують розробка та ефективне використання оптимальної системи екстракції для розрахунку апаратів та керування протікання процесу, важливим етапом чого є створення адекватної математичної моделі процесу.

Фізичну модель процесу твердофазової екстракції можна умовно представити у вигляді низки послідовних процесів, а саме: рідина, проникаючи у пори твердого тіла розчиняє необхідний компонент і вступає з ним в реакцію і речовина, що перейшла в розчин (або продукт реакції), дифундує до поверхні твердого тіла і переходить в основну масу рідини [96...102].

Задача створення математичної моделі процесу твердофазової екстракції розв'язувалась різними авторами [98, 100, 101, 103...110]. Вони отримали вагомні результати у визначенні підходів до розкриття закономірностей протікання процесу та можливостей їх регулювання.

2.1 Фізична модель вилучення гуміновмісних речовин з торфу

Зазвичай тверда фаза в процесах масопереносу є пористими тілами. Структура пористих тіл характеризується формою пор, напрямом їх галуження, взаємним положенням і взаємним сполученням [111]. По формі

пори можуть мати вигляд трубчатих каналів з місцевими звуженнями і розширеннями, каналів, утворених сферами з різною густиною упаковки, пляшкоподібні і U-подібні пори.

При всій різноманітності твердих пористих матеріалів і відмінності процесів, що протікають в них, можна виділити загальні для цих матеріалів елементарні види переносу. До таких елементарних видів переносу відносять наступні: дифузія в твердій фазі, конвективний перенос, вільна і кнудсенівська дифузія, поверхнева дифузія і термодифузія.

Перенос речовини в «скелеті» (або матриці) пористого тіла або в непористих тілах відбувається за двома основними механізмами:

- а) обмін місцями атомів з вакантними вузлами кристалічної решітки;
- б) обмін місцями двох сусідніх атомів.

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 (рис. 2.1). Відповідно найбільш повільною і лімітуючою стадією процесу є перенос речовини, що розчиняється в цьому підшарі шляхом молекулярної дифузії [97].

Рушійною силою процесу 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 $C_{\text{нас}}$ і рушійна сила виражена різницею $(C_{\text{нас}} - C_0)$.

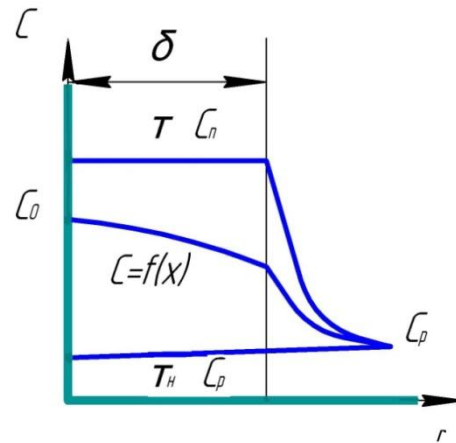


Рисунок 2.1 – Схема фізичної моделі процесу екстракції в системі тверде тіло – рідина

Зміна концентрації речовини, що розчиняється поблизу поверхні твердого тіла зображена на рис. 2.2, де область I – тверде тіло, область II – область дифузійного пограничного підшару товщиною δ , область III – розчинник, вільний від речовини, що вилучається. Найбільш різке падіння концентрації відбувається в області дифузійного пограничного підшару товщиною δ . Відповідно найбільш повільною та лімітуючою стадією процесу є перенос речовини, що розчиняється в цьому підшарі шляхом молекулярної дифузії (рис. 2. 2).

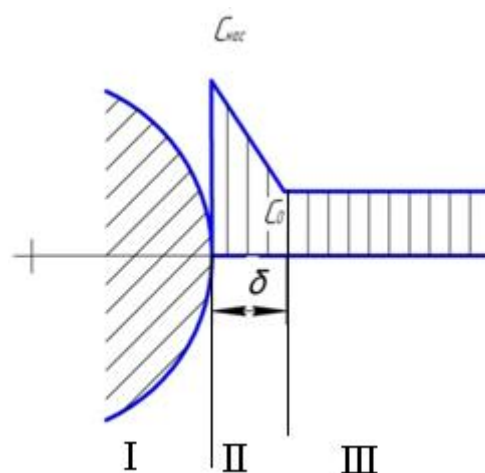


Рисунок 2.2 – Зміна концентрації речовини, що розчиняється поблизу поверхні твердого тіла

Рух рідини в порах твердого тіла пов'язаний з безперервним розчиненням, відповідним збільшенням вільного об'єму і заповненням цього об'єму рідиною, що поступає ззовні (рис. 2.3).

В області III, вільній від речовини, що вилучається, розчинення і дифузія супроводжуються рухом рідини в напрямі протилежному напрямку дифузійного потоку [86 97].

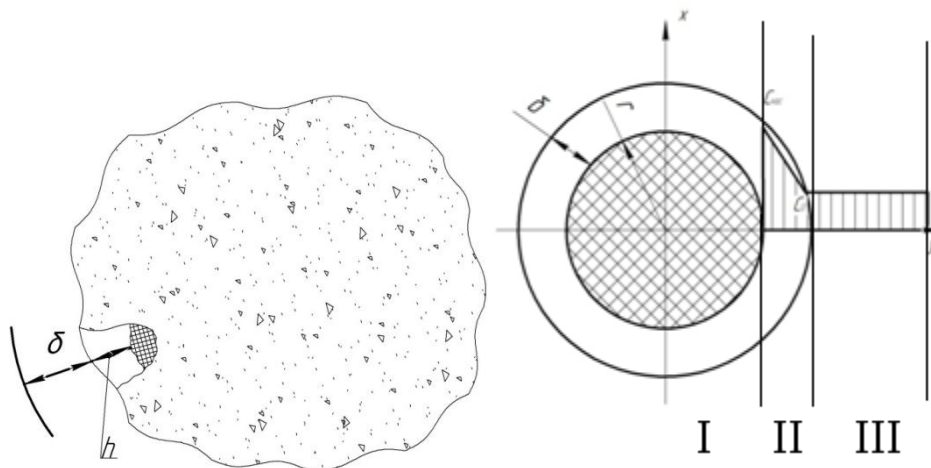


Рисунок 2.3 – Вилучення твердої фази

В основу фізичної моделі покладені наступні припущення:

- елементарна частинка торфу має сферичну форму радіусом r і її температура є сталою величиною протягом всього процесу вилучення;
- структура твердих частинок, пористих тіл є ізотропною;
- гуміновмісна речовина рівномірно розподілена по об'єму частинки;
- частинка рівномірно вкрита шаром плівки розчину товщиною δ з температурою t ;
- температура навколишнього середовища постійна протягом усього часу вилучування і становить t ;
- вилучення протікає в межах товщини δ (рис. 2.3) і в напрямку, перпендикулярному по нормалі до поверхні частинки (координата x).

2.2 Математична модель твердофазової екстракції

Задачею математичного моделювання є визначення концентраційного розподілу гуматів в розчині та елементарній частинці торфу в будь-якій точці в будь-який момент часу та часу вилужування по запропонованій фізичній моделі процесу [97].

За основу взято диференціальне рівняння масо провідності [97]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{2}{x} \right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (2.1)$$

де C – концентрація речовини, розчиненої в пористому об'ємі тіла (цільового компонента);

τ – час;

D – коефіцієнт дифузії в порах частинки.

Дифундуючий з глибини пористого тіла цільовий компонент досягає його границь і переходить в екстрагент. Цей процес виражається рівнянням:

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{r=R} = K (C_{r=R} - C_1), \quad (2.2)$$

де K – коефіцієнт масовіддачі;

$(C_{r=R} - C_1)$ – відповідно концентрація речовини на поверхні частинки і концентрація речовини в об'єкстрагента. Вводячи безрозмірні параметри $\varphi = \frac{r}{R}$, $Bi = \frac{KR}{D}$ перетворимо рівняння (2.2):

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=1} = Bi (C_{r=R} - C_1). \quad (2.3)$$

Із рівняння (3.3) стає ясно, що при критерії (Біо) $Bi \rightarrow \infty$ параметр $C_{r=R} \rightarrow C_1$. Тобто концентрація речовини на поверхні частинки дорівнює

його концентрації в розчині. А при $Bi \ll 1$ похідна мала і $C = \text{const}$ – це значить, що збільшується швидкість обтікання частинки рідиною.

Система (2.1) визначає концентрацію C в пористому тілі як функцію координати x і часу τ .

Початкові умови:

$$\text{при } \tau=0, x=x_1$$

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

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 максимально 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 .

2.3 Розв'язання математичної моделі

Система (2.1) визначає концентрацію C в пористому тілі як функцію координати x і часу τ [61, 62, 70, 80]. Але теоретичне розподілення концентрації в пористому тілі важко перевірити, тому, що в силу маленького розміру частинок важко поставити експеримент, із якого можна було б установити дійсне поле концентрацій. Набагато простіше визначити експериментальним шляхом середню по об'єму концентрацію \bar{C}

в кожний момент часу. Тому рівняння кінетики і мають встановлювати середню концентрацію частин як функцію часу. З технологічної точки зору важливо знати, скільки речовини втрачається разом з інертними пористими частинками (скелетом). Опускаючи математичне розв'язання (2.1), виконане методом перетворення Лапласа, наведемо кінцевий результат:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(\nu + 1)}{\left(1 + \frac{1}{Bi}\right) \mu_n^2 - 2(\nu + 1) \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(\nu + 1)\beta\right] + \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 2(\nu - 1)\beta\right]} \cdot e^{-\mu_n^2 \tau_1}.$$

В цьому рівнянні $\nu = \frac{1}{2(r-1)}$, для сферичної частинки дорівнює $\nu = \frac{1}{2}$;

$Bi = \frac{KR}{D_m}$; R – радіус сферичної частинки; $\tau_1 = \frac{D\tau}{R^2}$; μ_n – корені

характеристичного рівняння:

$$\frac{J_\nu(\mu)}{J_{\nu+1}(\mu)} = \frac{\mu}{Bi} - \frac{2(\nu + 1)\beta}{\mu},$$

де J – функція Бесселя.

Із врахуванням вищеведеного для сферичної форми твердої частинки маємо:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\left(1 + \frac{1}{Bi}\right) \mu_n^2 - 3 \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 3\beta\right] + \left[\frac{\mu_n^2}{Bi} - 3\beta\right]} \cdot e^{-\mu_n^2 \tau_1}.$$

При $Bi \rightarrow \infty$ реалізується внутрішньо дифузійний режим

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(\nu + 1)}{\mu_n^2 + 4(\nu + 1)^2 \beta(1 + \beta)} \cdot e^{-\mu_n^2 \tau_1},$$

$$\frac{J_{\nu+1}(\mu)}{J_{\nu}(\mu)} = -\frac{\mu}{2(\nu + 1)\beta},$$

а при $Bi = 1-$ зовнішньо дифузійний режим:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{1}{1 + \beta} e^{-\mu_n^2 \tau_1},$$

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

Дані рівняння кінетики для сферичної частинки можна представити у вигляді:

$$\frac{C_0 - \bar{C}}{C_0 - C_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-\mu_n^2 \tau_1},$$

де

$$A_n = \frac{6}{\left[3\beta - \frac{\mu_n^2}{Bi} \right] + \mu_n^2 \left(1 - \frac{1}{Bi} \right) + 9\beta},$$

Тоді виведемо рівняння для визначення оптимального часу на екстрагування:

$$\tau = \ln(-\mu_n^2)^{-1} \left(\frac{\left(-\frac{C_0 - C}{C_0 - C_m} + \frac{1}{1 - \beta} \right)}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n} \right). \quad (2.1)$$

Характеристичне рівняння для визначення μ_n ;

$$\operatorname{ctg} \mu_n = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\frac{3\beta}{\mu} - \frac{\mu}{Bi}}.$$

В зв'язку з тим, що вирішити рівняння (2.1) не можливо, то замінили його рівнянням (2.2):

$$\tau = \ln K \cdot \frac{D}{C_m}, \quad (2.2)$$

Звідки

$$\tau = \ln K \cdot C_m^{-D}, \quad (2.3)$$

де K і D – коефіцієнти, що визначаються експериментальним шляхом.

