

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

УДК 66.061

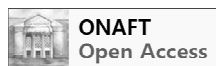
**КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ ПОЛІДИСПЕРСНОГО КАЛІЮ СУЛЬФАТУ ЗА
ПЕРЕМІННОЇ РУШІЙНОЇ СИЛИ
KINETICS OF POLIDISPERSE POTASSIUM SULPHATE DISSOLUTION UNDER
THE INFLUENCE OF VARIABLE DRIVING FORCE**

Симак Д.М., канд. техн. наук, асистент,
Гумницький Я.М., д-р техн. наук, професор,
Атаманюк В.М., д-р техн. наук, професор,
Данилюк О.М., аспірант

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів
Symak D.M., Gumnitsky Y.M., Atamaniuk V.M., Danyluk O.M.
National University "Lviv Politechnika"

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Розглянуто процес розчинення полідисперсної твердої фази калію сульфату. Наведені літературні дані стосуються розчинення монодисперсної системи та умови постійності рушійної сили, що визначається як різниця між концентрацією насичення та текучою концентрацією солі. Ці аспекти розглянуто у даному дослідженні. Визначено функцію розподілу частинок щодо їх діаметрів. Підтверджено принцип незалежності коефіцієнта масовіддачі від розміру твердої фази за умови перебування частинок у зваженому стані. Побудовано функції розподілу частинок для трьох значень зменшення розмірів частинок, площі під якими визначають масову частку твердої фази, що розчинилась. Наведено рівняння характеристичної функції у виді залежності масової частки розчиненої речовини від безрозмірного розміру. Рішення диференціального рівняння кінетики розчинення подано графічним методом, представленим у роботі. Визначено теоретичну залежність розчиненої масової частки калію сульфату у залежності від безрозмірного діаметра та безрозмірного діаметра від безрозмірного часу. Поєднання цих залежностей дозволяє визначити розчинену частку калію сульфату у залежності від часу розчинення. Проведено експериментальні дослідження розчинення полідисперсної суміші калію сульфату з гранулометричним складом, що відповідає теоретичним розрахункам. Дослідження проводились в апараті з перемішуванням системи тверде тіло – рідина газоподібною фазою. Відбирались проби рідини та аналізувались на концентрацію солі. Дано порівняння експериментальних даних з розрахунковими та показано їх задовільне співпадіння.

The process of dissolution of polydisperse solid phase of potassium sulphate was considered. These published data relating to the dissolution of monodisperse system and conditions of permanence driving force, defined as the difference between the concentration of fluid saturation and runny salt concentration. These aspects are considered in this study. The function of distribution of particles on their diameters was defined. The principal of independence of coefficient of mass transfer from the size of the solid phase at conditions of suspended particles was confirmed. The functions of particle distribution for three values of size reduction of particles, the areas under which determine the mass fraction of solids that dissolved, were built. The equations of characteristic function in the form of dependence of mass fraction of dissolved substance from dimensionless size were given. The solution of the differential equation of kinetics of dissolution was given by graphical method presented in the paper. Theoretical dependence of dissolved mass fraction of potassium sulphate depending on the dimensionless diameter and the dimensionless diameter on the dimensionless time was considered. The combination of these relationships allows determining the proportion of dissolved potassium sulphate depending on the time of dissolution. Experimental researches dissolution of polydisperse mixture of potassium sulphate in particle size corresponding to the theoretical calculations were done. Research was conducted in the apparatus with the mixing system solid - liquid by gaseous phase. Fluid samples were taken and analyzed for concentrations of salt. Was given the comparison of experimental data with calculated and was shown their satisfactory coincidence.

Ключові слова: калію сульфат, розчинення полідисперсної твердої фази, коефіцієнт масовіддачі.

Keywords: potassium sulphate, dissolution of polydisperse solid phase, mass-transfer coefficient.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Формулювання проблеми. Процеси розчинення знаходять широке застосування у хімічній, харчовій, природоохоронній технологіях. Розчинення представляє собою процес переходу твердої фази до розчину і може супроводжуватись повним зникненням твердої фази. Розчинення є складним процесом, може протікати у дифузійній, кінетичній чи змішаній області. Розчинником може бути вода чи водні розчини кислот, лугів та солей. Широке застосування розчинення знайшло у галузггг під час перероблення природних солей [1].

Наведені у літературних джерелах дані щодо розчинення стосуються окремих твердих частинок або ансамблю монодисперсної твердої фази. Природні солі представляють полідисперсні суміші, які перед розчиненням підлягають розчиненню.

