# ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

О.М. ПРОХОРОВ
О.С. БЕССАРАБ
В.В. ШУТЮК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

О.М. ПРОХОРОВ
О.С. БЕССАРАБ
В.В. ШУТЮК

# ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ТА МІКРОБІОЛОГІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни
для студентів спеціальності 6.090200
*«Обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості»*
денної форми навчання

**Частина ІІІ**
*Масообмінні процеси*

СХВАЛЕНО
на засіданні кафедри
машин і апаратів
харчових виробництв
як конспект лекцій
Протокол № 8
від 25.02.03 р.

Київ НУХТ 2003

**Прохоров О.М.**, Бессараб О.С., Шутюк В.В. Процеси та обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості: Конспект лекцій з дисципліни для студ. спец. 6.090200 «Обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості» ден. форми навч. — Ч. ІІІ. Масообмінні процеси. - К.: НУХТ, 2003. — 132 с.

**О.М. Прохоров,**
**О.С. Бессараб,**
**В.В. Шутюк,** кандидати техн. наук

Відповідальний за випуск **В.М. Таран,** д-р техн. наук, проф.

**Конспект лекцій друкується в авторській редакції**

© Прохоров О.М., Бессараб О.С., Шутюк В.В., 2003
© НУХТ, 2003

## ЗМІСТ

*Тема 1.* Основи масопередачі ..... 4
*Тема 2.* Абсорбція ..... 23
*Тема 3.* Масопередача і споживання кисню ..... 36
*Тема 4.* Процес ферментації ..... 44
*Тема 5.* Технологічне обладнання для культивування мікроорганізмів на твердих живильних середовищах ..... 49
*Тема 6.* Обладнання для культивування мікроорганізмів на рідинних живильних середовищах ..... 55
*Тема 7.* Адсорбція ..... 62
*Тема 8.* Перегонка і ректифікація рідини ..... 76
*Тема 9.* Екстракція ..... 90
*Тема 10.* Кристалізація ..... 109
*Тема 11.* Сушіння ..... 115
Література ..... 129

*Тема 1*

# ОСНОВИ МАСОПЕРЕДАЧІ

Процеси масопередачі характеризуються переходом одного або декількох речовин з однієї фази в другу.

## Види процесів масопередачі

*Абсорбція* – поглинання газу рідиною, процес розділення, що характеризує перехід речовин із газової фази в рідинну. Зворотній процес вилучення газу із рідин називається десорбцією.

*Екстракція* – (в системі рідина – рідина) – вилучення речовини, розчиненої в рідині, іншою рідиною, яка практично не змішується або частково змішується з першою. Компонент вилучається з початкового розчину та переходе із однієї фази в іншу.

*Перегонка* - розділення гомогенних рідинних сумішей шляхом взаємного обміну компонентами між рідиною та парою, які отримані випаровуванням рідинної суміші, що розділяється.

*Адсорбція* – поглинання компоненту газу, пару або розчину твердим пористим поглиначем, процес розділення, який характеризується переходом речовини із газової (парової) або рідинної фази в тверду. Зворотній процес – десорбція – проводиться після абсорбції і використовується для регенерації поглинаючої речовини із поглинача. Різновидністю адсорбції являється іонний обмін – процес розділення оснований на здатності деяких твердих речовин (іонітів) обмінювати свої рухомі іони з розчином електроліту.

*Сушіння* – вилучення вологи із твердих матеріалів, головним чином, шляхом її випаровування. Волога переходить із твердої фази в газову чи в парову.

*Кристалізація* – виділення твердої фази у вигляді кристалів із розчинів або розплавів. Кристалізація здійснюється в результаті пересичення або переохолодження розчину і характеризується переходом речовини із рідкої фази в тверду.

*Розчинення і екстракція* в системі тверде тіло – рідина. Розчинення характеризується переходом твердої фази в рідку і представляє собою зворотній процес кристалізації. Вилучення на основі виборчої розчинності компонентів із твердого пористого матеріалу, називається вилуговуванням.

*Масопередача* представляє собою процес, який включає перенесення речовини в межах однієї фази, перенесення через поверхню розділення фаз і перенесення її в межах другої фази.

Перенесення речовини із фази до границі розділу фаз або в зворотньому напряму в межах однієї фази, називається *масовіддачею*.

Швидкість масообмінних процесів лімітується молекулярною дифузією, тому вони ще називаються *дифузійними процесами.*

### Способи вираження складу фаз.

Кількісний склад виражають:

– в об'ємних концентраціях: кг/м$^3$; кмоль/м$^3$;

– у вагових або мольних долях – представляє собою відношення маси (кількості) даного компоненту до маси (кількості) всієї фази;

– у відносних концентраціях – відношення маси (кількості) даного компоненту до маси (кількості) компонента (носія).

### *Вагові і мольні долі.*

Суміш складається із компонентів: A, B, ... K, ... N;
вагові долі (вагові проценти) $\overline{X}_A, \overline{X}_B, \ldots \overline{X}_K, \overline{X}_N$.
Мольні маси (кг/моль) $M_A, M_B, \ldots M_K, M_N$.
Число молей любого компоненту: $X_K/M_K$; $X_A/M_A$,
Вміст даного компоненту в суміші (в мол. долях)

$$X_K = \frac{\dfrac{\overline{X_K}}{M_K}}{\dfrac{\overline{X_A}}{M_A} + \dfrac{\overline{X_B}}{M_B} + \ldots \dfrac{\overline{X_K}}{M_K} + \ldots \dfrac{\overline{X_N}}{M_N}} = \frac{\dfrac{\overline{X_K}}{M_K}}{\sum \dfrac{\overline{X}}{M}} \qquad (1)$$

Виразимо вагові долі $\overline{X}$ через мольні долі X.
Маса окремих компонентів, яка міститься в 1 кмолі суміші

$$M_A \cdot X_A + M_B \cdot X_B + \ldots M_K \cdot X_K + \ldots M_N \cdot X_N = \sum MX$$

Вагова частка К-го компоненту:

$$\overline{X_K} = \frac{M_K \cdot X_K}{\sum MX} \qquad (2)$$

### Об'ємна концентрація і вагові частки

Позначимо об'ємні концентрації $C_A, C_B, \ldots C_M, \ldots C_K$;
Маса суміші, або густина

$$\rho = C_A + C_B + \ldots C_M + \ldots C_K. \qquad (3)$$

Вагова частка

$$X_K = \frac{C_K}{\rho} \qquad (4)$$

### Відносні концентрації, вагові і мольні долі

Припустимо, $\bar{X}$, $\bar{Y}$ – відносні вагові концентрації, що розподіляється компоненту при взаємодіючих фазах $Ф_x$, $Ф_y$ – це кількість компонента, який приходиться на один кг носія у кожній фазі [кг/кг носія] = = $\bar{X}$, $\bar{Y}$

Загальна маса фази

$$1+\bar{X};\ 1+\bar{Y}$$

Вагова концентрація у фазі компоненту, який розподіляється

$$\bar{x}=\frac{\bar{X}}{1+\bar{X}}\ ,\quad \bar{y}=\frac{\bar{Y}}{1+\bar{Y}} \tag{5}$$

Знаходимо:

$$\bar{X}=\frac{\bar{x}}{1-\bar{x}};\quad \bar{Y}=\frac{\bar{y}}{1-\bar{y}} \tag{6}$$

Для багатокомпонентної суміші, вагова концентрація

$$\bar{x}=\frac{\bar{X}}{1+\sum\bar{X}};\quad \bar{y}=\frac{\bar{Y}}{1+\sum\bar{Y}} \tag{7}$$

У випадку вираження концентрацій компонента, що розділяється, в мольних частках, його відносна вагова концентрація:

$$\bar{X}=\frac{M_X}{M_н(1-x)}\ ;\ \bar{Y}=\frac{M_Y}{M_н(1-y)} \tag{8}$$

$M_і$, $M_Н$ – мольні маси компонента, що розподіляється, і носія.

Рівновага при масопередачі.

Правило фаз: в основі рівноваги лежить правило фаз

$$Ф+C=K+2\ :\ C=K+2-Ф, \tag{9}$$

де: Ф – число фаз, С – число ступенів вільності, К – число компонентів.

### Фазова рівновага. Лінія рівноваги.

При рівновазі досягається певна залежність між граничними або рівноважними концентраціями речовини у фазах для даних температур та тисків, при яких відбувається процес масопередачі. В умовах рівноваги деякому значенню $\bar{x}$ відповідає суворо визначена рівноважна концентрація в іншій фазі $\bar{y}^*$. Зв'язок між концентраціями речовини у фазах, що розподіляється, при рівновазі виражається

$$\bar{y}^*=f(\bar{x});\ \text{або}\ \bar{x}^*=f_1(\bar{y}) \tag{10}$$

Відношення концентрації фаз при рівновазі називається коефіцієнтом розподілення

$$m = \frac{\bar{y}^*}{\bar{x}} \qquad (11)$$

Знаючи лінію рівноваги для конкретного процесу і робочі, нерівноважні, концентрації фаз у відповідних точках, можна визначити напрямок і рухому силу масопередачі в любій точці апарату.

### *Матеріальний баланс. Робоча лінія.*

Залежність між робочими концентраціями речовини, що розподіляється, у фазах $\bar{y} = f(\bar{x})$ зображається лінією, яка називається робочою лінією. Робоча лінія масообмінних процесів отримується із їх матеріальних балансів.

Схема масообмінного апарата, працюючого в режимі ідеального витіснення при протитоку фаз.

$[L_n$ = кг/с$][\bar{X}_n$ = мас. долі$]$ $[G_n$ = кг/с$]$ : $[\bar{y}_n$ = мас. долі$]$

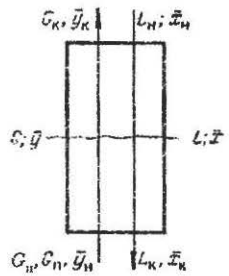



*Рис.1.1.*

Матеріальний баланс по всій речовині

$$G\bar{n} + L\bar{n} = G\bar{k} + L\bar{k} \qquad (12)$$

Матеріальний баланс по компоненту, що розподіляться

$$G\bar{n} \cdot \bar{y}_n + L\bar{n} \cdot \bar{x}_n = G\bar{k} \cdot \bar{y}_k + L\bar{k} \cdot \bar{x}_k \qquad (13)$$

Для січення I – I

$$G\bar{n} + L = G + L\bar{k} \;:\; G\bar{n} \cdot \bar{y}_n + L \cdot \bar{x} = G \cdot \bar{y} + L\bar{k} \cdot \bar{x}_k$$

$$\bar{y} = \frac{G}{L}\bar{x} + \frac{G\bar{n} \cdot \bar{y}_n - L\bar{k} \cdot \bar{x}_k}{G} \qquad (14)$$

Рівняння (14) являє собою рівнянні робочої лінії і виражає зв'язок між робочими концентраціями фаз для любого січення апарату.

Коли L = const, G = const, тоді

$$\bar{y} = \frac{G}{L}\bar{x} + \left(\bar{y}_n - \frac{L}{G}\bar{x}_k\right), \qquad (15)$$

позначимо

$$\frac{L}{G} = A, \quad \bar{y}_n - \frac{L}{G}\bar{x}_k = B, \quad \text{тоді} \quad \bar{y} = A\bar{x} + B.$$

Коли витрати фаз значно різняться по висоті апарату, тоді

$$L(1 - \bar{X}) = L\bar{k}(1 - \bar{X}_k) \;:\; G(1 - \bar{y}) = G\bar{n}(1 - \bar{y}_n)$$

$$L = L_k \frac{1 - x_k}{1 - x}, \quad G = G_n \frac{1 - y_n}{1 - y}$$

і підставимо їх в (14).

### Направлення масопередачі

Речовина, що розподіляється, переходе із фази, де її вміст вище рівноважної фази у фазу, де її концентрація нижче рівноважної.

$$y < \overline{y}^*, \quad x > \overline{x}^*$$

Компонент, що розподіляється, буде переходити із фази $\Phi_x$ у фазу $\Phi_y$ (ректифікація). (рис. 1.2).

$$y > \overline{y}^*, \quad \overline{x}^* > x$$

то $\Phi_y$ переходе в $\Phi_x$ (абсорбція). (рис. 1.3)

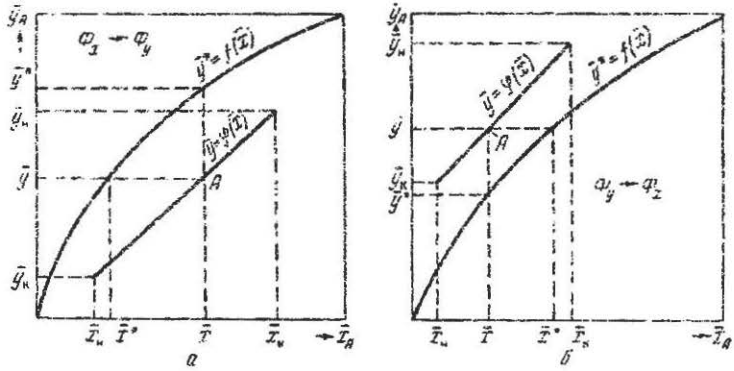



*Рис.1.2.* *Рис.1.3.*

### Швидкість масопередачі.

Переніс речовини у фазі відбувається шляхом молекулярної, або конвективно-молекулярної дифузії.

Молекулярна дифузія – переніс речовини, що розділяється шляхом хаотичного руху молекул, атомів, колоїдних часток, яка описується першим законом Фіка.

$$dM = -DdF \cdot d\tau \frac{dc}{dn} \qquad (15)$$

Питомий потік речовини

$$g_M = \frac{M}{F \cdot \tau} = -D \frac{dc}{dn} \qquad (16)$$

де: D – коефіцієнт молекулярної дифузії.

$$[D] = \left[\frac{Mdn}{F \cdot \tau \cdot dc}\right] = \left[\frac{кг \cdot м}{кг/м^3 \cdot м^2 \cdot с} = \frac{м^2}{с}\right].$$

Для дифузії газу А в газ В

$$D = \frac{0{,}00435 \cdot 10^{-4} T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad D = (0{,}1 \div 1)с)^{2}/с \qquad (17)$$

Для дифузії газу в рідину:

$$D = \frac{8{,}2 \cdot 10^{-12} T}{\mu \cdot V_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A}\right)^{2/3}\right] \quad D = (0{,}1 \div 1) \cdot 10^{-5} см/с \qquad (18)$$

де: $V_A$, $M_A$ – молекулярний об'єм ($см^3$/моль) і маса (кг/моль); μ - в'язкість розчинника, Мн·с/$м^2$; Т – абсолютна температура, К; Р – загальний тиск, бар.

**Турбулентна дифузія.**

В межах фази, маса речовини, яка переноситься

$$dM_T = -\varepsilon_g dF \cdot d\tau \frac{dc}{dn} \qquad (19)$$

де: $\varepsilon_g$ – коефіцієнт турбулентної дифузії.

Швидкість конвективного переносу пов'язана зі швидкістю середовища

$$q_K = C \cdot \omega$$

де: ω – швидкість потоку, С – коефіцієнт пропорційності

Сумарний переніс речовини за рахунок молекулярної дифузії і конвективного переносу називається конвективним масообміном або конвективною дифузією.

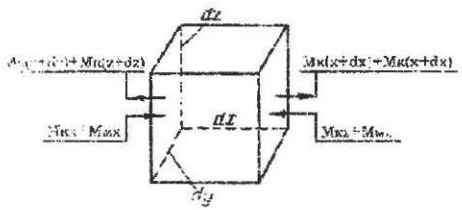



*Рис 1.4.*

*Диференційне рівняння конвективної дифузії.*

Маса речовини, яка поступила шляхом конвективної дифузії

$$M_K x = \omega\bar{x}\, dy\, dz \cdot c\, d\tau \qquad (20)$$

З протилежної грані виходе

$$M_{K(x+dx)} = \omega\bar{x}\, dy\, dz\, c\, d\tau + \frac{\partial(\omega \cdot c)}{\partial x} dx\, dy\, dz\, d\tau \qquad (21)$$

Швидкість змінюється на величину

$$\omega\bar{x} + \frac{\partial\omega\bar{x}}{\partial x} dx; \quad C + \frac{\partial c}{\partial x} dx$$

Тоді

$$dM_{KX} = M_{KX} - M_{K(x+dx)} = -\frac{\partial(\omega \cdot c)}{\partial x} dV\, d\tau \qquad (21)$$

Для всього паралелепіпеда:

$$dM_K = -\left[\frac{\partial(\omega\bar{x} \cdot c)}{\partial x} + \frac{\partial(\omega\bar{y} \cdot c)}{\partial y} + \frac{\partial(\omega\bar{z} \cdot c)}{\partial z}\right] dV\, d\tau$$

$$dM_K = -\left[\left(\frac{\partial\omega\bar{x}}{\partial x} + \frac{\partial\omega\bar{y}}{\partial y} + \frac{\partial\omega\bar{z}}{\partial z}\right) + \omega\bar{x}\frac{\partial c}{\partial x} + \omega\bar{y}\frac{\partial c}{\partial y} + \omega\bar{z}\frac{\partial c}{\partial z}\right] dV\, d\tau =$$

$$= -\left(\omega\bar{x}\frac{\partial c}{\partial x} + \omega\bar{y}\frac{\partial c}{\partial y} + \omega\bar{z}\frac{\partial c}{\partial z}\right) dV\, d\tau \qquad (22)$$

із умови нерозривності потоку при сталому русі фази.

Маса, яка поступила в паралелепіпед шляхом молекулярної дифузії

$$M_{MX} = -D\frac{\partial c}{\partial x} dy\, dz\, d\tau \; ; \; M_{M(x+dx)} = -D\frac{\partial}{\partial x}\left(c + \frac{\partial c}{\partial x} dx\right) dy\, dz\, d\tau \qquad (23)$$

Різниця рівна

$$M_{MX} = M_{MX} - M_{M(x+dx)} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx\, dy\, dz\, d\tau = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dV d\tau \qquad (24)$$

Для всього об'єму

$$dM_M = dM_{MX} + dM_{MY} + dM_{MZ} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) dV d\tau$$

Зміна маси речовини, що розподіляється, від часу в об'ємі

$$dM\tau = \frac{\partial c}{\partial \tau} d\tau\, dV; \qquad (25)$$

$$dM_K + dM_M = dM\tau;$$

Отримуємо

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega x \frac{\partial c}{\partial x} + \omega y \frac{\partial c}{\partial y} + \omega z \frac{\partial c}{\partial z} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right).$$

Рівняння конвективної дифузії

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega \text{grad}\, c = D\nabla^2 c \qquad (26)$$

Для сталого процесу масообміну

$$\omega \text{grad}\, c = D\nabla^2 c \qquad (27)$$

Для молекулярної дифузії (другий закон Фіка)

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\nabla^2 c \qquad (28)$$

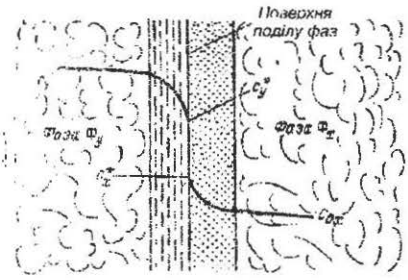



*Рис.1.5.*

**Механізм процесу масопереносу.**

Розглянемо процес масопередачі із газової фази в рідинну фазу (аміак в воду).

***Моделі процесу масопереносу.***

Припущення, які положенні в основу моделей:

1. Загальний опір переносу із фази у фазу складається із опору двох фаз і опору поверхні розділення фаз. Загальний опір переносу розглядається як сума фазових опорів (правило адитивності).

2. На поверхні розділу фаз фази знаходяться в рівновазі.

*Плівкова модель* (Льюіс, Уітман). Основана на кінетиці розчинення твердих тіл. У плівці переніс відбувається молекулярною дифузією. В плівці знаходиться весь опір масовідлачі. Зміна концентрації в граничному шарі відбувається лінійно.

Згідно плівковій теорії, кількість речовини, яка передається при умові $F = 1, \tau = 1$ рівна

$$q = \frac{D}{\delta_{еф}}(C_0 - C_{гр}) \qquad (29)$$

де: $C_0$, $C_{гр}$ – середня концентрація в ядрі і на границі розділення фаз; $\delta_{гр}$ – ефективна товщина граничної плівки.

***Модель дифузійного граничного шару.***

*Рис.1.6*

Концентрація постійна в ядрі потоку $C_0 = const$.

В в'язкому підшарі основний перенос відбувається турбулентною дифузією.

В дифузійному підшарі перенос речовини відбувається в основному молекулярною дифузією.

Значення товщини підшару

$$\delta = \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/m} \cdot \delta_0 \qquad (30)$$

Підставимо (30) в рівняння (29)

$$q = \frac{D^{\frac{m-1}{m}}}{\nu^{1/m} \cdot \delta_0}(C_0 - C_{гр}) \qquad (31)$$

де: $\nu$ – кінематична в'язкість, m = 3 (система рідина – тверде тіло) і m = 2 для системи газ – рідина) то слідує $q \sim D^{2/3}$ або $q \sim D^{1/2}$.

**Рівняння масовіддачі**

Рівняння масовіддачі, визначення кількості М речовини, перенесеної за одиницю часу у фазі до границі фаз

$$M = \beta_y F(\bar{y} - \bar{y}_{гр}); \quad M = \beta_x F(\bar{x} - \bar{x}_{гр}) \qquad (32)$$

де: $\beta_y, \beta_x$ - коефіцієнти масовіддачі, показує яка маса речовини переходить від поверхні розділення фаз в ядро фази (або в зворотному напрямку), через одиницю поверхні в одиницю часу, при рухомій силі рівній одиниці; МК – компонент; МН – носій; R = 8314 Дж/кмоль град [$\beta$ = кг/м$^2$с(од. рух. сили)]

*Таблиця 1*

| Вираження рухомої сили | Коефіцієнт масовіддач | |
|---|---|---|
| | Позначення | Одиниці імірювання |
| Різниці об'ємних концентрацій кг/м$^3$ | $\beta_c$ | [кг/м$^2$с кг/м$^3$]=[м/с] |
| Різниця відносних концентрацій, кг/кг | $\beta_G$ | [кг/м$^2$с кг/кг]=[кг/м$^2$с] $\beta_G \approx \rho\beta_c = \frac{M_н}{M_к}\rho\beta_y$ |
| Різниця мольних часток | $\beta_м$ | кг/м$^2$с (мол. частки) $\beta_м = \frac{M_к}{M_{сп}}\rho\beta_c$ |
| Різниця мольних тисків (для парової фази, Н/м$^2$) | $\beta_p$ | [кг/м$^2$с Н/м$^2$]=[с/м] $\beta_p = \frac{M_к}{RT}\beta_c$ |

### *Подібність процесів перенесення маси.*

Можливо методом теорії подібності знайти зв'язок між змінними, які характеризують процес перенесення в потоці фази, у вигляді критеріального рівняння масовіддачі.

Маса речовини, яка переноситься в одиницю часу до границі фаз

$$M = \beta_y F(y - y_{гр})$$

Маса, яка переноситься молекулярною дифузією через граничний шар

$$M = -DF\left(\frac{dy}{dn}\right)$$

Прирівняємо їх

$$\beta_y F(y - y_{гр}) = -DF\left(\frac{dy}{dn}\right); \quad \beta_y \Delta y = -D\left(\frac{dy}{dn}\right); \quad \Delta y = dy = \ell, \; dn = \ell \tag{33}$$

дифузійний критерій Нуссельта

$$\frac{\beta_y \cdot \ell}{D} = Nu'$$

Можна знайти:

$$M = \beta_y F(C - C_{гр}) \; ; \; M = \frac{D}{\delta_{еф}} F(C_0 - C_{гр}) \; ; \; Nu' = \frac{\beta \cdot \ell}{D} = \frac{\ell}{\delta_{еф}}$$

$$\frac{D}{\beta} = \delta_{еф}. \qquad Nu' = \frac{\beta \cdot \ell}{D}; \; \frac{Nu'}{\ell} = \delta_{еф} \tag{34}$$

Для граничного шару використовуємо диференційне рівняння конвективної дифузії запишемо:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \omega \hat{x} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c}{\tau}; \; \omega \hat{x} \frac{\partial c}{\partial x} \approx \omega \frac{c}{\ell}; \; D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx D \frac{c}{\ell^2}$$

$$\frac{c}{\tau} : D \frac{c}{\ell^2} = \frac{\ell^2}{\tau D} = F_0' \tag{25}$$

$\frac{\tau D}{\ell}$ – дифузійний критерій Фур'є.

*Для кращого поняття* (великі величини) прийнято

$$\omega x \frac{c}{\ell} : D \cdot \frac{c}{\ell^2} \qquad \frac{\omega \cdot \ell^2}{\ell \cdot D} = \frac{\omega \cdot \ell}{D} = Pe'$$

дифузійний критерій Пекле.

Дифузійний критерій Прандтля

$$Pr' = \frac{Pe'}{Re} = \frac{\omega \cdot \ell \cdot \nu}{D \cdot \omega \cdot \ell} = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \tag{36}$$

Критерій Pr′ – міра подібності профілю швидкості і концентрації в процесах масовіддачі.

Критерій Галілея

$$Ga = \frac{g \cdot \ell^3}{\nu^2} \tag{37}$$

Загальна функціональна залежність Nu′ від визначення критеріїв та симплексів подібностей для несталого процесу масовіддачі виражається

$$Nu' = f(Fo', Pe', Re, Fr, \Gamma_1, \Gamma_2 \ldots) \tag{38}$$

або

$$Nu' = f_1(Fo', Re, Pr', Ga, \Gamma_1, \Gamma_2 \ldots) \tag{39}$$

Для сталого процесу масовіддачі

$$Nu' = f(Pe, Re, Fr, \Gamma_1, \Gamma_2 \ldots) \tag{40}$$

Критерій Стантона

$$St' = \frac{Nu'}{Pe'} = \frac{\beta \ell / D}{\omega \ell / D} = \frac{\beta}{\omega} \tag{41}$$

St′ - характеризує подібність поля концентрацій і швидкостей при масовіддачі в турбулентних потоках.

### *Рівняння масопередачі.*

Основне рівняння масопередачі, масу речовини перенесену із фази в фазу

$$M = K_y F(y - y^*) \; ; \; M = K_x F(x^* - x). \tag{41}$$

де: $K_y$, $K_x$ – коефіцієнти масопередачі описує – маса речовини, яка переходить із фази в фазу за одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз при рухомій силі, рівній одиниці.

Можна визначити

$$M = K_y F \Delta y_{cp} = K_x F \Delta x_{cp} \tag{42}$$

***Залежність між коефіцієнтами масопередачі і масовіддачі.***

Допущення:

на границі розділення фаз досягається рівновага;

рівноважна залежність між концентраціями у фазах лінійна і описується

$$y^* = mx \tag{43}$$

Рівноважна концентрація речовини, що розподіляється

$$x_{гр} \cdot m = y_{гр};\ x = \frac{y^*}{m} \tag{43}$$

Отримуємо

$$M = \beta_x F(\bar{x}_{гр} - \bar{x}) = \beta_x F\left(\frac{y_{гр} - y^*}{m}\right) \Rightarrow y_{гр} - y^* = \frac{M \cdot m}{\beta_x \cdot F} \tag{44}$$

$$M = \beta_y F(y - y_{гр}) \Rightarrow y - y_{гр} = \frac{M}{\beta_y \cdot F} \tag{45}$$

Складаємо (44) і (45)

$$y - y^* = \frac{M}{F}\left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}\right)$$

із рівнянні масопередачі

$$M = K_y F(y - y^*);\ (y - y^*) = \frac{M}{F} \cdot \frac{1}{K_y};$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \quad ; \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y \cdot m} \tag{46}$$

При m = const,

Об'ємні коефіцієнти масовіддачі і масопередачі.

$$K_y = \frac{K_x}{m}$$

Поверхню контакту фаз можна виразити через робочій об'єм апарату

$$F = V \cdot a$$

а – питома поверхня контакту фаз віднесена до одиниці об'єму апарату [м²/м³]. Запишемо:

$$M = \beta_y \cdot aV(y - y_{гр}) = \beta_{yv} \cdot V(y - y_{гр});\ M = \beta_{xv} \cdot V(x_{гр} - x). \tag{47}$$

$$M = \beta_{yv} \cdot V(y - y^*) \; ; \; M = K_{xv} \cdot V(x^* - x) \qquad (48)$$

$$[K_v = \beta_v] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{с} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}/\text{м}^3} = \frac{1}{\text{с}}\right]$$

Рухома сила процесу масопередачі.

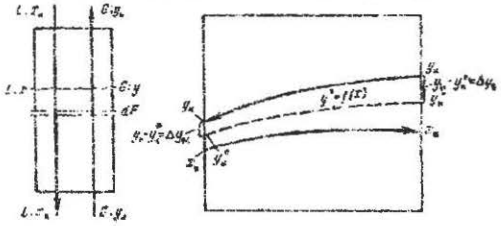


*Рис.1.7-8.*

Прийняті умови:

– лінія рівноваги $y^* = f(x)$ – крива;

– витрати фаз $G = const$, $L = const$ - робоча лінія пряма;

– $K_x = const$, $K_y = const$.

Маса речовини, що перейшла в іншу фазу

$$dM = -G \cdot dy = K_y(y - y^*)dF \qquad (49)$$

$$-\int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y - y^*} = \int_0^F \frac{K_y}{G} dF = \frac{K_y}{G} F \qquad (50)$$

Із матеріального балансу

$$M = \frac{K_y F(y_n - y_k)}{\int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y - y^*}} \qquad (51)$$

Середня рухома сила процесу масопередачі:

$$\Delta y_{ср} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y - y^*}} \; ; \; \Delta x_{ср} = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}} \qquad (52)$$

Для випадку, коли лінія рівноваги пряма $y^* = mx$

$$\Delta y_{ср} = \frac{(y_n - y^*_n) - (y_k - y^*_k)}{\ln(y_n - y^*_n)/(y_k - y^*_k)} = \frac{\Delta y_б - \Delta y_м}{2{,}3 \lg \frac{\Delta y_б}{\Delta y_м}}; \qquad (43)$$

$$\text{при } \frac{\Delta y_б}{\Delta y_м} \le 2; \; \Delta y_{ср} = \frac{\Delta y_б + \Delta y_м}{2}$$

Для січення апарату:

$$G(y_n - y) = L(x_k - x) \Rightarrow x = x_k - \frac{G}{L}(y_n - y)\ ;\ y^* = mx \qquad (44)$$

Середня рухома сила і число одиниць переносу. Число одиниць переносу

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}\ ;\ n_{ox} = \int_{x_n}^{x_K} \frac{dx}{x^* - x}$$

Знаючи

$$\Delta y_{cp} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_n}^{y_K} \frac{dy}{y - y^*}}\ ;\ n_{oy} = \frac{y_n - y_k}{\Delta y_{cp}}\ ;\ n_{ox} = \frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}} \qquad (45)$$

Рівняння масопередачі

$$-Gdy = K_y(y - y^*)dF$$

Рівняння масовіддачі

$$-Gdy = \beta_y(y - y_{rp})dF \qquad (46)$$

$$\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y_{rp}} = \frac{\beta_y F}{G} = n_y\ ;\ \int_{x_n}^{x_K} \frac{dx}{x_{rp} - x} = \frac{\beta_x F}{L} = n_x$$

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{K_y \cdot F}{G} \Rightarrow \frac{1}{n_{oy}} = \frac{1}{K_y}\frac{G}{F} = \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}\right)\cdot\frac{G}{F}$$ тоді

$$\frac{1}{n_{oy}} = \frac{1}{n_y} + \frac{mG}{n_x L} = \frac{1}{n_y} + \frac{1}{n_x}\cdot\frac{mG}{L}$$

$A = L/(mG)$ – фактор процесу масопередачі

$$\frac{1}{n_{oy}} = \frac{1}{n_y} + \frac{1}{n_x \cdot A} \qquad (48)$$

$$\frac{1}{n_{ox}} = \frac{1}{n_x} + \frac{A}{n_y} \qquad (49)$$

Визначення числа одиниць переносу.

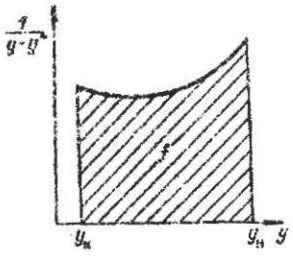



Рис.1.9.

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*} = f\,\mu_1\,\mu_2$$

Висота одиниць перенесення (ВОП)

Маса, перехідної речовини

$$M = G(y_n - y_k)$$

Із рівнянні масопередачі

$$M = K_y \hat{a} S \cdot H \Delta y_{cp}$$

де: $K_{ya}$ – об'ємний коефіцієнт масопередачі; S, H – площа поперечного січення і висота апарату.

Прирівнявши

$$H = \frac{G}{K_{ya} S} \frac{y_n - y_k}{\Delta y_{cp}} \; ; \; h_{oy} = \frac{H}{n_{oy}} = \frac{HG}{K_y \cdot F} \qquad (50)$$

Поверхня контакту фаз

$$F = a \cdot S \cdot H \Rightarrow h_{oy} = \frac{HG}{K_y \cdot aSH} = \frac{G}{K_y \cdot aS}$$

так як

$$K_y \cdot a = K_v \; ; \; \frac{G}{S} = W \text{ — масова швидкість рідини}$$

Знаходимо $h_{cy} = \frac{W}{K_y}$ ; $\left[ h_{oy} = \frac{G}{K_y \cdot aS} = \frac{кг \cdot м^2 \cdot с \cdot м^3}{с \cdot кг \cdot м^2 \cdot м^2} = м \right]$ (51)

Для

$$h_{ox} = \frac{L}{K_x \cdot aS} \; ; \; h_{oy} = \frac{H}{n_{oy}} = \frac{H}{n_y + \frac{n \cdot L}{mG}}$$

$$h_{oy} = h_y + \frac{mG}{L} h_x = h_y + \frac{h_x}{A} \; ; \; h_{ox} = h_x + \frac{L}{mG} h_y = h_x + A h_y \qquad (52)$$

Коефіцієнт вилучення (збагачення)

Найбільша масу, яку можна вилучити із апарата складає.

$$G(y_n - y^*_k)$$

Коефіцієнт вилучення визначає

$$\varphi = \frac{M_q}{M_{max}} = \frac{y_n - y_k}{y_n - y^*_k} \qquad (53)$$

При умові лінійності робочої та лінії рівноваги

$$y^*_k = mX_n \Rightarrow \frac{y_n - y_k}{y_n - mX_n} = \varphi$$

З врахуванням перемішування

$$\Delta y'_{cp} = (\Delta y_{cp})_\Phi - (\Delta y)_{звр}$$

$$\frac{1}{n'_{oy}} = \frac{1}{(n_{oy})_\Phi} - \frac{1}{(n_{oy})_{звр}} \qquad (54)$$

де: $(n_{oy})_{звр}$ – обраховується по емпіричним формулам

Розрахунок основних розмірів масообмінних апаратів.