Отримане рівняння експериментальним шляхом відповідає кінцевому рівнянню математичної моделі:

$$C = 25,222e^{0,192\tau}.$$

Про логарифмувавши та провівши перетворення маємо значення коефіцієнтів і рівняння:

$$\tau = K \ln C^1,$$

$$\text{де } D=1, K = \frac{1}{0,192}.$$

Розв'язування задач з кінетики і динаміки процесів твердо-фазової екстракції на відміну від рідинної аналітичним шляхом є достатньо складною проблемою, оскільки тривалість процесів вимивання залежить від фізико-хімічних властивостей твердої фази, так і цільових продуктів та екстрагентів, від молекулярних мас, пористості, хімічних потенціалів цих речовин, геометрії частинок твердої фази, температури процесу, коефіцієнтів дифузії тощо. Як правило, ці задачі розв'язують експериментальним шляхом і вже потім, під час масштабування процесів, користуються критеріальними рівняннями.

2.4 Оптимізація процесу

Розрахунок здійснено за авторами [112].

Нехай екстрактор має постійні фізичні властивості. Процес масопередачі тоді

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{2}{z} \right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right).$$

З початковими та граничними умовами

$$\begin{cases} C(z, \tau) |_{\tau=0} = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial z} = DC, z = 0, \tau > 0 \\ \frac{\partial \tau}{\partial z} = 0, z = z_k, \tau > 0 \end{cases}$$

Для необхідно визначити таку стратегію керування C , яка з урахуванням обмежень за рівнем накладених на керуючий вплив, мінімізувала функціонал:

$$I(C) = \int_0^{z_k} [C(\tau_f, z) - C_0(z)]^2 dz$$

C_0 - початкова концентрація цільового компонента.

Функція Гамільтона, згідно рівнянню визначається [112]:

$$H = \lambda \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \left(\frac{2}{z} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \right].$$

Спряжена змінна λ задовольняє наступному диференціальному рівнянню:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = -D \frac{\partial^2 \lambda}{\partial z^2} + \left(\frac{2}{z} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial z} \right),$$

з такими граничними умовами:

$$\begin{cases} \frac{\partial \lambda}{\partial z} = 0, z = 0, \tau > 0 \\ \frac{\partial \lambda}{\partial z} = D\lambda, z = z_k, \tau > 0 \end{cases}$$

Кінцева умова має вигляд:

$$\lambda = 2[C(\tau_f, z) - C_0], \tau = \tau_f.$$

Закон оптимального керування має вигляд:

$$C(\tau) = \begin{cases} C_n, \text{ якщо } \int_0^{z_k} D\lambda dz > 0; \\ C_\epsilon, \text{ якщо } \int_0^{z_k} D\lambda dz < 0, \end{cases}$$

де C_n і C_ϵ - відповідно нижня та верхня границі зміни концентрації.

Після отримання рішення λ можна обчислити поліпшену функцію керування. Завдання з обмеженням на дію керування можливо перетворити на завдання без обмеження, якщо ввести у критерій якості функцію штрафу [112]:

$$Q = [C(\tau) - C_\epsilon]^2 \cdot h[C(\tau) - C_\epsilon] + [C_n - C(\tau)]^2 \cdot h[C_n - C(\tau)],$$

де h – функція Хевісайда.

Приріст δC , згідно з попереднім рівнянням, має вигляд:

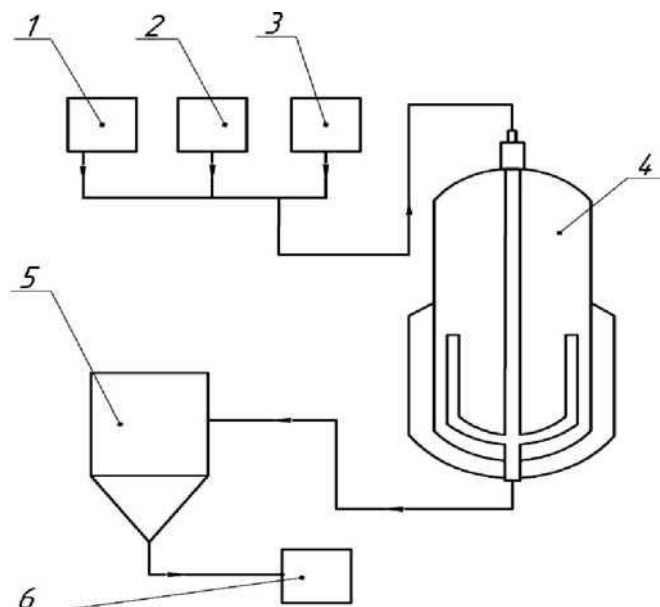
$$\delta C_\epsilon(\tau) = -a \left[\int_0^{z_k} H dz + \frac{2}{\epsilon} \left\{ (C - C_\epsilon) \cdot h \cdot (C - C_\epsilon) - (C_n - C) \cdot h \cdot (C_n - C) \right\} \right].$$

Таким чином нова функція керування має такий вигляд [112 с.116]:

$$C(\tau)_{\text{нове}} = C(\tau)_{\text{старе}} + \delta C_{\varepsilon}(\tau).$$

2.5 Експериментальна установка

Експериментальні дослідження проводили на установці, що містила екстрактор, центрифугу для розділення фаз, а також бункери для подачі лугу (КОН), води та дрібнодисперсного торфу, та ємність-накопичувач для готового продукту (рис. 2.4) [113]. Із бункерів 1, 2, 3 подаються вода, луг та торф у необхідних пропорціях до реактора-екстрактора 4 де відбувається процес екстрагування гумінових солей з торфу. Далі екстракт подається у центрифугу 5 де відбувається розділення фаз, після чого гумінові солі поступають у ємність-накопичувач 6 для подальшого дослідження, яке проводиться на установці що вказана на рис. 2.4.



1 – бункер з торфом; 2 – бункер з водою; 3 – бункер з лугом КОН; 4 – реактор-екстрактор; 5 – центрифуга; 6 – ємність-накопичувач продукту (гумінової кислоти)

Рисунок 2.4 – Схема дослідної установки

В якості екстрактора використовувались скляні ємності місткістю 100-700 мл. Переносна лабораторна медична центрифуга періодичної дії 5 (рисунок 2.5), з частотою обертання до 8000 об/хв, призначена для виділення екстракту.

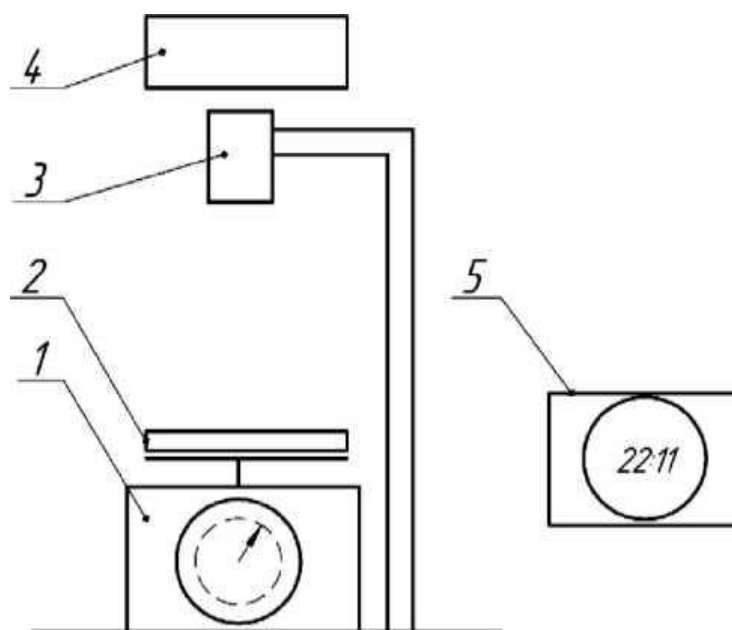


Рисунок 2.5 – Лабораторна центрифуга

2.6 Методика проведення експериментів

Метою дослідження є визначення впливу концентрації складових та часу екстрагування на процес вилужування гуміновмісних речовин з торфу, визначення діапазону значень концентрацій та часу, виходячи з вимоги досягнення найкращого рівня вилучення необхідної речовини і визначення залежності ступеня екстракції від даних параметрів. Існує багато методів вилучення гумінових сполук, наприклад метод *IHSS* [114]. Наведемо найбільш зручну методику проведення процедури вилужування за якої досягається більш високий процент вилучення гумінової складової з торфу [113].

Для обробки торфу лугом його, луг, перш за все, необхідно розчинити у воді з розрахунку 375 г лугу в 5 л води. Далі цією кількістю лужного розчину при постійному перемішуванні обробити 625 г торфу (з розрахунку на сухий торф), отже, на 625 г сирого торфу вологістю 50%, (якщо вологість торфу буде більшою, то додаткове зволоження розчином лугу може призвести до збільшення вологості до такого ступеня, що отримуваний гумат натрію стане дуже в'язким і буде налипати на перемішуючий пристрій) необхідно вносити 2,5 – 3 л водного розчину лугу, що містить 187,5 г їдкого натрію або калію (NaOH або KOH). Далі вся ця суміш відстоюється 2 доби, після чого з суміші відділяємо екстракт та завантажуюмо у центрифугу ОПН-8 де центрифугуємо та висушуємо. Далі досліджуємо на установці (рис. 2.6) через мікроскоп структуру.

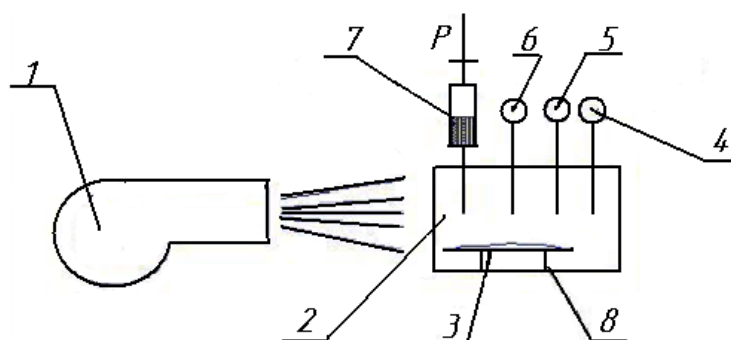


1 – аналітичні ваги; 2 – предметне скельце; 3 – мікроскоп; 4 – фотоапарат цифровий; 5 – реле часу

Рисунок 2.6 – Схема установки дослідження мікроструктури екстракта

На установці (рис. 2.7) порцію гумінових солей зважує на аналітичних вагах 1 на предметне скельце 2 фотографується цифровим фотоапаратом 4 мікроструктуру шару через мікроскоп 3, через певний періоду часу, який визначається за допомогою реле часу 5.

Перед тим, як досліджувати зразок, його зневоднюють за допомогою пристрою (рис. 2.7)



1 – промисловий фен; 2 - корпус; 3 – зразок, що досліджується; 4 – термопара; 5 – витратомір; 6 – секундомір; 7 – пристрій для подачі екстракту на предметне скло; 8 – підставка для предметного скла

Рисунок 2.7 – Установа для дослідження екстракту торфу методом мікрофотоаналізу

Слід зауважити, що змішування та обробку торфу можна здійснювати в змішувачах будь-яких систем та морок, тому, що спеціального обладнання для виробництва гумітів наша промисловість поки не випускає.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЇ

3.1 Визначення впливу технологічних параметрів на ефективність екстракції гуміновмісних речовин з торфу

Метою експерименту було визначення впливу технологічних параметрів на ефективність процесу вилужування гуматів з торфу. Скористаємось методикою запропонованою в [115]. Для побудови лінійних і неповних степеневих математичних моделей застосовано повний факторний експеримент ПФЕ, що має ортогональну матрицю планування.