Розрахунок апаратів-розчинників у випадку полідисперсної суміші є значно складнішим у порівнянні до монодисперсної суміші, тому цій проблемі у літературі приділено недостатньо уваги. Крім цього, представляє інтерес розчинення у газорідному потоці, в якому інертна газова фаза виконує роль інтенсифікатора масообмінного процесу. Під час розчинення в апаратах періодичної дії та проточних суттєво змінюється концентрація розчиненої речовини, що суттєво впливає на рушійну силу процесу, змінюючи при цьому швидкість розчинення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Рівновага та кінетичні закономірності розчинення наведені у [2]. Основна увага у літературних джерелах приділяється конкретним технологічним процесам, де основною стадією є розчинення. В основному розглядаються процеси одержання калійних добрив [3,4,5]. Масообміну у системах з твердою фазою присвячена робота [6], а математичне моделювання даних процесів розглянуто у [7]. Процес розчинення належить до нестационарних процесів, тому що у часі змінюються поверхні розчинення і концентрація речовини у рідині [8]. Розчиненню полідисперсної твердої фази присвячено роботу [9].

Мета роботи полягає у дослідженні кінетики розчинення полідисперсної твердої фази у газорідному потоці на прикладі розчинення калію сульфату та порівняння розрахункових значень концентрацій, одержаних графічним рішенням рівнянь кінетики та матеріального балансу, з даними експерименту.

Експериментальне дослідження. Експериментальне дослідження проводилось у реакторі-розчиннику з перемішуванням полідисперсної системи твердих частинок калію сульфату газовою фазою, що приводила ці частинки у зважений стан. Експериментальні дослідження ставили завдання визначення концентрації калію сульфату у рідині. З цією метою через певні проміжки часу відбирались проби розчину та аналізувались на вміст розчиненої солі. Ці дані будуть наведені нижче з метою їх порівняння з розрахунковими величинами, що одержані на основі теоретичних рішень кінетичного рівняння та матеріального балансу системи з використанням графічного методу обчислень.

Нами визначено експериментально коефіцієнт масовіддачі β для системи калію сульфат – вода за умови перебування твердих частинок у зваженому стані, використовуючи одинарні частинки. Визначені значення підтвердили незалежність коефіцієнта масовіддачі від діаметра частинок, що відповідає критеріальній залежності, наведеної у [2]. Одержана величина коефіцієнта масовіддачі β дорівнювала $(0,77 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ м/с. Аналогічне значення наведено у [1]. Ці значення були використані під час теоретичного розрахунку розчинення полідисперсної суміші за змінної величини рушійної сили. Розчинення проводилось за температури $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ у дистильованій воді за витрати газової фази $V_g \sim 1 \cdot 10^4$ м³/с. Наважка твердої фази становила 0,1 кг.

Попередньо розсіюванням встановлювався гранулометричний склад, функція розподілу якого $F(d) = f(d)$ наведена на рис. 1.

Теоретичний аналіз розчинення полідисперсної суміші. В основі теоретичного опису процесу розчинення та його аналізу лежать рівняння матеріального балансу :

$$M_0 - M = W C \quad (1)$$

де M_0 , M – початкова та поточна маса твердої фази у момент часу t ; W – об'єм рідинної фази; C – концентрація солі у рідинній фазі.

Кінетичне рівняння для даного випадку має вид:

$$-\frac{dM}{dt} = \beta F(C_s - C), \quad (2)$$

F – змінна поверхня твердої фази під час розчинення; C_s – концентрація насичення солі у воді; β – коефіцієнт масовіддачі.