Діаметр апарата визначається

$$Q = F \cdot \omega_o \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi\omega_o}} \qquad (1)$$

Вибір швидкості оснований на таких припущеннях:

– із збільшенням швидкості потоку збільшується коефіцієнт масопередачі, питома поверхня контакту фаз і зменшується робочий об'єм апарату;

– із збільшенням швидкості потоку, збільшується гідравлічний опір апарату, збільшуються витрати енергії на процес.

Висота масообмінного апарату визначається безперервністю або періодичністю контакту фаз.

Для апаратів з безперервним контактом фаз висоту апарату знаходять на основі рівняння масопередачі. Поверхня контакту фаз

$$F = a \cdot V$$

де: V – робочий об'єм апарату; a – питома поверхня контакту.

Рівняння масопередачі

$$M = K_y \cdot aV\Delta y_{CP} \;;\; M = K_X \cdot a \cdot V\Delta x_{CP} \qquad (55)$$

Робочий об'єм апарату

$$V = S \cdot H \Rightarrow H = \frac{M}{K_y \cdot aV\Delta y_{CP} \cdot S} \;;\; H = \frac{M}{K_X \cdot a \cdot V\Delta x_{CP} \cdot S} \qquad (56)$$

Висоту апарату можна обрахувати

$H = h_{oy} \cdot n_{oy}$ ; $H = h_{ox} \cdot n_{ox}$ ; $h_{oi}$ – висота одиниць переносу.

Висота апарату зі ступенчастим контактом – виражають через об'ємний коефіцієнт масопередачі $K_y$.

Зв'язок коефіцієнтів масопередачі:

$$K_S \cdot S_T \cdot \Delta y_{CP} = K_V \cdot V_T \cdot \Delta y_{CP} = K_y \cdot F_T \cdot \Delta y$$

де: $V_T$, $F_T$ – об'єм піни і поверхня контакта на одній тарілці.

## Аналітичний метод визначення числа ступенів

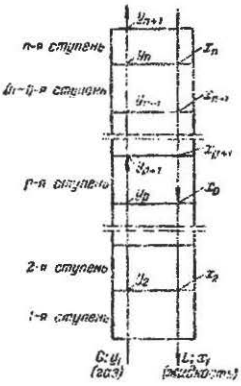



*Рис.1.10.*

$y_p^*$ концентрація фази $\Phi_y$ рівноважна фазі $x_p$.

Ефективність ступені контакту (коефіцієнт корисної дії)

$$E_y = \frac{y_p - y_{p+1}}{y_p - y^*_p}, \quad y^*_p = m \cdot x_p \qquad (57)$$

Із матеріального балансу

$$G(y_1 - y_p) = -L(x_p - x_1)$$

$$-(x_p - x_1) = \frac{G}{L}(y_1 - y_p)$$

Із (57)

$$y_{p+1} = (1 - E_y)y_p + E_y m X_p = (1 - E_y)y_p + E_y m\left(x_1 - \frac{G}{L}(y_1 - y_p)\right)$$

Позначимо:

$$\frac{L}{Gm} = A.$$

Використовуючи коефіцієнт вилучення

$$\varphi = \frac{y_n - y_k}{y_n - y^*_k} = \varphi\frac{y_1 - y_{n+1}}{y_1 - mx_{n-1}} = \frac{y_1 - y_{n-1}}{y_1 - m\left[x_1 - \frac{(y_1 - y_{n-1})G}{L}\right]} \qquad (58)$$

Використовуючи

$$y_{p+1} = (1 - E_y)y_p + E_y m X_p = (1 - E_y)y_p + E_y m\left(x_1 - \frac{G}{L}(y_1 - y_p)\right)$$

На виході із ступенів:

$y_2 = a + by_1$ ; $y_3 = a + by_2 = a(1 + b) + b^2y_1$ ;

$$y_n = a + by_n = a(1 + b + b^2) + b^3 y_1 \qquad y_{n+1} = \frac{a(1 - b^n)}{1 - b} + b^n y_1$$

Отримуємо

$$\varphi = \frac{A(1 - b^n)}{A - b^n} \Rightarrow n = \frac{\lg \dfrac{A(1-\varphi)}{A - \varphi}}{\lg\left[1 - E_y\left(1 - \dfrac{1}{A}\right)\right]}$$

При $A = 1$

$$n_T = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \qquad (59)$$

*Графічний метод визначення* числа ступенів – оснований на побудові кінетичної кривої.

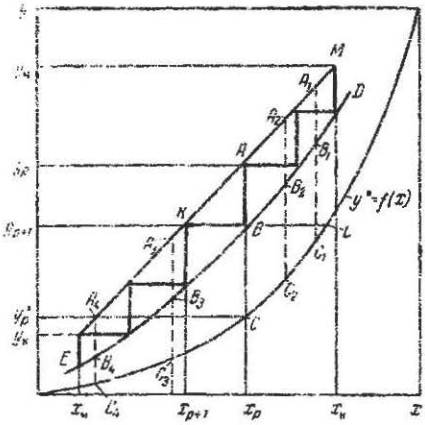



*Рис.1.11.*

Співвідношення

$$E_x = \frac{KB}{KL}$$

Можна отримати

$$E_y = 1 - e^{-n_{ож}}$$

Визначення числа теоретичних ступенів (теоретичних тарілок)

Відрізки $A_i C_i$ ділять в співвідношенні $E_y$.

$$AB = y_p - y_{p+1} \; : \; AC = y_p - y^*_p$$

$$E_y = \frac{y_p - y_{p+1}}{y_p - y^*_p} = \frac{AB}{AC}$$

Число сходинок між робочою лінією і кінетичною кривою визначає дійсне число ступенів або тарілок, масообмінного апарату зі ступінчастим контактом.

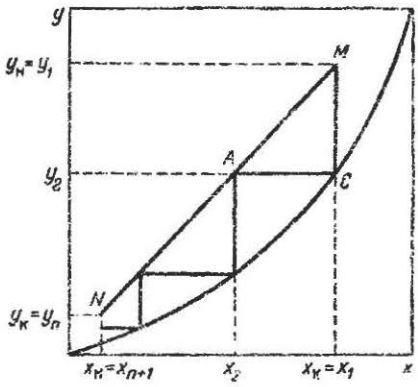



*Рис.1.12.*

$$n_g = \frac{n_T}{\eta}\ ,\ \eta\text{ - к.к.д}\ \ \eta = 0{,}3 \div 0{,}8 \qquad (60)$$

*Масопередача від твердої фази* до рухомої газової фази складається із процесів:

– переміщення речовини, що розподіляється, в середині твердого тіла до поверхні розділу фаз за рахунок внутрішньої масовіддачі, або масопровідності;

– переніс речовини в газі шляхом зовнішньої масовіддачі.

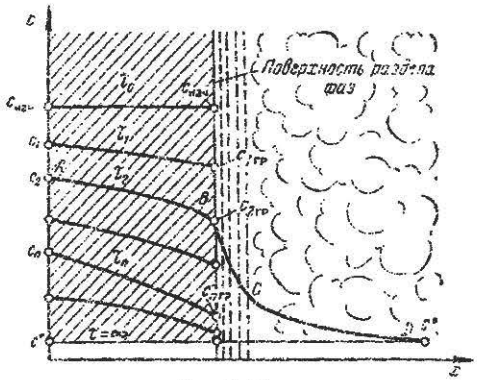



*Рис.1.13.*

Процес масопровідності описується законом

$$M = -D_M F \cdot \tau \frac{dc}{dn} \quad \left[D_M = м^2/с\right] \qquad (61)$$

Диференційне рівняння масопровідності

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_M \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \qquad (62)$$

Рівняння масовіддачі

$$M = \beta \cdot F \cdot \tau (c_{гр} - c^*) = \beta F \cdot \tau \Delta c \qquad (63)$$

де: β- коефіцієнт масовіддачі.

Прирівнявши (61) і (63)

$$-D_M \frac{dc}{dx} = \beta \cdot \Delta c \Rightarrow \frac{\beta \cdot \ell}{D_M} = Bi' = idem$$

де: Bi – дифузійний критерій Біо.

Дифузійний критерій Фур'є

$$\frac{D_M \cdot \tau}{\ell^2} = Fo'$$

В якості безрозмірного симплекса концентрацій використовують

$$\frac{c_i - c_{гр}}{C_п - C^*}$$

Загальне рівняння масопередачі

$$\frac{c_i - c_{гр}}{C_п - C^*} = f\left(Bi', Fo', \frac{x}{\delta}\right)$$

*Тема 2*

## АБСОРБЦІЯ

*Абсорбція* – процес поглинання газів із газових або паро-газових сумішей рідинним поглиначем (абсорбентом). Фізична абсорбція в більшості випадків зворотна. В промисловості процеси абсорбції використовуються головним чином для добування цінних компонентів із газових сумішей або для очищення тих сумішей від шкідливих домішок. Абсорбційні процеси використовуються для санітарного очищення газів, які випускаються в атмосферу, від шкідливих домішок, для насичення живильних середовищ киснем.

*Рівновага при абсорбції.*

При абсорбції вміст газу в розчині залежить від властивостей газу і рідини, тиску, температури і складу газової фази.

Парціальний тиск $P_a$ розчиненого газу пропорційний молярній долі $X_a$ в розчині (закон Генрі)

$$P_A^* = EX_A, \qquad X_A^* = \frac{P_A}{E} \tag{1}$$

де: $E_1$ – коефіцієнт Генрі.

Коефіцієнт Генрі залежить від температури

$$\ln E = -\frac{q}{RT} + C \tag{2}$$

де: q – диференційна теплота розчинення газу; R, C – газова постійна і постійна.

Закон Дальтона

$$P_A = P \cdot y_A \tag{3}$$

де: $y_A$ – мол. частка компонента, що вилучається, в газовій фазі, $P$ – загальний тиск.

Підставимо (3) в (1):

$$y_A^* = \frac{E}{P} X_A \Rightarrow y_A^* = m \cdot X_A \tag{4}$$

де: $m = E / P$ – коефіцієнт розподілення, константа фазової рівноваги.

Розчинність газу в рідині збільшується з підвищенням тиску і зниженням температури.

Для значних тисків:

$$m = \frac{E}{f_0} \quad \text{і} \quad \ln\frac{f_0}{x} = \ln E - \frac{A}{RT}[1-(1-x)^3] \tag{5}$$

$f_0$ – фугитивність (леткість) газу, що поглинається. A = const.

При вираженні складу фаз у відносних одиницях концентрації, масова концентрація

$$\bar{x} = \frac{\bar{X}}{1+\bar{X}}, \quad \bar{y} = \frac{\bar{Y}}{1+\bar{Y}} \Rightarrow \bar{X} = \frac{\bar{x}}{1-\bar{x}}; \quad \bar{Y} = \frac{\bar{y}}{1-\bar{y}}$$

де: $\bar{X}, \bar{Y}$ – відносні концентрації.

$$\frac{y^*}{1+y^*} = \frac{mX}{1+X} \Rightarrow \frac{y^*}{1+y^*-y^*} = \frac{mX}{1+X-y^*}$$

$$\bar{y}^* = \frac{y^*}{1+y^*} = m\left(\frac{X}{1+X}\right) \Rightarrow \frac{y^*}{1+y^*-y^*} = m\left(\frac{X}{1+X-y^*}\right) \tag{6}$$

$$y^* = \frac{mX}{1+X-mX} = \frac{mX}{1+X(1-m)}$$

Матеріальний і тепловий баланси процесу

$$G(Y_{\text{п}} - Y_{\text{к}}) = L(X_{\text{к}} - X_{\text{п}}) \tag{7}$$

$$L = G\frac{Y_{\text{п}} - Y_{\text{к}}}{X_{\text{к}} - X_{\text{п}}}$$

[G, L = кмоль/с].[$y_i$, $x_i$ = кмоль/кмоль].

При питомій витрати

$$\ell = \frac{L}{G}; \qquad \ell = \frac{Y_{\text{п}} - Y_{\text{к}}}{X_{\text{к}} - X_{\text{п}}}. \tag{8}$$

Робоча лінія

$$Y_{\text{п}} - Y_{\text{к}} = \ell(X_{\text{к}} - X_{\text{п}})$$

– пряма з тангенсом нахилу L/G.

Можна знайти

$$\ell_{\min} = \left(\frac{L}{G}\right)_{\min} = \frac{Y_{\text{п}} - Y_{\text{к}}}{X^*_{\text{к}} - X_{\text{п}}} \tag{9}$$

**Тепловий баланс і температура абсорбенту.**

При поглинанні газу рідиною виділяється тепло

$$qM' = LC(t - t_{\text{п}}) \tag{10}$$

де: q – диференційна теплота розчинення газу кДж/кмоль; M' – кількість газу, який поглинається кмоль/с; t, $t_{\text{п}}$ – температура рідини в січені і початкова температура рідини.

$$M' = L(X - X_П) \Rightarrow q(X - X_П) = c(t - t_П) \qquad (11)$$

$$t = t_П + \frac{q}{c}(X - X_П) \qquad (12)$$

## Швидкість процесу абсорбції

Швидкість процесу виражається

$$M = K_y \cdot F \cdot \Delta y_{СР}, \qquad M = K_x \cdot F \cdot \Delta x_{СР} \qquad (18)$$

Коефіцієнти масопередачі

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_Г} + \frac{m}{\beta_Р}} \; ; \; K_x = \frac{1}{\frac{1}{\beta_Р} + \frac{1}{m\beta_Г}}$$

$\beta_Г$ – коефіцієнт масовіддачі від потоку газу до поверхні контакту фаз.

Для добре розчинених газів

$$m \cong 0. \Rightarrow K_y \cong \beta_Г$$

Для погано розчинених газів

$$m, \beta_Г \Rightarrow \infty \Rightarrow K_x \cong \beta_Р$$

## Конструкція абсорбційних апаратів

Апарати, в яких відбуваються абсорбційні процеси, називаються абсорберами. По способу утворення поверхні стикання фаз абсорбери класифікуються:

– поверхневі і плівкові;
– насадкові;
– барботажні (тарілчасті);
– розпилюючи.

### *Поверхневі та плівкові абсорбери.*

Поверхня стикання фаз являється дзеркало рухомої або повільно рухомої рідини, або поверхня стікаючої рідинної плівки.

Поверхневі абсорбери використовуються для поглинання добре розчинених газів ($Cl_2$ водою).

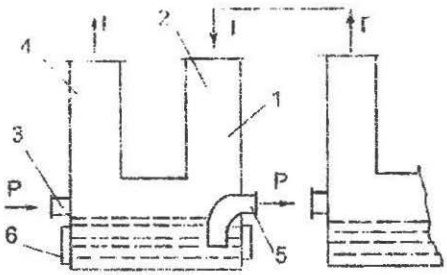



*Рис.2.1.* Поверхневий адсорбер
1- корпус абсорбера; 2-4- патрубки для підведення і відведення газу; 3-5- патрубки для підведення і відведення рідини; 6- сорочка для охолодження.

Поверхневі абсорбери встановлюються послідовно декілька апаратів, у яких рідини і газ проходять протитоком.

### *Зрошувальні абсорбери.*

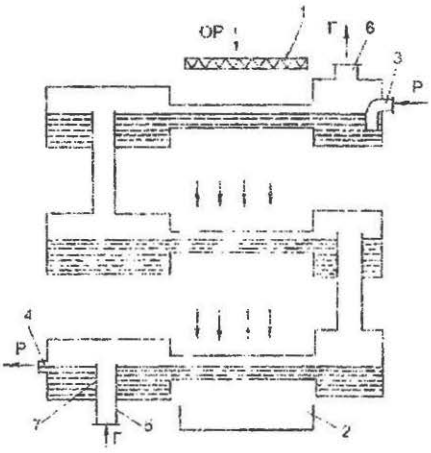



*Рис.2.2.* Зрошувальний абсорбент
1- зрошувач; 2- збірник зрошувальної рідини; 3, 4- патрубок подачі і відведення рідини; 5, 6- патрубки для підведення і відведення газу; 7- зливний поріг.

Рівень рідини підтримується за рахунок висоти порогу 7. Поверхневі абсорбери мають обмежене застосування із-за малої ефективності і громіздкості.

### *Пластинчасті абсорбери.*

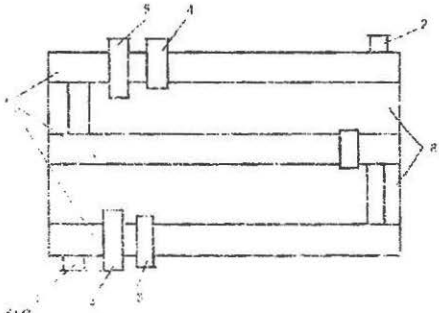



*Рис.2.3.* Пластинчатий абсорбент
1, 2- патрубки для підведення і відведення води для охолодження; 3, 4- патрубки для подачі і відведення газу; 5, 6- патрубки для підведення і відведення рідини; 7- канали для протікання охолоджувального агенту (води). 8. канали руху газу і абсорбенту.

Пластинчасті абсорбери виготовляються із графіту, він являється хімічно стійким і добре проводить тепло. Рідина і газ рухаються сумісно.

***Плівкові абсорбери*** класифікуються на:

- трубчасті абсорбери;
- абсорбери з площинно-паралельною або листовою насадкою;
- абсорбери з підіймальною плівкою рідини.

### *Трубчастий абсорбер.*

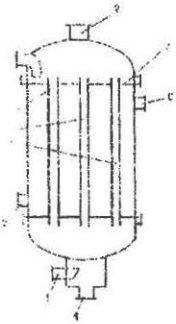


*Рис.2.4.* Трубчастий абсорбер.
1, 2- патрубки для подачі і відведення газу; 3, 4- патрубки для підведення і відведення рідини; 5, 6- патрубки для подачі і відведення агенту. для охолодження; 7- трубна решітка; 8- труби.

Рідина рухається протитоком у вигляді плівки по внутрішній стороні труби.

### *Абсорбер з площинно-паралельною насадкою.*

Колона з листовою насадкою 5 у вигляді вертикальних листів або туго натягнутих площин із тканини.

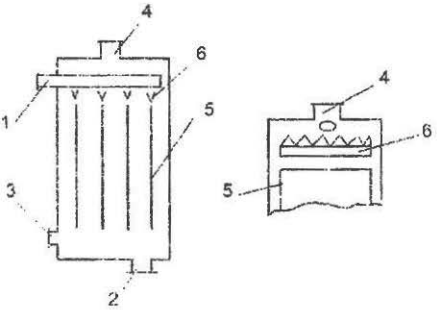


*Рис.2.5.* Абсорбер з площинно-паралельною насадкою
1, 2- патрубки для подачі і відведення рідини; 3, 4- патрубки для подачі і відведення газу; 5- листова насадка; 6- розподільчий пристрій.

### *Абсорбер з підіймальним рухом плівки.*

Газ при виході із дифузора рухається з великою швидкістю, захоплює в щілини рідину і у вигляді плівки рухає її в своєму напрямку. Газовий потік рухається зі швидкістю 30...40 м/с, досягається значна величина К– коефіцієнт масопередачі . Однак цей апарат має високий гідравлічний опір (недолік).

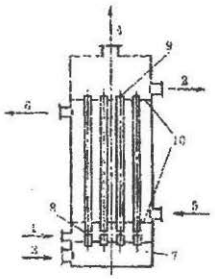


*Рис.2.6.* Абсорбер з підіймальним рухом плівки. 1, 2- патрубки для підведення і відведення рідини; 3, 4- патрубки для підведення і відведення газу; 5, 6 - патрубки для подачі та відведення агенту, який охолоджує; 7- газовий дифузор; 8- щілина для подачі абсорбенту; 9- труби; 10- трубна решітка.

### *Насадкові абсорбери.*

Насадкові абсорбери знайшли широке розповсюдження в промисловості.

Основною характеристикою насадки є питома поверхня а [$м^2/м^3$] і вільний об'єм ε [$м^2/м^3$].

Еквівалентний діаметр насадки

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{a} = \frac{4S_{СВ}}{a}$$

де: $S_{СВ}$ – січення.

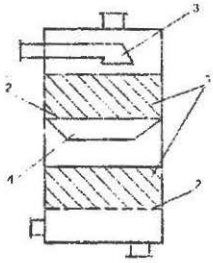


*Рис.2.7.* Насадковий абсорбент.
1-насадка; 2- опірна решітка; 3- розподілювач рідини; 4- перерозподілювач рідини.

*Гідродинамічний режим – $\Delta P = f(W)$.*

І. Плівковий режим спостерігається при незначних навантажуваннях по рідині і малих швидкостях газу (ОА).

ІІ. Режим зависання (АВ) характеризується збільшенням рідини, яка утримується в насадці. Рух плівки порушується, з'являються завихрювання та бризки.

ІІІ. Режим емульгування. Наступає процес інверсії фаз (ВС). Характеризується максимальною ефективністю.

ІV. Режим виносу або зворотного руху рідини.

***Вибір насадок.***

Насадки повинні відповідати наступним умовам:

– володіти значною поверхнею в одиниці об'єму;

– добре змочуватись рідиною, яка зрошує;

– володіти малим гідравлічним опором газовому потоку;

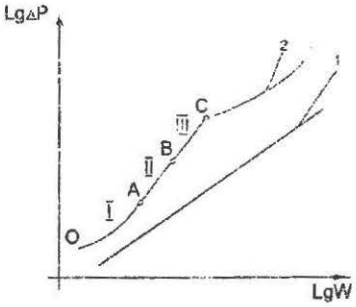



*Рис.2.8.*
1- суха насадка;
2- зрошувальна насадка

рівномірно розподіляти рідину, яка зрошує;
бути стійкими до хімічної дії рідин і газу;
мати малу питому вагу;
– володіти високою механічною міцністю;
– мати незначну вартість.

Матеріал насадок: кераміка, фарфор, сталь, пластмаси.

Насадки бувають: кільця Рашига, Насадка Гудлое, кільця Паля, сітка Берля, хордова насадка, сітка Інталлокс.

### *Барботині абсорбери.*

Барботині (тарілчасті) абсорбери – вертикальні колони, в середині яких на деякій відстані одна від другої розміщені горизонтальні перегородки – тарілки.

По способу зливу рідини барботині абсорбери поділяються: тарілки зі зливними пристроями, без зливних пристроїв.

*Тарілчасті колони із зливними пристроями.*

До тарілок зі зливними пристроями відносяться: ситчасті, ковпачкові, клапанні, баластові, пластинчасті тощо.

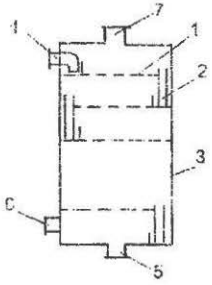



*Рис.2.9.* Тарілчасті колони із зливними пристроями
1- Тарілка; 2- Зливний стакан; 3- Колона; 4, 5- Патрубки для подачі і відведення рідини; 6, 7- Патрубки для підведення і відведення газу.

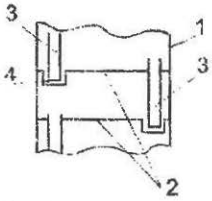



*Рис.2.10.* Ситчата тарілка
1- корпус колони; 2- тарілки; 3- переливна труба; 4- гідравлічний затвор.

*Ситчасті тарілки.*

Ситчасті тарілки володіють простою будовою, легкістю монтажу, огляду та ремонту. Ці тарілки чутливі до забруднення і осадів, які забивають отвори тарілок. Різноманітністю ситчастих абсорберів є пінні абсорбери.

*Ковпачкові тарілки* не такі чутливі до забруднення як ситчасті.

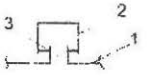



*Рис.2.11.* Ковпачкова тарілка
1- тарілка; 2- ковпачок; 3- газовий патрубок.

Ковпачки розташовані на тарілці в шаховому порядку.

*Клапанні тарілки* використовуються коли швидкість газу в колоні значно змінюється.

У клапанних тарілках підтримується постійна швидкість виходу газу в рідину за рахунок підіймання клапану.

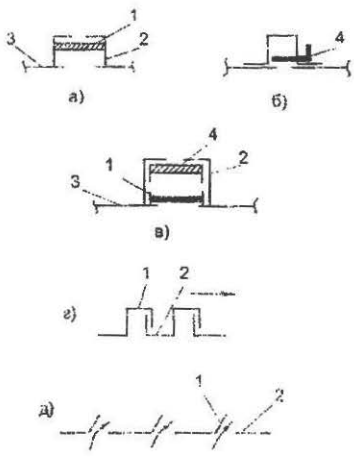



*Рис.2.12.*
а-в: 1- клапан; 2- обмежувач; 3- тарілка; 4- баласт.
г-д: 1- луски; 2- тарілка.

б) прямокутний клапан з ніжкою 4, яка дозволяє клапану працювати як барботажний, так і направлений.

в) клапанна тарілка з баластом.

Легкий клапан, поміщений в середину більш важкої баластної деталі 4 при незначних витратах газу підіймається тільки легкий клапан 1, а при великих витратах – сумісно з баластною деталлю.

*Тарілка з S-подібними елементами.* Утворюють при їх з'єднанні ковпачки 1 і жолоб 2. (Рис. 2.12.г)

Дякуючи односторонньому виходу газу на тарілці створюється направлений рух рідини до перетічного пристрою.

*Струменеві тарілки* (Рис. 2.12.д) становлять собою диск з шаховим розташуванням прорізів і з вигнутими вверх вирізаними частинами, які придають тарілці лускатну форму. Вони працюють з однонаправленим рухом фаз.

До переваг струменевих тарілок відносяться: малий гідравлічний опір, робота з забрудненими середовищами, низькі витрати металу на їх виготовлення.

***Гідродинамічний режим роботи барботажних тарілок.***

В залежності від швидкості газу і величини зрошення різняться три основних гідродинамічних режими роботи: бульбашковий, пінний і струменевий.

*Бульбашковий режим* – через шар рідини рухаються окремі бульбашки. Поверхня контакту фаз не велика.

*Пінний режим* – окремі бульбашки зливаються в суцільні струмені, які на деякій висоті від місця витискання руйнуються з утворенням значної кількості бульбашок. При цьому на тарілках утворюється піна. Контактування газу і рідини відбувається на поверхні бульбашок і струменів, капель, які значно утворюються в барботажному шарі. Поверхня контакту максимальна.

*Струменевий режим* – довжина газових струменів збільшується і вони виходять на поверхню барботажного шару, не руйнуються і утворюють велику кількість великих бризок. Поверхня контакту різко зменшується.

Для ситчастих тарілок мінімальна швидкість $\omega_н$, при яких розпочинають працювати всі отвори

$$\omega_н = \frac{2}{3} Fc \sqrt{\frac{2g\rho_р \cdot h_0}{\xi \rho_г}}, \qquad (14)$$

де $h_0$ – висота шару рідини на тарілці, м.

Верхня межа роботи абсорбера з сітчастими тарілками

$$\omega_в = 8{,}47 \cdot 10^{-5} \left[1{,}2c_1 - 4(3600q - 3{,}5)\right] \sqrt{\frac{\rho_р - \rho_г}{\rho_г}} \qquad (15)$$

де q – витрати рідини, м³/м·с; с – коефіцієнт, який залежить від відстані між тарілками, h = 0,5, с = 410:

Оптимальна швидкість для ковпачкових тарілок визначається

$$\omega_{сп} = 0{,}6 \sqrt{\frac{2g\rho_р \cdot h_{пр}}{\rho_г}} \qquad (16)$$

де: $h_{пр}$ – висота проріз, м

Гранична допустима швидкість газу $\omega_в$ у колоні з ковпачковими тарілками

$$\omega_в = \frac{0{,}0155}{d^{2/3}} \sqrt{\frac{\rho_р}{\rho_г}} \Delta H \qquad (17)$$

де: d – діаметр ковпачка, м; ΔН – відстань від верхнього краю ковпачка до верхньої тарілки, м.

*Колони з тарілками без зливних пристроїв.*

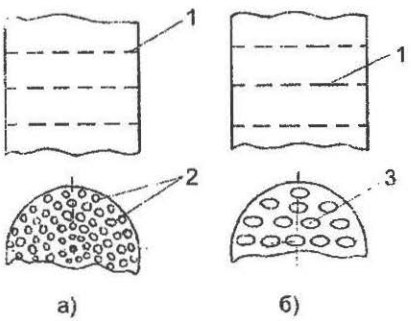



*Рис.2.13.* Колони з тарілками без зливних пристроїв
а) дірчасті тарілки,
б) решітна тарілка.
1- тарілка;2- круглі отвори; 3- щілини.

В тарілках без зливних пристроїв газ і рідина проходять через одні й ті ж отвори і щілини. Такі тарілки називають провальними. До них відносяться: дірчасті, решітні, трубні і хвилясті тарілки.

Діаметр отворів 4 – 10 мм. Fc = 10 – 25%. Ширина щілини 3 – 8 мм. Хвилясті тарілки – гофровані металеві тарілки з отворами 4 – 8 мм. Основний недолік колони з дірчастими, решітними, трубними, провальними тарілками – незначний діапазон стійкої роботи

$$\Delta = \frac{\omega_{max}}{\omega_{min}} \cdot$$

### *Гідродинамічні режими роботи провальних тарілок.*

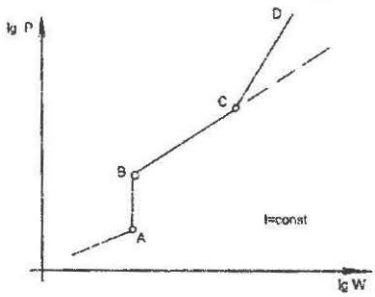



*Рис.2.14.*

АВ – рідина не затримується на тарілці. ВС – накопичення рідини на тарілці. СД – затримування рідини.

*Розпилювальні абсорбери* – контакт фаз досягається шляхом розпилювання або розбризкування рідини в газовий потік.

*Порожнистий розпилювальний абсорбер* – розпилювання механічне.

Для підвищення об'ємного коефіцієнту масопередачі форсунки встановлюються на декількох рівнях. Розпилювальні абсорбери використовуються для поглинання хорошо розчинених газів, так як $\beta_Г$ у цих апаратів високий.

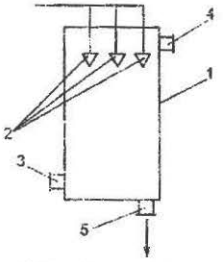



*Рис.2.15. Розпилювальний абсорбер*
1- колона; 2- форсунки; 3, 4- патрубки для подачі і відведення газу; 5- патрубок відведення рідини.

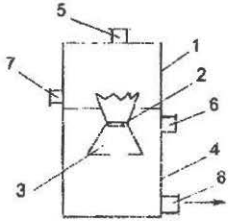



*Рис.2.16. Абсорбер Вентурі*
1- корпус; 2- горловина; 3- дифузор; 4- сепараційна камера; 5, 6- патрубки для подачі і відведення газу; 7, 8- патрубки для підведення і відведення рідини.

*Прямоточні розпилюючі абсорбери* – працюють при швидкості газу $V_Г = 20 - 30$ м/с і відділення газу відбувається в сепараційній камері.

*Абсорбер Вентурі* – робочою частиною являється труба Вентурі.

**Розрахунок абсорберів.**

Задано: G, $У_П$, $У_К$, $Х_П$.

Визначити: L; діаметр D і висоту H абсорбера, гідравлічний опір Δp.

Витрати

$$L = G\frac{Y_П - Y_К}{(X_К - X_П)}, \text{ кмоль/с}$$

Оптимальна швидкість газу в абсорбері $\omega_\xi$ - швидкість захлинання абсорбера.

$$\omega_{ОПТ} = (0{,}8 \div 0{,}9) \cdot \omega_\xi$$

Діаметр абсорбера

$$D = \sqrt{\frac{4Q}{\pi \cdot \omega_0}}$$

де: $\omega_0$ – приведена швидкість газу в колоні.

Висота абсорбера

$$H = \frac{M}{K_y \cdot a \cdot S \cdot \Delta y_{CP}},$$

де: M – кількість газу, що поглинається; $K_y$ – коефіцієнт масопередачі; a – питома поверхня контакту фаз; S – площа січення колони; $\Delta y_{CP}$ – середня рушійна сила.

**Розрахунок насадкових абсорберів.**

Опір сухої насадки

$$\Delta P_{сух} = \lambda \cdot \frac{H}{d_{екв}} \cdot \frac{\omega^2 \rho_г}{2} \qquad (18)$$

де: $d_{екв} = 4\varepsilon/a$; $\varepsilon$ - вільний об'єм насадки, $м^3/м^3$; a – питома поверхня насадки; $\omega = \omega_0 / \varepsilon$ - дійсна швидкість газу.

Для кільцевих насадок:

для ламінарного режиму

$$Re_г < 40 \qquad \lambda = \frac{140}{Re_г} \qquad Re_г = \frac{\omega \cdot \rho_г \cdot de}{\mu_г} \qquad (19)$$

для турбулентного режиму

$$Re_г > 40 \qquad \lambda = \frac{16}{Re_г^{0.2}}$$

Опір змоченої насадки

$$\Delta P_{зр} = 10^{BL} \cdot \Delta P_{сух}$$

де: L, $м^3/м^2 \cdot с$, в – коефіцієнт, в = 51,2.

Відношення питомої змоченої поверхні $a_{зм}$ [$м^2/м^3$] до всієї питомої поверхні насадки a називається коефіцієнтом змочування

$$\psi = \frac{a_{зм}}{a}$$

Коефіцієнт змочування визначається

$$\psi = 1 - Ae^{-m}$$

де: A = 1,02, c = 0,16, n = 0,2 для кілець 15 х 35 мм.

$$m = CRe''_{\rho} = c\left(\frac{4L\cdot\rho_{\Gamma}}{a\mu_{\Gamma}}\right)^{n}, \qquad (21)$$

Для неупорядковано засипаних насадок питому активну поверхню обраховуємо

$$a_{в} = \frac{0{,}85L}{0{,}00125 + L} \qquad (22)$$

Діаметр абсорбера обраховується при L, обраховується $\psi$, яке $\psi = 1$. Коли рівність не справджується, то збільшують розміри насадок.