ПФЕ – 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 повного факторного експерименту. В якості технологічних параметрів були вибрані концентрація сухого торфу в розчині $C_1, \% - x_1$; концентрація луку КОН в розчині $C_2, \% - x_2$; тривалість процесу вилужування τ , год – x_3 ;

Для отримання залежності вибрано модель неповного 2-го порядку:

$$\begin{aligned} \psi = & b_0x_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + \\ & + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + + b_7x_1x_2x_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Як параметр оптимізації вибрано коефіцієнт вилучення ψ , який визначався як різниця маси сухої речовини до екстракції та після, розділена на масу сухої речовини до екстракції:

$$\psi = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

де m_1 – маса сухої суміші до екстрагування, кг;

m_2 – маса сухої суміші після екстрагування, кг.

Для побудови залежності $\psi = (C_1, C_2, \tau)$ використовувався ПФЕ типу 2^3 . Інтервали варіювання змінних x_1, x_2, x_3 наведено в таблиці 3.1.

Матриця планування та результати експерименту наведено в таблиці 3.2. Для кожного експерименту зроблено по три досліди і розраховано середній коефіцієнт вилучення.

Таблиця 3.1 – Інтервали варіювання змінних

Незалежні змінні	Позначення	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
		Верхній	Основний	Нижній	
$C_1, \%$	x_1	6,25	4,75	1,5	3,25
$C_2, \%$	x_2	6,25	4,75	1,5	3,25
$\tau, \text{ГОД}$	x_3	110	56	2	54

Таблиця 3.2 – Матриця планування та результати експерименту

№ п/п	Рівні варіювання								Коефіцієнти вилучення			
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	ψ	ψ''	ψ'''	ψ^{cp}
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	16,01	14,17	15,21	15,13
2	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	21,20	19,18	17,99	19,46
3	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	21,60	17,49	21,72	20,27
4	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	24,25	21,93	24,4	23,53
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	23,71	22,31	23,31	23,11
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	17,10	19,2	21,17	19,16
7	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	26,15	22,56	21,32	23,34
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	30,02	27,3	28,42	28,58

Експерименти проводили тільки на двох рівнях. Коефіцієнти рівняння (3.1) за методом найменших квадратів:

$$\beta = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_0 \end{bmatrix} = (X^T X)^{-1} X^T \psi. \quad (3.3)$$

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

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} \psi_i. \quad (3.4)$$

Оскільки коваріаційна матриця $(X^T X)^{-1}$ для спланованого експерименту діагональна, то коефіцієнти рівняння регресії не корелюються між собою:

$$(X^T X)^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{N} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{N} & 0 & 0 \\ - & - & - & - \\ - & - & - & - \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{N} \end{vmatrix}. \quad (3.5)$$

Значущість коефіцієнтів рівняння (3.1) перевірялися за критерієм Стьюдента.

Діагональні елементи коваріаційної матриці рівні між собою, тому всі коефіцієнти рівняння визначаються з однаковою точністю:

$$S_{b_i} = \frac{1}{\sqrt{N}} S_{\text{восп.}}. \quad (3.6)$$

Для всіх коефіцієнтів рівняння регресії складають співвідношення:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}, \quad (3.7)$$

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 (3.1) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \psi = & 21,57x_0 + 1,34x_1 + 1,11x_2 + 3,0675x_3 - 0,0025x_1x_2 - \\ & - 0,02x_1x_3 + 0,3050x_2x_3 + 1,2075x_1x_2x_3 \end{aligned} \quad (3.8)$$

де

$$x_1 = \frac{C_1 - 4,75}{3,25}, \quad x_2 = \frac{C_2 - 4,75}{3,25}, \quad x_3 = \frac{\tau - 56}{12}. \quad (3.9)$$

Оцінка значимості коефіцієнтів регресії наведена в таблиці 3.3

Таблиця 3.3 – Оцінка значимості коефіцієнтів регресії

Параметр	Коефіцієнт регресійної моделі	Рівень значущості	Коефіцієнт Стьюдента	Оцінка значущості коефіцієнтів
b_0	21,58	44,18	1,75	Значущий
b_1	1,34	2,85	1,75	Значущий
b_2	1,11	1,996	1,75	Значущий
b_3	3,0675	5,18	1,75	Значущий
b_{12}	-0,0025	0,0236	1,75	Не значущий
b_{13}	-0,02	0,0402	1,75	Не значущий
b_{23}	0,305	0,51	1,75	Не значущий
b_{123}	1,2075	2,22	1,75	Значущий

З урахуванням результатів таблиці 3.2 і 3.3 рівняння математичної моделі (3.8) набуває вигляду:

$$\psi = 21,57x_0 + 1,34x_1 + 1,11x_2 + 3,0675x_3 + 1,2075x_1x_2x_3. \quad (3.10)$$

А в явному вигляді:

$$\psi = 21,57 + 1,68C_1 + 1,29C_2 + 7,51\tau + 1,2075C_1C_2\tau. \quad (3.11)$$

Адекватність отриманої моделі перевірялася за критерієм Фішера. Значення розрахованого параметра $F=0,72$ є меншим від критичного $F_{кр}=2,94$, тобто виконується умова $F \leq F_{кр}$, що підтверджує адекватність математичної моделі.

Аналіз рівняння (3.10) 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 $\psi_i = f(x_i)$ при фіксованих значеннях інших параметрів. Всі залежності будуть прямими:

$$\left. \begin{aligned} \psi_0 &= 21,58; & x_1 = x_2 = x_3 &= 0 \\ \psi_1 &= 21,58 + 1,34x_1; & x_2 = x_3 &= 0 \\ \psi_2 &= 21,58 + 1,11x_2; & x_1 = x_2 &= 0 \\ \psi_3 &= 21,58 + 3,067x_3; & x_1 = x_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

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

$$\left. \begin{aligned} 1,34 - 1,2075x_2 &= 0 \\ 1,11 - 1,2075x_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Розв'язок системи: $x_1 = 0,919, x_2 = 1,1097, x_3 = 0$. Тобто параметри процесу: $C_1 = 7,74\%, C_2 = 8,36\%, \tau = 56$ 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 3.1.

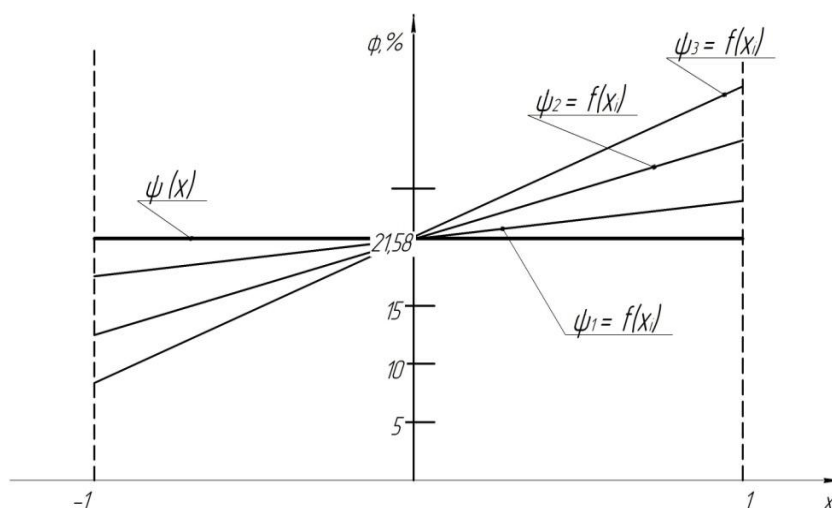


Рисунок 3.1 – Графік функції $\psi_i = f(x_i)$

Таким чином, одержана математична модель, яка з вірогідністю

0,95 описує безперервний процес одержання гуміново-кальцієво-калійно-азотних багат шарових твердих композитів з рідких систем в динамічних дисперсних системах.

Сформульовано напрямки зміни технологічних параметрів для визначення оптимальної області проведення процесу.

3.2 Дослідження процесу вилучення гуміновмісних речовин з торфу

Метою роботи є визначення впливу концентрації складових та часу екстрагування на процес вилучування гуміновмісних речовин з торфу, визначення діапазону значень концентрацій та часу, виходячи з вимоги досягнення найкращого рівня вилучення необхідної речовини і визначення залежності ступеня екстракції від даних параметрів.

Існує багато методів вилучення гуміновмісних сполук. Наведемо найбільш зручну методику проведення процедури вилучування вказану в [113]. Для обробки торфу лугом його, луг, перш за все, необхідно розчинити у воді з розрахунку 375 г лугу в 5 л води. Далі цією кількістю лужного розчину при постійному перемішуванні обробити 625 г торфу (з розрахунку на сухий торф), отже, на 625 г сирого торфу вологістю 50%, (якщо вологість торфу буде більшою, то додаткове зволоження розчином лугу може призвести до збільшення вологості до такого ступеня, що отримуваний гумат натрію стане дуже в'язким і буде налипати обладнання) необхідно вносити 2,5 – 3 л водного розчину лугу, що містить 187,5 г їдкого натрію або калію (NaOH або KOH) [6]. Далі суміш відстоюється 2 доби, після чого з суміші відділяється екстракт: завантажується у центрифугу для зневоднення гуміновмісних речовин для

подальшого дослідження. У нашому випадку кількість торфу яку необхідно проекстрагувати береться з розрахунку на 50 мл дистильованої води. Відповідно додаються різні концентрації NaOH (6,25%; 4%; 2,5%; 1,5%). Час екстрагування для першої серії експериментів 24, 48, 62, 86, 110 годин, для другої серії дослідів. Під час експериментів після кожної години (1, 2, 3, 4, 5, 6 год) відбирається зразок, який зневоднюється на центрифугі та піддається подальшому дослідженню. В третій серії експериментів визначається оптимальна концентрація луку шляхом проведення процесу екстракції протягом 15 діб.

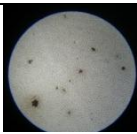
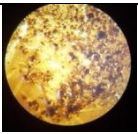
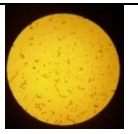
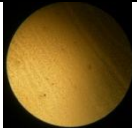
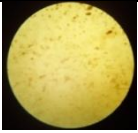
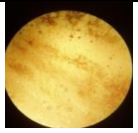
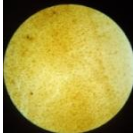
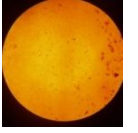
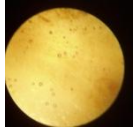
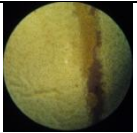
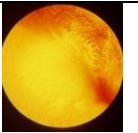
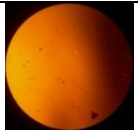
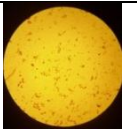
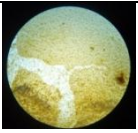
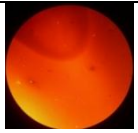
Було проведено серію дослідів, за результатами яких визначено, що оптимальна концентрація екстрагента 2,5 %, а час вилужування 360 годин (15 діб) таблиця 3.4. За результатами експериментів побудовано графік (рис.3.2), наякому можна умовно виділити 3 області, які пояснюються на рисунку 3.3, область А – дифузія відбувається на поверхні гранули; Б – дифузія відбувається в поверхневих капілярів; В – дифузія відбувається в глибинних капілярах. Для проведення процесу екстракції у промисловому апараті доцільно використовувати область А, оскільки реакція протікає з найбільшою швидкістю, що економічно вигідно, інші області можемо використовувати для створення з гуматомістких компонентів добавки до ґрунтів, що використовуються у сільському господарстві.

Залежність концентрації гуматів від часу екстрагування (рис.3.2) можна описати узагальненою залежністю:

$$C = 25,222e^{0,192t},$$

яку можна використовувати для розрахунку концентрації екстрагента при обраному часі або навпаки визначати необхідний час екстрагування при певній концентрації екстрагента. Середньоквадратичне відхилення результатів експериментів від математичної моделі складає $R^2 = 0,893$.