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

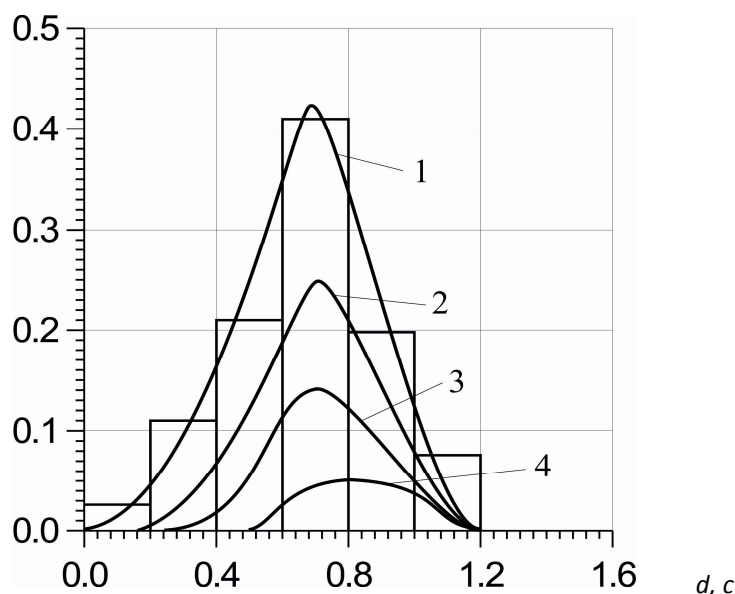
 $F(d)$


Рис. 1 – Функція розподілу частинок за їх діаметром d : 1 – початковий розмір, 2 – зменшення розміру частинок на величину $\Delta=0,1$ см; 3 - $\Delta=0,2$ см; 4 - $\Delta=0,4$ см

Рівняння (2) містить чотири змінні величини. Масу можна виразити через лінійні розміри системи. У даному дослідженні приймається, що тверді частинки мають кулясту форму і величини M та F можуть бути визначені

$$M = N\rho_s \frac{\pi d^3}{6}; \quad F = N\pi d^2, \quad (3)$$

де N - число частинок; d - їх діаметр; ρ_s - густина твердої фази.

Підстановка (3) у рівняння кінетики дозволяє записати рівняння кінетики у виді

$$-\frac{d(d)}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s}(C_s - C). \quad (4)$$

Рівняння матеріального балансу може бути записане у виді, що дозволяє виразити біжучу концентрацію C через параметри твердої фази

$$C = C_{\max}(1 - y), \quad (5)$$

$$\text{де } y = \frac{M}{M_0}; \quad C_{\max} = \frac{M_0}{W}.$$

Позначивши $\Delta = d_0 - d$, кінетичне рівняння (2) прийме вид

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{2\beta}{\rho_s}[C_s - C_{\max}(1 - y)]. \quad (6)$$

У рівнянні (6) змінними є три величини Δ , y , t , тому рішення цього рівняння одержано нами графічним методом.

На рис 1 функція розподілу I зображує розподіл частинок у початковий момент часу, коли діаметр кожної фракції відповідає початковому діаметру d_0 . Площа під кривою I помножена на відповідний масштаб буде рівною 1. З врахуванням умови незалежності коефіцієнта масовіддачі β від розмірів частинок згідно із залежністю

$$Sh \sim \sqrt[3]{Ar},$$

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

де Sh , Ar – числа Шервуда та Архімеда, зменшення розмірів твердих частинок за певний проміжок часу t на величину Δ буде однаковим для усіх розмірів твердої фази. При цьому частинки з розміром меншим за Δ щезнуть. Маса усіх частинок, що залишилися у даний момент часу t , зменшиться на величину

$$\left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0} \right)^3.$$

На рис. 1 побудовано функції розподілу для трьох значень Δ . Площі під кривими розподілу 2, 3, 4 чисельно дорівнюють масовим часткам твердої фази, яка залишилась після зменшення діаметру частинок на відповідну величину Δ . Величина масової частки твердої фази y визначалась згідно залежності

$$y = \int_{\Delta}^{d_{\max}} \left(\frac{d_0 - \Delta}{d_0} \right)^3 F(d_0) d(d_0) \quad (7)$$

Рівняння (7) являється характеристичною функцією, тому що вона у повній мірі визначається початковим розподілом частинок за їх розмірами $F(d_0)$. Характеристичну функцію представлено нами у виді залежності $(1 - y) = f(x)$, де $x = \frac{\Delta}{d_{0\max}}$. Таке представлення дозволяє подати параметри процесу у безрозмірній формі.

Значення $d_{0\max}$ означає діаметр кулястих частинок, яким відповідає максимум на кривій функції розкладу. На рис.2 представлено характеристичну функцію у виді кривої, що відображає частку калію сульфату, яка розчинилась у залежності від безрозмірного симплексу x .