Об'єм насадки

$$V_{НАС} = H\cdot S = \frac{F}{a\cdot\psi} \qquad (23)$$

$$H = \frac{V_{НАС}}{S} = \frac{F}{S\cdot a\cdot\psi} = \frac{M}{S\cdot a\cdot\psi\cdot K_{y}\cdot\Delta y_{CP}}$$

Для неупорядковано засипаної насадки

$$Nu'_{\Gamma} = 0{,}407Re_{\Gamma}^{0{,}655}(Pr'_{\Gamma})^{1/3} \qquad (24)$$

Висота числа одиниць

$$h_{1} = 0{,}615deRe_{\Gamma}^{0{,}345}(Pr'_{\Gamma})^{2/3} \qquad (25)$$

Для регулярних насадок:

$$Nu'_{\Gamma} = 0{,}167Re_{\Gamma}^{0{,}74}(Pr'_{\Gamma})^{1/3}\left(\frac{\ell}{de}\right)^{0{,}47} \quad ; \quad h_{\Gamma} = 1{,}5deRe_{\Gamma}^{0{,}26}(Pr'_{\Gamma})^{2/3}\left(\frac{\ell}{de}\right)^{0{,}47} \qquad (26)$$

де: h – висота елементу насадки.

$$Re_{\Gamma} = \frac{\omega_{0}de\cdot\rho_{\Gamma}}{\varepsilon\mu_{\Gamma}} \quad ; \quad de = \frac{4\varepsilon}{a} \quad ; \quad Nu'_{\Gamma} = \frac{\beta_{\Gamma}\cdot de}{D_{\Gamma}}$$

Для кільцевої насадки

$$Nu'_{\Gamma} = 0{,}0021Re_{\rho}^{0{,}75}(Pr'_{\Gamma})^{0{,}5} \quad , \quad h_{\Gamma} = 119\delta_{ПР}deRe_{\rho}^{0{,}25}(Pr'_{\Gamma})^{0{,}5} \qquad (27)$$

$$Nu'_{\rho} = \frac{\beta_{\rho}\cdot d_{ПР}}{D_{\rho}} \quad , \quad \delta_{ПР} = \left(\frac{\mu_{\rho}^{2}}{\rho_{\rho}\cdot g}\right)^{2/3}$$

## Абсорбційні установки.

Схеми абсорбційних установок бувають протитічні, прямотічні, одноступеневі з рециркуляцією і багатоступеневі з рециркуляцією.

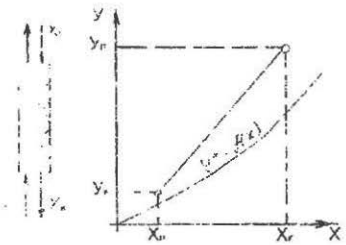


*Рис.2.19.* Схема протитічної абсорбції

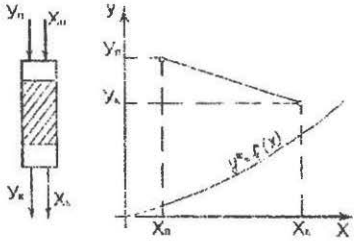


*Рис.2.18.* Схема прямотічної абсорбції

При противотоці можна досягти високого степеня насичення поглинача витягуючого компонента, що призводить до зменшення витрат абсорбента.

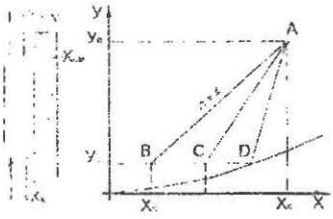


*Рис.2.20.* Схема з рециркуляцією частини абсорбенту.

Для збільшення питомих витрат зрошення використовуються *схеми з рециркуляцією частини абсорбенту.*

$$x_{см} > x_{п}$$

де: n – кратність циркуляції

$$n = \frac{L_{см}\ \text{кмоль}}{L_{пит}\ \text{кмоль}} = \frac{X_к - X_п}{X_к - X_{см}}.$$

Матеріальний баланс

$$G(Y_п - Y_к) = L(X_к - X_п) = nL(X_к - X_{см}) \qquad (28)$$

Концентрація абсорбента в суміші

$$X_{см} = \frac{X_п - (1-n)X_к}{n} \qquad (29)$$

### *Схема багатоступеневої абсорбції з рециркуляцією.*

Коли колони працюють з рециркуляцією, то робочі лінії виражаються відрізками А'С, С'Д, Д'В. В результаті рециркуляції збільшується коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі $\beta_р$, при деякому зниженні рухомої сили процесу.

Схеми з рециркуляцією впроваджені при:

– коли основний опір масопередачі зосереджено в рідкій фазі;

– при необхідності охолодження поглиначу в процесі абсорбції;

– для покращення змочування насадки.

*Десорбція* – виділення поглинаючого газ із абсорбенту з метою отримування цього газу у чистому вигляді і регенерація поглинача для його повторного використання.

Десорбцію газа проводять:

– відгонкою втоці інертного газу або водяного пару;

– шляхом підведення тепла до абсорбенту;

– шляхом зниження тиску над абсорбентом.

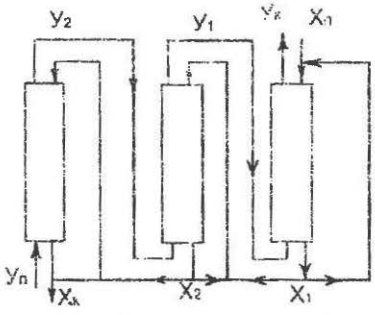



*Рис.2.21.* Схема багатоступеневої абсорбції з рециркуляцією.

Графік ст. 469, Касатки.

В якості інертного газу використовується: повітря, водяна пара, – як десорбований агент, використовуються для витягування нерозчинних у воді газів.

*Схема абсорбційної установки з рециркуляцією рідини і десорбцією.*

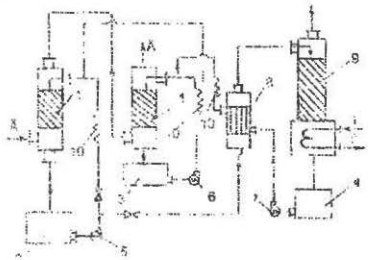


*Рис.2.22.* Схема абсорбційної установки з рециркуляцією рідини і десорбцією. 1- абсорбер; 2-4- збірники абсорбенту; 5-7- насоси; 8-теплообмінник; 9- десорбційна колонз; 10- холодильник.

## *Тема 3*

## МАСОПЕРЕДАЧА І СПОЖИВАННЯ КИСНЮ.

В собівартості антибіотиків затрати на живильні середовища складають біля 15% . Ріст вмісту біомаси різко збільшує, в'язкість рідини, особливо при малих градієнтах швидкості руху. Це значно погіршує умови масопередачі кисню із повітря до клітини. Однак потреба в кисні зростає пропорційно концентрації біомаси. В багатьох мікробіологічних виробництвах утруднення масопередачі кисню обмежує подальше збільшення концентрації середовища і тим самим, продуктивність ферментатору. Мікроорганізми глибинній культурі можуть використовувати тільки розчинений кисень. Масопередача кисню складається із абсорбції його з повітря рідиною і переносу із основної маси рідини до клітинної стінки. Цей процес відбувається шляхом аерації культуральної рідини, при цьому зберігається контакт між повітряною і рідкою

газами. Із-за незначного розчинення кисню у водних розчинах (0,2 ммоль/л) в умовах рівноваги при тиску 1 атм, рухома сила процесу абсорбції мала і значний опір на границі розділу фаз обумовлює малу величину коефіцієнту абсорбції – параметра, оберненo пропорційного опору. Механічне перемішування інтенсифікує процес масопередачі, дозволяє скоротити подачу повітря і здешевити процес. Перемішування при масопередачі кисню розглядається як невід'ємна його складова частина. При допомозі перемішування досягається рівномірне розподілення розчиненого кисню, живильних речовин і мікроорганізмів по всьому об'єму рідини, полегшує підвід компонентів живильного середовища до клітин, а також відведення продуктів метаболізму. Лише 0,1 кисню що подається в ферментатор, сорбує в рідину і ця доля зменшується зі збільшенням подачі повітря.

Швидкість месопередачі в стаціонарному стані процесу повинна відповідати необмежена швидкість споживання киснем продуцентом.

При абсорбції кисню водою або живильним середовищем, яке не містить мікроорганізмів в умовах нестаціонарного стану, концентрація кисню в рідині описується рівнянням масопередачі

$$\frac{dc}{d\tau} = k \cdot f \ (C_p - C) \qquad (1)$$

де: C – робоча концентрація кисню в рідині моль/м³; $C_p$ – рівноважна концентрація; f – питома поверхня масопередачі, м²/м³ рідини; k – коефіцієнт абсорбції, м/с.

Для стаціонарного стану абсорбції, коли кисень сорбуванням споживається мікроорганізмами, швидкість масопередачі описується рівнянням

$$V_{ABC} = k \cdot f \cdot (C_p - C) \qquad (2)$$

Об'ємний коефіцієнт масопередачі $K_v = kf$ залежить, в основному, від зміни питомої площі бульбашок f.

Кількість утворених бульбашок залежить від витрат повітря та їх діаметра

$$n = \frac{6V_{СЕК}}{\pi d^3_б} \qquad (3)$$

Кількість бульбашок в шарі рідини висотою 1 м

$$n_{H=1} = \frac{6V_{СЕК}}{\pi d^3_б \cdot V_{ВСП}} \qquad (4)$$

Поверхня бульбашок в шарі H м

$$F_г = \frac{6V_{СЕК}}{\pi d^2_б \cdot V_{ВСП}} \cdot H \cdot \pi \cdot d^2_б = \frac{6V_{СЕК} \cdot H}{d_б \cdot V_{ВСП}} \qquad (5)$$

Поверхня бульбашок в одиниці об'єму рідини з площею горизонтального січення F

$$f = \frac{F_г}{V_р} = \frac{6V_{сек} \cdot H}{d_б \cdot V_{всп} \cdot F \cdot H} = \frac{6}{d_б \cdot V_{всп}} \cdot \frac{V_{сек}}{F} \qquad (6)$$

Прийняв

$$V_{пит} = \frac{V_{сек}}{V_р}. \Rightarrow V_{сек} = V_{пит} \cdot V_р.$$

Отримуємо

$$f = \frac{6V_{пит} \cdot F \cdot H}{d_б \cdot V_{всп} \cdot F} = \frac{6V_{пит} \cdot H}{d_б \cdot V_{всп}} \qquad (7)$$

Абсолютна кількість газу в рідині ($м^3$) рівна добутку витрат газу на термін знаходження бульбашок у рідині. Відносний вміст газу ($м^3/м^3$) рівний добутку $V_{пит}$ на термін спливання $\tau_{всп}$

$$\psi = V_{пит} \cdot \tau_{всп} = \frac{V_{пит} \cdot H}{V_{всп}} \qquad (8)$$

Із (7) і (8) $\Rightarrow$ $$f = \frac{6\psi}{d_б} \qquad (9)$$

Із (6) і (9) $\Rightarrow$ $$\frac{6\psi}{d_б} = \frac{V_{сек}}{F} \quad \frac{6}{d_б \cdot V_{всп}} \Rightarrow \psi = \frac{V_{сек}}{F \cdot V_{всп}} \qquad (10)$$

**Барботаж газу** *(при відсутності механічного перемішування).*

Підіймальна сила бульбашки

$$(\gamma_р - \gamma_г) \cdot \frac{\pi d^3_б}{6}$$

Сила опору поверхневого натягу відривання бульбашки $\pi D\sigma$, D – діаметр отвору, м.

Звідси

$$d_б = \left( \frac{6D\sigma}{\gamma_р - \gamma_г} \right)^{1/3} \qquad (11)$$

Критична швидкість газу при барботуванні дорівнює (13...17) м/с при D = 1,1 мм і 1,3...2,8 м/с при D = (3,8...7) мм.

Бульбашки кулеподібні при

$$d_б \le 2\text{ММ} \qquad \text{і} \qquad Re_б = \frac{V_{всп} \cdot d_б}{\nu} \le 700$$

При рівності підіймальної сили і сили опору середовища

$$\frac{\pi d_б^3}{6}(\gamma_р - \gamma_г) = 3\pi\mu V_{всп} \cdot d_б \cdot V_{всп} \Rightarrow V_{всп} = \frac{d^2 \cdot (\gamma_р - \gamma_г)}{18\mu} \quad (12)$$

Швидкість спливання великих бульбашок рівна (0,25...0,4) м/с. В умовах турбулентного режиму

$$V_{всп} = 1{,}74\sqrt{d_б \cdot g} \quad (13)$$

*Вплив перемішування на барботаж.*

При перемішуванні середній розмір бульбашок залежить тільки від турбулентності рідкої фази і вмісту газу в рідини. При збільшені числа Рейнольдса середній діаметр бульбашок зменшується, а при збільшені відносного вмісту газу ($\psi$) – збільшується.

*Вплив рушійної сили на швидкість абсорбції кисню.*

Збільшення тиску повітря, який подається в ферментатор для посилення аерації економічно недоцільно. Підвищення температури на $10^0$С збільшує об'ємний коефіцієнт абсорбції на 15%. Речовини, які розчинені в культуральній рідині, зменшують рушійну силу абсорбції

$$E = E_0 \cdot e^{bc}$$

де E, $E_0$ – коефіцієнт Генрі для розчину і розчинника; с – концентрація речовини в розчині; b = 0,046.

Величину $K_y = kf$ можна змінювати в широких межах.

*Методи вимірювання швидкості абсорбції і споживання кисню.*

Поширеним методом вимірювання концентрації кисню в культуральному середовищі являється полярографічний метод.

## Опір масопередачі.

Швидкість масопередачі швидко розчинених газів лімітує рідинний $1/kf_2$, а легкорозчинних газів – газовий граничний дифузійний шар $1/kf_1$. Опір перенесення розчиненого кисню від стінки бульбашки до колонії продукту ($1/kf_4$), подібний опору газу в основній масі бульбашки – незначний, дякуючи інтенсивному турбулентному руху рідини з енергетичним конвективним переносом.

Не дивлячись на інтенсивне перемішування, рідина в середині колоній слабо обмінюється і вона чинить значний опір для дифузії кисню ($1/kf_3$).

По теорії В.Г. Левича швидкість масопередачі кисню

$$V \approx \frac{D \cdot f}{\delta} \Delta C$$

*Вплив фізичних властивостей культуральних рідин на масопередачу.*

Наявність ПАР значно понижує об'ємний коефіцієнт абсорбції по причині пригнічення міжфазної турбулентності. $K_v$ знижується в живильних середовищах в 2 – 3 разу по зрівнянню з водою.

Різні культуральні рідини на різних етапах розвитку продуцентів мають різні реологічні властивості: ньютонівські, псевдопластичні, пластичні (дослідження велись на паперовій кульці).

Для окремих видів продуцентів поряд з оптимізацією складу середовища, необхідний пошук оптимальної конструкції мішалки, інтенсивності перемішування в різні періоди ферментації, які забезпечують оптимальні умови розвитку продуцента і ріст міцелію.

*Споживання кисню.*

В культуральній рідині протікають два протилежно направлених процеси:

– абсорбція кисню рідиною;

– споживання кисню мікроорганізмами.

Концентрація кисню, при якій швидкість споживання залишається постійною і не залежить від її подальшого збільшення називається критичною $C_{KP}$. $C_{KP} << C_P$. $C_{KP}$ підвищується зі збільшенням температури середовища, розміру клітини мікробів і залежить від їх природи.

Для колоній міцелію приймемо рівняння дифузії Фіка

$$M_K = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dr} \qquad (15)$$

де $M_K = V \cdot Q_V$ – маса кисню, яка дифузована в колонію за одиницю часу, моль/с; V – об'єм колонії $V = 1{,}33 \cdot \pi r^3$; $Q_V$ – об'ємна швидкість поглинання кисню, моль/(м$^3$·с); $F_K = 4\pi r^2$ – площа шароподібної колонії, м$^2$.

Отримаємо

$$V \quad Q_V = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dr} \Rightarrow Q_V \cdot r = -3D\frac{dc}{dr} \Rightarrow$$

$$Q_V \int_0^{r_M} r\,dr = -3D\int_{C_{KP.K}}^{C_{KP}} dc \Rightarrow C_{KP.K} = \frac{Q_V \cdot r_M^{\,2}}{6D} + C_{KP} \qquad (15)$$

де $C_{KP.K}$ – уявна критична концентрація.

При аерації культурального середовища, швидкість росту концентрації розчиненого кисню рівна швидкості абсорбції за вилученням швидкості споживання

$$\frac{dc'}{d\tau} = k \cdot f(C_n - C) - MQ \qquad (16)$$

де M – кількість біомаси, кг; Q – питома інтенсивність дихання, кмоль/кг.

При стаціонарній концентрації $C_C$ система

$$\frac{dc'}{d\tau} = 0 \Rightarrow k \cdot f\,(C_p - C) = MQ \cdot \qquad (17)$$

*Перемішування в процесі ферментації.*

Механічне перемішування повинне забезпечувати диспергування газових бульбашок, які виходять із барботера. Турбулентний рух сприяє масопередачі кисню і живильних речовин в середині колонії і виведенню з колонії продуктів метаболізму.

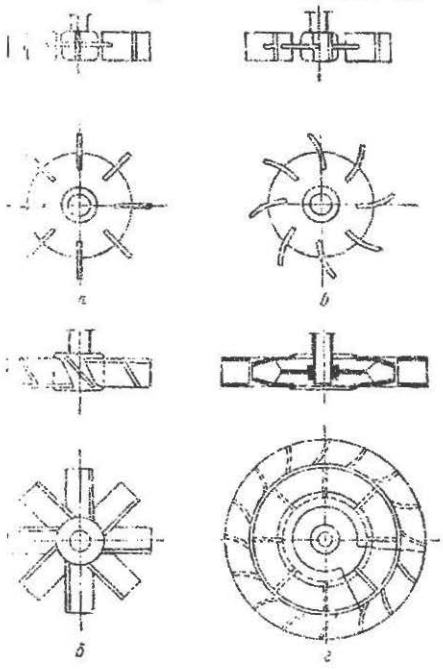


*Рис.3.1.*
а) лопатева; б) порожниння труба;
в) дискова турбіна; г) закрита турбіна.

В залежності від конструкції мішалки забезпечується:

– радіальний рух (турбінні мішалки)

– весляний рух забезпечують (пропелерні мішалки)

– тангенціальний рух – рідина рухається паралельно лопаткам (лопатева).

Найбільше розповсюдження при перемішування в системі газ-рідина знайшли турбінні мішалки.

Конструкції мішалок, які використовуються для системи газ-рідина можна розташувати у такий функціональний ряд: лопатна, відкрита турбінна, дискова, закрита турбінна в направленні зверху вниз.

Ефективність роботи мішалки при барботуванні повітря через розчин характеризується

$$\eta = \frac{k \cdot f \cdot (kf)_0}{N_{пит}} \qquad (18)$$

де $kf$, $(kf)_0$ – об'ємні коефіцієнти абсорбції при перемішуванні і без перемішування; $N_{пит}$ – питома потужність мішалки.

***Вплив циркуляції рідини в апараті на аерацію.***

Циркуляційні потоки захоплюють великий об'єм рідини, перемішують його в горизонтальній площині і тим самим забезпечують рівномірне розподілення бульбашок по поперечному січенню рідини.

Для участи всієї рідини ферментатора в циркуляційному процесі використовуються багатоярусні мішалки. Відстань між мішалками при цьому дорівнює 1,5...2,0 $d_м$.

*Захлинання мішалок:* повітря, яке витікає з барбатеру, не розподіляється в рідині, а обтікаючи лопатки мішалки підіймається вверх повздовж вала. При відсутності в апараті відбивальних перегородок рідина обертається і під дією відцентрових сил відбувається сепарація більш легкої газорідинної емульсії на осі апарату. Для визначення захлинання використовують комплекс $V_{сек}/nd_м^3$.

***Вплив турбулентного руху на масопередачу.***

При роботі мішалки вся енергія перетворюється в теплоту, дисипацію енергії

$$\varepsilon = \frac{N}{V_р}$$

Для крупномасштабних пульсацій

$$\varepsilon \approx \rho \frac{(\Delta U)^3}{\ell} \qquad (19)$$

де U – швидкість; $\ell$ – масштаб руху; $\varepsilon = 1...3$ кВт/м$^3$.

*Вибір діаметра мішалки і швидкості її обертання.*

В системі газ-рідина доцільно використовувати мішалки з максимально допустимим співвідношенням H / $V_{СЕК}$, де H – напір потоку, м.

Із подібностей відцентрових насосів:

$$V_{СЕК} \sim nd_м^3; \quad H \sim n^2 d_м^2 \Rightarrow \frac{H}{V_{СЕК}} \sim \frac{n'}{d_м}$$

Вплив діаметра мішалки на гідродинаміку і масопередачу кисню змінюється при зміні масштабу апарата.

*Витрати енергії на перемішування рідини.*

В умовах розвиненого турбулентного режиму перемішування, який використовується у ферментаторах ($Re_м > 10^4$), характер руху рідини і використаної потужності в більшій степені залежить від відбивальної перегородки. Для чотирьох перегородок максимальна потужність спостерігається при відношенні ширини перегородки до діаметру апарату B/D = 0,11 – 0,13.

Умови затрат максимальної потужності відповідають умовам повного придушення обертального руху рідини за найближчим оточенням мішалки. При любій кількості перегородок $n_{пг} \cdot B \cdot n_{пг} / D \geq 0,5$, при цьому найбільша частина потужності перетворюється в турбулентний рух.

Коефіцієнт абсорбції

$$k \cdot f \sim \left(\frac{N}{V_P}\right)^{0.7}$$

При відсутності барботажу потужність затрачена мішалкою

$$N = \varepsilon \cdot V_P \approx \rho \cdot V_P \frac{(\Delta U)^3}{\ell} \sim \rho \cdot V_P \frac{n^3 d_M^{\ 3}}{d_M} \ : \ N = K_N \cdot n^3 d_M^{\ 5} \rho \qquad (20)$$

*Витрати енергії на перемішування в системі газ-культуральна рідина.*

В результаті дослідів по перемішуванні різних модельних розчинів і культуральних рідин отримано.

$$N_Г = N_0 \cdot A, \qquad A = \left(\frac{V_г}{nd_M^{\ 3}} \cdot We_п\right)^{k_1\sqrt{Fr_п}} = \left(\frac{\rho V_Г n}{\sigma}\right)^{kn} \qquad (21)$$

де

$$k = k_1\sqrt{\frac{d_M}{g}}; \qquad Fr_п = \frac{n^2 d_M}{g}, \qquad We_п = \frac{\rho n^2 d^3_M}{6}$$

Вміст газу для культуральних рідин виражається:

$$\psi = C(A')^m K_\mu K_{пб} K_{dм} \ ; \ A' = A\left(\frac{H}{D}\right)^{0,4} \quad K_\mu = 10^{0.003\left(1-\frac{\mu}{\mu_0}\right)}$$

$$K_{пб} = \left(\frac{m_б}{m_{б0}}\right)^{0.3} \quad K_{dм} = 1{,}24 \ ; \ \text{при } A' \le 19{,}5 \ c = 0{,}87, \ m = 0{,}715$$

$$A > 19{,}5 \ c = 3{,}2 \quad m = 0{,}23$$

де $m_б/m_{бо}$ – вміст біомаси в рідині по відношенню до концентрації: $m_{бо}$ = 15 г/л; $K_d = 3d_м/D$.

*Масштабний перехід в процесах масопередачі і перемішування.*

Коефіцієнт абсорбції кисню

$$kf = C_k \cdot \left(\frac{N}{V_P}\right)^p \left(\frac{V_{СЕК}}{F}\right)^q, \qquad (22)$$

де p = 0,7, q = 0,6.

Можна знайти

$$f = \frac{6}{V_{ВСНА} \cdot d_б} \cdot \frac{V_{СЕК}}{F} \text{ та } f \sim \frac{1}{(P_К + 0{,}05H_р)^{0,5}} \frac{V_{СЕК}}{F} \qquad (23)$$

де $P_К$ – тиск під кришкою ферментатора; $H_р$ – висота шару рідини.

Масштабування потрібно вести по рівнянню (22).

При $$\frac{V_{СЕК}}{F} = \text{const} \Rightarrow kf \sim \left(\frac{N}{V_р}\right)^{0,7} \sim \left(\frac{n^3 d^5_м}{d^3_м}\right)^{0,7} \sim n^2 d^{1,4} \mu \qquad (24)$$

При $$kf = \text{const} \quad n \sim d^{2/3}_\mu$$

При геометричній подібності

$$d_м \sim D \sim V^{1/3} \Rightarrow n \sim V^{2/9} \qquad (25)$$

Питома потужність мішалки = const при kf і $V_{СЕК} / F$ = const.

Тоді

$$Re_д \sim nd^2_м \sim V^{2/9} V^{2/3} \sim V^{2/3} \qquad (26)$$

Відношення напору до здатності перекачування мішалки біля стінок апарату

$$\frac{H}{V_{СЕК}} \sim \frac{n}{d_м} \sim V^{-1/9} \qquad (27)$$

Кругова швидкість лопаток мішалки $V \sim nd_м \sim V^{5/9}$. (28)

Величина внутрішнього масштабу турбулентності

$$\lambda_0 \sim \frac{\ell}{Re_\ell^{3/4}} \sim \frac{d_м}{(nd^2_м)^{3/4}} \sim \frac{1}{n^{3/4} d^{1/2}_м} \qquad (29)$$

## *Тема 4*

## ПРОЦЕС ФЕРМЕНТАЦІЇ

При організації виробничого процесу потрібно вирішити, які змінні фактори впливають на вихід продукту. При аеробні ферментації доставка повітря до мікроорганізму являється змінною, що впливає на хід процесу. З підвищенням швидкості підведення кисню до активно розмноженої культури підвищується вихід продукту до тих пір, доки який то інший процес, відмінний від абсорбції кисню, не починає контролювати швидкість росту мікроорганізмів і утворення продукту.

**Динаміка росту мікроорганізмів.**

Коли активна маса в кількості С на протязі проміжку часу збільшується на Р% то приріст С·Р/100 рівний. А маса до кінця періоду рівна

$$C_1 = C + C\frac{P}{100} = C(1 + \frac{P}{100}). \quad (1)$$

$$C_2 = C_1 + C_1\frac{P}{100} = C_1(1 + \frac{P}{100})^2$$

$$C_n = C_n(1 + \frac{P}{100})^n. \quad (2)$$

приймемо $P/100 = k$, тоді

$$C = C\left\{\lim\left(1 + \frac{k}{n}\right)^n\right\}$$

Припустимо:

$$\frac{k}{n} = \frac{1}{\delta}\ ,\ n = \delta k \Rightarrow \left(1 + \frac{k}{n}\right)^n = \left[\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)^{\delta}\right]^k\ ;\ C = \overline{C}e^k \quad (3)$$

Для визначення кількості активної маси до кінця встановленого часу величина С множиться на величину $e^k$. До кінця другої одиниці часу

$$Ce^k = \overline{C}\cdot e^k \cdot e^k = \overline{C}e^{2k}$$

$$C = \overline{C}e^{k\tau}$$

Кількість активної маси можна отримати іншим шляхом. Диференційне рівняння приросту біомаси

$$\frac{dc}{d\tau} = k\cdot c \Rightarrow \ln c = k\tau + \ln c \Rightarrow C = ce^{k\tau} \quad (4)$$

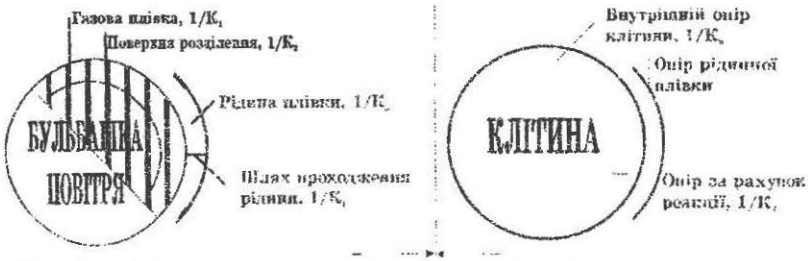
**Опір масопередачі в процесах аерації.**

Процес доставки кисню до культуральної маси в сталому стані швидкості та доставки кисню шляхом розчинення його в рідині дорівнює швидкості його використання мікроорганізмами. Ця швидкість виражається

$$C_к V_k = k_p \cdot f(C^*_p - C_p) \Rightarrow k_p f = \frac{C_k V_k}{C^*_p - C_p} \quad (5)$$

де $C_k$ – концентрація кисню в клітині; $V_k$ – витрати кисню.

Отримано, що $k_p f = 2{,}303$.




На абсорбцію кисню в культуральній рідині впливають:

– перемішування;
– висота шару рідини в апараті;
– розподілення повітря;
– швидкість повітряного потоку;
– розчинність кисню;
– фізичні властивості ферментних рідин.

*Перемішування* сприяє ефективності аерації за рахунок трьох складових:

1) збільшується поверхня масопередачі, так як розбивається потік повітря на маленькі бульбашки;

2) дякуючи циркуляції рідини збільшується час контакту бульбашок і рідини;

3) збільшується турбулентний зсув, при цьому зменшується товщина дифузійної плівки рідини.

Встановлено, що коефіцієнт ефективності аерації пропорційний витраченій потужності на одиницю об'єму

$$k_p f = cN^{0,95}_{пит} \qquad (6)$$

Вплив висоти шару рідини $H_p$ на ефективність аерації для $H_p/D = 2$ - $k_p f$ збільшується в 1,4 рази.

Для ферментаторів з механічним перемішуванням

$$k_p f = A \cdot \omega^{0,67} \qquad (7)$$

де A = const, $\omega$ - лінійна швидкість кисню.

Розчинність кисню пропорційна тиску у газовій фазі

$$C^* = mP_{O_2}.$$

При t = 25°C величина $C^*$ = 0,2 ммоль/л, $P_{O_2}$ = 0,21 мм. рт. ст. ⇒ m = 1.

Для стандартних ферментаторів витрати енергії рівні

$$N_{пит} = \frac{N}{V} = 0,18 \div 1,8 \ \frac{кВт}{м^3}$$

$$\omega = \frac{V_{пов}}{S} = 15...60 \ \frac{м}{год}$$

Для порівняння ефективності аерації різних систем аерації і перемішування використовують

$$E = \frac{\left(G/L\right)\cdot\tau}{N/L} \qquad (8)$$

де G- витрати кисню, м$^3$; L – об'єм рідини, м$^3$; N – потужність, кВт; τ - час, год.

## Тепловий баланс процесу ферментації.

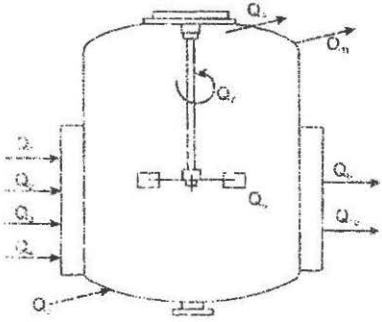


*Рис.4.2.*

$Q_1$-$Q_4$ – тепло, яке приноситься технологічними потоками (культуральна рідина, мінеральні солі, субстрат, технологічна вода);

$Q_5$ – тепло, яке вноситься аерованим газом;

$Q_6$ – тепло біохімічного перетворення;

$Q_7$ – тепло, яке виділяється при механічному перемішуванні;

$Q_8$ – тепло, яке відводиться теплообмінним пристроєм;

$Q_9$ – тепло, яке відводиться при випаровуванні;

$Q_{10}$ – тепло, яке відводиться з технологічними потоками;

$Q_{11}$ – теплові втрати в навколишнє середовище

Розрахунок кількості тепла, яке виділяється при ферментації, необхідний для визначення поверхні теплообміну та вибору раціональної конструкції теплообмінних пристроїв.

Тепловий ефект біосинтезу рівний сумі теплоти згорання речовин q, які приймають участь в реакції

$$Q_б = \sum q = q_{ПС} - q_{КШ} \qquad (9)$$

Сукупність реакцій біосинтезу

$$S + M_0 = M + P + P_Ж \qquad (10)$$

де S – споживаний субстрат (живильні речовини середовища); $M_0$ – засівний матеріал; M – біомаса продуцента; P – цільовий продукт біосинтезу; $P_Ж$ – невикористані продукти життєдіяльності.

Тепловий ефекти біосинтезу

$$Q_б = q_S + q_{M_0} - q_M - q_P - q_{P_Ж} \qquad (11)$$

де $q_i$ – теплота згорання речовин, кДж/кг.

Коефіцієнт використання енергії

$$\varphi = \frac{q_м - q_{м_0} + q_р}{q_в} \qquad (12)$$

$\varphi$ = const.

Тепловий ефект згорання синтезованих речовин

$$Q_в \approx \frac{1-\varphi}{\varphi}(q_м - q_{м_0} + q_р) \qquad (13)$$

Тепловий ефект перемішування

$$Q_т = N \cdot \tau; \quad Q_т = R \cdot N_\Sigma \qquad (14)$$

де $\tau$ - термін перемішування, с; $R = 3{,}6 \cdot 10^3$ кДж/(кВт).

Температура повітря різниться от температури рідини на 0,3°С.

$$t_{пов} - t_р = 0{,}3$$

Тепло, яке виводиться аерованого газом

$$Q_в = G_{пов} \cdot I \qquad (15)$$

$$I = (0{,}34 + 0{,}47x)t_{вих}, \qquad (16)$$

де x – вологоємкість газу;

Кількість біологічного тепла, визначена в одиницях часу при біосинтезі 1 кг мікробної маси

$$Q_б = \alpha^q \frac{dx}{dt} \cdot V \qquad (17)$$

де $\alpha^q$ – питомий коефіцієнт тепловиділення; dx/dt – швидкість утворення біомаси мікроорганізмів; V – робочий об'єм біореактора.

$$\alpha^q = (25{,}9 \div 26{,}5) \cdot 10^3 \text{ кДж/кг}$$

**Визначення оптимального моменту закінчення процесу ферментації.**

Кінетику біосинтезу можна зобразити:

Швидкість процесу накопичення біомаси v, рівна тангенсу кута нахилу дотичної до кривої а. Накопичення біомаси максимальне в точці d (точка перегинання).