Таблиця 3.4 – Фотографії під мікроскопом зразків екстракту при концентрації екстрагенту 2,5 %, та часу екстрагування 15 діб

№ п/п	Знімок під мікроскопом	№ п/п	Знімок під мікроскопом	№ п/п	Знімок під мікроскопом
24		134		254	
48		158		278	
62		182		302	
86		206		326	
110		230		350	

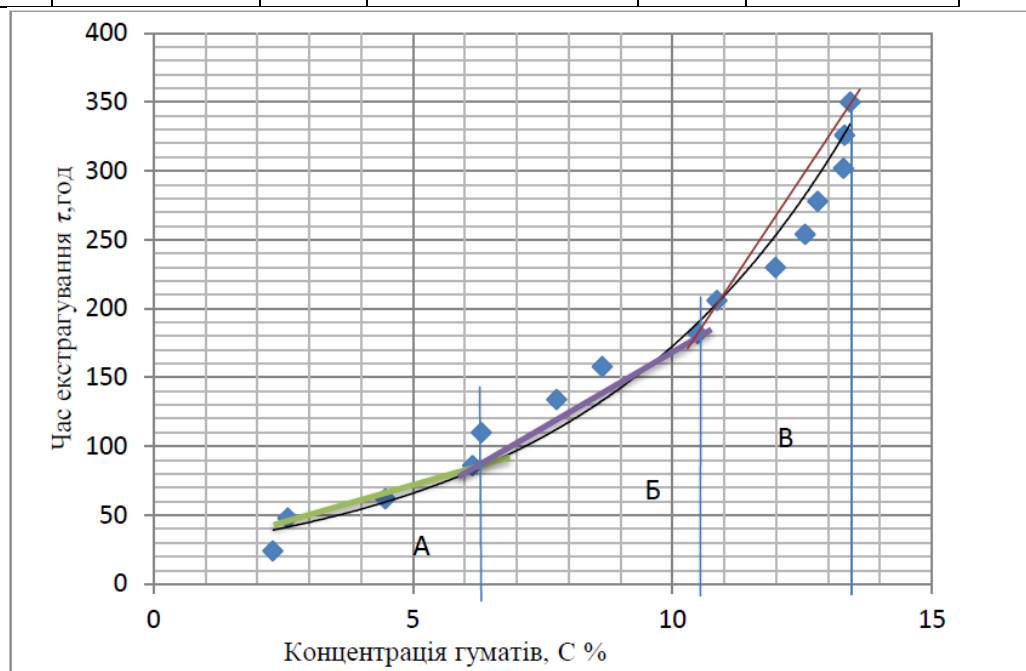
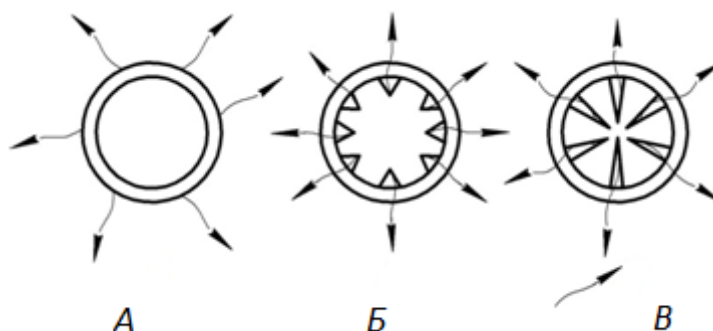


Рисунок 3.2 – Залежності концентрації гуматів від часу



А – дифузія відбувається на поверхні гранули; Б – дифузія відбувається в поверхневих капілярів; В – дифузія відбувається в глибинних капілярах

Рисунок 3.3 – Фізична модель твердо фазової екстракції

Наступні експерименти проводилися для визначення оптимальної концентрації розчинника з ряду: 1,5%; 2,5%; 4%; 6,25%, при часі екстрагування 24 год (табл. 3.5), з замірами результатів після кожної години експериментів.

З графіка (рис. 3.4) можна визначити такі залежності концентрації розчинника від часу:

- 1) $C = 2,0554\tau^2 - 0,5672\tau + 1,3985$;
- 2) $C = 1,3475\tau^2 - 0,2005\tau + 1,0623$;
- 3) $C = 1,684\tau^2 - 1,752\tau + 1,8848$;
- 4) $C = 1,1806\tau^2 - 0,7846\tau + 1,3978$.

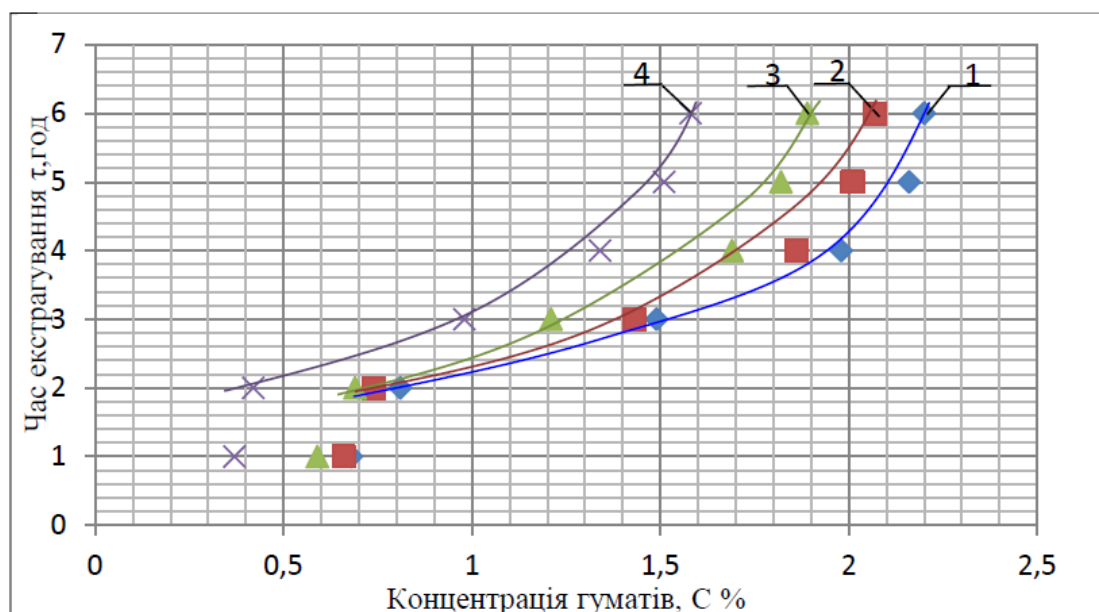
Середньоквадратичне відхилення перевірки результатів відхилення результатів математичного моделювання та емпіричних залежностей складає $R_1^2 = 0,853$, $R_2^2 = 0,899$, $R_3^2 = 0,943$, $R_4^2 = 0,978$.

За отриманими результатами побудуємо графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу (рис. 3.4):

Далі експерименти проводилися для визначення оптимальної концентрації розчинника з ряду: 1,5%; 2,5%; 4%; 6,25%, при часі

Таблиця 3.5 – Екстрагування протягом 24 год

Концентрація NaOH, %	Після 1 год екстрагування	Після 2 год екстрагування	Після 3 год екстрагування	Після 4 год екстрагування	Після 5 год екстрагування	Після 6 год екстрагування
6,25						
4						
2,5						
1,5						



1 – конц. NaOH 6,25 %; 2 – конц. NaOH 4% ; 3 – конц. NaOH 2,5 %;

4 – конц. NaOH 1,5

Рисунок 3.4 – Графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу

екстрагування 48 год (табл. 3.5), з замірами результатів після кожної години експериментів.

Після обробки результатів отримано начступні залежності:

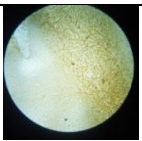
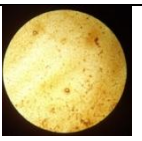
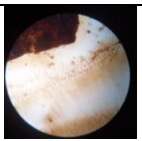
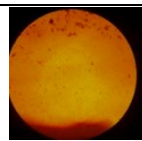
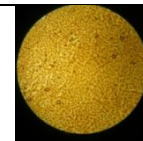
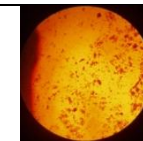
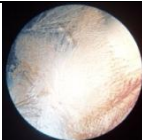
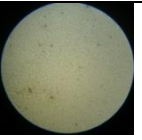
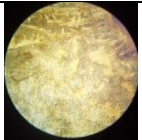
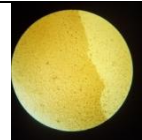
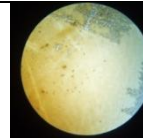
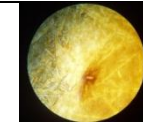
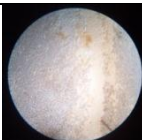
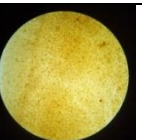

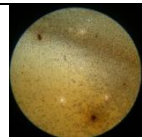


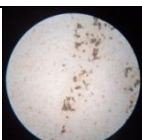
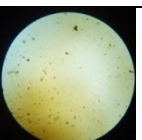
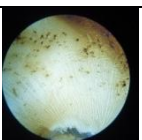


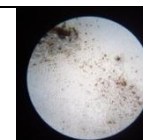
$$1) C = 3,539\tau^2 - 0,3229\tau - 2,0083$$

$$2) C = 0,2697e^{1,0642\tau}$$

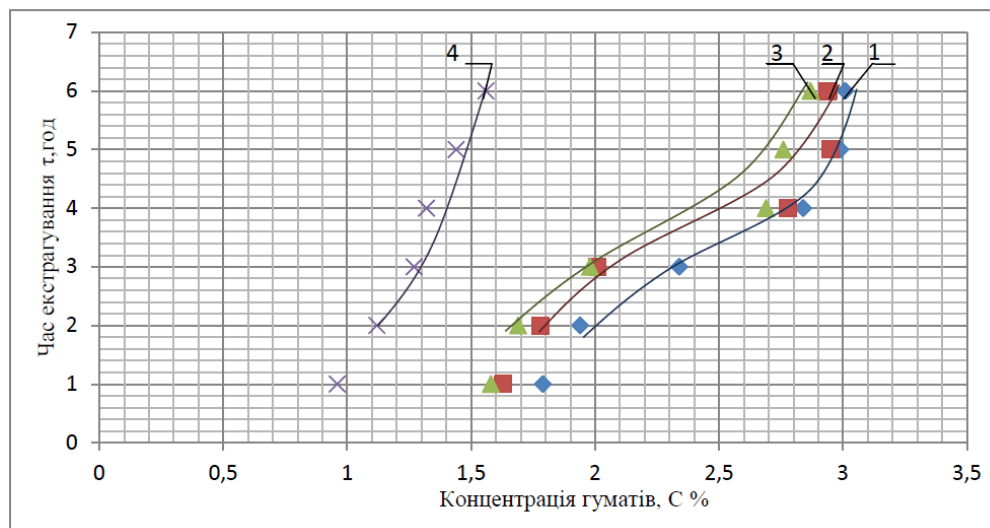
$$3) C = 0,2826e^{1,0051\tau}$$

$$4) C = 0,1627e^{1,172\tau}$$

Середньоквадратичне відхилення перевірки результатів відхилення результатів математичного моделювання та емпіричних залежностей складає $R_1^2 = 0,892, R_2^2 = 0,877, R_3^2 = 0,859, R_4^2 = 0,994$. Таблиця 3.6 – Екстрагування протягом 48 год

Концентрація NaOH, %	Після 1 год екстрагування	Після 2 год екстрагування	Після 3 год екстрагування	Після 4 год екстрагування	Після 5 год екстрагування	Після 6 год екстрагування
6,25						
4						
2,5						
1,5						

За отриманими результатами побудуємо графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу (рис. 3.5):



1 – конц. NaOH 6,25 %; 2 – конц. NaOH 4% ; 3 – конц. NaOH 2,5 %;
4 – конц. NaOH 1,5

Рисунок 3.5 – Графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу

Наступні експерименти проводилися для концентрації розчинника: 1,5%; 2,5%; 4%; 6,25%, при часі екстрагування 24, 48, 62, 86, 110 год (табл. 3.7).