Метою роботи є встановлення залежності $y = f(t)$. З цією метою використовувалась залежність (6), яку можна представити наступним диференціальним рівнянням

$$d\left(\frac{\Delta}{d_{0\max}} \right) = \frac{2\beta C_s}{\rho_s d_{0\max}} \left[1 - \frac{C_{\max}}{C_s} (1 - y) \right] dt. \quad (8)$$

Ввівши безрозмірні комплекси

$$\tau = \frac{2\beta C_s}{\rho_s d_{0\max}} t; \quad x = \frac{\Delta}{d_{0\max}}; \quad \omega = \frac{C_{\max}}{C_s}$$

Рівняння (8) запишеться у виді

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - \eta(1 - y). \quad (9)$$

$$\tau = \int \frac{dx}{1 - \eta(1 - y)}$$

Нами проводилось розчинення полідисперсної суміші $M_0 = 100$ г в об'ємі рідини $W = 1,7$ л, що становить величину $\omega = 0,5$.

Використовуючи значення характеристичної функції (рис. 2) визначено значення підінтегральної функції у залежності (9) та представляємо її графічно на рис. 3 (крива 1). На цей же графік наносимо величину безрозмірного часу τ у залежності від величини x (крива 2). Отже ми одержали графічно значення $y = f(x)$ та $x = f(\tau)$ для полідисперсної суміші, використовуючи які знаходимо необхідну залежність $y = f(\tau)$. Розрахункове значення $y = f(\tau)$ наведено на рис.3 у вигляді суцільної лінії (крива 2). На цю криву нанесено експериментально встановлені значення y , визначені на основі відбирання проб та визначення концентрації солі у відібраній пробі (точки). Як видно, спостерігається задовільне співпадання розрахункових та дослідних величин.

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

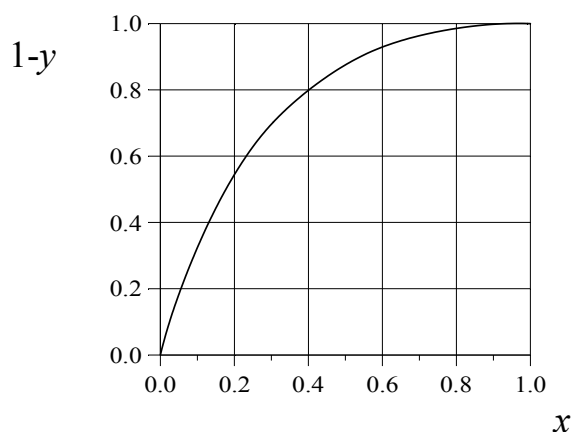


Рис.2 – Характеристична функція для полідисперсної суміші частинок калію сульфату

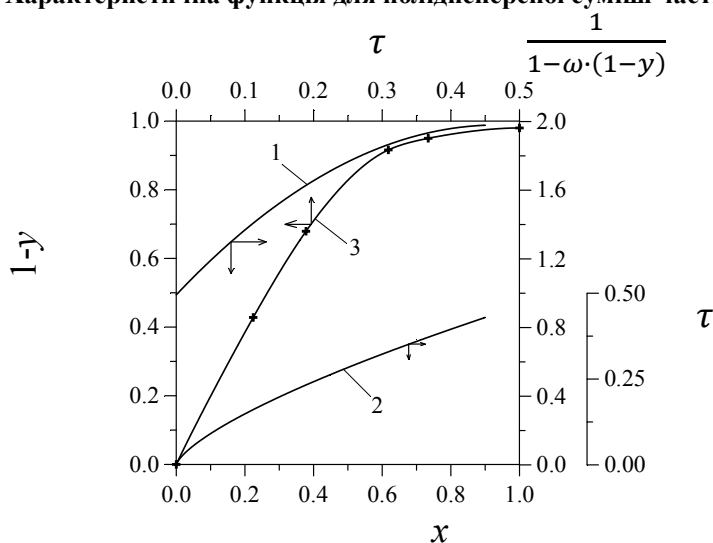


Рис.3 – Графічне інтегрування рівняння кінетики розчинення полідисперсної суміші (6): крива 1 – залежність підінтегральної функції (9) від x ; 2 – значення $\tau = f(x)$; 3 – значення $(1-y) = f(x)$

Висновки

1. Досліджено процес розчинення полідисперсної суміші калію сульфату у газорідній системі, визначено коефіцієнт масовіддачі та підтверджено його незалежність від розміру частинок.
2. Визначено та побудовано характеристичну функцію на основі кривих функції розподілення частинок за їх діаметрами.
3. Представлено метод графічного розрахунку процесу розчинення та показано ефективність його застосування для розрахунку складних процесів розчинення полідисперсних сумішей твердої фази.