$З_1$ – затрати, які пропорційні терміну ферментації і оберемо пропорційні

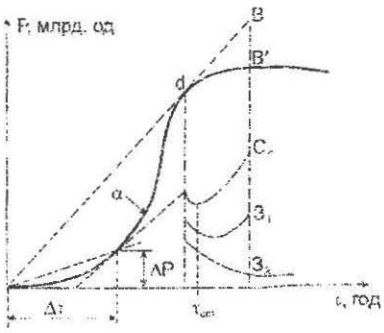



*Рис.4.3.* Кінетика накопичення біомаси P = P(t).

...німальною продукту і заробітній платні, цеховим витратам, амортизації основних фондів, енергетичні затрати на ферментацію.

$З_2$ – затрати обернено пропорційні виходу продукту і не залежать від терміну ферментації: витрати на сировину, енергетичні витрати на приготування живильного середовища і виготовлення посівного матеріалу, стерилізацію

$$З_1 = \frac{A}{P}\tau; \qquad З_2 = \frac{B}{P}$$

Собівартість продукту

$$C_p = З_1 + З_2 \text{ грн/млрд. од.}$$

*Тема 5*

## ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ КУЛЬТИВУВАННЯ МІКРООРГАНІЗМІВ НА ТВЕРДИХ ЖИВИЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Технологічне обладнання для культивування мікроорганізмів на твердих живильних середовищах називають ростильними установками.

Культивування мікроорганізмів на сипучих середовищах має ряд переваг над культивуванням на рідких живильних середовищах:

– швидкість біосинтезу вища в 5 – 8 разів;

– вологість живильного середовища менша в 1,5...2 рази.

До сьогоднішнього часу не розроблено достатньо надійних механізованих ростильних установок.

**Класифікація обладнання для культивування мікроорганізмів на твердих живильних середовищах.**

1. Камерні ростильні установки.

2. Механізовані ростильні установки з вертикально розташованими кюветами.

3. Механізовані установки типу ВИС-42Д.

4. Стрічкові конвеєрні установки типу 4Г-КСК циклічної і безперервної дії.

5. Пластинні вібраційні агрегати безперервної дії.

6. Установки колонного типу з об'ємним аеруванням.

7. Ростильні установки барабанного типу.

*Камерні ростильні установки з горизонтально розташованими перфорованими кюветами.*

Відстань між полицями 80...100 мм. Етажерки встановлюються в приміщеннях розміром 10000 х 2800 х 2100 мм з двома дверима, одна з яких з'єднана з завантажувальним, а інша – з розвантажувальним коридором. Кювета зображена на малюнку 5.2.

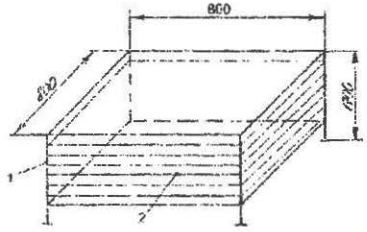



*Рис.5.1.*
1- етажерка; 2- кювета.

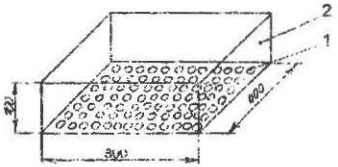



*Рис.5.2.*
1- перфороване днище;
2- бокові стінки.

Над ростильними камерами встановлюються індивідуальні кондиціонери, які подають повітря температурою 22...32°С і відносною вологістю 96...98%. У ростильну камеру завантажують 18 – 20 етажерок, на яких встановлені 9...10 кювет на кожній стороні. В ростильній камері з однієї сторони подається кондиційоване повітря, а з іншої – забирається. Висота живильного середовища в кюветі – 3...5 см. Кратність обміну – 8.

Механізовані ростильні установки з вертикально розташованими кюветами.

*Ростильна установка конструкції Соловйова.* (Рис. 5.3).

Касети 2 – перфоровані металеві стінки, через які подається повітря. Камера оснащена штуцерами для підведення пари, води і відведення конденсату. Для вивантаження культури використовується дебалансний вібратор 6. Недолік даного апарату: мала продуктивність, утруднення при вивантаженні, недостатня герметизація при вивантажуванні, великі витрати повітря на відведення фізіологічного тепла.

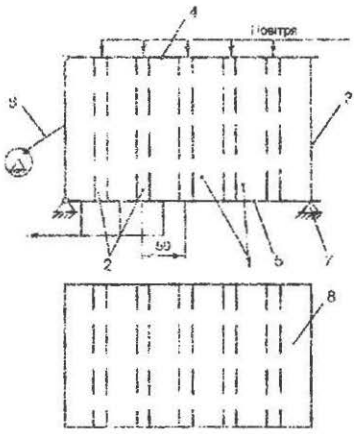



*Рис.5.3.*
1- кювета; 2- касети; 3- бокові стінки; 4- відкидна кришка; 5- відкидне днище; 6- вібратор; 7- пружна опора; 8- металева ємність.

*Установки для статико-динамічного вирощування культур* мають слідуючі стадії – середовище деякий час знаходиться в нерухомому стані, а потім періодично підлягає примусовому руху, розрихлюється і перемішується. Під час статичної фази подається повітря температурою 32 – 35°С і вологістю 96 – 98%. Через рівні проміжки часу продукт пересипається з полки на полку.

*Ростильна установка типу ВИС-42Д.* (Рис. 5.4).

Кожна полиця складається із поворотних пластин, які пересипають продукт

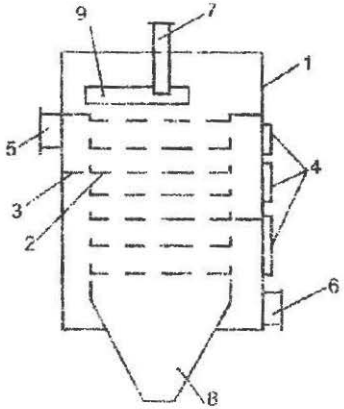
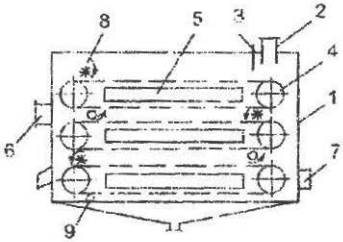



*Рис.5.4.*
1- каркас; 2- рухомі полиці;
3- внутрішні перегородки;
4- лази;
5; 6- патрубки підведення
та відведення повітря;
7- патрубок подачі продукту;
8- вивантажувальний бункер;
9- завантажувальний пристрій.

на нижню полицю. В установці 20 полиць. В другій та третій зонах встановлюється температура 27 – 29 °С. На 1 м³ камери можна завантажити 41 кг сухих висівок. По закінченні роботи камеру миють гарячою водою, стерилізують на протязі 2 годин парою Т = 120...130°С.

*Конвеєрна ростильна установка типу 4Г-КСК.* (Рис. 5.5).

*Рис.5.5.*
1- корпус установки; 2- завантажувальний пристрій; 3- шибер; 4- стрічковий транспортер; 5- калорифер; 6- патрубки підведення та відведення повітря, 7- розрихлювач; 8- очищувач сітки.




При завантажуванні верхньої стрічки живильне середовище витримується на протязі 9 год. Потім перевантажується на нижню стрічку, а верхня знову завантажується. Час вирощування – 36 годин. Висота шару середовища на стрічці – 50 мм. Кількість висівок на стрічці – 270...300 кг. Швидкість стрічки (0,14...1,0) м/с. Розрихлювач – вал з лопатками у вигляді голок, які обертаються у напрямку руху середовища.

Очищувач – гумовий вал, який обертається у зворотну сторону руху стрічки.

*Вібраційна ростильна установка* основана на бездерервному руху вібруючого живильного середовища (рис. 5.6).

Частота коливань 10 – 18 Гц і середовище інтенсивно перемішується. частина виділеного тепла відводиться водою, при цьому витрати повітря зменшуються в 4 рази і становить 500 м³ на 1 т культури. Швидкість руху середовища на лотку (2 – 3) мм/с.

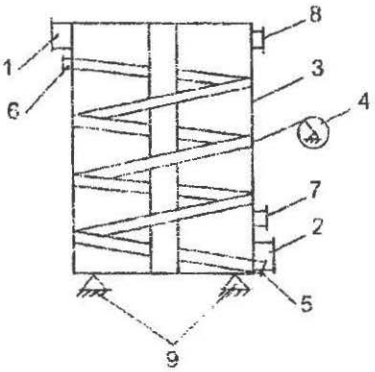



*Рис.5.6.*
1, 2- патрубки підведення та відведення живильного середовища; 3- корпус установки. 4- вібратор; 5, 6- патрубки підведення та відведення води; 7, 8- патрубки підведення та відведення повітря; 9- пружна опора.

*Установки колоного типу.*
*Апарат конструкції ВНДІбіотехніки.*

Розрівнювач 4 представляє собою лопатки, на яких встановлені сопла, через які поступає стерильне повітря, що підводиться через вал 14. Перфоровані пластини 5 закріплені консольно і мають можливість обертатися навколо поворотної осі. Для охолодження і відведення тепла, що виділяється ростильною культурою, встановлено змійовик 6 і сорочка охолодження 7, у які подається вода. Засіяне стерильне середовище завантажується через люк 2, лопатками 4 рівномірно розподіляється по площі перфорованих пластин 5 першої секції апарату. Через 6 годин перфоровані платини переводяться у вертикальний стан і живильне середовище рівномірно розподіляється на поверхні другої перфорованої пластини. А першу секцію завантажують новою порцією середовища. Шість секцій апарату завантажується через 36 год. Під час культивування через патрубок 8 подається стерильне повітря. До свіжезавантаженного середовище підводиться тепле стерильне повітря, яке підігрівається пристро-

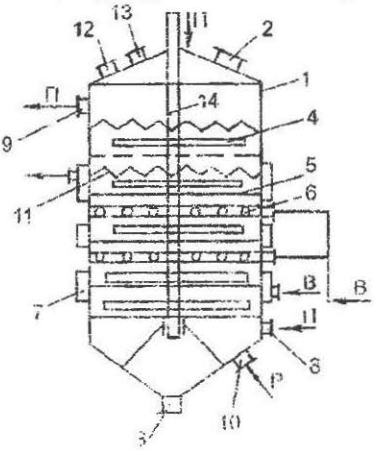



*Рис.5.7.*
1- корпус апарату; 2, 3- люк для завантажування та розвантажування; 4- розрівнювальні лопатки; 5- перфоровані пластини; 6- охолоджуючий змійовик; 7- охолоджувальна сорочка; 8, 9 патрубки подачі та відведення стерильного повітря; 10- патрубок для подачі пари; 11- теплонагрівальні елементи; 12- патрубок для повітряника; 13- патрубок для манометра; 14- порожнинний вал.

єм 11. Апарат стерилізується при тиску 0,3 МПа на протязі 1,5 – 2 годин. Шар стерильного середовища на пластинах 5 складає 300 – 500 мм.

*Шнековий ростильний апарат.* (Рис. 5.8).

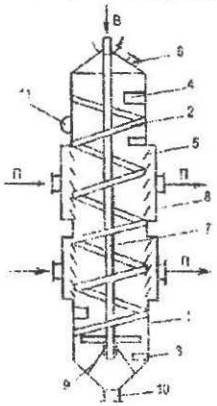


*Рис.5.8.*
1- корпус; 2- порожнинний шнек; 3- контрпальці; 4- контрплита; 5- перфоровані стінки для подачі та відведення стерильного повітря; 6- патрубок для поступлення стерильного живильного середовища; 7- порожнинний вал; 8- сорочка; 9- підпятник; 10- патрубок вивантажування культури; 11- люк

По висоті колони, яка складається із царг, знаходяться люки обслуговування. Швидкість руху культуральної маси в середині колони визначається часом вирощування культури. Витки шнека 2 являються переривчатими. Контрпальці 3 призначені для подрібнення вирощувальної культури. Контрплита 4 призначена для направлення руху живильного середовища до шнеку 2 і на шнеку 2 попереджає обертання середовища на шнеку. Відведення тепла від культури відбувається шляхом подачі холодної води через вал 7 та шнека 2. Стерильне подається через сорочку 8 і перфорованої стінки 5. Час знаходження по зонам: верхня – 12 год, друга – 12...14 год, нижня – 8...12 год.

*Пластинчатий ростильний апарат.* (Рис. 5.9).

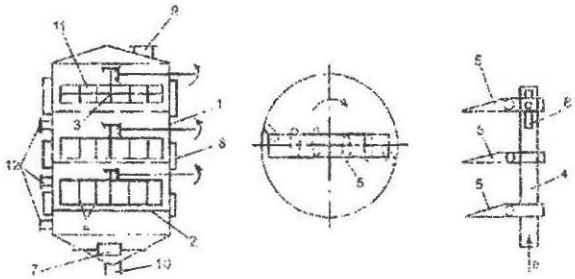


*Рис.5.9.*
1- корпус апарату; 2- перфоровані пластини; 3- привідний вал; 4- направляючі; 5- ножі; 6- система регулювання ножа по висоті; 7- лопатевий зворушувач; 8- теплообмінна сорочка; 9, 10- патрубки для завантажування і розвантажування стерильного живильного середовища і готового продукту; 11- переміщуючий пристрій; 12- штуцер для повітря.

Засіяне живильне середовище завантажується через люк 9 і включається перемішуючий пристрій 11. По закінченні першої фази культивування повертають пластини 2 і скидається середовище в 2 секцію і включається перемішуючий пристрій другої секції. Через 36 – 48 годин готову культуру за допомогою зворушувача 7 вивантажують. Інтенсивність перемішування вибирається в залежності від фази росту.

**Ростильні установки барабанного типу.**

*Ростильна установка фірми "Валерштейн" (США).* (Рис. 5.10).

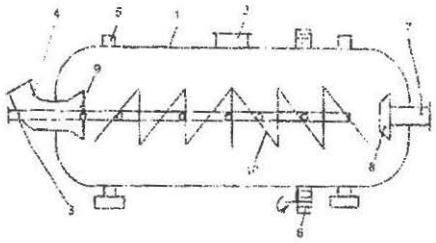


*Рис.5.10.*

1-корпус; 2-завантажувальний і розвантажувальний лаз; 3-патрубок подачі води; 4-патрубок подачі стерильного повітря; 5-опорний бандаж; 6-привід барабана; 7-привід барабана; 8-патрубок відведення повітря; 9-дифузор; 10-зрихлювач.

Бандажі 5 встановлюються на катки фундаменту. У барабан завантажується живильне середовище в кількості 2000 кг. Частота обертання барабана 1 хв$^{-1}$.

*Апарат для вирощування мікроорганізмів-продуцентів білку.* (Рис. 5.10).

Пшеничні висівки завантажують через лаз 2. Через патрубок 4 вводять пар для стерилізації живильного середовища, яке стерилізують при тиску 0,2...0,3 МПа на протязі 60...70 хв. Потім середовище охолоджують за рахунок тепловіддачі через барабан. Потім вводиться стерильна вода і посівний матеріал через патрубки 4 і 5. Завантаження барабана 3...5 кг/м$^3$. Підпружинені патрубки 8 ударяються по штифту 9 і вібру-

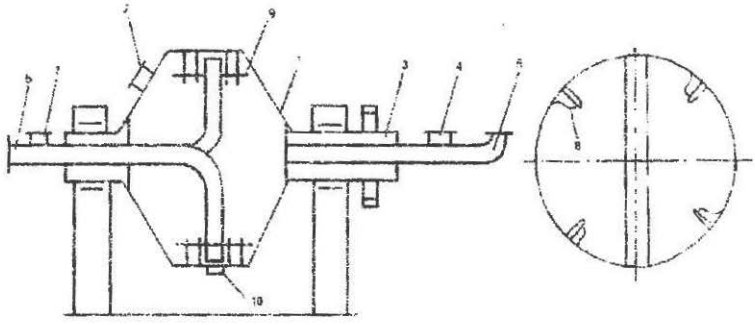


*Рис.5.11.*

1- барабан; 2- завантажувальний лаз; 3- порожнині цапфи; 4, 5- патрубки для подачі пари, стерильної води, стерильного повітря, засівної культури. 6, 7- патрубки для виведення вирощеної культури, пари; 8- пружина; 9- штифт; 10- пробка.

ість, що створює хвилеве коливання повітря в барабані. Після закінчення процесу культивування в барабан по трубці 4 вводиться стерильна вода в пропорції 1:15 для суспензування культури мікроорганізмів. Вивід суспензії відбувається через патрубок 6 шляхом витискання опорою. Промивні води виводяться через патрубок, який закритий пробкою 10.

*Установка для поверхневого вирощування мікроорганізмів з екстракцією культури.* (Рис. 5.12).

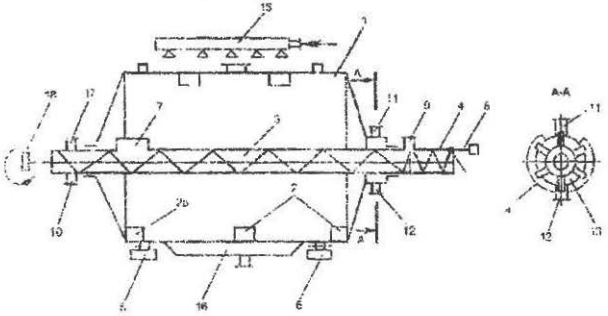


*Рис.5.12.*

1- барабан; 2- лопатки; 3- екстрактор; 4- прес; 5, 6- підтримуюча і привідна опори; 7- завантажувальний пристрій екстрактора; 8- запірна плита; 9- патрубок подачі очищеного повітря; 10- патрубок відведення екстракту; 11- патрубок подачі культурального середовища; 12- патрубок подачі очищеного повітря; 13- цапфа; 14- радіальний проріз (отвір); 15- зрошувач; 16- збірник води охолодження; 17- патрубок відведення повітря. 18-привід шнеку і преса.

Установка дозволяє інтенсифікувати процес вирощування мікроорганізмів шляхом пульсуючої подачі культурального середовища та повітря і отримати екстракт із вирощеної культури. Для переміщення живильного середовища по барабану призначені лопатки 2. На патрубку 17 встановлена фільтрувальна тканина (наприклад тканина Петрянова). Швидкість переміщення живильного середовища в барабані 1 регулюється шляхом зміни обертів барабана та кутом нахилу лопаток. Остання лопатка 2 призначена для подачі вирощеної культури в завантажувальний пристрій екстрактора 7. Відведення тепла від барабану 1 відбувається шляхом зрощення зовнішньої поверхні барабану.

## *Тема 6*

## ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ КУЛЬТИВУВАННЯ МІКРООРГАНІЗМІВ НА РІДИННИХ ЖИВИЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Біосинтез мікроорганізмів-продуцентів біологічно активних речовин залежить від наступних факторів: температури, pH середовища та вирощуваної культури, концентрації розчиненого кисню, терміну культивування, конструкції і матеріалу обладнання.

Апарати для глибинного вирощування мікроорганізмів, які називаються ферментаторами, класифікуються по наступним ознакам:

– по способу культивування: апарати періодичної та безперервної дії;

– по стерильності: герметичні і апарати, що не потребують суворої герметичності;

– по конструктивній ознаці на ферментатори: з дифузором і турбіною, з обертаючим аератором, з механічними мішалками, з зовнішнім циркуляційним контуром; колонні ферментатори з ежекційною системою аерації;

– по способу підведення енергії і організації перемішування: апарати з підведенням енергії до газової фази, апарати з підведенням енергії до рідинної фази та комбіновані.

В мікробіологічній промисловості культивування БАР (біологічно активних речовин) проводиться періодичним способом в стерильних умовах.

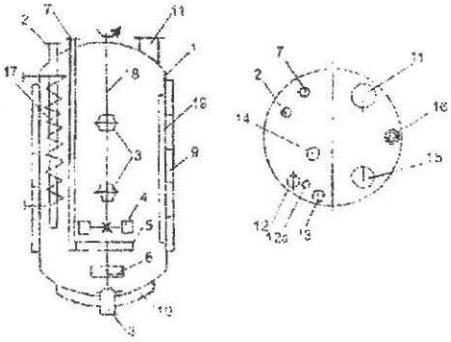
**Ферментатори для стерильного культивування мікроорганізмів** працюють на протязі технологічного процесу в стерильних умовах.

*Ферментатори з механічним перемішуванням барботажного типу* – використовуються для продуцентів БАР (рис. 6.10).

Барботер 5 виконаний у вигляді ромба з перфорованими отворами діаметром 3 мм, які виконані у шаховому порядку і спрямовані вверх. Сорочки 9 складаються із 6 – 8 секцій. Поверхня охолодження – 60 м$^2$. Для стерилізації живильного середовища використовують змійовиковий підігрівач 17. Стерилізація проводиться при температурі 130 – 140°С. Тиск під час ферментації складає 50 кПа. Витрати повітря – 1 м$^3$/м$^3$ хв. Ферментатори бувають наступного об'єму: 50, 63, 100 м$^3$. В ферментаторах значного об'єму встановлюються відбійники 19, які забезпечують відсутність застійних зон. Відведення із апарату культуральної рідини відбувається при допомозі стиснутого стерильного повітря.

*Рис.6.1.*

1- корпус; 2- завантажувальний патрубок; 3- турбінна мішалка; 4- лопатева мішалка; 5- барботер; 6- гвинтова мішалка; 7- патрубок для підведення повітря; 8- патрубок для вивантажування БАР; 9, 10- сорочки охолодження, 11- лаз; 12- патрубок подачі піногасника; 13- патрубок для виведення відпрацьованого повітря; 14- патрубок подачі посівного матеріалу; 15- оглядове вікно; 16- запобіжний клапан; 17- змійовиковий підігрівач; 18- привідний вал.



**Ферментатори з пневматичним перемішуванням і аеруванням середовища** обладнані форсунками, дифузорами, барботерами для подачі повітря. Повітря використовується для перемішування вирощуваної культури, забезпеченням мікроорганізмів киснем і відведенням утворених метаболітів.

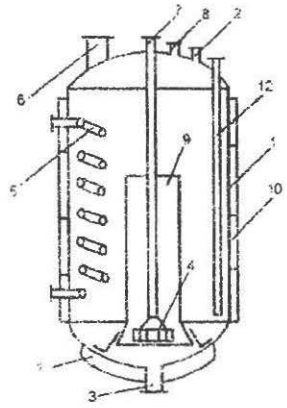


*Рис.6.2.*

1- корпус ферментатора; 2- патрубок для завантажування; 3- патрубок для розвантажування; 4- аератор; 5- змійовик; 6- лаз; 7, 8- патрубки для подачі і виведення повітря; 9- дифузор; 10,11- охолоджувальні сорочки;12- труба для передавлення.

*Циліндричний ферментатор. (Рис. 6.2)*

Аеруючим пристроєм являється дифузор 9, виконаний у вигляді циліндра з розтрубом біля основи. Повітря під тиском при допомозі направляючих лопаток вводиться в аератор по дотичній до кола розтрубу і придає обертальний рух повітряно-рідинній емульсії. Одночасно відбувається циркуляція середовища по дифузору. Відбувається інтенсивне перемішування та аерування. Ферментатор працює під надлишковим тиском. Об'єм ферментатора 25, 49, 63, 200 м$^3$. Недолік даного типу ферментатора: низька порівняно з ферментаторами з механічним перемішуванням величина робочого об'єму при сильно пінних середовищах.

*Ферментатор з форсунковим підведенням повітря* (рис. 6.3) представляє собою циліндр, в днищі якого по колу розміщені форсунки, що розпиляють стиснене стерильне повітря у вигляді факелу. Форсунки направлені вверх. Повітря, що виходить з форсунки, ру-

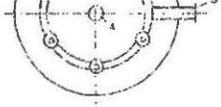


*Рис.6.3.*

1- корпус ферментатора; 2- форсунки; 3- патрубок для подачі стерильного повітря; 4- патрубок для розвантажування.

хається з великою швидкістю, диспергується у вирощуєму культуру і утворюється повітряно-рідинна емульсія.

Ферментатори даного типу бувають невеликого об'єму 10...15 м$^3$ і використовуються для вирощування посівного матеріалу в стерильних умовах.

**Ферментатори з інтенсивним масообміном.**

Швидкість руху середовища в апараті 2...3 м/с.

*Ферментатор ФВО-40-0,6.* (Рис. 6.4).

У нижній частині циркуляційної труби 14 знаходиться перемішуючий пристрій 2, виготовлений у вигляді гвинта. Нижні направляючі лопатки 15 вертикальні, а верхні знаходяться під кутом до горизонталі. Верхня частина циркуляційної труби 14 виконана у вигляді трубчатого теплообмінника. Лази 13 призначені для миття апарату. Піногасячий пристрій 9 представляє собою блок конусних дисків з ребрами

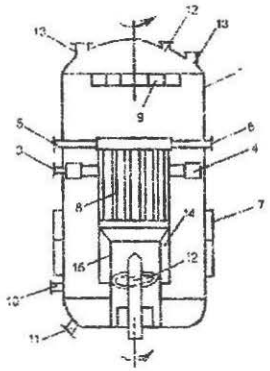


*Рис.6.4.*

1- корпус ферментатора; 2- перемішуючий пристрій; 3- патрубок подачі повітря; 4- повітряний короб; 5, 6. патрубки для подачі і відведення води; 7- сорочка охолодження; 8- трубчатий теплообмінник; 9- піногасячий пристрій; 10, 11- патрубки для подачі середовища і відведення продукту; 12- патрубок відведення повітря; 13- лаз; 14- циркуляційна труба; 15- направляючі лопатки.

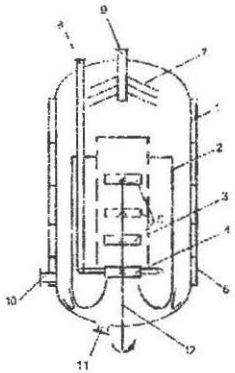
жорсткості. Апарат працює під тиском 0,3 МПа. Апарат може працювати в періодичному або безперервному режимі. Стерильне повітря подається безперервно в повітряний короб і ежектором в рухоме середовище. Обертальний рух середовища забезпечується за рахунок нахилених лопаток 15. Живильне середовище поступає в апарат через ежектор 10.

*Ферментатор фірми "Хеман"* (рис. 6.5) – використовується для процесів культивування, які вимагають інтенсивної турбулізації.

Внутрішній дифузор 3 виконаний з отворами різного діаметра. На привідному валу 12 розміщені насос 4 і мішалки 5. У зоні розміщення мішалок отвори мають більший діаметр. Для гашення піни встановлений механічний піногасник тарілчастого типу 7 із патрубками для відведення відпрацьованого повітря 9.

*Рис.6.5.*

1- корпус ферментатора; 2, 3- зовнішній і внутрішній дифузор; 4- насос; 5- мішалки; 6- сорочки охолодження; 7- піногасник; 8, 9- патрубки для подачі і відведення повітря; 10, 11- патрубки для підведення живильного середовища і відведення продукту; 12- привідний вал.



***Ферментатори для нестерильних процесів культивування мікроорганізмів.***

До нестерильних процесів культивування мікроорганізмів відносяться процеси вирощування продуктів кормових дріжджів. В цих апаратах відсутній паровий повітряний захист обертаючих валів і деякі інші елементи.

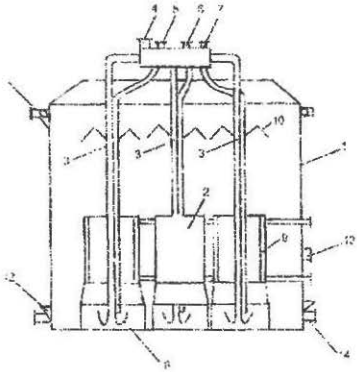


*Рис.6.6.*

1- корпус; 2- дифузор; 3- трубка для подачі повітря; 4- патрубок для подачі повітря; 5, 6, 7- патрубки подачі живильного середовища, аміачної води і посівних дріжджів; 8- кювети; 9- охолоджувальна сорочка; 10- відбійники; 11- патрубок води для зрошування; 12- збірник зрошувальної води; 13- патрубок відведення культуральної рідини; 14- патрубок відведення миючих вод.

*Ферментатори з пневматичним перемішуванням і внутрішніми циркуляційними контурами* (рис. 6.6) - апарат системи Лефрансуа. Ємкість апарату 250, 320, 600 1200 м$^3$. Конструкція апарата має особливість, що піна гаситься під тяжінням стовпа рідини при її циркуляції і відсутня системи механічного піногасіння. Кратність циркуляції 1,5...2 об'єму робочої рідини за хвилину. Охолодження ферментатора проводиться зрошуванням зовнішньої стінки та подачі рідини в сорочки дифузора. Витрати повітря 20 м$^3$ на 1 кг сухих дріжджів.

В середині апарату встановлено 4 дифузора 2, які створюють самостійні циркуляційні потоки. Через колектор 4 та трубку 3 подається повітрі. Кінець труби 3 закінчується кюветою 8, у яку подаються живильне середовище, аміачна вода та посівні дріжджі. Живильне середовище переливається через край кювети, змішується з повітрям, яке виходить через щілини з під кювети. Утворена повітряно-рідинна емульсія підіймається вверх по дифузору 2 до відбійників 10, руйнується і стікає вниз. Зовнішнє охолодження апарату відбувається зрошувачем 11.

Використання повітророзподільних систем барботери, форсунки вимагає значних витрат повітря і електроенергії. Для більш економних витрат повітря і електроенергії створені різноманітні конструкції ферментаторів з механічними циркуляційними системами аерації. У таких системах аерація повітря відбувається найтонкішими струменями, що поліпшує процес і економить витрати повітря.

*Ферментатор системи Вальдгофа.* (Рис. 6.7).

Привідний вал 11 обертається зі швидкістю 300 хв$^{-1}$ і повітря виходить із кільцевих отворів сегнерова колеса 6. Утворюються два циркуляційні контури: у центрі ферментатора і в зовнішній зоні. Введене повітря і вирощувальна культура утворюють емульсію. В даному апараті відсутні системи піногасіння.

*Ферментатор конструкції ВНДІбіотехніки* (рис. 6.8) – забезпечує ефективне відведення тепла, яке виділяється під час життєдіяль-

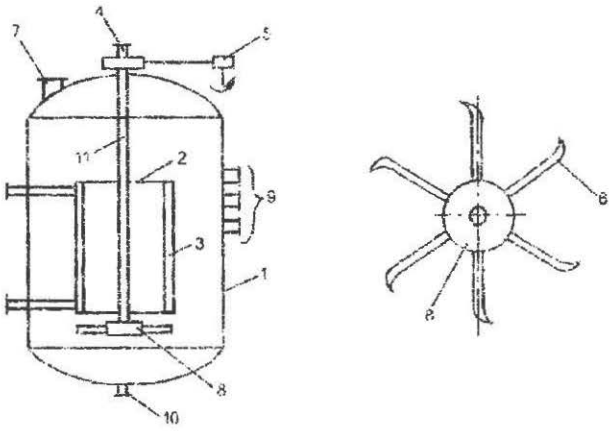



*Рис.6.7.*
1- корпус; 2- дифузор; 3- охолоджувальна сорочка; 4- патрубок для подачі повітря; 5- привід розподільчого пристрою для повітря; 6- сегнерове колесо; 7- патрубок відведення повітря; 8- розподільча повітряна коробка; 9- патрубки подачі живильного середовища, аміачної води і посівних дріжджів; 10- патрубок відведення культуральної рідини; 11- привідний вал

ності мікроорганізмів. В даному апараті реалізоване прискорене відведення тепла, яке підвищує його продуктивність.

Турбінне колесо 2 знаходиться в кільцевій камері 6. Кільцева камера має потоку 13 для циркуляції культуральної рідини.

Рідина засмоктується обертаючим турбінним колесом 2 і з великою швидкістю викидається з кільцеві протоки 13 камери 6. За рахунок падіння тиску в кільцевих протоках відбувається підсмоктування повітря в кільцеву камеру і подрібнення його в рідинній фазі до найдрібніших бульбашок. Газорідинна суміш підіймається вверх між корпусом 1 та циліндричною трубою охолоджувача. Повітря вилучається через патрубок 11 і рідина знову засмоктується турбінним колесом. В кінцевому зазорі 9 охолоджувача 14 закипає фреон, який підіймається по трубі 15 до колектора конденсатора 7, де він конденсується і утворений конденсат знову поступає в кільцевий зазор 9 під дією сил тяжіння.

*Колонні ферментатори* поділяються на ферментатори тарільчастого типу та ферментатори з ежекторними системами аерування. Колонні апарати мають велике співвідношення між висотою та діаметром. Переваги колонних апаратів:

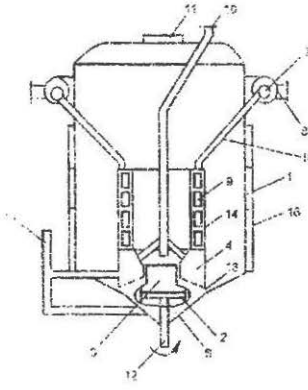
– простота конструкцій;
– велика одинична продуктивність;
– можливість інтенсифікації процесів;
– відсутність рухомих частин;
– незначна зайнята площа.

*Струменеві ферментатори* (рис. 6.9) основані на методі використання так званих затоплених струменів. Об'єм ферментатора 1000 м$^3$.

Відцентрові насоси 6 виконують функції дегазації рідини і нагнітають рідину на вихід напірного трубопроводу 2. Культуральна рідина стікає по трубам 5 у вигляді кільцевого потоку. Трубу 5 вкружують до

*Рис.6.8.*

1- корпус; 2- турбінне колесо; 3- усмоктувальний патрубок; 4- повітряний колектор; 5- повітропровідний трубопровід; 6- кільцева камера; 7- колектор-конденсатор; 8- охолоджуємий пристрій; 9- кільцеві зазори; 10- патрубок для подачі живильного середовища; 11- патрубок відведення повітря; 12- привідний вал; 13- кільцева протока; 14- охолоджувач; 15- труба; 16- охолоджувальна сорочка.



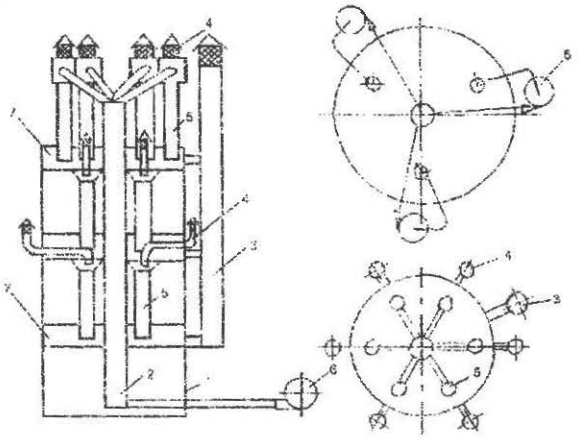


*Рис.6.9.*

1- корпус апарату; 2- напірний трубопровід; 3- труба виходу відпрацьованого повітря; 4- труба для підведення повітря; 5- зливні труби культуральної рідини; 6- циркуляційний насос; 7- збірник культуральної рідини.