З графіка рис. 3.6 отримаємо наступні залежності:

$$1) C = 5,2328\tau^2 - 28,983\tau + 72,653$$

$$2) C = 0,8263e^{0,5959\tau}$$

$$3) C = 0,6436e^{0,623\tau}$$

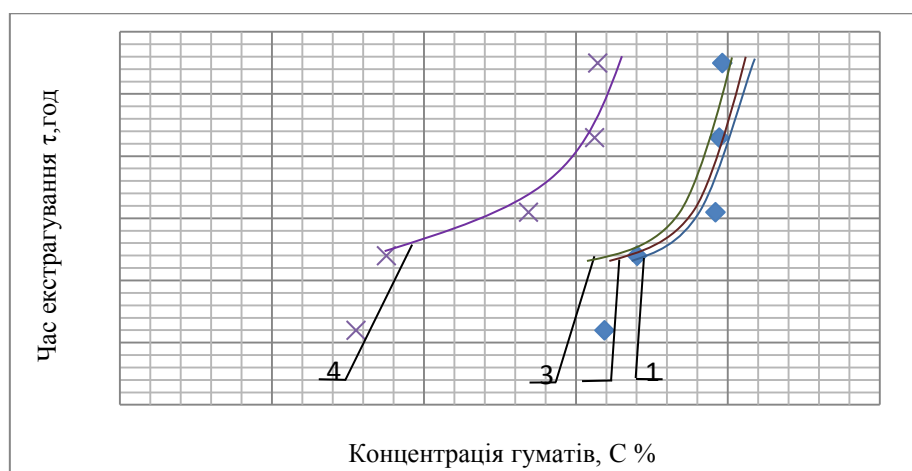
$$4) C = 0,2318e^{0,7501\tau}$$

Середньоквадратичне відхилення перевірки результатів відхилення результатів математичного моделювання та емпіричних залежностей складає $R_1^2 = 0,794$, $R_2^2 = 0,870$, $R_3^2 = 0,894$, $R_4^2 = 0,877$.

Таблиця 3.7 – Час екстрагування 24, 48, 62, 86, 108 год

Концентрація NaOH, %	24 год	48 год	62 год	86 год	110 год
6,25					
4					
2,5					
1,5					

За отриманими результатами побудуємо графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу (рис.3.6):



1 – конц. NaOH 6,25 %; 2 – конц. NaOH 4%; 3 – конц. NaOH 2,5 %;

4 – конц. NaOH 1,5

Рисунок 3.6 – Графік залежності концентрації гуматів у розчині від часу

Із графіків залежностей, зображених на рисунках 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 можна зробити висновок про тенденцію росту ефективності процесу вилучення, протягом 24 годин, далі ефективність падає, відповідно і коефіцієнт вилучення знижується, що, на наш погляд, пояснюється внутрішньодифузійною складовою процесу екстракції, яка на даній стадії виступає лімітуючим фактором процесу, оскільки верхні і середні шари гуміновмісної речовини перейшли до розчину, а розчинення і вилучення внутрішніх потребує значно більше часу.

4 ОБГРУНТУВАННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1 Загальна характеристика виробництва та обґрунтування конструкції апарата

Стадія виробництва гумату калія складається з потоку екстракції, вивантаження і транспортування гумату калія в ємність для подальшого використання на стадії грануляції. Спосіб виробництва полягає у вилученні гуміновмісних речовин з торфу шляхом взаємодії подрібненого торфу з розчином луґу КОН в екстракторі.

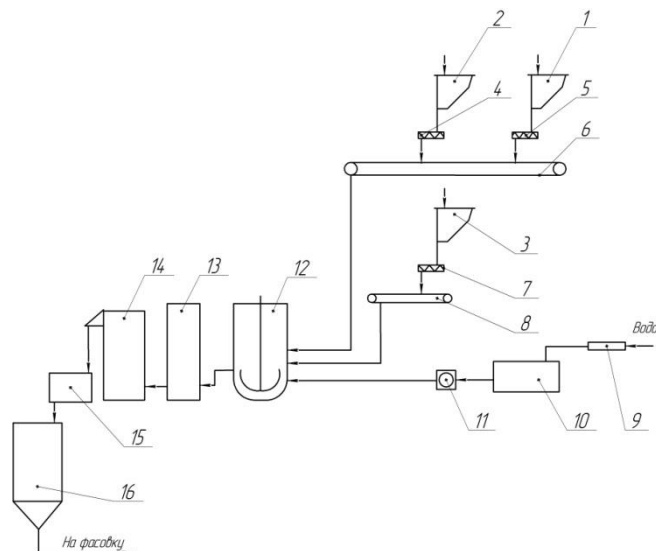
Категорія виробництва за його техніко-економічним рівнем – встановлюється в цілому по виробництву капролактаму, що відноситься до вищої категорії.

Технічна назва продукту, що випускається – гумат калію.

Продукти гранулювання отримані із вмістом гуміновмісних речовин повинні відповідати вимогам ТУ У 00203826.007-94 (не горить, вибухонебезпечний).

Схема промислової установки зображена на рисунку 4.1 – сировина-торф, луґ (NaOH) і сульфат амонію подаються в витратні бункери 2 та 3 і з них автоматичними дозаторами 5 та 7 подаються на гвинтові конвеєри 6 та 8 звідки направляються в реактор-екстрактор 12, після закінчення процесу екстракції до реактора-екстрактора 12 також подається сульфат амонію з витратного бункера 1 автоматичним дозатором 4 і гвинтовими конвеєрами 6 та необхідна кількість розчинів мікроелементів (бор, цинк, мідь, молібден, марганець) із збірника для підготовки рідких добавок 10. Отримана в реакторі-екстракторі суміш поступає в гранулятор 13. В омагніченій воді збільшується розчинність

неорганічних з'єднань, що дозволяє швидко і ефективно розчинити в воді мікроелементи (бор, цинк, мідь, молібден, марганець).



1 – витратний бункер для сульфата амонія; 2 – витратний бункер для подачі луѓу (NaOH); 3 – витратний бункер для торфу; 4 – автоматичний дозатор сульфата амонія; 5 – автоматичний дозатор луѓу (NaOH); 6 – конвеєр; 7 – автоматичний дозатор торфу; 8 – конвеєр; 9 – пристій заміру продуктивності; 10 – збірник для підготовки рідких добавок; 11 – автоматичний дозатор рідких добавок; 12 – реактор-екстрактор; 13 – гранулятор; 14 – збірник; 15 – холодильник; 16 – бункер готової продукції

Рисунок 4.1 – Технологічна схема установки підготовки органо-мінеральних добрив.

Вода з розчиненими органічними добавками має кращу здатність розчиняти неорганічні і органічні речовини, що дозволяє ефективно розчинити мікроелементи і в розчинному вигляді використовувати їх при виготовленні добрив.

Відкалібровані гранули поступають в збірник 14. За необхідності гранули можуть доохолоджуватися в холодильнику 15 і, далі, подаються в бункер готової продукції, після чого готове гранульоване органо-мінеральне добриво розфасовують.

Технічна характеристика реактора-екстрактора.

Апарат з перемішуючим пристроєм об'ємом 4,0 м³. Даний апарат складається з: мішалки якірної, валу та корпусу апарата.

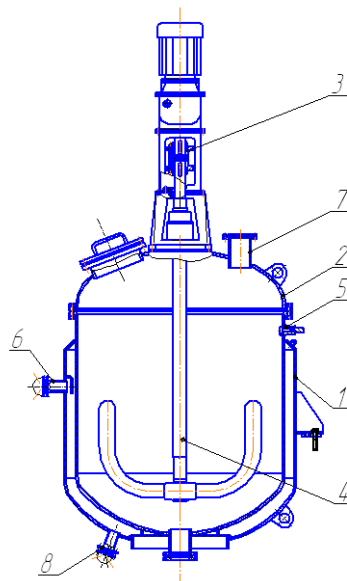
1. Об'єм, м ³ :	4,0
2. Робочий тиск:	
в корпусі, МПа	0,12
в оболонці, МПа	0,12
3. Робоча температура, К не більше	
в корпусі	373
в оболонці	473
4. Середовище:	
в корпусі – малоагресивне, нетоксичне, пожежовибухобезпечне	
в оболонці – гаряча вода	
5. Частота обертання перемішуючого пристрою, с:	30
6. Маса апарата при гідровипробуваннях, кг:	3560
7. Рівень шуму, дБ (по шкалі А шумометра) не	>75
8. Середовище: у апараті – токсичне, не корозійне у оболонці – не токсичне, корозійне	

Екстрактор-реактор – це апарат, який призначається для проведення різноманітних технологічних процесів з рідкими агресивними або нейтральними середовищами при перемішуванні середовища в межах параметрів, вказаній в технічній характеристиці. Конструктивна схема апарата зображена на рисунку 4.2.

Апарат призначений для перемішування суміші: торфу з сумішшю КОН. Суміш підігріта попередньо до 345 К поступає в реактор, де перемішується протягом 80 хв.

Апарат є вертикальним сталевим циліндром з еліптичною кришкою, що знімається, оснащений перемішуючим пристроєм і складається з

наступних складальних одиниць: корпус, кришка, оболонка, перемішуючий пристрій, торцеве ущільнення, привід.



1 – корпус; 2 – кришка; 3 – кришка; 4 – мішалка; 5 – 8 – штуцера

Рисунок 4.2 – Реактор-екстрактор

Апарат (рисунок 4.2) складається з корпусу 1, прикріпленого до нього еліптичного днища 3. У оболонці розміщено патрубки для подачі гріючої пари та відводу конденсату.

Реактор оснащений перемішуючим пристроєм турбінного типу. Обертання змішуючого пристрою здійснюється приводом, встановленого на стійці, розташованій на кришці апарата. Контроль технологічного процесу здійснюється за допомогою контрольно-вимірювальних пристроїв, установлених на штуцерах.

Апарат має строповочні пристрої, які забезпечують можливість використання вантажо-підйомних механізмів і пристроїв при установці апарата в робоче положення, а також при складанні та розбиранні.

4.2 Методика розрахунку екстрактора

Для реакторів періодичної дії існує наступний алгоритм розрахунку [116], який необхідно доповнити результатами викладених досліджень.

Вибір типу реактора. Вибір конструктивного типу екстрактора залежить від продуктивності, часу екстракції, теплового ефекту реакції, реологічних і теплофізичних властивостей середовища, допустимої різниці температур в реакторі, вимог до якості продукта. Крім того, відомо, що при умовному коефіцієнті швидкості відведення теплоти $K_{e.m.} > 900$ (Вт/м³·К) для нормального проведення процесу необхідно мати реактор з розвиненою поверхнею теплообміну.

В процесі необхідно забезпечити гідродинамічний режим ідеального перемішування (повного змішування), що обумовлює моментальне вирівнювання концентрації і температури по всьому реакційному об'ємі.

Для уникнення збільшення заростання поверхні теплообміну шаром гумату, товщина якого $\delta_n = 0,0005$ м, апарат повинен мати мінімальне число внутрішнього обладнання. З огляду на те, що середовище є високов'язким, обираємо для перемішування мішалку якірного типу. Загальний об'єм визначається за виразом:

$$V_p = \frac{G\tau}{\rho_p x \eta},$$

де G – продуктивність апарата по сухій речовині, кг/с;

τ – час процесу екстракції, с;

ρ_p – густина реакційної суміші, кг/м³.

Час екстракції:

$$\tau = K \ln C^1,$$

де $D=1$, $K = \frac{1}{0,192}$.

Кількість теплоти, що виділяється при реакції суміші:

$$Q_p = G(-q_p)\eta.$$

Кількість теплоти, яку необхідно відвести із реакційного об'єму, щоб охолодити його до температури реакції, Вт:

$$Q_{охол.} = \frac{G \cdot C_p}{x}(T_0 - T_p).$$

Кількість теплоти, яку необхідно відвести із реакційного об'єму, щоб охолодити його до температури реакції, Вт:

$$Q_m = 0,2Q_p.$$

Тоді загальна кількість теплоти, яку необхідно відводити із апарата, Вт:

$$Q_{заг.} = Q_p + Q_m + Q_{охол.}.$$

Визначаємо умовний коефіцієнт швидкості відведення тепла, Вт:

$$K_{в.т.} = \frac{Q_{заг.}}{V_p(T_p - T_{вх.})}.$$

Так як $K_{в.т.} < 900 \text{ Вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, то в апараті не потрібно встановлювати додаткове теплообмінне обладнання, тобто не потрібно мати розвинуту поверхню теплообміну.