Література

1. Здановский А.Б. Галургия // Л.: Химия. - 1972. - 528с.
2. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. // М.: Химия. - 1977. - 272с.
3. Моргенштерн Л.А. Процесс получения хлорида калия методом разложения карналита водой (холодной кристаллизации). ТОХТ. - 2014. т.48, №1, с. 122 — 124.
4. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Безхлорне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлормagneісовому розчині.- Хім. пром. України. - 2015. №3 (128), с. 37 — 41.
5. Артус М.І., Костів І.Ю. Полімінеральні калійно-магнієві руди в оборотних шенітових розчинах. - Хім. пром. України. - 2015. №6 (125) с. 39 — 43.
6. Натареєв С.В., Кокина Н.Р., Натареєв О.С., Дубкова Е.А. Массоперенос в системе с твердым телом. - 2015. т.49, №1, с. 74 — 78.
7. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии. ТОХТ. - 2014. т.48, №3, с. 243 — 248.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

8. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы. ТОХТ. - 2013. т.47, №6, с. 624 — 629.
9. Мелихов И.В., Долгонос Б.М., Еленин Г.Г., Соснин Н.В. Растворение полидисперсной твердой фазы в плотном слое// Теор. основы хим. технологии.-1989.- т. 23, №1.- С.101-104.

References

1. Zdanovskiy, A.B. (1972), *Galurgiya* [Galurgie], Khimiya, Leningrad, Russia.
2. Akselrud, G.A., Molchanov, A.D. (1977), *Rastvorenie tvyordykh veshchestv* [Solid compounds chloride dissolution compounds], Khimiya, Moscow, Russia.
3. Morgenstern, L.A. (2014), " Process of potassium chloride obtaining by water carnalite destruction", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.48, no.1, pp.37-41.
4. Khacevich O.M., Artus M.I. and Kostiv I.Yu. (2015), "Dischloride potassium fertilizer. Technology of mirabilite conversion with potassium chloride in chloride- magnesium solution", *Khimichna promyslovist Ukrainy* , no.3(128), pp. 37-41.
5. Artus M.I. and Kostiv I.Yu. (2015), "Polyminerale potassium-magnesium ores in recycling shenite solution", *Khimichna promyslovist Ukrainy* , no.6(125), pp. 39-43.
6. Natareev S.V., Kokina N.R., Natareev O.S. and Dubkova E.A.(2015), "Masstransfer in system with solid phase", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.49, no.1, pp.74-78.
7. Kulov N.N. and Gordeev L.S. (2014), "Mathematic modeling in chemical technology and biotechnology", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.48, no.3, pp.243-248.
8. Babenko Y.I. and Ivanov E.B. (2013), "Influence of transcident effects on single particle dissolution", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.47, no.6, pp.624-629.
9. Melikhov I.V., Dolgonosov B.M., Elenin G.G. and Sosnin N.V. (1989), "Polydisperse solid phase dissolution in dense layer", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.23, no.1, pp.101-104.

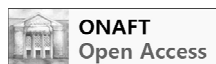
УДК 661.635.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВУ НАТРІЙ ПІРОФОСФАТУ З ОКАЛИНОЮ, УТВОРЕНОЮ В ПРОЦЕСІ ГАРЯЧОГО ОБРОБЛЕННЯ МЕТАЛІВ ТИСКОМ RESEARCHING THE INTERACTION OF THE SODIUM PYROPHOSPHATE MELT WITH THE DROSS, THAT HAS BEEN OBTAINED IN THE HOT FORMING PROCESS

Черемисінова А.О., канд. техн. наук, доцент
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
Cheremysynova A.O.
Ukrainian state university of chemical technology, Dnipropetrovsk, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

З метою розробки необхідного складу технологічного мастила, що мають не тільки підвищені антифрикційні властивості, а й забезпечують надійний протикорозійний захист внутрішньої поверхні труб досліджено процес взаємодії зразка натрій пірофосфату з повітряною окалиною, яка утворюється на поверхні труб в процесах гарячого оброблення металів тиском.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад «повітряної» окалини, яка утворюється на внутрішній поверхні труб в процесах гарячого оброблення металів тиском.

Проведено дослідження взаємодії «повітряної» окалини зі зразком натрій пірофосфату як в умовах постійної швидкості нагріву в температурному інтервалі 20 – 1000°C, так і в ізотермічних умовах при $t=800\div1000^\circ\text{C}$. У процесі нагрівання суміші натрій пірофосфату та «повітряної» окалини зафіксовано утворення двох нових фаз – Na_3PO_4 та FePO_4 . Ферум(III) ортофосфат, має досить високу температуру плавлення