лизу і в нижній їх частині створюється вакуум. Через труби 4 в область зниженого тиску засмоктується повітря, утворюється гомогенна суміш повітря і рідини. Бульбашки газу підіймаються з дна збірників 7 і проходять знову через шар турбулізованої рідини. Швидкість рідини в трубах 5 складає 8 – 12 м/с. При цьому досягається висока дисперсність розподілення повітря. У випадку зменшення кількості циркуляційної рідини дисперсність повітря збільшується і воно рівномірно розподіляється по всьому об'єму ферментатора. Процес аерування регулюється швидкістю газопередачі. Відведення тепла відбувається у спеціальному виносному теплообміннику. Апарат використовується при вирощуванні мікроорганізмів у нестерильних умовах.

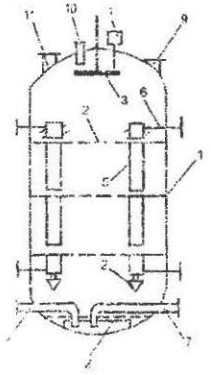


*Рис.6.10.*

1- корпус апарату; 2- контактний пристрій; 3- механічний піногаситель; 4- автомат імпульсної подачі піногасника; 5- зливні стакани; 6- трубчастий теплообмінник; 7- патрубок подачі повітря; 8- патрубок відведення продукту; 9- патрубок підведення живильного середовища; 10- патрубок відведення відпрацьованого повітря; 11- лаз.

*Ферментатор з контактними пристроями* (рис. 6.10) призначений для культивування мікроорганізмів в періодичному або безперервному режимах.

Об'єм апарату 100 м³. Контактні пристрої представляють собою перфоровані тарілки з переливними стаканами 5. Вихідний потік газорідинної суміші і низхідний потік культуральної рідини забезпечують інтенсивне перемішування і аерацію культури, яка росте. В апараті використовується як механічне, так і хімічне піногасіння.

*Ферментатор з екстракційною системою аерування* (рис. 6.11) виконаний у вигляді циліндричної ємкості об'ємом 800 м³, розділений на 12 секцій. Кожна секція обладнана перемішуючим і аеруючим пристроями. Культуральна рідина проходить послідовно всі секції і виходить із останньої з максимальною концентрацією біомаси.

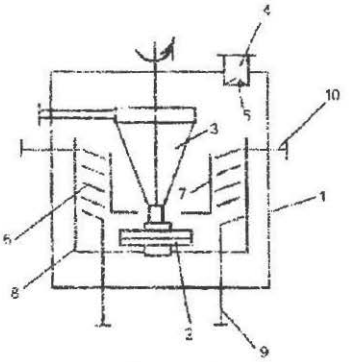



*Рис.6.11.*
1– корпус; 2– ежекційний пристрій; 3– повітропровід; 4– патрубок відведення відпрацьованого повітря; 5– піногасник.

## *Тема 7*

## АДСОРБЦІЯ

Адсобція – процес поглинання одного чи декількох компонентів із газової суміші чи розчинів твердою речовиною – адсорбентом. Процеси адсорбції, так як і інші масообмінні процеси – зворотні. Процес виділення поглинутої речовини із абсорбенту називається процесом десорбції. Адсорбція використовується головним чином при невеликих концентраціях поглинаємої речовини в початковій суміші, коли потрібно досягти повного вилучення адсорбтива. Коли концентрація поглинаємої речовини в початковій суміші значна – використовується абсорбція.

Процеси адсорбції використовуються:

– при очищенні і сушці газів;

– очищені і освітлені розчинів;

– розділенні сумішей газів і парів (вилучення летучих розчинників із суміші – рекуперація летучих розчинників).

Процеси адсорбції часто супроводжуються гетерогенним каталізом, коли початковий реагент адсорбують на каталізаторі, а продукти реакції десорбують. Наприклад, при каталітичному окисленні двоокису сірки в триокис на поверхні платинового каталізатора.

Різниться хімічна та фізична адсорбція. *Фізична адсорбція* зумовлена взаємним притягненням молекул адсорбенту і адсорбата під дією сил Ван-Дер-Ваальса і не супроводжується хімічною взаємодією адсорбованої речовини і поглинача. При *хімічній адсорбції (хемосорбції)* за рахунок хімічної реакції між молекулами поглинаючої речовини та поверхневими молекулами поглинача виникає хімічний зв'язок.

**Характеристика адсорбентів та їх класифікація.**

В якості адсорбентів використовуються тверді речовини з великою питомою поверхнею, віднесеної до одиниці маси. Капілярні канали адсорбентів – пори, в залежності від їх діаметра поділяються:

макропори – $> 2 \cdot 10^{-4}$ мм;

перехідні пори – $6 \cdot 10^{-6} \ldots 2 \cdot 10^{-4}$ мм;

мікропори – $2 \cdot 10^{-6} \ldots 6 \cdot 10^{-6}$ мм.

Макропори являються транспортними каналами для адсорбуємих молекул. Розміри мікропор наближаються до розмірів адсорбуємих молекул і адсорбція в мікропорах призводить до заповнення їх об'єму.

Абсорбенти характеризуються поглинальною або *адсорбційною здатністю*, яка визначається концентрацією адсорбтива в одиниці маси або об'єму адсорбенту. Поглинальна здатність адсорбенту до даної речовини залежить від температури, тиску та концентрації речовини, що поглинається. Максимальна можлива поглинальна здатність при даних умовах називається рівноважною активністю. В промисловості використовуються адсорбенти: активоване вугілля, силікагель, цеоліт, синтетичні іонообмінні смоли – іоніти.

*Активоване вугілля* має питому поверхню 600...1700 $м^2$/гр. Насипна щільність вугілля – 260...400 г/л. Марки вугілля: БАУ, діаметр 1...5 мм, СКТ діаметр 1,5...2,7 мм. Використовуються для рекуперації летучих розчинників. При збільшенні їх вологості поглинальна здатність зменшується. Недолік активованого вугілля – горючість.

*Силікагелі* – продукт зневоднення гелю кремнієвої кислоти. Питома поверхня силікагелю 400 – 770 $м^2$/г. Розміри гранул 0,2 – 7 мм. Насипна щільність 400 – 800 г/л. Використовуються для висушування газів. Переваги силікагелю: велика механічна міцність, негорючість порівняно з активованим вугіллям.

*Цеоліти* – мінерали, які являються водними алюмосилікагелями. Синтетичні цеоліти проявляють молекулярно-ситову дію. Цеоліти володіють великою поглинальною здатністю по відношенню до води і являються високоефективними адсорбентами для значного висушування газів. Розмір гранул 2...5 мм.

*Іоніти* бувають природними та синтетичними. До природних відносяться цеоліти, глинисті мінерали, природне вугілля. Синтетичні іоніти: іонообмінні смоли, активовані мінеральні та органічні речовини. Іоніти бувають аніонітами та катіонітами.

*Іонообмінні смоли володіють:* значною обмінною ємкістю, вибірковою до окремих іонів, хімічною стійкістю та механічною міцністю. Вони витіснили із промисловості іоніти інших типів.

*Рівновага при адсорбції* – кількість речовини, яка адсорбована одиницею маси або об'єму даного поглинача при досягненні стану рівноваги.

$$\overline{X}^* = f(\overline{Y}, T) \text{ [кг адсорбтива/кг адсорбенту]} \quad (1)$$

або

$$\overline{X}^* = f(P) \quad (2)$$

Кількість адсорбованої речовини підвищується зі зменшенням температури і підвищенням тиску. При адсорбції зменшується тиск компоненту, що поглинається, і значно виділяється тепло.

*Швидкість адсорбції* і характер процесу адсорбції залежить від часу періодичності або безперервності. Швидкість масопередачі являється кінцевою і розподілення адсорбтиву по висоті шару відбувається плавно з утворенням так званого фронту адсорбції. Час роботи шару до насичення його лобової ділянки в періодичному процесі адсорбції називається періодом формування фронту адсорбції і позначається через $\tau_ф$. Зона адсорбції переміщується в часі по всьому шару адсорбенту. При цьому концентрація адсорбтива в зоні плавно міняється. Зміна концентрації відбувається по різному для лобового і послідуючих ділянок шару.

По закінченні першого періоду формування фронту адсорбції в нерухомому шарі адсорбату розпочинається період паралельного переносу стаціонарного фронту адсорбції, який характеризується переміщенням незмінного профілю концентрацій по направленню потоку з деякою постійною швидкістю u.

З моменту виходу із шару точки фронту газу (розчину) з нульовою концентрацією відповідаючі й початку проскоку закінчується час адсорбційної або захисної дії шару. Модель процесу періодичної адсорбції, яка називається моделлю поршарової (фронтальної) обробки шару адсорбенту була розроблена Н.А. Шиловим.

Середня концентрація адсорбтиву по всьому шару адсорбенту даної довжини, яка досягається до моменту проскоку адсорбтиву називається *динамічною активністю* шару адсорбенту. Вона характеризує ємність адсорбенту в динамічних умовах.

Ділянка шару адсорбенту довжиною $\ell_0$, на якому відбувається падіння концентрації адсорбтива від початкової до нульової, називається *робочим шаром або зоною масопередачі*. Для режиму паралельного переміщення фронту адсорбції, який переміщується з постійною швидкістю u, час захисної дії шару визначається

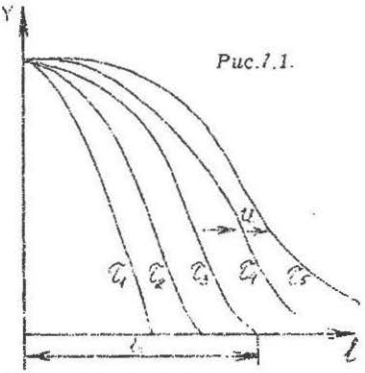


Рис.7.1.

$$\frac{\tau P}{П_р} = K \cdot \ell_0 \cdot \tau_0 = \frac{\ell}{a} - \tau_0 \quad (1)$$

де $K = 1/u$ – коефіцієнт захисної дії; $\tau_0$ – час формування початкового фронту.

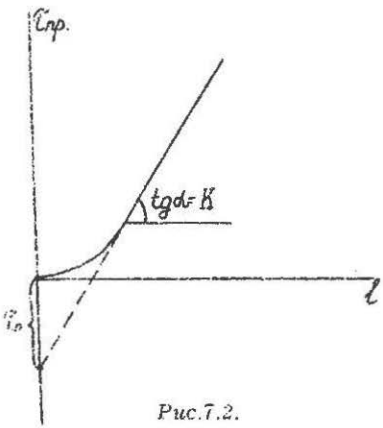



Рис.7.2.

Складаємо рівняння матеріального балансу по адсорбтиву для процесу адсорбції в режимі паралельного переносу.

$$(\omega - u)S\varepsilon C_0 = uSC_к^* \qquad (2)$$

де ω - швидкість потоку адсорбтива в капілярах адсорбенту; u - швидкість перенесення фронту; ε - пористість адсорбенту; $C_0$ - початкова об'ємна концентрація адсорбтива; $C_к^*$ - рівноважна об'ємна концентрація адсорбтива в одиниці об'єму адсорбата.

Із формули (2) отримуємо:

$$u = \omega\frac{\varepsilon C_0}{\varepsilon C_0 + C_к^*} = \omega_0\frac{C_0}{\varepsilon C_0 + C_к^*} \qquad (3)$$

$\omega\cdot\varepsilon = \omega_0$ – фиктивна швидкість потоку.

*Масопередача при адсорбції* відбувається в об'ємній зоні, довжина якої $\ell_0$ (рис. 7.3). Зона характеризується наступними граничними умовами:

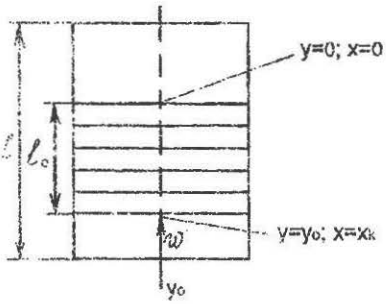



Рис.7.3.

$$\ell = 0 \;:\; y = y_0 \;;\; x = x^*_к,\quad \ell = \ell_0,\quad y = x = 0$$

де y – концентрація адсорбтиву в потоці паро-газової суміші або розчину; x – концентрація адсорбтиву в адсорбенті.

Для практичних умов

$$\ell = 0 \;:\; y = 0{,}95y_0 \;;\; x = x_0,\quad \ell = \ell_0,\quad y = 0{,}05y_0 \quad x = 0$$

Кількість речовини M, яка поглинається в зоні масопередачі

$$M = \ell_0 S(0{,}95y_0 - 0{,}05y_0) = 0{,}9y_0\ell_0 S \qquad (4)$$

$y_0$ – початкова концентрація адсорбтива в одиниці об'єму робочого шару.

З рівняння масопередачі:

$$M = K_{yv}V_0\cdot\Delta y_{ср}\tau_M = K_{yv}\ell_0 S\Delta y_{ср}\tau_M \qquad (5)$$

$K_{yv}$ – об'ємний коефіцієнт масопередачі; $\tau_M$ – час проходження фронту адсорбції по зоні масопередачі; $\Delta y_{ср}$ – середня рухома сила масопередачі.

$$\Delta y_{ср} = \frac{0{,}95y - 0{,}05y}{\int_{0{,}05y}^{0.95y}\frac{dy}{y - y^*}} \qquad (5)$$

Підставивши (5) в (4) отримуємо

$$u = K_{yv}\frac{\ell_0}{n_{0y}} \Rightarrow \ell_0 = \frac{u \cdot n_{0y}}{K_{yv}} \qquad (6)$$

$n_{oy}$ – загальне число одиниць перенесення по газовій фазі.

Об'ємний коефіцієнт масопередачі

$$K_{yv} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{yv}} + \frac{m}{\beta_{xv}}} \qquad (7)$$

m – тангенс кута нахилу лінії рівноваги; $\beta_{yv}$, $\beta_{xv}$ – об'ємний коефіцієнт масовіддачі паро-газової і твердої фаз.

Дифузійний критерій Біо визначає ступінь впливу на величину коефіцієнта масопередачі: Bi ≥ 30 - $K_{yv}$ – визначається швидкістю дифузії в середині зернистого адсорбенту: Bi ≤0,1, $K_{yv}$ – залежить від швидкості зовнішньої дифузії.

Більшість розрахункових залежностей для $K_{yv}$ отримано при умовах, коли швидкість внутрішньої масовіддачі настільки велика, що $m/\beta_{xv} = 0$ і отримуємо $K_{yv} \equiv \beta_{yv}$. Для визначення $\beta_{yv}$, на який впливає гідродинамічний режим руху потоку і запропоновано:

Re = 2 - 30, $$Nu = 0{,}725 \cdot Re_{\text{э}}^{0.47}(Pr')^{0.33}, \qquad (8)$$

Re > 30 $$Nu = 0{,}395 \cdot Re_{\text{э}}^{0.64}(Pr')^{0.33}, \qquad (9)$$

де $$Nu = \frac{\beta_{yv} \cdot d\bar{e}}{D_y} : Re_{\text{э}} = \frac{4\omega_0}{av_y} : Pr' = \frac{\nu_y}{D_y} : d_e = \frac{4\varepsilon}{a}$$

де $d_e$ - еквівалентний діаметр зернистого шару; а – питома поверхня об'єму шару; $D_y$ – коефіцієнт дифузії в газовій фазі; $\omega_0$ – фиктивна швидкість газової фази, $\omega_0 = \omega \cdot \varepsilon$; $\omega$ – дійсна швидкість; $\nu_y$ – кінематична в'язкість.

Умови масопередачі в нерухомому і рухомому шарах адсорбенту аналогічні і для розрахунку масопередачі у цих процесах використовуються одні й ті ж розрахункові залежності.

*Десорбція* – вилучення адсорбованої речовини із твердого поглинача. Він являється необхідною складовою частиною технологічних процесів адсорбції, які проводяться у замкненому циклі. До числа основних методів десорбції (регенерації адсорбента) відносяться: витискання із адсорбента поглинених компонентів безпосередньо агентом, який володіє високою адсорбційною здатністю чим поглинаючий компонент; випаровування – поглинутих компонентів, які володіють високою летучістю шляхом нагрівання шару адсорбенту, комбінація цих методів.

Вибір методу визначається економічною доцільністю. На практиці процеси десорбції відбуваються шляхом пропускання пари або газу через шар адсорбенту. Для підвищення швидкості десорбції процес відбувається при підвищених температурах. В якості десорбційних агентів використовують насичений або перегрітий водяний пар, пари органічних речовин або інертні гази. Після десорбції шар адсорбенту сушать і охолоджують. Гріючий пар повністю конденсується в адсорбері. Витрати пари, що не конденсується, який називається динамічним, орієнтовно приймають 3 – 4 кг на 1 кг десорбованої речовини. Процеси десорбції подібні процесам адсорбції і проводяться як в нерухомому, так і в рухомому киплячому шарі адсорбенту.

**Будова адсорберів і схеми адсорбційних установок.**

Процеси адсорбції проводяться періодичними, безперервними, а також в апаратах з нерухомим шаром в установках, які складаються із декількох адсорберів, у яких окремі стадії протікають не одночасно.

***Адсорбери з нерухомим шаром поглинача.***

*Вертикальний циліндричний адсорбер.* (Рис. 7.4)

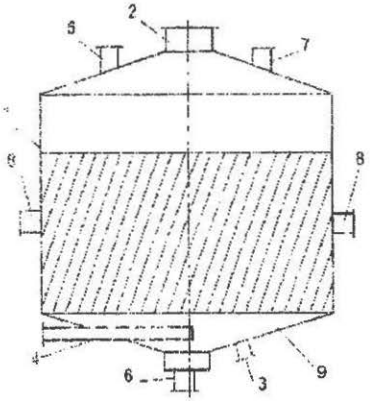



*Рис.7.4.*

1- корпус; 2- патрубок для подачі парогазової суміші при адсорбції і повітря при сушці та охолодженні; 3- патрубок для відведення відпрацьованого газу при адсорбції; 4- патрубок з барботером для подачі гострої пари при десорбції; 5- патрубок відведення пари при десорбції; 6- патрубок відведення конденсату при десорбції; 7- люк для завантажування поглинача; 8- лази для вивантажування поглинача; 9- опірна решітка.

Адсорбери періодичної дії представляють собою вертикальні або горизонтальні циліндри, які оснащені опірно-розподільчою решіткою 9, яка покрита густою сіткою або пористими керамічними плитами. Робочий цикл періодично діючого адсорбційного апарату складається із наступних стадій:

насичення адсорбенту речовиною, що поглинається;

десорбція речовини, що поглинається;

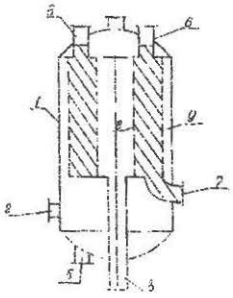
охолодження адсорбенту.

Для адсорбції речовин із розбавленої суміші використовують *кільцеві адсорбери* (Рис. 7.5), де газовий потік проходить в радіальному напрямку через кільцевий шар адсорбенту, який розташований між двома співвісними сітчастими циліндрами.

При необхідності прискорення процесів теплообміну при адсорбції та десорбції, а також для отримання висококонцентрованого адсорбата, використовують *кожухотрубні адсорбери*.

Рис.7.5

1- корпус; 2- патрубок для подачі парогазової суміші при адсорбції і повітря при сушці та охолодженні; 3- патрубок для відведення відпрацьованого газу; 4- патрубок подачі десорбенту; 5- патрубок відведення парів при адсорбції; 6- люк для завантажування поглинача; 7- люк для вивантажування поглинача; 8, 9- внутрішні та зовнішні циліндричні решітки.



Адсорберит знаходиться в середині труб, а теплоносій для його нагрівання і охолодження циркулює у міжтрубному просторі.

Недоліки адсорберів періодичної дії:

– часткове використання адсорбційної ємкості адсорберу;

– низька ступінь використання адсорберів із-за суміщення в апараті стадій адсорбції і регенерації.

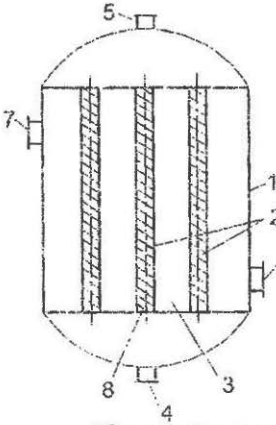


Рис.7.6.

1- корпус; 2- шар адсорбенту; 3- міжтрубний простір; 4- патрубок для подачі початкової суміші, десорбуючого і висушуємого газового потоку; 5- патрубок для відведення відпрацьованого газу; 6-7 патрубки виходу і входу відпрацьованого теплоносія; 8- опірно-розподільча решітка.

*Адсорбційна установка безперервної дії з рухомим шаром адсорбенту* (рис. 7.7) який безперервно переміщується в адсорбері вниз на зустріч потоку розділяємої суміші, проходить через десорбер, який оснащений поверхнею нагрівання. Адсорбент подається пневмотранспортом в бункер 12, а звідти через холодильник 13 повертається в адсорбер.

У ряду випадків пневмотранспортер замінюється ковшовим або гвинтовим підйомниками.

В якості адсорберів використовуються циліндричні колони з колосниковими решітками, які аналогічні ректифікаційним колонам з ситчастими тарілками і перетічними каналами.

*Установка для періодичної адсорбції.* (Рис. 7.8).

Перед поступленням в адсорбер пароповітряна суміш проходить через фільтр 1, де він очищується від пилу.

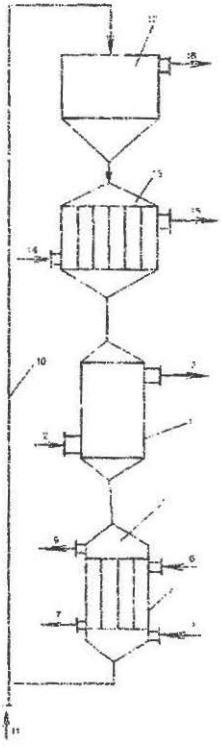


Рис.7.7.

1- адсорбер; 2, 3- вхід і вихід очищеної суміші; 4- десорбер; 5- поверхня нагрівання десорбера; 6, 7- вихід і вхід теплоносія; 8, 9- вихід і вхід десорбованого потоку, вихід парів після десорбції; 10- пневмотранспорт; 11- вхід транспортуючого газу; 12- бункер; 13- холодильник адсорбенту, 14, 15- вихід і вхід охолоджуємого агенту, 16- вихід транспортуючого газу.

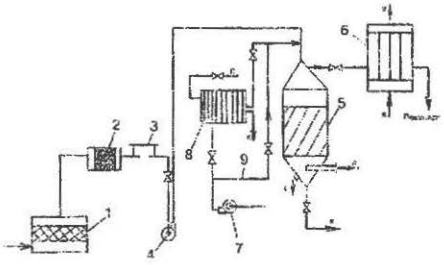


*Рис.7.8.*
1- фільтр; 2- гравійний вогнеперервник; 3- запобіжний пристрій; 4, 7- вентилятори; 5- адсорбер; 6- конденсатор; 8- калорифер; 9- обвідна лінія.

Запобіжний пристрій 3 – це мембрана, яка розривається при збільшенні тиску в трубопроводі. При десорбції вихідні із адсорбера пари конденсуються в конденсаторі 6. При сушці адсорбенту в адсорбер 5 вентилятором 7 подається повітря, яке попередньо підігрівається в калорифері 8. При охолодженні адсорбенту повітря, що подається в адсорбер вентилятором 7 проходить по обвідній лінії 9.

*Адсорбер з рухомим шаром поглинача.* (Рис. 7.9).

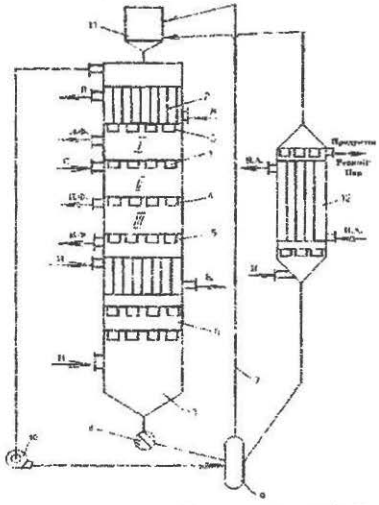


*Рис.7.9.*
I– адсорбційна зона; II– ректифікаційна зона; III– десорбційна зона.
1, 3, 4, 5- розподільчі тарілки, 2- холодильник; 6- розвантажувальний пристрій; 7- газовий підйомник; 8- клапан; 9- збірник газового підйомника, 10- вентилятор; 11- бункер; 12- реактиватор; 13-гідрозатвір

Газова суміш поступає в колону під розподільчу тарілку 1, яка представляє собою трубну решітку з направленими вниз патрубками. Через патрубки суміш поступає в адсорбційну зону I, де взаємодіє з рухомим шаром активованого вугілля, який охолоджується в трубках холодильника 2. Поглинаючі компоненти вилучаються вугіллям, а непоглинена суміш – легка фракція, відводиться через патрубок тарілки 3. В ректифікаційній зоні II підіймальні пари витискають із вугілля не значно сорбційні компоненти, утворюючи суміш різних складів проміжної фракції (П.Ф.). Склад ПФ залежить від місця відбирання по висоті ректифікаційної зони.

В десорбційній зоні III вугілля рухається по трубам, які зігріваються зовні парами високотемпературного теплоносія. Одночасно вугілля в трубах продувається гострою перегрітою парою, яких видуває із вугілля десорбовані речовини. Всі речовини в суміші з водною парою (важка фракція В.Ф.) відводяться з під розподільчої тарілки 5.

Розподільчі тарілки 1, 3, 4, 5 забезпечують рівномірне розподілення газу і вугілля по січенню колони і зменшують виніс часток вугілля з вихідним газом.

Нагріте вугілля виводиться із апарату через розвантажувальний пристрій 6 та гідрозатвор 13. Підйомником 7 вугілля подається в бункер 11, із якого надходить у водяний холодильник 2, а потім в зону І адсорбційної колони.

Газ може містити важкосорбовані речовини, які не вилучаються в десорбційній зоні, і відповідно знижується його активність. Для цього служить реактиватор 12 – апарат, який нагрівається до значних температур, чим десорбційна колона. У реактиваторі вугілля також обробляється гострою водяною парою.

**Адсорбери з киплячим шаром поглинача.**

Розміри частинок адсорбенту в цих апаратах менші, ніж в апаратах з нерухомим шаром, що сприяє зменшенню дифузійного опору твердої фази і призводить до значного збільшення поверхні контакту фаз. В киплячому шарі , при рівних умовах, інтенсивність зовнішнього масопереносу також вища, ніж в нерухомому шарі із-за значної швидкості газу. Але при цьому адсорбент повинен мати значну механічну міцність.

*Однокамерний адсорбер з киплячим шаром поглинача.* (Рис. 7.10).

Газ рухається через шар адсорбенту знизу до верху. Циклон 2 призначений для вилучення із газу захвачених мілких частинок адсорбенту.

Інтенсивне перемішування в однокамерних апаратах призводить до значної нерівномірності часу перебування в шарі і, відповідно, різного ступеня насичення твердих частинок поглинаючим компонентом. Для підвищення інтенсивності апарата потрібно його секціювати.

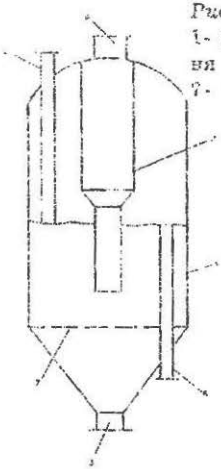


*Рис.7.10.*
1- корпус; 2- циклон; 3, 4- патрубки для підведення і відведення газу; 5, 6- патрубки для підведення і відведення адсорбенту; 7- перфорована тарілка.

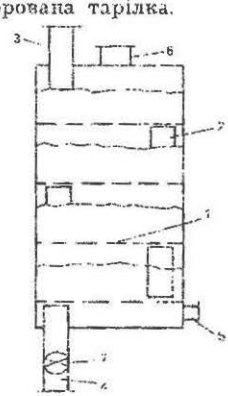


*Рис.7.11.*
1- перфорована тарілка; 2- перетічні труби; 3, 4- патрубки для підведення і відведення адсорбенту; 5, 6- патрубки для підведення і відведення газу; 7- шлюзовий затвор.

*Багатокамерний адсорбер з киплячим шаром* (рис. 7.11), у якому газ послідовно проходить через тарілки газорозподільної решітки, які мають перетічні труби 2, по яких адсорбент переміщається зі ступені на ступень протитоком до потоку газу.

При псевдозрідженні адсорбенту на кінцевій ступені контакту фаз відбувається режим ідеального змішування в той же час, як апарат працює в режимі ідеального витискання. В таких апаратах неможливо "проскок" газу без взаємодії з адсорбентом і досягається рівномірне і повне відпрацювання зерна адсорбенту.

*Установка для адсорбції та десорбції в псевдозрідженому шарі поглинача.* (Рис. 7.12).

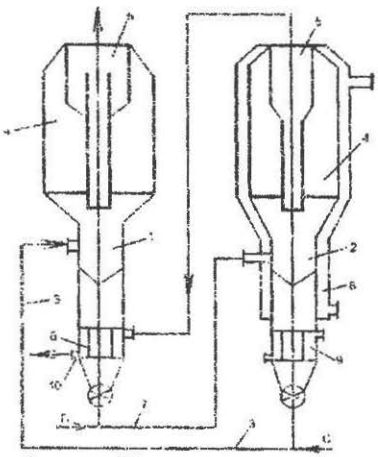


*Рис.7.12.*
1- адсорбер; 2- десорбер; 3- магістраль подачі регенеруючого адсорбенту; 4- сепаратор; 5- циклон; 6- підігрівач; 7- магістраль для подачі відпрацьованого поглинача в десорбер; 8- нагрівальна сорочка; 9- холодильник; 10- патрубок для відведення в конденсатор суміші парів.

Вихідний із десорбера 2 регенеруючий поглинач взаємодіє з потоком початкової газової суміші і подається в адсорбер 1 по магістралі 3.

Неабсорбована частина газової суміші через сепаратор 4 і циклон 5 виводиться із апарату. Відпрацьований поглинач виводиться із нижньої частини адсорбера, нагрівається в теплообміннику 6 і поступає в магістраль 7, де рухається десорбуючим агентом (перегрітою водяною парою) і подається в десорбер 2, який має сорочку 8. Регенерований поглинач виводиться із нижньої частини десорбера, охолоджується в теплообміннику 9 і поступає в магістраль 3. Суміш парів води і десорбованих речовин виходить через сепаратор 4 та циклон 5, поступає в теплообмінник 6 і виходить через патрубок 10 в конденсатор.

**Розрахунок адсорберів.**

*Періодично діючі абсорбери.*

Спочатку із рівняння витрат визначається площа поперечного січення, а потім розраховується діаметр адсорбера

$$D = \sqrt{\frac{V_{см}}{0{,}785\omega_0}} \qquad (11)$$

де $V_{см}$ – об'ємні витрати паро-газової суміші або розчину, які проникають через шар адсорбенту; $\omega_0$ – фиктивна швидкість паро-газової суміші (розчину). $\omega_0 = 0{,}3$ м/с.

Висота адсорбенту пов'язана з висотою $\ell_0$ шару адсорбенту і часом $\tau_{пр}$

$$\ell = u(\tau_{пр} + \tau_0), \qquad (12)$$

де u – швидкість переносу фронту адсорбції; $\tau_0$ - втрати часу захисної дії шару.

Формування фронту відбувається не миттєво

$$u = \omega_0 \frac{C_0}{\varepsilon C_0 + C_к^*} \tag{13}$$

$C_0$ , $C_к^*$ - початкова і рівноважна концентрація адсорбтиву в одиниці об'єму шару сорбенту; $\tau_{ПР}$ вибирають із величини часу регенерації адсорбенту.

Втрати часу захисної дії знаходяться

$$\tau_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\ell_0}{u} \tag{14}$$

$\ell_0$ – необхідна довжина зони масопередачі.

$$\ell_0 = \frac{u n_{0y}}{K_{yv}} \tag{15}$$

*Безперервно діючі адсорбери.*

Діаметр адсорбера визначається по рівнянню (11). Фиктивну швидкість визначають із умови забезпечення гідродинамічного режиму, а для адсорбера з киплячим шаром – із критерію

$$Re_0 = \frac{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}{18 + 0{,}6\sqrt{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}}, \tag{15}$$

для умови, що $0{,}4 < \varepsilon < 1$.

Висота адсорбера вираховується на основі загального рівняння масопередачі

$$G_v dy = K_{yv}(y - y^*)dV \tag{16}$$

де V – об'єм шару адсорбенту; $y_П$, $y_К$ – початкова і кінцева концентрація витягуємого компоненту в газопаровій суміші.

Проінтегрусмо

$$\frac{K_{yv} \cdot V}{GV} = \int_{y_n}^{y_к} \frac{dy}{y - y^*}; \quad \int_{y_n}^{y_к} \frac{dy}{y - y^*} = n_{0_y} \Rightarrow V = \frac{G_v \cdot n_{0y}}{K_{yv}} \tag{17}$$

де $G_V$ – об'ємні витрати парогазової суміші; $K_{yv}$ – об'ємний коефіцієнт масопередачі; $n_{0x}$ – число одиниць переносу.

То загальна висота шару

$$\ell = \frac{V}{S} \tag{18}$$

де V, S – об'єм і січення шару адсорбенту.

Для апаратів з киплячим шаром $h_0 = 50$ мм – висота шару адсорбенту на тарілці. Знаходимо число тарілок

$$n = \frac{\ell}{h_0} \tag{19}$$

Кількість адсорбенту, який поступає в одиницю часу, визначається на основі рівняння матеріального балансу. Мінімальні витрати адсорбенту $L_{min}$ визначаються положенням робочої лінії, яка дотикається лінії рівноваги в точці $B_1$ (рис. 7.13). У цьому випадку

$$L_{min}(\overline{X^*_K} - \overline{X_H}) = G_r(\overline{Y_H} - \overline{Y_K}) \tag{20}$$

Прийнято $L_g = (1,1...1,3)\,L_{min}$, $L_g = 1,2\,L_{min}$.