Кількість теплоти, що відводиться із апарата:

$$Q_a = \frac{1,05Q_{заг.}}{z}.$$

Витрата охолоджуючого агента, кг/с:

$$G_p = \frac{Q_a}{(C_{p.c.} \cdot \mu_{p.c.})},$$

де $C_{p.c.}$ – теплоємність реакційної суміші, Дж/(кг К);

$\mu_{p.c.}$ – динамічна в'язкість реакційної суміші, Па с.

Площа поперечного перерізу потоку, м²:

$$F = 0,785[D_1^2 - (D + 2S)^2].$$

Швидкість течії реакційної суміші, м/с:

$$\omega_{p.c.} = \frac{G_p}{(\rho_{cm} \cdot F)}.$$

Еквівалентний діаметр каналу оболонки між корпусом апарата і рубашкою, м:

$$d_{екв} = D_1 - (D + 2S).$$

Для визначення коефіцієнту тепловіддачі реакційної суміші знайдемо критерії Re, Pr, Nu:

Значення критерія Рейнольдса:

$$Re = \omega_{p.c.} \cdot d_{екв} \cdot \mu_{cm}.$$

Критерій Прандтля:

$$Pr = \frac{C_{cm} \cdot \mu_{cm}}{\lambda_{cm}}.$$

Якщо режим течії перехідний, то критерій Нуссельта визначається за номограмою, у відповідності з якою $\frac{Nu}{Pr^{0,43}} = 14,5$.

Коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К):

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{cm}}{d_{екв}}.$$

Коефіцієнт тепловіддачі для реакційного середовища визначається за виразом, Вт/(м²·К):

$$\alpha_p = (0,033 Re_M^{0,8} + 1,14 Re_M^{0,5}) \cdot \frac{Pr_p^{0,33}}{d_M \cdot \left(\frac{\mu_{cm}}{\mu_p} \right)^{0,14}},$$

де $d_M = 0,8$ м.

Максимальна швидкість перемішування, с⁻¹ :

$$n = \frac{30}{\tau}.$$

Гідродинамічний режим перемішування визначається значенням критерія Рейнольдса модифікованого:

$$\text{Re}_m = \frac{\rho_{p.c.} \cdot n \cdot d_m}{\mu_{p.c.}}$$

Критерій Прандтля:

$$\text{Pr}_p = \frac{C_{p.c.} \cdot \mu_{p.c.}}{\lambda_{c.m.}}$$

Приймаючи величину $\left(\frac{\mu_{cm}}{\mu_p}\right)^{0.14} = 1$, визначаємо α_p , Вт/(м²·К):

Коефіцієнт теплопередачі в екстракторі, Вт/(м²·К):

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_p}\right)}$$

Площа поверхні теплообміну, що необхідна для забезпечення відведення теплоти реакції із апарата, м²:

$$F = \frac{Q_a}{[K(T_p - T)]}$$

Приймаємо за [39] стандартний апарат.

4.3 Рекомендації щодо впровадження

На основі проведених експериментів рекомендується наступний підхід до процесу твердофазової екстракції:

1) Визначитися для якого ґрунту, яких рослин будуть використовуватися дані добрива, встановити відповідний їх фізико-хімічний склад та властивості.

2) Відповідно до необхідних властивостей прослідкувати за впливом температури, часу і концентраційного режиму процесу.

3) Вибрати необхідний концентраційний режим і тривалість процесу.

4) Виходячи з концентраційного режиму та необхідного ступеня вилучення за математичною моделлю визначаємо час тривалості процесу екстракції.

5) На основі часу сушки розраховуємо і отримуємо конструкцію екстрактора.

Дана методика сприяє отриманню екстракту з визначеними властивостями та ефективному проектуванні обладнання для виробництва цих добрив.

Конструкції та лінії екстракторів, а також дану методику можна застосовувати на підприємствах як для виробництва добрив, так і в інших галузях. Збір і монтаж екстракційного обладнання повинна проводитись у повній відповідності з будівельними нормами і правилами, розробленими для екстракційного обладнання «Вимоги до монтажу» заводу-виробника.

Виготовлення елементів екстракційного обладнання (корпусів апаратів, бункерів, кришок, днищ) повинно проводитись у відповідності з загальними вимогами до виготовлення зварних ємностей, а для працюючих під тиском апаратів – згідно норм машинобудування ОСТ 26 – 291 – 71.114.

Застосовувані марки конструкційних матеріалів, конструкція і розміри (у межах встановлених допусків) деталей і вузлів, а також апарати у цілому повинні відповідати кресленням, що перевіряється поопераційним контролем у процесі виготовлення апаратів. Особливу увагу потрібно приділяти контролю якості зварюваних з'єднань, які є найбільш вразливими місцями у процесі виготовлення. Випробуванням апаратів на міцність і щільність під пробним тиском піддаються всі апарати до установки в них знімальних внутрішніх пристроїв згідно СТ СЭВ 800 – 77 і ОСТ 26 – 291 – 79.

4.4 Методики і алгоритми розрахунку екстракторів

Методика 1, запропонована авторами [116] основними факторами за якими профодять вибір типу апарату, є кінетика хімічної реакції, співставлення порядків основний і побічних реакцій, а також розподіл часу перебування реагентів, концентрацій і температур в реакційному об'ємі. Ці фактори в різних типах реакторів можуть по-різному впливати на степінь перетворення реагентів, вибірковість їх хімічного перетворення, собівартість продукції.

Однією з найважливіших характеристик реактора є його питома продуктивність, безпосередньо пов'язана з кінетикою хімічного процесу та типом апарату.

Загальне правило, що встановлює зв'язок між вибірковістю хімічного процесу та його апаратурним оформленням: якщо залежність між ступенем перетворення і вибірковістю падає, то слід вибирати реактор змішування періодичної дії або реактор витіснення, а для реакцій із зростаючою залежністю – реактор змішування безперервної дії. Вибір типу реактора по вибірковості та способу подачі реагентів наведено в табл. 1.1.

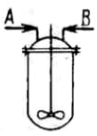
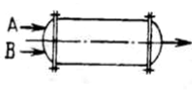
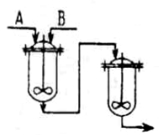
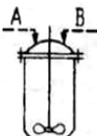
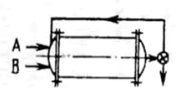
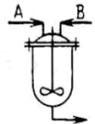
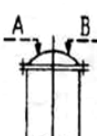
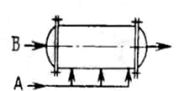
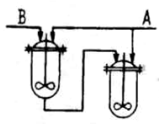
Важливу роль при виборі реактора грають простота конструкції апарату і його економічна ефективність, тобто залежність собівартості продукту та її складових, а також прибутку від величини питомої продуктивності.

Велика розмаїтість конструкцій реакторів і специфіка процесів, що протікають у них зумовили різноманітність способів їх розрахунку за конкретною для кожного процесу методикою.

Для реакторів безперервної дії існує такий порядок розрахунку:

1) термодинамічний розрахунок процесу, при якому визначають найбільш оптимальні параметри його режиму (температуру, тиск, степінь перетворення речовин);

Таблиця 1.1 – Вибір типу реактора за селективністю і способом введення реагентів

Тип реакції	Співвідношення швидкостей	Реактор		
		Змішування періодичної дії	Витіснення	Змішування безперервної дії і каскад реакторів
$A (+ B) \begin{cases} \xrightarrow{1} C \\ \xrightarrow{2} D \end{cases}$ $A \xrightarrow{1} C \xrightarrow{2} D$	$n_{A_1} > n_{A_2}$ $n_{B_1} > n_{B_2}$			
$A + B \begin{cases} \xrightarrow{1} C \\ \xrightarrow{2} D \end{cases}$	$n_{A_1} < n_{A_2}$ $n_{B_1} < n_{B_2}$		<p>З рециркуляцією</p> 	<p>Одиночний апарат</p> 
$A (+ B) \begin{cases} \xrightarrow{1} C \\ \xrightarrow{2} D \end{cases}$ $A \begin{cases} \xrightarrow{+B} C \\ \xrightarrow{+A} D \end{cases}$	$n_{A_1} < n_{A_2}$ $n_{B_1} > n_{B_2}$		<p>З багато-ступінчаста підводом реагентів</p> 	<p>Каскад апаратів з паралельним живленням</p> 

2) матеріальний баланс;

3) кінетичний розрахунок для визначення об'єму реакційного простору. Його проводять графоаналітичним або аналітичним способом. Спочатку визначають тривалість протікання реакції, а потім – корисний об'єм реактора;

4) тепловий розрахунок реактора. При складанні теплового балансу визначають кількість теплоти, яку необхідно підводити або відводити з реактора, витрати теплоносія;

5) визначення поверхні теплообміну і розмірів оболонки, 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 об'ємі, що забезпечують задану добову продуктивність.

Методика 2, запропонована авторами [117... 119]. Найбільш прості і високопродуктивні з усіх відомих видів екстракційних апаратів – розпилювальні колони.

Порядок розрахунку:

1) швидкість осадження крапель. Екстракційні апарати працюють в умовах диспергування однієї з фаз. Тому перша проблема, що виникає перед проектувальником – вибір дисперсної фази. Зазвичай вигідніше диспергувати (якщо можливо) ту фазу, витрати якої більші, тому що при цьому утворюється велика міжфазна поверхня. Якщо в екстракторі взаємодіють органічна і водна фази, частіше диспергують органічну, оскільки краплі води, як правило, виявляють більшу схильність до коалесценції, в результаті чого міжфазна поверхня зменшується.

У екстракційних колонах краплі дисперсної фази рухаються під дією сил тяжіння вгору або вниз, залежно від того, яка з фаз – дисперсна або суцільна – має меншу густину. Для розрахунку екстракторів часто необхідно знати швидкість осадження крапель. Розмір крапель прийнято характеризують діаметром сфери рівновеликого з краплею об'єму. Залежність швидкості вільного осадження від розміру крапель має вигляд кривої з максимумом.

Слід зазначити, що в промислових умовах краплі дисперсної фази, що містять домішки різних забруднень, часто поводяться як тверді частинки. У них заторможено внутрішній рух, що призводить до зменшення швидкостей осадження. Такі краплі прийнято називати «жорсткими». Швидкості їх осадження слід розраховувати за рівняннями, що використовуються для визначення швидкостей осадження твердих частинок.

2) швидкості захлинання в протиточних екстракційних колонах.

3) утримуюча здатність. Зазвичай екстракційні колони працюють в умовах, коли утримуюча здатність дорівнює найменшому з позитивних коренів цих рівнянь. Встановлено, що розпилувальні колони можуть працювати при великих значеннях утримуючої здатності.

4) розмір крапель. У екстракторах для диспергування однієї з фаз її або пропускають через тонкі отвори, або перемішують з допомогою мішалок або шляхом створення пульсацій. Перший спосіб застосовують в розпилувальних, тарілчастих і насадкових колонах, другий – в роторно-дискових, пульсаційних, вібраційних, змішувально-відстійних екстракторах.

Витікання дисперсної фази з отворів може бути крапельним (коли краплі утворюються безпосередньо біля отвору) або струменевим (коли краплі утворюються при розпаданні струменя). Перехід від крапельного витікання до струменевого відбувається при деякій критичній швидкості в отворі.

Усередині колони краплі можуть укрупнюватися внаслідок коалесценції. Однак врахувати кількісно ефект коалесценції поки не представляється можливим. Тому цей розрахунок застосовують для розрахунку розмірів крапель в розпилуючих і тарілчастих екстракційних колонах без урахування коалесценції (яка в цих апаратах зазвичай не дуже інтенсивна).

5) масопередача в екстракційних апаратах. Залежності для визначення поверхневих і об'ємних коефіцієнтів масовіддачі отримано шляхом розрахунку висоти одиниці переносу та ефективності тарілок, які, в свою чергу, отримано в основному на апаратурі лабораторних розмірів. Застосованість їх для розрахунку екстракторів промислових розмірів у більшості випадків не встановлена. Тому вважається за доцільне при відсутності інших, більш надійних даних проводити розрахунок екстракторів на основі коефіцієнтів масовіддачі для вільно обтікаючих одиничних крапель, які мало залежать від розмірів апарату. Коефіцієнти масовіддачі, як на суцільній, так і в дисперсній фазі залежать від розмірів крапель. Для дрібних крапель, які поводяться подібно «жорстким» сферам, масоперенос усередині здійснюється лише за рахунок молекулярної дифузії іде окремих розрахунок.