Отримуємо

$$L \cong 1,2G_r \frac{\overline{Y_H} - \overline{Y_K}}{\overline{X^*_K} - \overline{X_H}}, \tag{21}$$

де $G_r$ – масові витрати інертної частини паро-газової суміші.

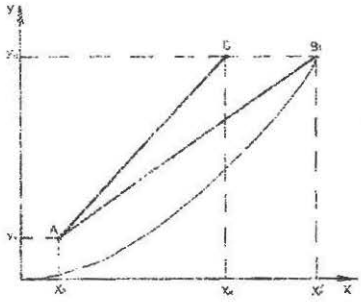


*Рис.7.13.*

Іонообмінні процеси *являються одним з видів хемосорбції.*

Іонообмін – це процес обміну між розчином електроліту і твердими речовинами – іонітами, які не розчиняються в воді і органічних розчинниках. Іоніти бувають:

1) мінерального походження (алюмосилікагелі, гідрат оксиду алюмінію, фосфат цирконію та ін.);

2) органічні (полімерні) природні та синтетичні.

В промисловості використовуються синтетичні іонообмінні смоли (високомолекулярні з'єднання) у вигляді частинок кулькової форми. Розчинник визиває набухання іонообмінної смоли і активні групи дисоціюють на рухомі протиіони і фіксовані (пов'язані з матрицею) нерухомі іони.

По типу активних груп (кислі або лужні) в складі іонітів останні поділяються на катіоніти та аніоніти. Перші обмінюються з розчином електроліту катіонами, а другі – аніонами. Іоніти, які містять одночасно кислі та лужні групи, називаються амфолітами.

По ступеню іонізації (дисоціації активних груп) розділяються сильно і слабокислотні катіоніти і сильно та слаболужні аніоніти. Перші можуть проводити обмін в лужному, нейтральному та кислому середовищі, а другі – тільки при pH ≥ 7.

Обмінна ємність іонітів складається із ємності їх активних груп і виражається в мілієквивалентах поглинених іонів на 1 г іоніту. Вона досягає 6 – 10 мекв/г.

Рівноважна обмінна ємність іоніту менше загальної обмінної ємності і залежить, в основному, від pH розчину і температури.

Методи іонообміну широко використовують:

1) для пом'якшення або знесолення води;

2) для витягування і очищення лікарських препаратів (антибіотиків, вітамінів, алкалоїдів);

3) для очищення розчинів від хімічних, радіоактивних речовин;

4) для розділення близьких за властивостями елементів (рідкоземельні, цирконій і гафній та ін.).

Іонний обмін конкурує за техніко-економічними показниками з іншими процесами, але він має просте апаратурне оформлення.

**Будова іонообмінників та схема іонообмінних установок.**

У виробництві широке розповсюдження знайшли іонообмінні установки періодичної дії з нерухомим шаром іоніту.

*Іонообмінна установка періодичної дії.* (Рис. 7.14).

Розподільники 4-6 виконані в вигляді труб з ковпачками або щілинами для проходження розчину. Цикл роботи апарату складається із наступних стадій:

1) процес іонообміну;

2) відмиття іоніту від механічних домішок;

3) регенерація іоніту;

4) відмивання іоніту від регенеруємого розчину.

На першій стадії розчин, що обробляється, проходить через розподільчий пристрій 4, проходить через шар іоніту і вилучається через пристрій 5.

На другій стадії через пристрій 5 подається промивна вода, яка вилучається через пристрій 4. Для регенерації відпрацьованого іоніту через розподільник 6 в апарат поступає регенеруючий розчин,

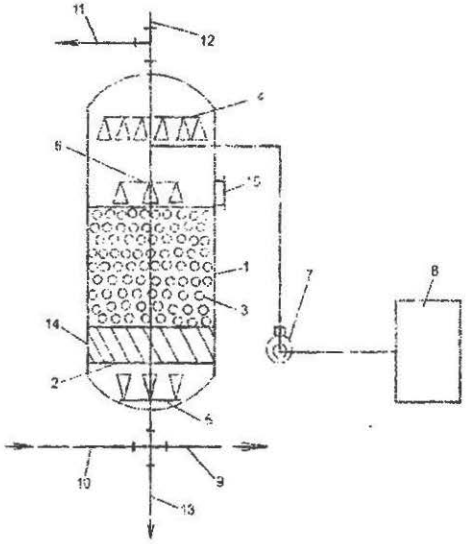



*Рис.7.14.*

1- корпус апарата; 2- опірна решітка; 3- шар іоніту; 4-6- розподільники; 7- відцентровий насос; 8- ємність з регенеруючим розчином; 9- патрубок для відведення розчину після іонообміну; 10, 11- патрубки для підведення і відведення промивної води; 12- патрубок подачі розчину на іонообмін і промивної води після регенерації; 13- патрубок відведення регенеруючого розчину і промивної води після регенерації; 14- шар гравію; 15- лаз.

який рухається як і розчин, що обробляється, на першій стадії процесу. В якості регенеруючого розчину при очищенні води використовують розчин повареної солі або розчин сірчаної кислоти та їдкого натру. По закінченні стадії регенерації проводять добру промивку іоніту від регенеруючого розчину водою, яка рухається крізь шар іоніту в напрямку зверху до низу.

Інтенсифікувати роботу іонообмінних установок можливо при використанні рухомого або киплячого шару іоніту.

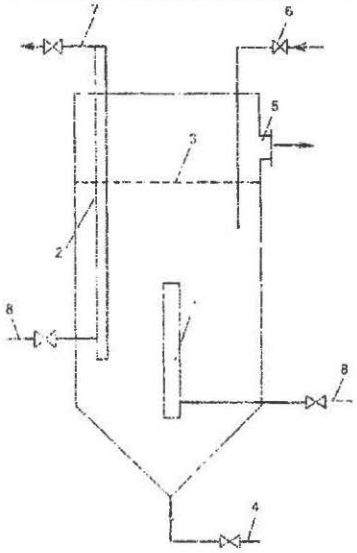



*Рис.7.15.*
1- центральна ерліфтна труба для перемішування; 2- ерліфт для транспортування іоніту; 3- сітка; 4- магістраль для подачі початкової суміші; 5- патрубок для відведення суміші; 6, 7- магістраль для подачі і відведення іоніту; 8- магістраль для подачі стиснутого повітря.

Іонообмінні колони безперервної дії працюють з рухомим і киплячим шаром іоніту. Для проведення безперервних процесів іонообміну в киплячому шарі можливе використання ступенево-протитічних апаратів з сітчаними тарілками і переливними пристроями по типу абсорбера. В апараті рідина плине з низу до верху зі швидкістю, яка відповідає початку псевдозрідження часток іоніту. А іоніт через переливні патрубки перетікає на нижче розташовані тарілки і безперервно виводиться знизу на регенерацію. Процеси іонообміну і регенерації (відмивання) проводяться в окремих апаратах.

В промисловості безперервну сорбцію в киплячому шарі іоніту проводять в декількох послідовно з'єднаних порожнинних колонах з пневматичним перемішуванням.

*Іонообмінна колона з пневматичним перемішуванням.* (Рис. 7.15).

Циркуляція суміші відбувається за рахунок стиснутого повітря, яке подається в ерліфтну трубу 1.

Ерліфтний пристрій 2 призначений для транспортування іоніту від одного апарату до іншого. Виніс мілких зерен іоніту забезпечує сітка 3. Іонообмінні апарати, які працюють з хімічно активними середовищами, покриваються в середині антикорозійними покриттями (гумування, полімерні матеріали, лаки та ін.).

*Тема 8*

## ПЕРЕГОНКА І РЕКТИФІКАЦІЯ РІДИН

*Перегонка* – процес, який включає часткове випаровування суміші, що розділяється, та послідуючої конденсації, утворених парів, який відбувається однократно або багатократно. При допомозі перегонки відбувається розділення суміші, всі компоненти якої летучі і володіють визначним, хоча і різним тиском пари. Розділення перегонкою основане на різній летучості компонентів однієї суміші при одній і тій же температурі. В найпростішому випадку початкова суміш являється бінарною: складається із двох компонентів. У парі міститься більша кількість летучого або низькокиплячого компонента НК. Невипарена рідина має склад, який багатий важколетучим або висококиплячим компонентом ВК. Ця рідина називається залишок, а рідина, яка отримана в результаті конденсації парів – дистилят або ректифікат.

Існує два види перегонки:

– проста перегонка (дистиляція);

– ректифікація.

*Проста перегонка* представляє собою однократний процес часткового випаровування суміші і конденсації утворених парів. Її використовують для попереднього грубого розділення рідких сумішей, а також для очищення складних сумішей від небажаних домішок, смол і т.д.

Повне розділення рідких сумішей на компоненти досягається ректифікацією. *Ректифікація* – процес розділення гомогенних сумішей летких рідин шляхом двостороннього масо- і теплообміну між нерівноважними рідиною та паровою фазами, які мають різну температуру і рухаються відносно одна від другої.

Пари, які збагачені НК компонентом після їх виходу із верхньої частини апарата і конденсації, називаються дистилятом, або ректифікатом. Рідина, яка повертається для зрошування колони і взаємодіє з підіймаючим по колоні паром, називається *флегмою.* Знизу колони вилучається рідина, яка містить майже чистий ВК компонент, називається *залишок.*

Процеси перегонки відбуваються періодично або безперервно.

Характеристика двохфазних систем рідина – пар.

Коли система складається із двох компонентів К = 2 та двох фаз Ф = 2, число степенів вільності системи визначається

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2 \qquad (1)$$

Виходячи, що із трьох незалежних параметрів, які визначають стан системи, можна вільно вибирати любих два, а третій визначається з перших двох. У зв'язку з цим фізико-хімічні характеристики бінарних систем рідина-пар зручно показувати у вигляді діаграм.

**Класифікація бінарних сумішей.**

В залежності від взаємної розчинності компонентів суміші класифікуються

– необмежено взаємно розчинні (бувають ідеальні, реальні);

– взаємнонерозчинні;

– обмежено розчинні одна в одній.

*Ідеальні суміші* описуються законами Рауля, які формулюється: парціальний тиск кожного компонента, наприклад низькокиплячого компонента А в парі $P_A$ пропорційний молярній долі $\chi_A$ цього компонента в рідині. Коефіцієнт пропорційності при цьому рівний тиску насиченої пари $P_A$ даного компоненту при даній температурі.

Для суміші, яка складається з компонентів А і В по закону Рауля

$$\overline{P}_A = P_A \cdot \chi_A, \quad P_B = P_B \cdot \chi_B = P_B(1 - \chi_A) \qquad (2)$$

По закону Дальтона загальний тиск пари над розчином Р рівний сумі парціальних тисків парів його компонентів.

$$P = P_A + P_B = P_A \cdot \chi_A + P_B(1 - \chi_A) \qquad (3)$$

Висновок: при постійній температурі парціальні тиски компонентів, а також загальний тиск парів над сумішшю знаходиться в лінійній залежності від молярної долі $\chi_A$ низькокиплячого компонента.

Ізотерми парціальних тисків компонентів і загальний тиск для ідеальних розчинів (діаграма р – х). (Рис. 8.1).

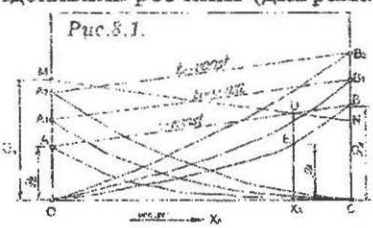


Рис.8.1.

При t = const ОВ і СА зображено зміна парціальних тисків ($P_A$, $P_B$), а пряма АВ – зміна загального тиску над розчином. Відрізки СВ і ОА виражають тиск насичених парів чистих компонентів $P_A$, $P_B$. Для визначення температури кипіння складу $X_A$ будують по значенням тиску насичених парів чистих компонентів ізотерми АВ, $A_1B_1$.., які виражають загальний тиск парів при температурі t, $t_1$... Лінії парціальних тисків $P_A$, $P_B$ отримуємо з'єднуючи точки А, $A_1$, $A_2$ з С, а В, $B_1$, $B_2$ з точкою 0. Пряма MN відповідає зовнішньому тиску. Із точки $\chi_A$ підіймаємося вертикально вверх до пересічення з прямою MN в точці D, через яку проходить ізотерма t = const і суміш кипить при даній температурі. Парціальний тиск $P_A$ низькокиплячого компоненту відповідає відрізку $\chi_A E = P_A$.

Використовуючи закон Менделеєва-Клайперона до парів компонентів, парціальний тиск $P_A$ для цього компонента А пропорційний його мольній долі $y_A$ в парі

$$P_A = P \cdot y_A \qquad (4)$$

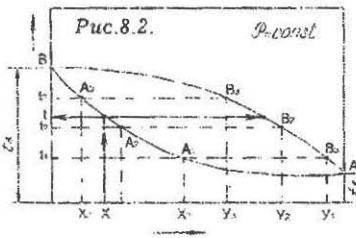
$P$ – загальний тиск над сумішшю.

Із закону Рауля

$$P_A = P_A \cdot \chi_A$$

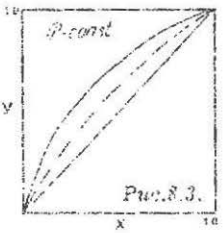
то склад пари $y_A^*$ рівноважною з рідиною для даного складу визначається

$$y_A^* = \frac{P_A}{P} \cdot \chi_A \qquad (5)$$




Будуємо діаграму залежності температури кипіння в залежності від складу рідини або пари (t – $x_1$ – y) (рис. 8.2)

При постійному зовнішньому тиску для температур $t_1$, $t_2$, $t_3$ відкладаємо відповідні склади рідкої суміші $x_1$, $x_2$, $x_3$, які відкладаємо на осі абсцис. Через отримані точки і точки кипіння чистих компонентів $t_A$, $t_B$ проводимо лінію кипіння A $A_1$ $A_2$ $A_3$ B. Аналогічно будуємо рівноважні склади парів $y_1^*$ $y_2^*$... і з'єднуючи отримані точки, отримаємо лінію конденсації A $B_1$ $B_2$ $B_3$ B




**Фазова діаграма y – x.** (Рис. 8.3)

Випуклість залежить від теплоти випаровування компонентів суміші $ч_A/ч_B$. Можна вивести

$$y_A^* = \frac{P_A}{P}\chi_A = \frac{P_A \cdot \chi_A}{P_A \cdot \chi_A + P_B(1-\chi_A)} = \frac{\frac{P_A}{P_B}\chi_A}{\frac{P_A}{P_B}\chi_A + (1-\chi_A)} = \frac{\alpha\chi_A}{\alpha\chi_A + 1 - \chi_A} = \frac{\alpha\chi_A}{1 + (\alpha - 1)\chi_A} \qquad (6)$$

де $\alpha = P_A/P_B$- відносна леткість компонентів суміші, рівна відношенню тиску парів чистих компонентів.

*Перший закон Коновалова*: при підвищенні температури розчину двох рідин в парах підвищується відносний вміст того компоненту, перехід якого в пароподібну фазу потребує найбільшої затрати тепла.

*Реальні системи* з повною взаємною розчинністю компонентів не відповідають закону Рауля. Відхилення від закону Рауля пов'язане зі зміною активності молекул в розчині, обумовленого хімічною взаємодією між ними, дисоціацією, гідратацією та ін. Ступінь відхилення властивостей реального розчину від властивостей ідеального визначається величиною коефіцієнта активності γ, рівний співвідношенню активності компоненту розчину до його концентрації. Для ідеального розчину $\gamma_A = \gamma_B = 1$.

Парціальні тиски реальних систем

$$P_A = P_A \cdot \chi_A \cdot \gamma_A;\ P_B = \overline{P}_B(1-\chi_A)\gamma_B \qquad (7)$$

Азеотропними системами називають такий склад рівноважної пари над сумішшю, рівний складу рідини (y = x). Склад азеотропних сумішей залежить від температури або тиску і визначається *другим законом Вревського:* при підвищенні температури азеотропної суміші, яка володіє максимумом тиску пари, в суміші збільшується відносний склад того компоненту, парціальна мольна теплота випаровування більша, а для суміші з мінімальним тиском пари – вміст компонента, парціальна мольна теплота випаровування менша.

Зі зміною тиску азеотропна точка переміщується на рівноважній кривій.

*Суміші взаємно нерозчинних рідин* – рахуються рідини, які володіють незначною розчинністю одна в одній, наприклад вода – бензол. Такі суміші утворюють два шари і можуть розшаровуватися шляхом відстоювання. Система, яка складається із двох нерозчинних компонентів та трьох фаз (дві рідинні і одна парова) володіють однією степенню вільності. Парціальний тиск кожного компонента не залежить від його вмісту в суміші і рівний тиску пара чистого компонента при цій же температурі.

*Діаграма p – x. Діаграма t – x. Діаграма y – x.*

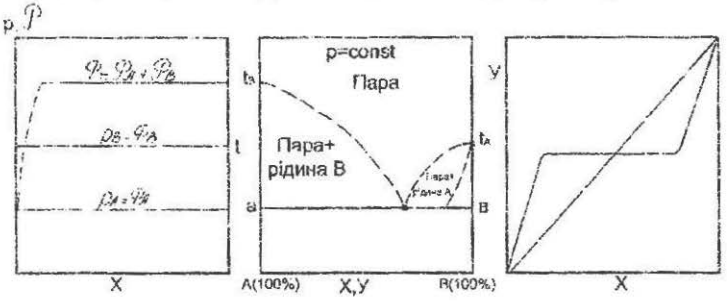



*Рис.8.4.*

Лінії парціальних тисків і загального тиску – прямі, паралельні осі абсцис, при чому $P_A = P_A$, $P_B = P_B$, а загальний тиск $P$ над сумішшю, рівний сумі тисків парів чистих компонентів.

$$P = P_A + P_B \qquad (8)$$

Величини $t_A$, $t_B$ – температури кипіння чистих компонентів, $t_{см}$ – температура кипіння суміші. $t_{см} < t_A, t_B$. Ця властивість використовується у техніці для розділення нерозчинних у воді рідин шляхом перегонки з водяною парою. Із закону Дальтона склад пари

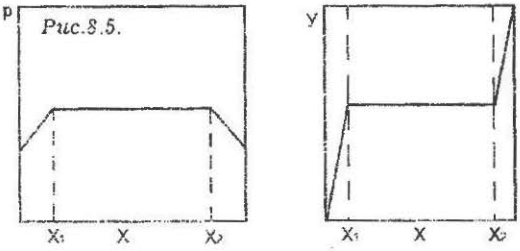
$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P};\ y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B}{P} \Rightarrow \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B} = \text{const} \qquad (9)$$

Співвідношення між кількістю $G_A$, $G_B$ компонентів в парах таке

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{y_A \cdot M_A}{y_B \cdot M_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_B \cdot M_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{(P - P_A) \cdot M_B}, \qquad (10)$$

де $M_A$, $M_B$ – молекулярні маси компонентів А і В.

*Суміші рідин, обмежено розчинних одна в другій*, являються такі




при добавлення однієї рідини до другої (фенол-вода) вони спочатку повністю розчиняються, при деяких концентраціях утворюються два шару, а потім пропадає один із шарів і залишається рідка фаза – розчин.

Проста перегонка класифікується: фракційна, з дефлегмацією та у струмені носія.

Фракційна перегонка проводиться шляхом постійного випаровування рідини, яка знаходиться у перегінному кубі. Утворені пари відводяться і конденсуються. Процес відбувається періодичним або безперервним способом. Вміст НК в кубі і склад дистиляту зменшуються у часі. Відбирається декілька фракцій дистиляту, які мають різний склад. Проста перегонка, яка проводиться з метою отримання кінцевого продукту різного складу, називається *фракційною або дрібною перегонкою.*

*Схема установки для фракційної перегонки* (рис. 8.6).

Початкову суміш завантажують в перегінний куб 1. Залишок після закінчення процесу зливається із кубу і знову завантажуються суміш, що розділяється.

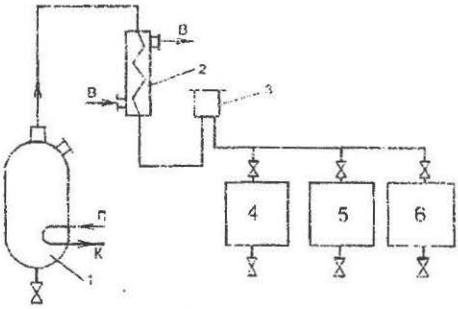



*Рис.8.6.*

1- перегінний куб; 2- конденсатор-холодильник; 3- оглядовий ліхтар; 4-6- збірники фракцій дистиляту.

Матеріальний баланс по НК виразиться рівняння

$$L \cdot x = (L - dL)(x - dx) + dLy^*, \qquad (11)$$

Отримуємо

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^* - x} \qquad (12)$$

Початкова і кінцева маса рідини в кубі F і W, а концентрації $x_F$, $x_W$

$$\int_W^F \frac{dL}{L} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \Rightarrow \ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x}. \qquad (13)$$

Маса дистиляту рівна F – W.

Середній склад $(x_P)_{ср}$ отримуємо із балансу по НК

$$F \cdot X_F = W \cdot X_W + (F - W)(X_P)_{ср} \Rightarrow (X_P)_{ср} = \frac{F \cdot X_F - W \cdot X_W}{F - W} \qquad (14)$$

Просту перегонку проводять при атмосферному тиску або під вакуумом, приєднуючи збірники дистиляту до джерела вакууму. Використання вакууму забезпечує можливість розділення термічно малостійких сумішей.

*Проста перегонка з дефлегмацією* (рис. 8.7) призначена для підвищення ступеня розділення суміші, доповнюючи збагачення дистиляту шляхом дефлегмації.

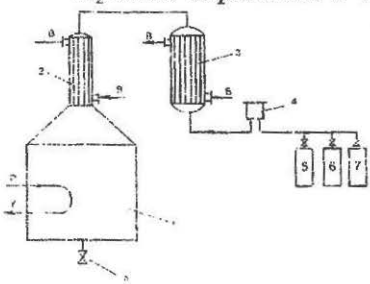


*Рис 8.7.*
1- перегінний куб; 2- дефлегматор; 3- конденсатор-холодильник; 4- оглядовий ліхтар; 5, 6, 7- збірники фракцій; 8- штуцер для вилучення залишку.

Пари із перегінного куба 1 поступають в дефлегматор 2, де вони частково конденсуються. Конденсат, збагачений ВК зливається у куб, а пари збагаченні НК направляються в конденсатор-холодильник 3, де повністю конденсуються. Закінчення операції упарювання суміші в кубі контролюється по температурі кипіння рідини. Залишок вилучається із куба через штуцер 8.

*Перегонка в струмені носія* ведеться з метою зниження температури кипіння суміші шляхом введення у цю суміш водяної пари або інертного газу.

Перегонка з водяним паром використовується при умові, що початкова суміш не розчинена у воді, температура кипіння суміші при атмосферному тиску буде нижче 100 °С.

*Установка для перегонки в струмені водяної пари.* (Рис. 8.8).

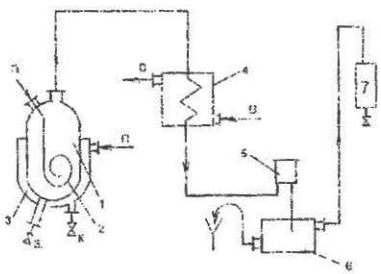


*Рис.8.8.*
1- куб; 2- барботер для гострої пари; 3- парова сорочка; 4- конденсатор-холодильник; 5- оглядовий ліхтар; 6- сепаратор; 7- збірник дистиляту.

Початкова суміш завантажується в куб 1, яка нагрівається глухим паром через сорочку 3. В середину куба через барботер 2 подається гострий пар. Пари випаровування направляються в конденсатор холодильник 4 в оглядовий ліхтар 5 та сепаратор6, з якого через гідравлічний затвор вилучається вода, а зверху – виділений, не розчиняємий у воді значно легший компонент, який зливається у збірник 7. Гостра пара виконує наступні задачі: теплоносія і агента, який зменшує температуру кипіння. Втрати тепла при

перегонці в струмені водяної пари більші чим при простій перегонці. Процес перегонки плине в нерівноважних умовах.

*Перегонка з інертним газом* (азот, двоокис вуглецю) дозволяє значно знизити температуру випаровування розділяємої суміші, чим при струмені водяної пари, де це зниження обмежено температурою її конденсації. Присутність інертного газу в парах, які підіймаються із куба, призводить до різкого зменшення коефіцієнту тепловіддачі в конденсаторі-холодильнику і відповідно – до значного росту поверхні теплообміну. Конденсація парогазових сумішей часто супроводиться утворенням туману, що значно затрудняє розділення суміші і викликає значний виніс кінцевого продукту з інертним газом. При степені насичення пара інертним (водяним) газом $\varphi = 0{,}5...0{,}9$ його витрати розраховуються

$$G_B = \frac{G_A \cdot P_E \cdot M_B}{P_A \cdot M_A \cdot \varphi} \qquad (15)$$

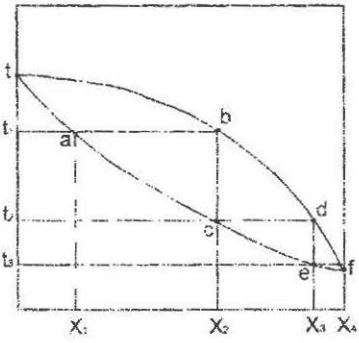


*Рис.8.9.*

*Ректифікація* – процес розділення однорідних сумішей на компоненти. Суть процесу прослідкуємо по діаграмі t – x – y.

При нагріванні початкової суміші складу $X_1$ утворюється пар, рівноважний з рідиною точка в. Склад конденсованої пари $X_2$. При умові $X_2 > X_1$. Нагріваючи суміш складу $X_2$ утворюємо конденсат складу $X_3$...Можливо отримати дистилят, який буде містити чистий НК.

Можна провести ряд процесів конденсації і випаровування, розпочинаючи з точки $X_4$, отримати рідину, (залишок), яка складається із ВК.

Процеси ректифікації проводяться періодично або безперервно при різних тисках: при атмосферному тиску, під вакуумом (для розділення суміші висококиплячих речовин), а також під тиском, більшим від атмосферного (для розділення сумішей, які являються газоподібними при нормальних температурах).

**Схеми ректифікаційних установок для розділення бінарних сумішей.**

*Безперервно діюча установка.* (Рис. 8.10).

Ректифікаційна колона 1 може бути тарілчастою або насадковою. При допомозі кип'ятильника 2 створюється вихідний потік пари. Випаровування рідини на тарілці відбувається за рахунок пари. Фази на тарілках обмінюються еквімолекулярними (рівними) кількостями компонентів. Пари конденсуються в дистиляторі 3, який охолоджується водою і отриманий конденсат поділяється на дистилят і флегму, яка

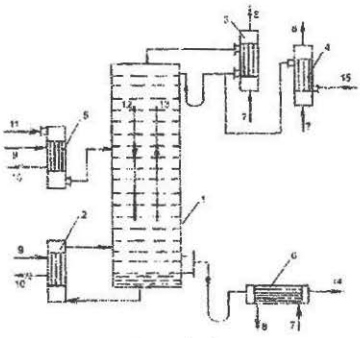


*Рис.8.10.*

1- ректифікаційна колона; 2- кип'ятильник; 3- дефлегматор; 4- холодильник-конденсатор; 5- підігрівач початкової суміші; 6- холодильник залишку; 7, 8- вхід і вихід води охолодження; 9, 10- вхід пари та вихід конденсату; 11- початкова суміш; 12, 13- потік пари і флегми; 14- вихід залишку; 15- вихід дистиляту.

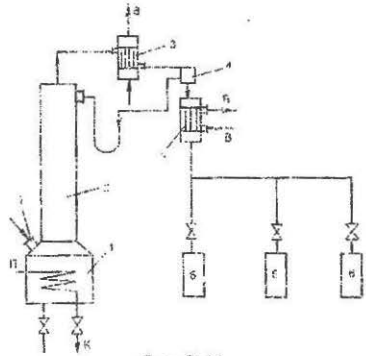


*Рис.8.11.*

1- куб; 2- ректифікаційна колона; 3- дефлегматор; 4-подільник флегми; 5- холодильник; 6- збірники дистиляту; 7- завантажувальний патрубок.

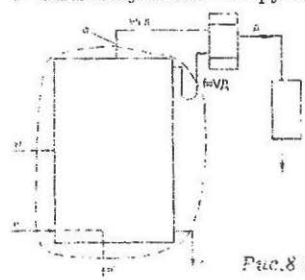


*Рис.8.12.*

подається на верхню тарілку колони. Таким чином, створюється низхідний потік флегми в колоні 13. На деякій відстані від верху колони до рідини із дефлегматора приєднується початкова суміш, яка підігрівається в підігрівачу 5 до її кипіння. Верхня частина колони, відраховуючи від тарілки живлення, називається укріпляючою, а нижня - вичерпною. Несконденсовані в дефлегматорі 3 пари конденсуються у холодильнику 4.

Періодично діюча ректифікаційна установка (рис. 8.11) використовується у виробництвах невеликого масштабу.

Початкову суміш завантажують у куб 1 через патрубок 7. Пари із колони 2 направляються в дефлегматор 3, де вони повністю або частково конденсуються. Подільником 4 рідина поділяється на флегму і дистилят. Дистилят охолоджується в холодильнику 5 і направляється у збірники 6.

**Матеріальний і тепловий баланси ректифікаційних апаратів.**

Складемо схему по матеріальному та тепловому балансах. (Рис. 8.12).

Прихід: M – рідина що поступає на перегонку; p – гріюча пара; f – флегма, $f = VD$.

Витрати (кг/год): D – дистилят; f – флегма пар; R – залишок; P' – конденсат гріючої пари.

$$M + P + VD = D + VD + R + P$$

$$M = R + D \qquad (16)$$

*Тепловий баланс.*

Прихід (кДж/год): Тепло що вводиться з початковою сумішшю

$$Q_M = M \cdot C_M \cdot t_M.$$

Тепло, що вводиться з гріючою парою

$$Q_П = P \cdot i_П$$

Тепло, що вводиться з рідкою флегмою

$$Q_{fp} = VD \cdot C_f \cdot t_f$$

Витрати: Тепло, що виводиться з парами дистиляту

$$Q_D = D \cdot i_D$$

Тепло, що виводиться з залишком

$$Q_R = R \cdot C_R \cdot t_R.$$

Тепло, що виводиться з конденсатом

$$Q_K = P \cdot C_K \cdot \Theta_K.$$

Тепло ,що виводиться з парами флегми

$$Q_{FП} = V \cdot D \cdot i_D$$

Тепло, що втрачається в навколишнє середовище $Q_{ВТ}$.

$$M \cdot C_M \cdot t_M + P \cdot i_П + VD \cdot C_f \cdot t_f = D \cdot i_D + VD \cdot i_D +$$

$$+R \cdot C_R \cdot t_R + P \cdot C_K \cdot \Theta_K + Q_{ВТ} \qquad (17)$$

$$P = \frac{D \cdot i_D + VD(i_D + C_f t_f) + R \cdot C_R t_R + Q_{ВТ} - MC_M t_M}{i_П - \Theta_k \cdot C_K} \qquad (18)$$

із рівняння (18) можна зробити слідуючи висновки:

– витрати пари на ректифікацію збільшуються при збільшенні флегмового числа;

– витрата пари зменшуються при підвищенні температури початкової суміші.

Рівняння робочої лінії. (Рис. 8.13).

*Колона укріплення* – верхня частина колони, можна записати

$$G - f = D \qquad (19)$$

Для НК можна записати

$$G \cdot y - xf = D \cdot X_D \Rightarrow y = \frac{xf + DX_D}{G} = \frac{x \cdot f + D \cdot X_D}{D + f} =$$

$$= \frac{f}{f + D} x + \frac{D}{D + f} X_D$$

Позначимо $f/D = V$ – флегмове число.

Отримуємо

$$y = \frac{V}{V + 1} x + \frac{V}{V + 1} X_D \qquad (20)$$

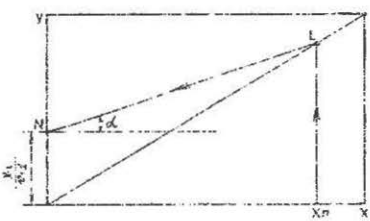



*Рис.8.13.*

Рівняння (20)являється прямою лінією при умові V = const; $X_D$ = const.

LN – робоча лінія процесу.

*Колона виснаження* – призначена для вилучення із суміші яка поступає на тарілку живлення нижекипячого компоненту. Для колони виснаження можна записати (рис. 8.14).

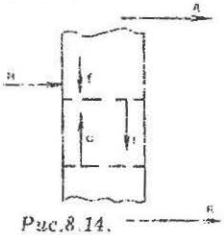


*Рис.8.14.*

$$M + f = F; \quad M = R + D; \; F - R = G \qquad (21)$$

Для нагрівання колони закритою парою

$$FX - R X_R = Gy \qquad (22)$$

Робоча лінія при обігріванні колони відкритою парою

$$FX - (R + P)X_R = Gy \qquad (23)$$

Склад НК в рідині

$$x = \frac{G}{F}y + \frac{R}{F} \cdot x_R = \frac{F - R}{F}y + \frac{M - D}{F}x_R$$

$$\Rightarrow F = M + F \; ; \; M = R + D.$$

$$x = \frac{M + f - M + D}{M + f}y + \frac{M - D}{M + f}x_R = \frac{f + D}{M + f}y + \frac{M - D}{M + f}x_R \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{VD + D}{UD + VD}y + \frac{UD - D}{UD + VD}x_R$$

Позначимо

$$U = \frac{M}{D}; \; V = \frac{f}{D} \; ; \; f = V \cdot D; \; M = UD \quad x = \frac{V + 1}{U + V}y + \frac{U - 1}{U + V}x_R \qquad (24)$$

За умови, що в апарат поступає початкова суміш при температурі кипіння. То підіймаючи перпендикуляр із точки Хм до пересічення з робочою лінією верха колони знаходимо точку К, яку з'єднуючи з точкою S і отримуємо робочу лінію нижньої частини колони. (Рис. 8.14).