Надійність розрахунку розмірів екстрактора в значній мірі визначається правильним вибором моделі, покладеної в основу розрахунків. У змішувальних камерах змішувально-відстійних екстракторів зазвичай приймають модель ідеального змішування для обох фаз. При розрахунку розпилювальних колон зазвичай виконують цільові перевірки згідно використання моделі ідеального змішування для суцільної фази і моделі ідеального витіснення – для дисперсної. Таку ж модель найчастіше застосовують при розрахунку тарілчастих колон. Екстракційні колони з підведенням зовнішньої енергії зазвичай розраховують на основі дифузійної моделі, використовуючи опубліковані дані за коефіцієнтами поздовжнього переміщення. Методи розрахунку розмірів масообмінних апаратів на основі всіх зазначених моделей, можуть бути застосовні і до екстрактора.

б) розміри відстійних зон. Для розділення фаз екстракційні колони мають відстійні зони, які зазвичай містяться біля робочої зони колони і розташовуються вище і нижче її (верхня і нижня відстійні зони). Відстійна

зона для суцільної фази (при диспергуванні легшої фази знаходиться знизу) служить для відділення у ній дрібних крапель. Відстійна зона для дисперсної фази (при диспергуванні легкої фази знаходиться вгорі) призначена для того, щоб краплі могли коалесцювати перед виходом з апарату. Час, необхідний для коалесценції крапель, розраховується.

Розрахунок розмірів відстійних зон краще проводити на основі дослідних даних, тому, що швидкості відстоювання і коалесценції крапель залежать від ряду чинників, які важко врахувати, наприклад від присутності домішок поверхнево-активних речовин.

Методика 3, запропонована авторами [119]. Розрахунок гравітаційних і пульсаційних насадочних колонних екстракторів (рис.1.14).

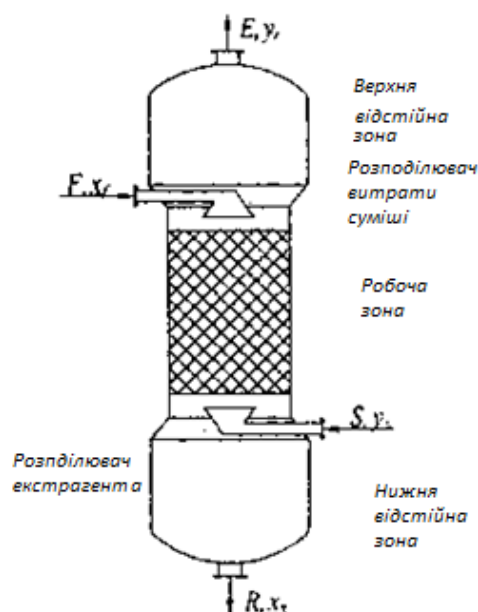


Рисунок 1.14 – Схема противоточной экстракции в колонном аппарате.

Основні етапи розрахунку:

– матеріальний розрахунок, таблиця матеріального балансу, діаграма « $y - x$ »;

– конструктивний розрахунок.

Порядок розрахунку.

Перед початком розрахунку необхідно вивчити теоретичну частину процесів екстракції, конструктивні особливості екстракторів, зібрати фізико-хімічні характеристики заданої системи, вибрати конструкцію екстрактора.

Розрахунок екстрактора слід починати з визначення матеріальних потоків та їх складу шляхом складання таблиці матеріального балансу екстрактора і побудовою « $y - x$ » діаграми.

Для розрахунку необхідно задатися діаметром крапель, визначити необхідну для цього інтенсивність пульсації в разі розрахунку пульсаційних екстракторів, після чого розрахувати граничну швидкість захлинання, робочу швидкість руху фаз, характеристичну швидкість крапель, знайти число одиниць перенесення або висоту, еквівалентну теоретичній ступені, визначити основні розміри колонного екстрактора.

Методика 4, запропонована авторами [118]. Оскільки процес рідинної екстракції здійснюють різними способами і в принципово відмінних один від одного по конструкції апаратах – ступінчастих і диференційно-контактних, то вважається за доцільне розглядати розрахунок цих апаратів окремо.

Розрахунок східчастих екстракторів.

До цієї групи екстракційних апаратів відносяться в основному змішувально-відстійні екстрактори, які широко використовуються в хімічній технології.

Одноразова (одноступенева) екстракція. У періодично діючих екстракторах цього типу зазвичай процеси перемішування і розділення фаз проводять в одному і тому ж апараті. У апарат завантажую вихідний розчин F концентрацією x_i і до нього додають необхідну кількість розчинника S . Після інтенсивного перемішування фази шляхом відстоювання розділяють на екстракт E і рафінат R .

Метою розрахунку такого екстрагування є визначення необхідної кількості екстрагента, кількості та концентрації екстракту і рафінату.

Багаторазова екстракція з перехресним рухом розчинника. Цей вид екстрагування відрізняється від попереднього тим, що паралельно на кожен ступінь подають свіжий розчинник.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Р.М.Марутовський Практика сталого розвитку в Україні. – К.: Вид. "Український Видавничий центр", 202. -84 с.: іл. – Бібліогр.: с. 81.
2. www.ntu-kpi.kiev.ua Доповідь М.З.Згуровського. Sustainable development: Global and Regional Aspects.
3. Національний звіт України про стан виконання "Порядку денного на XXI століття" за десятирічний період (1992-2001 рр.).
4. С.А.Остроумов, С.Н.Сидоренко./ Проблемы устойчивого (экологического) развития. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, № 2, 2007, с. 84-84.
5. Корнієнко Я.М. , Степанюк А.Р.// Процес одержання мінерально – гумінових твердих композитів [Електронний ресурс] : монографія / НТУУ «КПІ» ; уклад. Я.М.Корнієнко, А. Р. Степанюк. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,6 Мбайт). – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 137 с. – Назва з екрана. – Доступ: <http://ci.kpi.ua/metodopen>
6. Реутов В.А. Использование бурых углей Днепровского бассейна в качестве сырья для получения гуминовых удобрений в степной зоне УРСР // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – К.: И зд-во С.Х. академии УРСР.-1962. 520 с.
7. Почвенно-экологические условия возделывания сельскохозяйственных культур / В.В. Медведев, А.Я.Бука, Д.Н.Губарева и др.- К.: Урожай, 1991. – 172с.
8. A. Fink, Professor, Inststut f. Pflanztntrnaehrung u. Bodenkunde, University Kiel, Germany.
9. Христева Л.А. О природе действия физиологически активных кислот и других стимуляторов роста растений // Гуминовые удобрения и практика их применения: - К.: Тр ДСХИ – 1968 – с. 13-27

10. Рекомендации по применению и производственной оценке гумата натрия / Под. ред. Христовой Л.А. – Днепропетровск: ДСХИ -1981 – с. 1-4
11. Горовая А.И. Роль физиологически активных гуминовых веществ в адаптации растений к действию ионизирующей радиации и пестицидов. Гуминовые вещества в биосфере. / ран. Научн. совет по пробл. почвоведения, МГУ им. М.В. Ломоносова, Моск. с.-х. ин-т МСХ РФ и др. – М. Наука, 1993. – 236 с.
12. Орлов Д.С. Гуминовые кислоты почвы и общая теория гумификации. – М: Изд-во МГУ, 1990. - 235с.
13. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль. –К.: Наукова думка, 1995. 302 с.
14. Комиссаров И.Д., Логиново Л.Ф. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот. // Гуминовые вещества в биосфере. -1993. 215с.
15. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. [Сборник к 125-летию со дня рождения] / АН СССР – М.: Наука, 1988. – 519с.
16. Мастерски В.Н., Логинов В.А. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот // Почвоведение, 1959. – № 2 – 39с.
17. В.В. Учайкин, УФН, т. 173, №8, 847-876 (2003).
18. Гумат натрия Сахалинский, гуминовые удобрения и соединения Биомир 2000. htm
19. Квасов Н.А. Применение гумата натрия и азотных удобрений с целью повышения урожая и качества зерна озимой пшеницы: Пути повышения качества зерна с.-х. культур. – Ставрополь, 1999. – 212 с.
20. Ниязлиев Б., Ибрагимов Н. Эффективность использования органических удобрениц в хлопчатнике // Сельское хозяйство Узбекистана. 1993. № 3. с. 16-16.
21. Гумат натрия Сахалинский, гуминовые удобрения и соединения. htm

22. Патент РФ № 2015949 “Торфогуминовые удобрения”
23. ГФ-021 ГОСТ 25129-82
24. Земледелие.htm Информационно-технический Центр МСХ АПК РС(Я)
25. www.sad-ogorod.ru від 21.09.2007 р
26. Патент РФ № 1648077.
27. Патент РФ № 1804094.
28. Державна реєстрація Росії № 27-9314 (9383, 9384)-0342-1
29. Евилович А. З. Утилизация осадков сточных вод М.: Стройиздат 1989.
30. МИТК Гамма, Новочебоксарск, республика Чувашия.htm
31. ТУ 0391-001-40830869-97
32. Патент РФ №2075466
33. Получение комплексного фосфорно-азотно-гуминового удобрения под названием Фагнум. Т.Ж. Умаров, Победоносцев А.И., Беглов Б.М. Химическая промышленность. т. 81. № 6. 2004. с. 313-316.
34. Городній М.М., Шикула М.К., Агроекологія. – К.: Вища школа, 1993. - 347 с.
35. Мальований М.С., Нагурський О.А., Гавриляк М.Я., Матічин В.В.. Дослідження технологічних аспектів добрив, капсульованих плівкою із природних дисперсних сорбентів. Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, № 1, 2007, с. 38-42.
36. Усанбаев Н., Якубов Р.Я., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей. Химическая промышленность. т. 82. № 9. 2005. с. 421-432.
37. Інформаційні матеріали за результатами наукових досліджень по держбюджетній темі “Дослідження міжфазових процесів при одержанні твердих композитів з рідких промислових відходів для збереження екологічної рівноваги”. Корнієнко Я.М., Магазій П.М., Степанюк А.Р. К., ПП “Кажан плюс”, 2004 р. 18 с.

38. Электронный ресурс. Режим доступа:
<http://fromserge.narod.ru/lecture/L6.htm>
39. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Рожкова Л.С., Спиваков Б.Я., Генкина Г.К., Мاستрюкова Т.А. Твердофазная экстракция диалкилдитиофосфатов металлов // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. С. 179, 1038;
40. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Рожкова Л.С., Спиваков Б.Я., Генкина Г.К., Мастрюкова Т.А. Применение метода твердофазной экстракции для концентрирования палладия, платины, иридия и золота. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. С. 1038;
41. Бамбалов Н.Н. Баланс органического вещества торфяных почв и методы его изучения. – Минск: Наука и техника, 1984. – 174 с.;
42. Торфяной воск и сопутствующие продукты / П.И. Белькевич, К.А. Гайдук, Т.Т. Зуев и др. – Минск: Наука и техника, 1977. – 232 с.;
43. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. – Минск: Наука и техника, 1980. – 176 с.;
44. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1989. – 127 с.;
45. Инишева Л.И., Головацкая Е.А. Болотные экосистемы – их настоящее и будущее // Самоорганизация и динамика геоморфосистем // материалы XXVII Пленума Геоморфологической комиссии РАН. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. – С. 204–205;
46. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др. – Архангельск, 2002. – 347 с.;
47. Торф (ресурсы, технологии, геоэкология) / В.И. Косов, А.С. Беляков, О.В. Белозеров и др. – СПб.: Наука, 2007. – 452 с.;
48. Физика и химия торфа: учебное пособие / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов и др. – М., 1989. – 304 с.;

49. Касаткин А.Г./ Основные процессы и аппараты химической технологии 7 изд. — Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. — 832 с.;
50. Дытнерский Ю.И./ Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1. Массообменные процессы и аппараты М.: Химия, 1995 г. - 368с.;
51. Мікульонок І.О./ Механічні , гідромеханічні й масообмінні процеси та обладнання хімічної технології, Київ «Політехнік» 2002р. – 301 с.;
52. Спиваков Б.Я., Петрухин О.М., Малофеева Г.И. Данилова Т.В. Использование различных типов гетерофазных реакций в твердофазной экстракции. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. С.1601;
53. Электронный ресурс ЗАО «Аквилон». Режим доступа: <http://www.prochrom.ru/ru/?idp=SPE>
54. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск, 1976. – 320 с.
55. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
56. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис.д-ра хим. наук. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000.
57. Селянина Л.И., Селянина С.Б. Переработка низкокачественного сульфатного мыла. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. – 208 с.
58. Соколов О.М., Ивко В.Р. Торфяные ресурсы Архангельской области и их использование. – Архангельск: РИО АГТУ, 2000. – 37 с.
59. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.bcmst.ru/analyt3/>
60. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. Характеристика группового состава органического вещества отдельных репрезентативных торфов таежной зоны Западной Сибири // Вестник ТГПУ. – 2009. – Вып. 3 (81). – С. 116–119;
61. International Peat Society – Режим доступа: <http://www.peatsociety.org>.