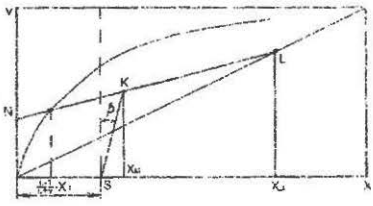


*Рис 8.14.*

**Мінімальне флегмове число.**

Зміна флегмового числа викликає зміну положення робочої лінії. При умові $V = \infty$ тоді $D = 0$.

$$V = \frac{f}{D} \to \infty$$

У цьому випадку робоча лінія співпадає з діагоналлю.

При цьому отримуємо максимальний укріпляючий ефект, при мінімальній кількості тарілок.

Знайдемо граничне значення флегмового числа. Можна знайти

$$\frac{X_D}{V_{min}+1} = B_0 \Rightarrow V_{min} = \frac{X_D - B_0}{B_0}$$

Із рівняння робочої лінії

$$y = \frac{V}{V+1}x + \frac{X_D}{V+1} \Rightarrow y(V+1) = V \cdot X + X \cdot D$$

$$y \cdot V + y = VX + X_D.\ V(y - X) = X_D - y. \Rightarrow V = \frac{X_D - y}{y - X}$$

При $$V = V_{min},\ X = X_M \Rightarrow V_{min} = \frac{X_D - y_M}{y_M - X_M} \qquad (25)$$

**Конструкції ректифікаційних апаратів.**

Ректифікаційні апарати в залежності від їх конструктивних особливостей можна розділити на слідуючи групи:

– тарілчасті апарати;
– насадкові колони;
– плівкові колони;
– ротаційні апарати.

*Апарати тарілчастого типу* знайшли найбільше впровадження. Апарати даного типу складаються із тарілок, куба та сепараційного простору.

Ситчані тарілки використовуються як для чистих рідин, так і для рідин, які містять звішені тверді частинки. Діаметр отворів 2 – 8 мм. Недолік ситчаних тарілок у тому, що на них рідина утримується за рахунок тиску пари. Перевага: простота їх конструкції.

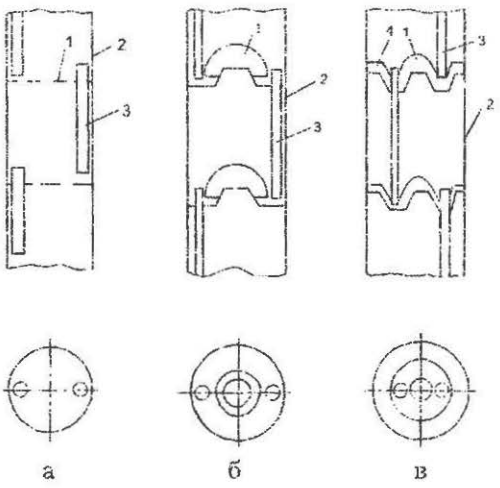



*Рис.8.16.*

а) ситчата тарілка; б) одноковпачкова тарілка; в) тарілка подвійного кіп'ятіння.
1- контактний пристрій; 2- корпус апарата (царги); 3- зливний стакан.

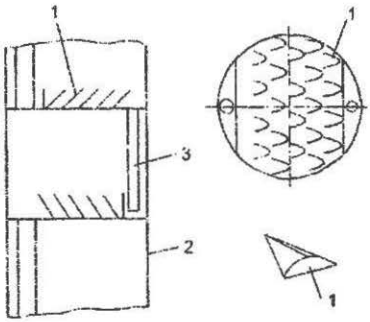



*Рис.8.17.*
1- контактний пристрій; 2- корпус апарата (царги); 3- зливний стакан.

Ковпачкові тарілки призначені для перегонки рідин, які містять взвішені тверді частинки.

Лускатні тарілки (рис. 8.17) – це тарілки з направленим рухом рідини та пари. Лускатні тарілки мають високу продуктивність і прості за будовою.

Основними конструкційними розмірами ректифікаційної колони являються діаметр колони, відстань між тарілками та загальна висота колони.

Для визначення діаметра колони використовуємо формулу нерозривності потоку.

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \omega$$

Швидкість пари в колоні приймаємо $\omega = (0{,}8...1{,}5)$ м/с.

*Насадкові колони* (рис. 8.18) – мають значно менший гідравлічний опір по зрівнянню з барботажними. Це особливо важливо при ректифікації під вакуумом. Найбільше поширення знайшли колони з насадкою із кілець Рашига. Основним недоліком насадкових колон являється нерівномірність розподілення рідини по січенню колони значного діаметра. Промислові колони мають діаметр 0,8...1,0 м. Насадкова колона працює в плівковому або емульгаційному режимі.

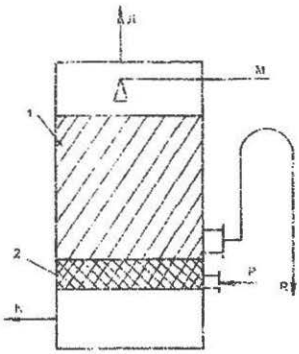



*Рис.8.18.*
1- кільця Рашига; 2- шар маленьких циліндричних кілець. М – живлення; R – залишок; D – дистилят; К – конденсат.

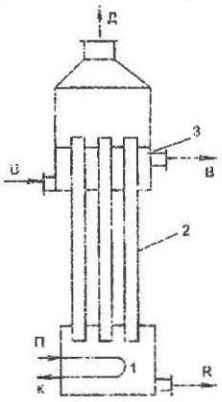



*Рис.8.19.*
1- куб; 2- трубки; 3- дефлегматор.

*Схема насадкової колони в режимі емульгування.*

Шар маленьких кілець заважає стоку рідини в низ колони. Затоплення відбувається на висоту гідрозатвора U-форми.

*Плівкові ректифікаційні колони трубчастого типу, періодичної дії* (рис. 8.19) – використовуються для перегонки сумішей під вакуумом.

Флегма утворюється безпосередньо на внутрішній поверхні трубок 2 і стікає вниз по трубкам, зустрічаючи пари, що підіймаються. Контакт пари і рідини відбувається на поверхні стікаю-

чої плівки. Ефективність плівкових апаратів залежить від діаметра трубок. Рекомендований діаметр трубок 5...20 мм.

Ротаційні колони із-за своєї складності і будови не знайшли широкого впровадження у промисловості.

*Ректифікація багатокомпонентних сумішей* (рис. 8.20) – полягає в розділенні складної суміші на окремі чисті компоненти. Процес розгонки складних сумішей відбувається в багатоколонних апаратах. Для розгонки суміші, яка складається із: а – НК; в – ВК, б – проміжного компонента. Перегонка цієї багатокомпонентної суміші може бути організована:

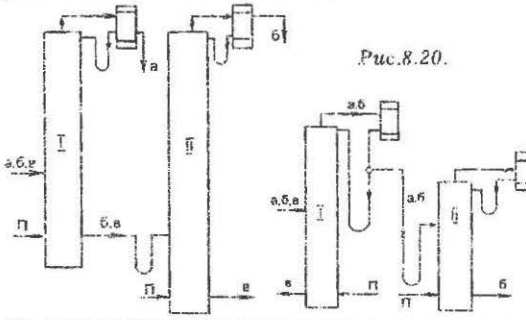


*Рис.8.20.*

Для розгонки n-компонентної суміші потрібно (n – 1) колон. У виробництві для розділення n-компонентної суміші потрібно менше число колон. Так як у колонах утворюються зони з максимальною концентрацією того чи іншого компонента.

*Спеціальні види перегонки* – дозволяють розділити компоненти, які мають майже однакові фізико-хімічні властивості. Для розділення компонентів з близькими температурами кипіння (відносна летучість яких $\alpha \approx 1$) використовується вакуумна ректифікація.

Для розділення нероздільно киплячих сумішей (азеотропів $\alpha = 1$) використовується процес молекулярної дистиляції.

Для розділення азеотропів можливо введення в систему, що розділяємо, додаткового компонента, який володіє вибірковою дією. При цьому леткість НК значно збільшується по зрівнянню з ВК, що забезпечує розділення суміші. На цьому принципу засновані методи екстрактивної і азеотропної ректифікації. При азеотропній ректифікації розділяємий агент утворює азеотропну суміш, у вигляді якої він відганяється із ректифікаційної колони. При екстрактивній ректифікації розділяємий агент повинен володіти значно меншою леткістю, чим компоненти початкової суміші і не утворювати з ним азеотропної суміші. Він відводиться із колони сумісно з кубовим залишком.

*Екстрактивна ректифікація* (рис. 8.21) основана на добавці розділяємого компонента що змінює відносну леткость компонентів бінарної суміші.

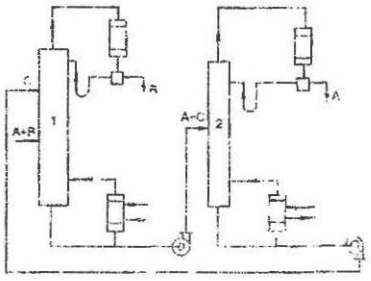


*Рис 8.21.*

1. Екстракційно-ректифікаційна колона.

С – розділяючий агент, який змішується з А і Б. Компонент менш леткий чим А і Б

Початкова суміш А + В.

Типовим прикладом використання екстрактивної ректифікації являється розділення суміші низько-киплячого бензолу (А) і циклогексана (В) з використанням фенолу (С) в якості розділяємого компонента. Екстрактивна ректифікація проводиться тільки безперервним способом.

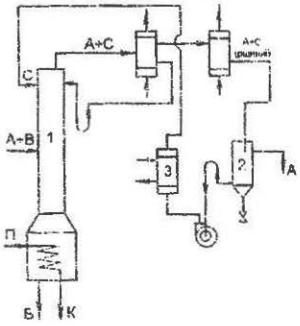



*Рис.8.22.*
1- Ректифікаційна колона;
2- Відстійник (сепаратор);
3- Підігрівач.

*Азеотропна ректифікація* (рис. 8.22) основана на добавленні розділяємого компонента С, який утворює з одним із компонентів початкової суміші (А або В) азеотропну суміш, яка має мінімальну температуру кипіння. Утворена більш летка азеотропна суміш відгоняється в якості дистиляту, а другий компонент вилучається у вигляді залишку.

На схемі варіант азеотропної ректифікації, коли утворена азеотропна суміш складається з компонентів, які різняться взаємною розчинністю при різних температурах. Компоненти А і С знаходячись в рідинному стані являються взаємно нерозчинними. Дистилят охолоджується і розділяється у відстійнику на компоненти А і С. Компонент С після підігрівання повертається на зрощування в колону 1. Приклад: розділення суміші етиловий спирт-вода, в якості розділяємого компонента використовують бензол, який утворює з водою та спиртом трійну азеотропну суміш з температурою кипіння (64,8$^0$С). Залишком, який вилучається із колони, являється безводний етиловий спирт. Процеси азеотропної ректифікації проводяться періодичним та безперервним способом. При азеотропній ректифікації потрібні більші витрати тепла чим при екстрактивній ректифікації.

*Молекулярна дистиляція* використовується при виробництві вітамінів. Проводиться при глибокому вакуумі. При умові, що величина вільного пробігу молекул не перевищує відстань між поверхнею випаровування та конденсацією, то така перегонка називається молекулярною дистиляцією. Температура дистиляції дуже низька і продукти не розкладаються. Залишковий тиск процесу дистиляції 0,01...1 Па.

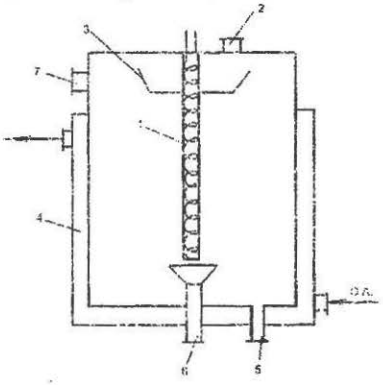



*Рис.8.23.*
1- випаровувач; 2- живильний патрубок; 3- розподільча лійка; 4- конденсатор; 5- патрубок відведення дистиляту; 6- патрубок відведення залишку; 7- патрубок приєднання до вакууму; ОА – охолоджуємий агент.

*Апарат для молекулярної дистиляції.* (Рис. 8.23).

Випаровування живильної суміші відбувається на поверхні циліндричного

випаровувача, який нагрівається електричним струмом. Із розподільника суміш плине тоненькою плівкою по зовнішній поверхні випаровувача. Молекули, вилітаючи з поверхні плівки попадають на поверхню конденсатора 4 і відводяться через патрубок 5. Вакуум створюється при допомозі ротаційних та дифузійних насосів.

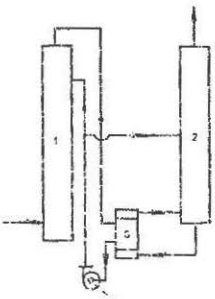
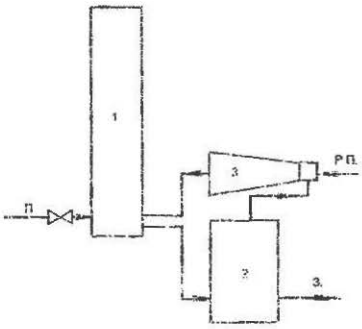



*Рис.8.24.*
1, 2– колони; 3- дефлегматор-кип'ятильник; 4- насос.

*Рис.8.25.*
Р, П– робоча пара; З– залишок; П – пара.
1- колона; 2- збірник залишку; 3- паровий ежектор.




*Ректифікаційні апарати з багатократним використанням тепла вторинної пари.*

Використання вторинної пари дозволяє економити значну кількість тепла, що витрачається на перегонку. Колони 1, 2 працюють при різних тисках. Колона 1 працює при надлишковому тиску. (Рис. 8.24)

*Використання теплового насосу* при проведенні ректифікації дозволяє економити теплові витрати.

У збірнику залишку 2 утворюється вакуум за рахунок роботи інжектора 3. У збірнику відбувається процес самовипаровування залишку і утворені пари інжектором стискаються до тиску, достатнього щоб використовувати в колоні 1. По цій схемі можлива економія пари на 20...25%.

## *Тема 9*

## ЕКСТРАКЦІЯ

Екстракція – процес вилучення одного або декількох компонентів із розчину або твердого тіла при допомозі вибіркового розчинника (екстрагента).

В залежності від агрегатного стану фаз різняться екстракція в системі тверде тіло – рідина, одна із фаз представляє собою тверде тіло і екстракція в системі рідина – рідина, при умові що обидві фази являються рідинами. Процес екстрагування знайшов широке поширення при виробництві ферментних препаратів, які отримують шляхом екстрагування плісневих грибів.

## Екстрагування в системі тверде тіло – рідина

Процес екстракції у загальному вигляді складається із стадій:

1. Проникання розчинника у пори частинок рослинної сировини;

2. Розчинення цільового компонента;

3. Перенесення речовини, що екстрагується всередині частинок рослинної сировини, до поверхні розділення фаз;

4. Перенесення речовини, що екстрагується в рідинній фазі, від поверхні розділення фаз і розподілення її по всій масі екстрагента.

При розрахунках процесу екстрагування дві перші стадії не враховуються, вони враховуються шляхом введення поправок в кінетичний коефіцієнт при розрахунку початкових стадій процесу.

Швидкість процесу екстрагування прямо пропорційна рухомій силі і обернено пропорційна дифузійному опору.

Структура речовин, які підлягають екстрагуванню, складають капілярно-пористі системи.

Рослинна тканина, у якій не зруйнована протоплазма, повинна на початковій стадії піддаватися спеціальній обробці (подрібненню, нагріванню, заморожуванню, ферментації). Після такої обробки основний дифузійний опір створюють клітинні оболонки рослинних тканин. Розміри пор клітин складають 5...50 мкм. Коефіцієнт молекулярної дифузії в рослинній тканині залежить: від температури, концентрації, структури матеріалу, фізичних властивостей екстрагуємо речовини і розчинника.

Для нормального протікання процесу екстрагування з твердих частинок важливу роль грає правильний вибір розчинника.

До нього пред'являють слідуючі вимоги:

– володіє вибірковою розчинністю;

– забезпечує максимальну швидкість розчинення;

– має низьку температуру кипіння;

– являється чистим і не залишає запахів і не дає шкідливих з'єднань з екстрагуємо речовиною;

– не викликає корозію обладнання.

В якості екстрагента використовується: вода, спирт, бензин, бензол, діхлоретан тощо.

На величину зовнішнього дифузійного опіру впливає:

– швидкість і характер відносного руху твердих частинок і рідини;

– розміри і форма частинок;

– поверхня частинок, що приймає участь в процесі.

Процес екстракції в залежності від взаємного руху фаз, може протікати: прямотік, противотік, змішаний тік, комбінований.

## Рівновага і швидкість процесів екстракції та розчинення

Рівновага при екстрагуванні в системі тверде тіло – рідина наступає тоді, коли хімічний потенціал розчиненої у вибраному розчиннику речовини стає рівним її хімічному потенціалу в початковому пористому твердому тілі. При екстракції компонентів, які містяться в пористому твердому тілі у твердому стані, і при розчиненні рівновага наступає тоді, коли концентрація $C_i$ компонента в основній масі рідини (розчинника) досягає концентрації насичення $C_{нас}$.

Для нестаціонарної дифузії:

$$dc/dr = D(d^2c/dr^2 + 2dc/rdr); \quad (1)$$

де, D – коефіцієнт молекулярної дифузії; r – плинний радіус частинки; краєві умови: $\tau = 0$; $C = C_{поч}$; $r = 0$; $dc/dr = 0$; $r = R$.

Тоді

$$D_m(dc/dr) = B(C_n - C_1); \quad (2)$$

де $C_{поч}$ – початкова концентрація в порах; R – радіус початкової сферичної частинки; $D_m$ – коефіцієнт масопровідності; B – коефіцієнт масовіддачі; $C_n$, $C_1$ – концентрація на поверхні частинки і в основній масі рідини.

Середня концентрація в порах $\bar{C}$ при постійності $C_1 = const$ в основній масі рідини:

$$\frac{C_{поч} - \bar{C}}{C_{поч} - C_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Bi^2}{\mu_n^2(\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)} \cdot e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{R^2}} \quad (3)$$

де Bi – критерій Біо; $\mu_n$ – корені характеристичного рівняння: n = 1,2...; $tg\,\mu = \mu(1 - Bi)$.

Для процесу який лімітується зовнішньою дифузією, $Bi << 1$.

$$\frac{C_{поч} - \bar{C}}{C_{поч} - C_1} = 1 - e^{-\frac{3D}{D_M}\frac{\beta\tau}{R}} \quad (4)$$

Для розрахунку коефіцієнта масовіддачі

$$N'_u = A\sqrt[3]{P}\sqrt{r \cdot \sqrt{Re}} \quad (5)$$

де $N_u = Bd/D_0$, $Pr = \nu/D_0$, $Re = wd/\nu$; $D_0$ – коефіцієнт дифузії вилучаємої речовини в рідині; $A = 0.8 - 0.95$; w – швидкість обтікання частинки.

Основний закон кінетики розчинення виражається рівнянням:

$$-dm/d\tau = BF(C_{нас} - C_1) \quad (6)$$

де m – маса розчиненої частинки; F- поверхня розчинення.

При умові $m = \rho_1\pi d^3/6$ ; $F = \pi d^2$ , $C_1 = const$ інтегрування рівняння (6) дає

$$1 - (m/m_0)^{1/3} = 2(C_{нас} - C_1)B\tau / \rho_1 d_0 \quad (7)$$

де $m_0$, $d_0$ – початкова маса і діаметр частинки; Час повного розчинення, при $m = 0$.

$$T = \rho_1 d_0 / 2B(C_{нас} - C_1) \qquad (8)$$

## Способи екстракції і розчинення

Основні способи:

1. Замкнений періодичний процес
2. Прямотічний і протитічний безперервний процес
3. Процес в нерухомому шарі (фільтраційно-проточний)

Замкнутий періодичний процес проводиться в апаратах з механічним або пневматичним перемішуванням. Замкнуті нестаціонарні процеси екстракції, які проводяться в апаратах з мішалкою, малоефективні внаслідок притаманних їм недоліків загальних для усіх періодичних процесів.

Прямотічні і протитічні процеси проводяться в апаратах безперервної дії. Екстракцію і розчинення можливо проводити в каскаді послідовно з'єднаних апаратів з мішалкою, через які рідина рухається самопливом.(Рис. 9.1). При роботі по такій схемі рухома сила постійно понижається від ступені до ступені, але не в такій мірі як в окремому апараті з мішалкою. При 3 – 6 ступенях в установці досягається висока ступень вилучення.

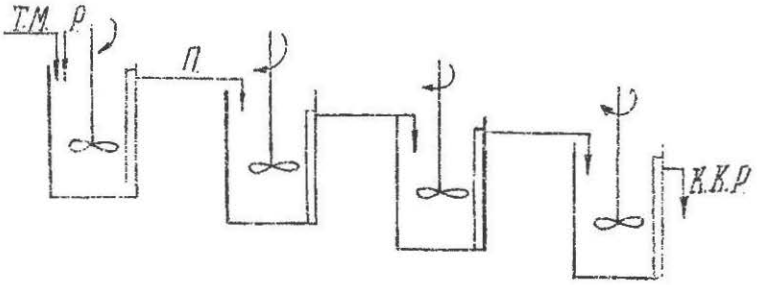



*Рис.9.1.*

Т.М. – твердий матеріал; Р – розчинник; П – пульпа; К.К.Р. – кінцевий концентрований розчин.

Більш ефективним являється безперервний процес екстракції по принципу противотоку. При русі твердих частинок назустріч потоку рідини в батареї апаратів на кінці установки, де вводиться свіжий розчинник, останній взаємодіє з екстрагованим матеріалом, а на іншому кінці початковий твердий матеріал обробляється концентрованим розчином. (Рис. 9.2). По цій причині підвищується концентрація розчину, зменшуються витрати розчинника і збільшується продуктивність апаратів.

В процесах екстракції кінцевий розчин повинен бути відділеним від твердого нерозчиненого залишку, який для цієї мети підвергається промивці. Промивка проводиться на фільтрах, центрифугах, відстійниках.

Чиста вода або інший розчинник використовується спочатку для промивання осаду на фільтрі 1. Отримані слабоконцентровані промивні води направляються в апарат 2 – рекуператор, де ретельно перемішується осадок, який поступив з фільтра 3 і промивається водою, що поступила з фільтра 1. Ця операція називається рекуперація. Отримана пульпа в апараті 2 поступає на фільтр 1. Промивні води із фільтра 3 перекачуються в екстрактор 4, де вони взаємодіють в якості вибірного розчинника з початковим твердим матеріалом.

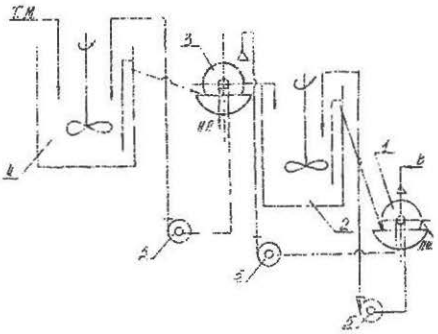



*Рис.9.2.*
Т.М. – твердий матеріал; В – вода; ШШ – промитий шлам; НР – насичений розчин; 1,3 – барабанні вакуумні фільтри; 2 – рекуператор; 4 – екстрактор; 5 – насос.

Для інтенсифікації процесів екстрагування і розчинення використовуються низькохвильові механічні коливання. Процес прискорюється за рахунок швидкості обтікання частинок.

Значне збільшення швидкості обтікання частинок можна досягти шляхом обертального руху рідини з завішеними у ній твердих частинок. Методи інтенсифікації екстракції в системі рідина – тверде тіло і рідина – рідина аналогічні.

Процес в нерухомому шарі полягає у фільтруванні рідини через шар пористого кускового матеріалу. В промисловості екстракцію в нерухомому шарі часто проводять напівбезперервно у батареї послідовно з'єднаних апаратів, в кожному із яких через визначений проміжок часу відбувається вивантаження відпрацьованого і завантаження свіжого твердого матеріалу.

Екстракція яка проводиться фільтраційно–проточним способом являється повільним процесом, чим екстракція при перемішуванні реагентів. Але цей спосіб відрізняється простотою апаратного оформлення.

## Будова екстракційних апаратів

До екстракційних апаратів предявляються такі вимоги:

1. Висока питома продуктивність, яка характеризується виходом розчину з одиниці робочого об'єму апарату;

2. Висока концентрація отримуємого розчину;

3. Незначні витрати енергії на одиницю об'єму кінцевого розчину.

Класифікація екстракційних апаратів:

1. По структурі робочого циклу: періодичні та безперервнодіючі;

2. По взаємному руху фаз: прямотічні, протитічні, змішаного току;

3. По способу створення обтікання твердих частинок рідиною: з нерухомим шаром твердого матеріалу; з механічним перемішуванням; з звішеним або киплячим шаром.

Апарати з нерухомим шаром твердого матеріалу (Рис. 9.3, 9.4) – апарати періодичної дії. Це окремо встановлені апарати, які оснащені насосами, завантажувальними і розвантажувальними механізмами. В апаратах відбувається періодичне завантаження твердого матеріалу і розчинника і періодичне вивантаження суміші і збагаченого розчинника.

### *Екстрактор для вилучення масла із насіння*

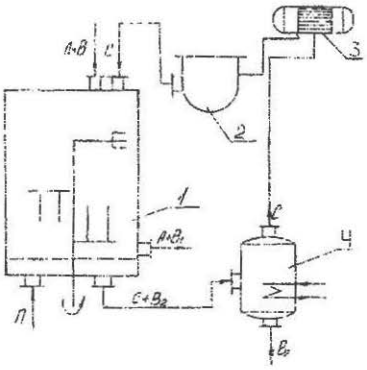


*Рис.9.3.*

1- дифузор; 2- напірна ємкість; 3- холодильник; 4- відгінний куб; А, В- тверда фаза, масло; $B_2$ – концентрат масла; $B_1$ – втрати масла; С – розчинник (бензин).

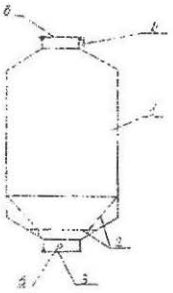


*Рис.9.4.*

1- корпус дифузора; 2- перфорована решітка; 3- відкидне днище; 4-патрубок для введення розчинника; 5- патрубок для відведення концентрованого розчинника; 6- відкидна кришка

### *Дифузор*

Дифузор (рис. 9.4) – апарат періодичної дії для екстракції при циркуляції рідини.

Періодичне вивантажування вилугуваного матеріалу проводиться самопливом під тиском через відкидне днище з ручним або гідравлічним затвором. Дифузори з'єднані послідовно в батарею і працюють під надлишковим тиском і прокачуються.

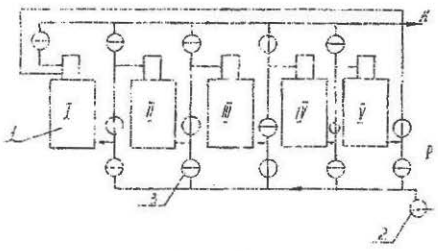


*Рис.9.5.*

1- дифузори; 2- насоси; 3- вентелі

### *Схема екстракції в батареї дифузорів*

Загальна кількість дифузорів в батареї залежить від швидкості процесу і може досягнути 10 – 15 шт. В любий момент часу один

із апаратів, в якому досягнуто задана ступінь вилуговування відключається на вивантаження вилученого матеріалу і завантажуються свіжим матеріалом. В інших апаратах відбувається вилуговування. Батарея дифузорів працює по принципу противотоку.

***Безперервно-діючі апарати з механічним перемішуванням.***

Шнековий екстрактор (Рис. 9.6) – апарат безперервної дії. Твердий матеріал і розчинник рухаються прямотоком. Лопатки-скребки піднімають і скидають твердий матеріал в вертикальній площині. Для прискорення процесу рідина в кориті підігрівається гострою парою, яка подається через сопла. Козирки призначені для направлення суміші до дна корита. Ковші в елеваторі перфоровані. Шнекові екстрактори можуть працювати як противотоком так і прямо током.

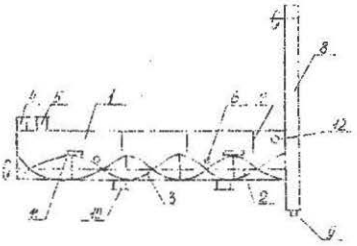


*Рис.9.6.*

1- горизонтальний жолоб; 2- привідний вал; 3- спіральні лопатки; 4- патрубок для введення твердого матеріалу; 5- патрубок для введення свіжого розчинника; 6- сопло для пари; 7- козирки; 8- елеватор; 9- патрубок для відведення кінцевого концентрату розчинника; 10- патрубки відведення міжній розчинників; 11- лопатки-скребки; 12- основний патрубок відведення розчинника

Недоліки шнекових апаратів: висока металоємкість, значна займаємо площа; значні витрати електроенергії.

Переваги шнекових апаратів – надійність у роботі та висока продуктивність.

***Барабанні екстрактори*** (Рис. 9.7.)

Мають високу питому продуктивність і значно вищі коефіцієнти масовіддачі порівняно з шнековими екстракторами.

Тверді частинки рухаються при обертанні барабану разом з потоком рідини в осьовому напрямку. Для вертикального перемішення продуктів служать лопатки 7. Барабанні екстрактори можуть працювати також по принципу противотоку. При цьому лопатки встановлюються в середину горизонтального барабану під невеликим кутом до твірної в напрямку руху матеріалу.

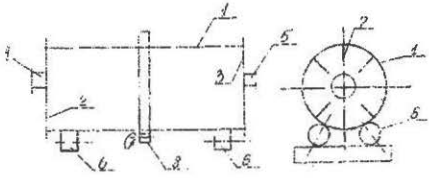


*Рис.9.7.*

1- горизонтальний циліндричний барабан; 2- передня кришка; 3- задня кришка; патрубок для відведення твердого матеріалу і розчинника; 4- патрубок для відведення твердого матеріалу і концентрованого розчинника; 5- опорні ролики; 6-лопатки; 7- привідна зубчаста передача

***Шнековий вертикальний екстрактор безперервної дії*** (рис. 9.8)

Твердий матеріал переміщується трьома шнеками на зустріч потоку рідини. Шнеки 5 являються перфорованими. Даний екстрактор

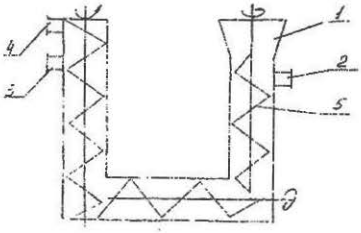


*Рис.9.8.*

1- патрубок для введення твердого матеріалу; 2- патрубок для відведення концентрованого розчинника; 3- патрубок для введення свіжого розчинника; 4- патрубок для відведення обробленого твердого матеріалу; 5- шнеки.

призначений для екстрагування ферментів і амінокислот у умовах великотоннажного виробництва. Термін екстрагування 40...60 хв при температурі 25 °С.

***Апарат з звішеним псевдозрідженим шаром*** (Рис. 9.9).

Характеризуються інтенсивним процесом екстракції.

Матеріал безперервно подається через патрубок 7 і відводиться через патрубок 6. Через патрубок 2 безперервно поступає розчинник, який проходить через розподільчу решітку 3 і проводить мілко подрібнені тверді частинки в псевдо розріджений стан.

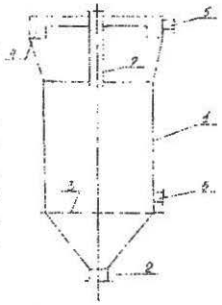


*Рис.9.9.*

1- колона; 2- патрубок для введення свіжого розчинника; 3- розподільча решітка, 4- кільцевий жолоб; 5- патрубок для відведення концентрованого розчинника; 6- патрубок для відведення твердого матеріалу; 7- труба для завантаження твердого матеріалу

Апарати даного типу характеризуються простотою будови та незначною вагою. В них досягається висока ступінь вилучення цілевого компоненту із початкового твердого матеріалу.

## Екстрагування в системі рідина-рідина.

Процеси екстрагування в системі рідина-рідина знайшли широке впровадження в харчовій промисловості для вилучення у чистому вигляді продуктів органічного синтезу та очистки стічних вод.

Екстракція в системі рідина-рідина-масообмінний процес, який плине при участі взаємно не розчинних, або обмежено розчинних рідинних фаз, між якими розподіляється екстрагуєма речовина. В результаті взаємодії фаз отримують *екстракт-розчин вилученої речовини в розчиннику і рафінад – залишковий початковий розчин*, із якого в тій чи іншій мірі вилучена екстрагуєма речовина. Отримані рідинні фази відокремлюються

одна від другої відстоюванням, центрифугуванням або іншим механічним методом. Після цього відбувається вилучення цільового продукту із екстракту і регенерація екстрагента із рафінаду. Компоненти із екстракту і рафінаду виділяються ректифікацією або іншим методом.

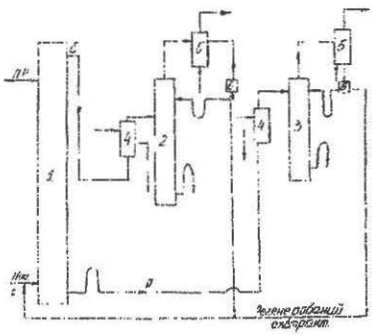



*Рис.9.10.*
1- екстрактор; 2 3- ректифікаційні колони; 4- підігрівачі; 5- конденсатори; 6- подільник флегми.

*Схема безперервної екстракції.* (Рис. 9.10).

Основною перевагою процесу екстракції по зрівнянню з іншими процесами розділення рідинних сумішей (ректифікація, випаровування) *являється низька робоча температура процесу.* При вилученні летучих речовин екстракція може конкурувати з ректифікацією, при умові важкості, або неможливості розділення компонентів.

Екстракція незамінна при розділенні суміпей речовин, які чутливі до підвищення температури (антибіотиків).

### *Рівновага в системі рідина-рідина*

Фазова рівновага в системі рідина-рідина визначає граничні концентрації екстракту і рафінаду. Стан рівноваги в системі рідина-рідина визначається рівністю хімічних потенціалів розподіляємої речовини в двох фазах. Рівновага характеризується відношенням рівноважних концентрацій розподіляємої речовини у фазах, або коефіцієнтом розподілення

$$m = \frac{y^*}{x}, \qquad (1)$$

де $y^*$, x - рівноважні концентрації розподіляємої речовини в екстракті і рафінаді.

*Коефіцієнт розподілення* залежить *від температури* і не залежить від концентрації x. Тому ізотерма екстракції $y^*=f(x)$ - пряма лінія.