62. М.Д. Носков, А.Д. Истомин, В.М. Короткевич, А.С. Козырев, Т.Г. Шикерун, В.И. Шамин, Н.А. Михайлова, М.Е. Романов /«Физико-математическая модель экстракционной переработки концентрата урана в каскаде противоточных колонн» УДК 546.791.02.238:66.061.51.;3/5./ Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. N23.;
63. Кафаров В.В. Основы массопередачи. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.;
64. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. – М.: Metallurgia, 1982. – 376 с.;
65. Пятая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия – 2006: Тез. докладов. – Дубна, 23-27 октября 2006 г. – Озёрск: ФГУП ПО «Маяк», 2006. – 354 с.;
66. Физико-технические проблемы атомной промышленности: Сб. тезисов докладов IV Междунар. научно-практ. конф.» – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 174 с.;
67. Носков М.Д., Истомин А.Д., Матюха В.А. и др. Математическое моделирование переходных процессов в каскаде экстракционных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т 305. – № 3. – с. 139-146;
68. В.Л. Остроушко/ « Екстрагування в системі "тверде тіло – рідина"» /Председатель правления — директор технический ПАО «Пологовский маслоэкстракционный завод» ул. Ломоносова, 36, г. Пологи, Запорожская область, к/л Остроушко, ОЮЛапченко. 2012
69. Гавриленко, І.В./ Маслоекстракційне виробництво / І.В. Гавриленко. - М.: Піщепроміздат, 1960. – 247 с.;
70. Романків, П.Г. /Екстрагування з твердих матеріалів / П.Г. Романків, М.І. Курочкіна - Л.: Хімія, 1983. – с. 256;
71. Белобородов, В.В./ Температурний фактор в кінетиці процесу екстракції рослинних олій / В.В. Белобородов, А.Г. Ніщадимо // Известия

- вищих навчальних закладів. Харчова технологія . - 1962 . - № 4 . - С. 133 – 139;
72. Белобородов, В.В./ Основні процеси виробництва рослинних олій / В.В. Белобородов . - М.: Харчова промисловість , 1966 . – 479 с.;
73. Гавриленко, І.В./ Олійноекстракційний завод / І.В. Гавриленко - М.-Л.: Снабтехіздат , 1932 . - С. 62;
74. Нецадим, А.Г./ Вплив температурних умов на ефект екстракції соняшникових форпресових макух в екстракторі ДС- 70 / А.Г. Нецадим , В.Н. Курдюмов // Маслобойножирова промисловість. - 1961 . - № 6 . - С. 35 – 38;
75. Сердюк, В.І./Досвідчена робота на екстракторі НД- 1000 в умовах температурної інтенсифікації/В.І. Сердюк// Маслобійножирова промисловість. - 1961. - № 7. - С. 38 – 40;
76. Сердюк, В.І./ Известия вищих навчальних закладів. Харчова технологія - 1961. - № 1. - С. 5 – 7;
77. Нецадим, А.Г. До впливу температури на екстракцію маслосодержащих матеріалів / А.Г. Нецадим / / Известия вищих навчальних закладів. Харчова технологія . - 1963 . - № 4 . - С. 53 – 57;
78. Керівництво за технологією отримання та переробки рослинних масел і жирів / [під ред. А.Г. Сергєєва]. - Л.: НПО Масложирпром, 1974. - Т.І. - 592 с.;
79. Ф.Н. Максудов, 2А.Г. Егоров, 2А.Б. Мазо, ХВ.А. Аляев, ХИ. Ш. Абдуллин / Математическая модель экстрагирования семян масличных культур сверхкритическим диоксидом углерода // УДК 66.011;1. Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия; 2. Казанский государственный университет, Казань, Россия. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 3. № 2. 2008;
80. Sovova H. Chem. Eng. Sci. 1994. Vol. 49. P. 409-414;
81. Sovova H., Kucera J, Jez J. Chem. Eng. Sci. 1994. Vol. 49. p. 415-420;

82. Stastova J., Jez J., Bartfova M., Sovova H Chem. Eng. Sci. 1996. Vol. 51. P. 4347-4352;
83. Reverchon E., Marrone C. J. Supercrit. Fluids. 2001. Vol. 19. p. 161-175;
84. Sovova H. J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 33, p. 35-52;
85. Goto M, Roy B., Hirose T J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9, p. 128-133;
86. Spricigo C.B., Bolzan A., Pinto L.T Latin Am. Appl. Res. 2001. Vol. 31, p. 397-401;
87. Tezel A., Hortacsu A., Hortacsu O. J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 19.p. 3-17;
88. Machmudah S., Sulaswatty A., Sasaki M., Goto M J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 39, p. 30-39;
89. Perrut M., Clavier J.Z, Poletto M., Reverchon E Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 430-435;
90. Goodrum J.W., Ki/go M.K., Santerre C.R. Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry. AOCS Press, 1996, p. 101;
91. Roy B. C., Goto M, Hirose T Japan. J. Chem. Eng. 1994. Vol. 27. P. 768-772;
92. Del Valle J.M., Aguilera J.M Ind. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. P. 1551-1553;
93. Ю.А. Тюлькова, Т.В. Рязанова, О.Н. Еременко, С.В. Ушанов/ «Моделирование процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором» УДК 630.3:51-7; 674:007. Сибирский государственный технологический университет, Россия, Красноярск. Journal of Siberian Federal University. Chemistry.;
94. Тишко Ю.А, Степанюк А.Р.// Метод екстракції органічних речовин з ґрунту. Ресурсоенергозберігаючі технології. V міжнар. наук.-пр. конф. студ., аспірантів та молодих вчених. (Київ 20-23 листопада 2013р.): зб. тез. доп. К.: Видавництво УВОІ „Допомога” УСІ” 2013.

95. Ушанова В.М., Ушанов С.В. Экстрагирование древесной зелени и коры пихты сибирской сжиженным диоксидом углерода и водно-спиртовыми растворами. Красноярск, 2009. 191 с.;
96. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5283.htm>
97. Касаткин А.Г. /Основные процессы и аппараты химической технологии 7 изд. — Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1971. — 832 с.;
98. Сапон А.Ю., Степанюк А.Р.// Моделювання процесу екстракції гуматів з бурого вугілля Ресурсоенергозберігаючі технології. VI міжнар. наук.-пр. конф. студ., аспірантів та молодих вчених. (Київ 15-16 квітня 2014р.): зб. тез. доп. К.: Видавництво УВОІ „Допомога” УСІ” 2014.
99. Тишко Ю.А., Сапон А.Ю. Степанюк А.Р. // Дослідження процесу вилучення гумінових кислот з торфу IV Международная научно-практическая конференция «Иновационные энерготехнологии» Одесса, Украина, 11-13 сентября, 2013 г.
100. Сапон А.Ю., Тишко Ю.А. Степанюк А.Р. // Моделювання процесу екстракції гумітів з бурого вугілля IV Международная научно-практическая конференция «Иновационные энерготехнологии» Одесса, Украина, 11-13 сентября, 2013 г.
101. Сапон А.Ю., Тишко Ю.А. Степанюк А.Р. // Моделювання процесу екстракції гумінів з бурого вугілля Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. Наукові праці. Одеса. Випуск 43 Т.1 2013.
102. Тишко Ю.А., Сапон А.Ю. Степанюк А.Р.// Дослідження процесу вилучення гумінових кислот з торфу Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. Наукові праці. Одеса. Випуск 43 Т.1 2013.
103. Сердюк В.І./Досвідчена робота на екстракторі НД-1000 в умовах температурної інтенсифікації / В.І. Сердюк / / Маслобійножирова промисловість. - 1961 . - № 7 . - С. 38 – 40;

104. Носков М.Д., Истомин А.Д., Матюха В.А. и др. Математическое моделирование переходных процессов в каскаде экстракционных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т 305. – № 3. – с . 139-146;
105. Остроушко В.Л. / « Экстрагування в системі "тверде тіло – рідина"» /Председатель правления — директор технический ПАО «Пологовский маслоэкстракционный завод» ул. Ломоносова, 36, г. Пологи, Запорожская область, к/л Остроушко, О.ЮЛапченко. 2012;
106. Гавриленко І.В./ Маслоекстракційне виробництво / І.В. Гавриленко. - М.: Піщепроміздат, 1960 . - 247 с.;
107. Романків П.Г. /Екстрагування з твердих матеріалів / П.Г. Романків, М.І. Курочкіна - Л.: Хімія, 1983 . – с. 256;
108. Белобородов В.В./ Температурний фактор в кінетиці процесу екстракції рослинних олій / В.В. Белобородов, А.Г. Ніщадимо // Известия вищих навчальних закладів. Харчова технологія. - 1962. - № 4 . - С. 133 – 139;
109. Белобородов В.В./ Основні процеси виробництва рослинних олій / В.В. Белобородов. - М.: Харчова промисловість, 1966 р. – 479 с.;
110. Гавриленко І.В./ Олійноекстракційний завод / І.В. Гавриленко - М.-Л.: Снабтехіздат, 1932 . - С. 62;
111. Физика и химия торфа: учебное пособие / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов и др. – М., 1989. – 304 с.
112. Ладієва Л.Р. / Оптимальне керування системами// Навчальний посібник – К.:НМЦ ВО, 2000 р. – 187с.;
113. Тишко Ю.А. Метод екстракції органічних речовин з ґрунту/ Тишко Ю.А., Степанюк А. Р.// Ресурсоенергозберігаючі технології. V міжнар. наук.-пр. конф. студ., аспірантів та молодих вчених. 20-23 листопада 2013р.: зб. тез. доп. К.: Видавництво УВОЇ «Допомога“УСІ”» 2013., с.14;

114. Stevenson F. J., Butler I. H. A., In: Organic Geochemistry, New York: 1969, p. 534-535;
115. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента. М.: Наука, 1967. 223 с.;
116. Я.М. Корнієнко, І.Ю. Деревський, О.В. Мартинюк. Методичні вказівки до використання обчислюваної техніки з курсу „Машини і апарати хімічних виробництв” (Алгоритм розрахунку установки для сушіння матеріалів у киплячому шарі) для студентів факультетів хіміко – технологічного та хімічного машинобудування усіх форм навчання. – К.: КПІ, 1992. – 52 с.
117. Иофе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии.–Л.: Химия, 1991.–352 с.кузнецов
118. Машины и аппараты химических производств. Под ред. д-ра техн. наук, проф. И. И. Чернобыльского. Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: «Машиностроение», 1974. - 456 с. Авт.: И. И. Чернобыльский, А. Г. Бондарь, Б. А. Гаевский, С. А. Городинская, Р. Я. Ладиев, Ю. М. Тананайко, В. Т. Миргородский.
119. Дытнерский Ю.И./ Процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты М.: Химия, 1995 г. - 368с.