Для гетерогенних систем концентрацію двох речовин можна зобразити АД - становить однорідну суміш

*Рис.9.11.*

ненасиченого розчину речовин В в А,

ВС становить однорідну суміш ненасиченого розчину речовини А в В,

ДС- гетерогенна суміш двох речовин. Люба суміш, яка зображена точкою на ділянку ДС (рис. 9.11), буде розпадатися на дві фази, склад яких визначається точками С і Д. При чому, масове (об'ємне співвідношення їх буде різне, в залежності від загального складу суміші).

### *Правило пропорційності в бінарних системах*

Суміш загального складу, яка відповідає точці Е, розшаровується на дві фази С і Д. Кількість цих фаз пропорційна довжинам відрізків ДЕ і ЕС. Для точки Е можна записати

Фаза С : фаза Д = ДЕ : ЕС.

Припустимо:

1) що масова доля компонента В у фазі Д рівна $x_1$, а у фазі С - $x_2$;

2)сумарна вага бінарної суміші Е рівна q, і ця суміш розшаровується на $q_1$ масових частин фази Д і $q_2$ масових частин фази С

Очевидно, що $q=q_1+q_2$

Кількість В у фазі С=$q_2x_2$.

Кількість В у фазі Д=$q_1x_1$.

У початковій суміші

$$q_1x_1+q_2x_2=qx \Rightarrow$$

$$q_1x_1+q_2x_2=(q_1+q_2)=q_1x+q_2x; \Rightarrow$$

$$q_1(x-x_1)=q_2(x_2-x) \Rightarrow \quad \frac{q_1}{q_2}=\frac{x_2-x}{x-x_1}=\frac{EC}{ДЕ} \qquad (2)$$

Таким чином

$$\frac{q_1}{q_2}=\frac{EC}{ДЕ}=\frac{фазаД}{фазаС}.$$

### Трійні системи

Склад трійної системи можна зобразити точкою на рівносторонньому трикутнику. (Рис. 9ю12).

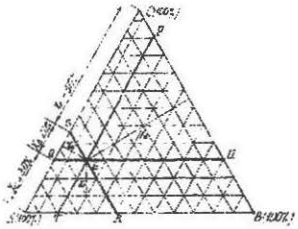


*Рис.9.12.*

Із малюнка EP=CS; EQ=QS; ER=QA.

Допустимо, що склад трійної системи виражається співвідношення відрізків EP, EQ, ER.

Всі суміші зображені прямою АВ не містять компоненту С.

Пряма QU суміш, яка містить 30% компонента С.

Пряма RS-суміш, яка містить 50% компонента А.

Пряма РТ-суміш, яка містить 20% компонента В.

Точка Е-трійна суміш, яка містить: 50% А, 20% В, 30% С.

### *Правило пропорційності для трикутникової діаграми* (Рис. 9.13)

При розшаруванні суміші Q на фази Р і R діють такі положення:

1) точки на трикутниковій діаграмі, які представляють склад початкової суміші, а також фаз P і R лежать на одній прямій;

2) кількість фаз P і R відносяться, як відрізки QR і QP.

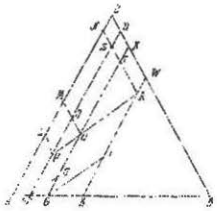


Рис.9.13.

Маса початкової суміші Q - q. Маса фази P - $q_1$, а R - $q_2$. Кількість компонента B у фазах:

$$P = q_1 \cdot PL; R = q_2 \cdot RN; Q = q \cdot QM.$$

$$q_1PL + q_2RN = qQM \text{ при } q_1 = q - q_2$$
$$(q - q_2)PL + q_2RN = qQM$$
$$qPL - q_2PL + q_2RN = qQM$$

$$\frac{q}{q_2} = \frac{RN - PL}{QM - PL} = \frac{RS}{QO}$$

Кількість компонента A у фазах:

$$P = q_1 \cdot PU;\ R = q_2 \cdot RW;\ Q = q \cdot QX;\ q_1 \cdot PU + q_2RW = q \cdot QX;\ q_1 = q - q_2.$$

$$q \cdot PU - q_2PU + q_2RW = q \cdot QX;\ \frac{q}{q_2} = \frac{PU - RW}{PU - QX} = \frac{PS}{PO};$$

Відповідно: фаза P: фази R=RQ:QP.

### *Діаграма екстракції* (Рис. 9.14)

Розглянемо ефект додавання речовини C до суміші із двох компонентів. Речовини A і B являються обмежено змішуючимися, а речовини A і C та B і C повністю змішуючимися.

Розглянемо суміш, загальний склад, якої визначається точкою Д. Ця суміш розділяється на фази P і Q у співвідношенні ДQ:ДР. Коли компонент C добавляти до суміші Д, то співвідношення фаз буде змінюватися. Кількість однієї із фаз постійно зменшується і досягається умова, що зникає фаза з найбільшим вмістом компонента B і суміш стає однорідною. Цей стан зображається точкою Д'. При титровані бінарних сумішей між P і Q з допомогою розчинника C можливо отримати ряд точок змішування QД'E'F'G'P. Утворена лінія називається бінодальною кривою. В середині цієї зони система гетерогенна (зона розшарування).

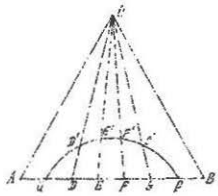


Рис.9.14.

Під *коефіцієнтом розподілення* одного із компонентів двофазної системи називається співвідношення концентрації цього компонента в двох фазах. Коефіцієнт розприділення компонента C між P і Q виражається

$$k = \frac{\text{концентрація C у фазі P}}{\text{концентрація C у фазі Q}} = \frac{PW}{QV}$$

Для компонента А розподіленого між: (Рис. 9.15).

$$P \text{ і } Q = \frac{PT}{QR}; \quad Q \text{ і } R = \frac{QR}{RT}.$$

Для компонента В між:

$$P \text{ і } Q = \frac{PS}{QU}; \quad Q \text{ і } P = \frac{QU}{PS}.$$

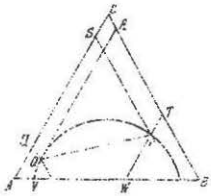


Рис.9.15.

Коефіцієнт розподілення в трійній системі не має постійного значення і залежить від складу фаз. Це буде досягнуто постійним збільшенням речовини С (Рис. 9.16).

Гетерогенний склад суміші складається точками на лінії $RR_1R_2R_6$. Гетерогенні системи, склади яких представлені точками $R_1, R_2 ... R_6$, розпадаються на рівноважні склади $P_i$ і $Q_i$.

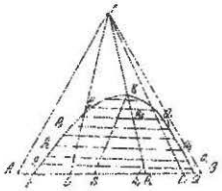


Рис.9.16.

Склад фази з високим вмістом компонента В змінюється по кривій $QQ_1 ... Q_6$, а склад фази А по кривій $PP_1P_2 ... P_6$. У точці пересічення лінії RC з бінодальною кривою залишається тільки одна фаза, суміш стає однорідною. Концентрація речовини С для двох рівних по складу фаз в критичній точці однакові (рівні KS), коефіцієнт розподілення С рівний 1.

*Селективність* характеризує здатність розчинника (екстрагента) розчиняти один або декілька компонентів початкового розчину. Для компонента В через хорду $P_5Q_5$ і вершину С проведені прямі при чому $P_5$ відповідає фазі рафінаду, а точка $Q_5$-фазі екстракту. Чим більша відстань між $GC_1$ тим селективніший екстрагент по відношенню до компонента В. Селективність в екстракті та рафінаді визначається

$$\frac{\overline{y}_B}{y_A + \overline{y}_B}; \quad \frac{\overline{x}_B}{\overline{x}_A + \overline{x}_B}$$

*Коефіцієнт селективності* представляє собою відношення концентрації компонентів В і А в фазі екстракту поділеного на відношення концентрації тих же компонентів у фазі рафінаду

$$\frac{\overline{y}_B}{\overline{y}_A + \overline{y}_B} : \frac{\overline{y}_A}{\overline{y}_A + \overline{y}_B} = \beta_{SB} \left( \frac{\overline{x}_B}{\overline{x}_A + \overline{x}_B} : \frac{\overline{x}_A}{\overline{x}_A + \overline{x}_B} \right); \beta_{SB} = \frac{\overline{y}_B / \overline{x}_B}{\overline{y}_A / \overline{x}_A} \qquad (2)$$

Коефіцієнт селективності зв'язаний з коефіцієнтом розділення

$$\beta_{св} = \frac{m_в}{m_A} \qquad (3)$$

### *Методи екстракції*

При розділенні екстракцією сумішей органічних речовин в залежності від кількості використаних екстрагентів різняться:

1) екстракція одним екстрагентом в системах, які складаються із трьох компонентів (двох розподіляємих компонентів початкового розчину і екстрагента);

2) екстракція двома екстрагентами (фракційна екстракція) в системах, які складаються із чотирьох компонентів (два компонента початкового розчину, які розподіляються між незмішуючимися екстрагентами).

Розглянемо різні способи ступеневої екстракції.

*Одноступенева екстракція.* (Рис. 9.17)

Одноступенева екстракція в промисловості використовується у тому випадку, коли коефіцієнт розподілення дуже високий. Процес проводиться як періодичним так і безперервним способом. При безперервному способу відбувається повернення екстракту в змішувач.

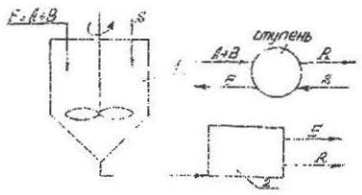



Рис. 9.17.
1- змішувач; 2- сепаратор-відстійник; E- екстракт; R- рафінад.

Розрахунок: А- кг розчинника початкового розчину, концентрацією $x_0$; S- кг екстрагент; рафінад концентрацією $\bar{x}$, екстракт - $\bar{y}$ кг/кг розчинника. Співвідношення b = S/A.

Матеріальний баланс:

$$A\bar{x}_0 = A\cdot\bar{x} + S\cdot\bar{y} \Rightarrow \bar{x}_0 = \bar{x} + \frac{S}{A}\bar{y} = \bar{x} + b\,\bar{y} \qquad (4)$$

Враховуючи:

$$\bar{y} = m\bar{x};\quad \bar{x}_0 = \bar{x} + в'm\bar{x} = \bar{x}(1 + в'm) \qquad (5)$$

Концентрація рафінаду

$$\bar{x} = \frac{x_0}{1+в'm}$$

Концентрація екстракту

$$\bar{x}_0 = \bar{x} + в'y = \frac{\bar{y}}{m} + в'\bar{y} = \bar{y}\left(\frac{1}{m} + в'\right) = \bar{y}\left(\frac{1+вm}{m}\right);\quad y = \frac{\bar{x}_0 m}{1+в'm}$$

Досягаєма ступень вилучення розподіляємої речовини

$$\varphi = \frac{S\cdot\bar{y}}{A\cdot\bar{x}_0} = b\,\frac{\bar{y}}{x_0} = \frac{b\cdot x_0\cdot m}{(1+b\cdot m)\cdot\bar{x}_0} = \frac{bm}{1+bm} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} \qquad (3)$$

де $\varepsilon = b'\cdot m$- екстракційний фактор.

При великих значеннях ε підвищується вартість регенерації екстрагента. Оптимальне значення $1{,}2<\varepsilon<2$. (Рис. 9.18).

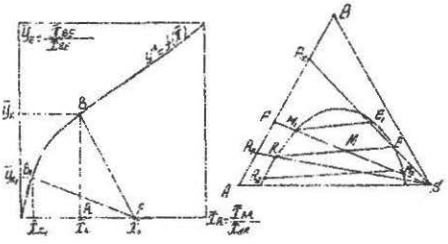


Рис.9.18.

Будуємо прямокутну діаграму $\bar{Y}-\bar{X}$.

Відкладаємо точку F з координатами ($\bar{x}=\bar{x}_0, \bar{y}=0$). Із F проводимо пряму під кутом $tg\alpha=-A/S$, так як рівняння робочої лінії

$$\bar{y} = -\frac{A}{S}\,\bar{x} + \frac{A}{S}\,\bar{x}_0$$

Так як при екстракції досягається рівновага фаз, то проводимо пряму до пересічення з рівноважною точкою В. Отримуємо склади екстракту $\bar{y}_k$ і рафінаду $\bar{x}_k$.

Маса екстрагента необхідного для отримання рафінаду складу $\bar{x}_k$ (точка R) визначається із рівності (рис. 9.18).

$$\frac{A}{S} = \frac{\overline{BR}}{\overline{RF}} = |tg\alpha|.$$

Маса, витрати екстрагента

$$S = A\cdot\frac{\overline{RF}}{\overline{BR}}.$$

Точка F, яка відповідає складу початкового розчину, з'єднуємо з точкою S. Кожна точка, яка лежить на FS відповідає постійному складу компонентів A і B початкового розчину. По правилу важеля положення точки M складає.

$$\frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{MF}} \Rightarrow S = F\,\frac{\overline{FM}}{\overline{MS}}$$

Знаючи положення хорди рівноваги, яка проходе через точку M і використовуючи правило важеля, знаходимо

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} \mu \frac{R}{E+R} = \frac{\overline{ME}}{\overline{MR}+\overline{ME}} \Rightarrow \frac{R}{M} = \frac{ME}{RE} \Rightarrow R = M\,\frac{\overline{ME}}{\overline{RE}}$$

Із матеріального балансу $M=F+S=R+E \Rightarrow E=M-R \Rightarrow$

$$E = M - M\frac{ME}{RE} = M\frac{RE-ME}{RE} = M\frac{\overline{RM}}{\overline{RE}} \qquad (9)$$

Проводимо через точки R і E прямі і отримуємо склад кінцевого рафінаду і екстрагента.

Користуючись трикутниковою діаграмою, можна визначити min та max витрати екстрагента. Точка $M_1$ відповідає min екстрагента

$$S_{min} = F\frac{\overline{FM_1}}{\overline{M_1S}}. \text{ Для точки } M_2\ S_{max} = F\frac{\overline{FM_2}}{\overline{M_2S}}. \qquad (10)$$

### *Багатоступенева екстракція при перехресному току*

Схема екстракції даним способом проводиться в декількох ступенях, через які послідовно рухається початковий розчин при чому, початковим розчином являється рафінад $R_1, R_2 \ldots R_n$, з попередньої ступені. (Рис. 9.19); (Рис. 9.20).

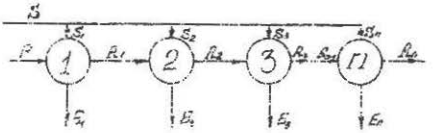


*Рис.9.19.*

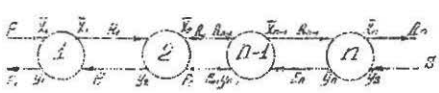


*Рис.9.21.*

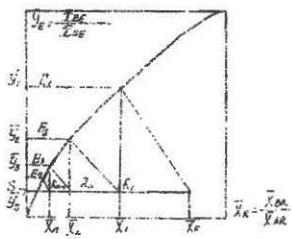


*Рис.9.20*

Цей спосіб зв'язаний зі значними витратами екстрагента. Але він використовується коли потрібно отримати у чистому вигляді компонент А, що потрібно для фармацевтиці.

*Багатоступенева протитічна екстракція* особливо часто використовується в промисловості. (Рис. 9.21).

При однаковій чистоті кінцевого рафінаду в процесі протитічної екстракції значно зменшуються витрати екстрагента і збільшується вихід рафінаду, але потрібно більше число ступенів екстракції по зрівнянню з екстракцією перехресного току. Матеріальний баланс по компоненту В для установки

$$A(\bar{x}_0 - \bar{x}_n) = S(\bar{y}_1 - \bar{y}_S) \qquad (10)$$

Для n-1 ступенів

$$A(\bar{x}_0 - \bar{x}_{n-1}) = S(\bar{y}_1 - \bar{y}_n) \Rightarrow \bar{y}_n = \frac{A}{S}(\bar{x}_{n-1} - x_0) + \bar{y}_1 \qquad (11)$$

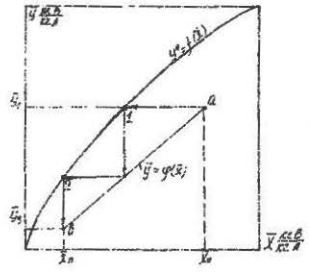


Рис.9.22.

Рівняння (11) являється рівнянням робочої лінії процесу (Рис. 9.22). Число ступенів процесу рівняння 2. Існують ще два способи екстрагування:

1)Багатоступенева протитічна екстракція з флегмою;

2)Багатоступенева екстракція двома екстрагентами.

### *Класифікація екстракційних апаратів*

*1. По виду контакту* між фазами: ступеневі, де зміна складу фаз відбувається скачкоподібно від ступені до ступені із яких складається апарат; диференціально-контактні, у яких зміна складу фаз наближається до безперервної.

*2. По джерелу енергії*, що використовується для диспергування однієї фази в другій та перемішування фаз: диспергування відбувається за рахунок власної енергії потоку; апарати з введенням зовнішньої енергії в взаємодіючі рідини.

*3. По роду сил*, під якою відбувається сепарація: екстрактори з розділенням у полі сил тяжіння - під дією різниці питомих густин фаз (гравітаційні екстрактори) і екстрактори з розділенням фаз у полі відцентрових сил (відцентрові екстрактори).

*4. По принципу організації процесу*: періодично і безперервно діючі.

### *Ступеневі екстрактори*

*Змішувально-відстійні екстрактори* (Рис. 9.23) складаються із змішувача, де рідини змішуються до рівноважного стану і відстійника, де відбувається відділення екстракту від рафінаду.

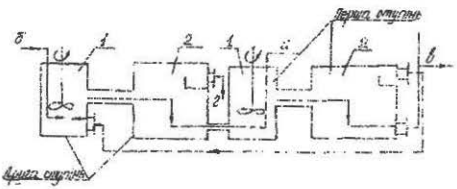


Рис.9.23.

1- змішувач; 2- відстійник; а- легка фаза; б- важка фаза; в- кінцевий важкий продукт; г-кінцевий легкий продукт.

Переміщення і змішування рідин відбувається не тільки при допомозі механічних мішалок, але й при допомозі насосів, інжекторів та другими способами. Відстоювання може відбуватися в сепараторах відцентрової дії (гідроциклонах, центрифугах).

Недолік змішувально-відстійних екстракторів являється повільне відстоювання у них рідин, що не бажано при утворенні вартісних, зривонебезпечних або легкозайманих речовин.

### *Диференційно-контактні екстрактори*

***Гравітаційні екстрактори без підведення зовнішньої енергії.***

*Розпилювальний колонний* екстрактор (Рис 9.23) представляє собою колонку з пристроями для введення легкої і важкої фаз.

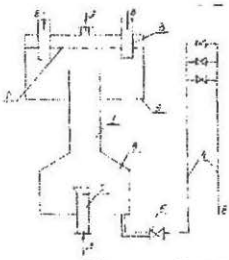


*Рис.9.23.*
1- корпус; 2- розпилювач легкої рідини (дисперсної фази); 3- труби для введення важкої рідини (суцільної фази); 4- гідравлічний затвір; 5- регулюючий вентиль; 6- відстійні зони; 7- рівень розділення фаз.

Положення рівня розділення фаз регулюється вентилем 5. Розпилюючи екстрактори мають високу продуктивність, але дуже низьку інтенсивність масопередачі, що обумовлено зворотнім (повздовжнім) перемішуванням.

*Поличні колонні екстрактори* (Рис. 9.24) представляють собою колони з тарілками - перегородками різної конструкції. Вони мають форму: почергово диски і кільця, глухі тарілки з сегментами вирізами, диски з вирізами. Відстань між полицями 50-150 мм.

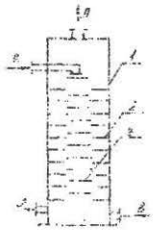


*Рис.9.24.*
1- корпус колони; 2- кільце; 3- диск; л, в- легка і важка рідини.

Ефективність поличних екстракторів вища ніж розпилювальних за рахунок секціювання перегородками, що призведе до зменшення зворотного перемішування.

*Насадкові екстрактори* - пристрої робочим органом яких являються насадки розміщені на опорних колосникових решітках висотою 2...10 діаметрів. В якості насадок використовуються кільця Рашіга.

*Ситчасті екстрактори.* (Рис. 9.25).

Шар легкої фази після взаємодії з суцільною важкою фазою збирається під кожною із вище розташованих тарілок. Коли диспергується важка фаза, то шар легкої фази розташований над тарілками. Суцільна фаза перетікає через переливні патрубки 3.

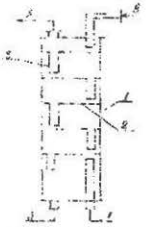


*Рис.9.25.*
1- колонка; 2- ситчасті тарілки; 3- переливні патрубки.

Гравітаційні апарати різняться простотою будови, низьким коефіцієнтом масопередачі, непридатні для роботи зі значним співвідношенням витрат фаз.

***Екстрактори з підведенням зовнішньої енергії*** - апарати безперервної дії.

*Роторно-дискові екстрактори.* (Рис. 9.26).

Кільцеві перегородки 2 нерухомі. Диски ротора 3 розміщені симетрично відносно перегородок. Одна із фаз, наприклад легка, диспергується розподільни-

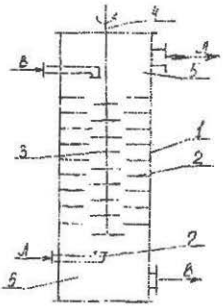


*Рис.9.26.*
1- корпус, 2- кільцеві перегородки; 3- ротор; 4- привід; 5,6- відстійні зони; 7- розподільник легкої фази.

ком 7. В якості перемішуючих дисків використовують: відкриті турбінні мішалки тощо. У цих апаратах досягається висока інтенсивність масопередачі, вони надійні в роботі. Недолік: при значній кількості ступенів контакту фаз ускладнюється конструкція ротора і збільшується висота апарата.

*Пульсаційні екстрактори* основані на введені додаткової енергії в рідину такими способами:

1) при допомозі внутрішніх вібруючих перфорованих тарілок, укріплених на загальному штоку, якому придається зворотно-поступальний рух;

2) шляхом спеціального пульсатора, який знаходиться поза апаратом.

Пульсації покращують подрібнення диспергуємої фази, збільшують поверхню контакту фаз, збільшують час перебування фаз в апараті і перемішують фази.

*Пульсаційний сітчастий екстрактор.* (Рис. 9.27).

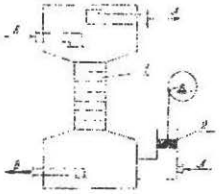


*Рис.9.27.*
1- колона з сітчастими тарілками; 2- пульсатор.

Пульсатори бувають: поршневі, мембранні, сильфоні і пневматичні. Пульсатор приєднується до днища екстрактора, або до лінії подачі легкої фази.

Недолік пульсаційних екстракторів - обмеження діаметра апарата (600...800 мм).

*Відцентрові екстрактори* (Рис. 9.28) - це апарати у яких використовуються відцентрові сили на процеси змішування і розділення фаз при екстрагуванні.

В каналах витків стрічки рухаються протитоком легка і важка фази. Фази переміщуються за рахунок проходу через отвори стрічки і розділяються в каналах під дією відцентрових сил.

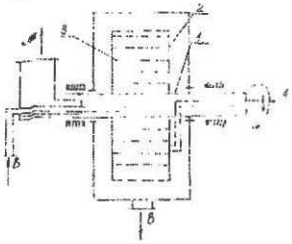


*Рис.9.28.*
1 – вал; 2- ротор; 3- спіральна перфорована стрічка.

Позитивні сторони відцентрових екстракторів: компактні, мають високу продуктивність і інтенсивність масопередачі.

**Недолік:** незначний час обробки продуктів. Для фармацевтії цей недолік являється позитивним фактором для чутливих речовин (пеніцилін), які перебувають у розчині. Число обертів ротора n=(1200...5000) хв$^{-1}$, діаметр ротора –( 1,2...1,5)м.

## Розрахунок екстракційних апаратів

Включає визначення основних розмірів, наприклад діаметра і висоти. Продуктивність екстракційних апаратів визначається із умови настання захлинання. Продуктивність у точці захлинання можна

знайти по максимальній затримці дисперсійної фази, при найбільшій утримуючій здатності колони $x_з$ і по характеристичній швидкості капель $\omega'_0$, рівній середній швидкості вільного осідання капель в нерухомій суцільній фазі.

Швидкість $\omega'_0$ пов'язана з величиною затримки $x_з$ і фіктивними - віднесеними до повного січення колони - об'ємними швидкостями суцільної фази $V_c$[м³/м²с] і дислерської фази $V_д$[м³/м².с.] залежністю:

$$\frac{V_д}{x_з}+\frac{V_c}{1-x_з}=\varepsilon\cdot\omega'_0(1-x_з), \qquad (12)$$

де ε- доля об'єму, доступного для проходження рідини, до загального об'єму колони.

Диференціюємо рівняння (12) по $x_з$ і приймемо

$$\frac{dV_д}{dx_з}=0;\quad \frac{dV_c}{dx_з}=0.$$

отримуємо:

$$V_д=2\varepsilon\omega'_0x_з^2(1-x_з^2) \qquad (13)$$

$$V_c=\varepsilon\omega'_0(1-2x_з)(1-x_з)^2 \qquad (14)$$

Виключаючи із рівняння (13, 14) $\omega'_0$ знаходимо

$$x_з=\frac{(b^2-8b)^{0,5}-3b}{4(1-b)},\quad b=\frac{V_д}{V_c} \qquad (15)$$

Дійсну швидкість суцільної фази визначають

$$\omega_д^c=(0,6-0,8)\omega'_0$$

Діаметр апарата визначають

$$D=\sqrt{\frac{4Q}{\pi\omega^c}}$$

Робочу висоту екстрактора визначають

$$H=h_{0y}\cdot n_{0y}=h_{екв}\cdot n_т, \qquad (17)$$

де $h_{0y}$ - висота одиниць переносу, $n_{0y}$ - число одиниць переносу.

Загальну висоту одиниць переносу визначаємо

$$h_{oc}=h_c+\frac{h_д}{A},$$

де $A=m\cdot V_д/V_c$ – фактор екстракції.

Висота одиниць переносу визначається в залежності від коефіцієнта масовіддачі в даній фазі:

$$h_c = \frac{V_c}{\beta_c \cdot a}, \quad h_д = \frac{V_д}{\beta_д \cdot a},$$

де $\beta_c$, $\beta_д$ - коефіцієнти масовіддачі, кмоль/(м²·с·кмоль/кмоль), а - питома поверхня контакту фаз, $a = 6\varepsilon \cdot x / d_{ср}$; $d_{ср}$ - середній діаметр капель.

## *Тема 10*

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ

*Кристалізація* – процес утворення твердої фази у вигляді кристалів із розчинів, розплавів та із газової фази. Кристали представляють собою однорідні тверді тіла різної геометричної форми, які обмежені плоскими гранями.

У фармацевтичній та мікробіологічній промисловості процеси кристалізації широко використовуються для отримування у чистому вигляді різних речовин. Процеси, що проводяться у промисловому масштабі з одночасним отриманням значного числа кристалів називається масовою кристалізацією. Масову кристалізацію проводять із водних розчинів, зменшуючи розчинність речовини, що кристалізується, за рахунок зміни температури розчина або вилучення частини розчинника.

Кристалізацію із розплавів проводять шляхом його охолодження.

Кристали можливо отримати випаровуванням і послідуючим охолодженням утворених парів при температурі нижче "потрійної" точки.

В промислових умовах процес кристалізації складається із наступних операцій: кристалізація, відведення кристалів із маточного розчину, перекристалізація, промивка та сушка кристалів.

### Рівновага при кристалізації

Розчин, який знаходиться з твердою фазою при даній температурі в рівновазі, називається насиченим. У деяких випадках концентрація розчиненої речовини може бути більше значення розчинності, то такий розчин називається пересиченим. Він легко переходить в насичений при випаданні частини твердої фази.

Користуючись діаграмами стану розчинів, можна вияснити поведінку розчина при його кристалізації і отримати дані для вибору умов проведення процесу кристалізації. (Рис. 10.01)

В – область насичених розчинів.

Б – область відносно стійка, метастабільна.

А – нестійка або лабільна область.

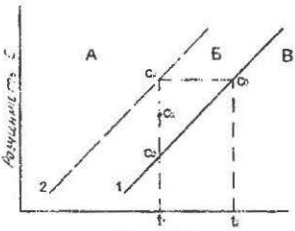


*Рис.10.1.*

Границя метастабільної області залежить від: температури розчина, швидкості його охолодження або випаровування, перемішування та ін. При незначній зміні температури $t_2$ до $t_1$, стан розчину відповідає метастабільній області $C_0 \rightarrow C_x$, а потім область пересиченого розчину, при вилученні твердої фази і концентрація зменшується від $C_0$ до $C_x$. Кристалізацію необхідно вести із розчинів з помірним пересиченням, без утворення великої кількості зародків.

Швидкість кристалізації залежить від ряду факторів: степені пересичення розчину, його температури, від кількості утворених зародків, інтенсивності перемішування, наявності домішок та ін. Центри кристалізації, або зародки утворюються із пересичених розчинів шляхом переохолодження, виникають довільно. Період утворення кристалів називається індукційним і його можна прискорити шляхом введення в пересичений розчин кристаликів розчиненої сировини "затравки". Кристал росте на оформленому зародку, який досягнув критичного розміру.

### Вплив умов кристалізації на властивості кристалів

Основні фактори, що впливають на властивості кристалів:

– *Форма кристалів* залежить від природи речовини, що кристалізується, та наявності домішок. Швидкість руху розчина призводить до згладжування ребер кристалів.

– *Розміри кристалів* залежать від швидкості росту і степені пересичення розчину, а також від інтенсивності перемішування. На розміри кристалів діє наявність домішок, особливо діють ПАР. Розміри кристалів досягають 10...12 мм.

– *Фракційний склад* залежить від кількості дрібної фракції і досягається шляхом зменшення границь температур і концентрацій розчину і послідуючою класифікацією кристалів.

– *Ступінь чистоти продукту.* Кристалізація – метод отримування речовин у чистому вигляді. Ступінь чистоти залежить від послідуючих технологічних операцій: фільтрування, промивка та ін. Чим менший кристал, тим більше на його поверхні залишається маточного розчину, який більш забруднений. Для отримання особливо чистих кристалів розчин підвергають перекристалізації. Після промивки кристалів їх сушать.

Способи кристалізації бувають наступними: кристалізація з вилученням частини розчину, кристалізація з охолодженням або нагріванням та комбінований спосіб.

***Кристалізація з вилученням частини розчинника*** відбувається шляхом випаровування або виморожуванням. Спосіб кристалізації шляхом випаровування називають ізотермічним. Недоліки даного спо-

собу: відкладання кристалів на термопередаючих поверхнях, концентрація домішок. Після кристалізації відбувається вилучення та промивка кристалів (центрифугування ті фільтрування).

*Кристалізація зі зміною температури розчину.* Спосіб називається ізогідричним. Охолодження розчинів відбувається водою або повітрям. Для кристалізації солей з від'ємною розчинністю використовують нагрівання.

*Комбіновані способи* складаються із: вакуум-кристалізації кристалізації з випаровуванням частин розчинника у точці носія та дробна кристалізація.

*Вакуум-кристалізація* основана на принципі випаровування розчину за рахунок віддачі свого фізичного тепла, яке витрачається на випаровування приблизно 10% розчинника. Процес відбувається адіабатично.

*Кристалізація з випаровуванням частини розчину* у точці носія (повітря) – спосіб кристалізації, коли частина розчинника випаровується у рухомій безпосередньо над розчином повітря. Одночасно охолоджується розчин.

*Дробна або фракційна кристалізація* – це кристалізація, при якій послідовно кристалізується декілька речовин шляхом зміни температури і концентрації розчину.

### Класифікація і будова кристалізаторів

По принципу дії промислові кристалізатори розподіляються:

- кристалізатори з вилученням частини розчинника;
- кристалізатори з охолодженням розчину;
- вакуум-кристалізатори;
- кристалізатори з псевдозрідженим шаром.

#### *Кристалізатори з вилученням частини розчинника*

Способом вилучення частини розчинника є випаровування. При цьому випарні апарати мають деякі зміни в будові.

*Випарний апарат-кристалізатор з підвішеною нагрівальною камерою.* (Рис. 10.2)

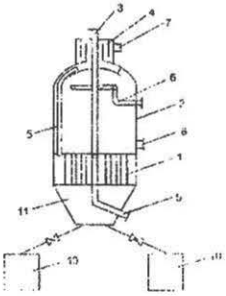


*Рис.10.2.*

1- нагрівальна камера; 2- корпус; 3- патрубок підведення гріючої пари; 4- бризкоуловлювач; 5- зливна труба; 6- перфорована промивна труба; 7- патрубок відведення вторинної пари; 8- патрубок підведення розчину; 9- патрубок відведення конденсату; 10- нутч-фільтр; 11- збірник кристалів.

Найбільш продуктивними і надійними є випарні апарати-кристалізатори з виносною вимушеною циркуляцією розчину і виносною нагрівальною камерою. Вміст кристалів в циркуляційній суспензії 10...20 % мас. Швидкість розчину в трубах > 3 м/с.

Можливе використання багатокорпусних випарних апаратів. Перевага дається протитоку, коли необхідно сконцентрувати початкову суспензію.

### *Кристалізатори з охолодженням розчину*

*Качаючі кристалізатори* (рис. 10.3) – кристалізатори безперервної дії. Корито 1 встановлене з невеликим нахилом вздовж поздовжньої осі в сторону патрубка 4. Воно нешвидко коливається на опірних роликах 2. Тепло втрачається в навколишнє середовище. Кристал при невеликому русі розчину отримується значного розміру – 3...25 мм.

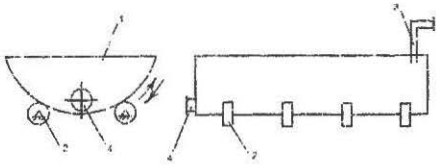


*Рис.10.3.*

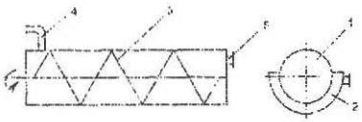
1- корито; 2- опорні ролики; 3- патрубок подачі розчину; 4- патрубок відведення маточного розчину.

*Шнекові кристалізатори. (рис. 10.4)*

Отримують кристали розміром 0,5...0,6 мм. Недоліки кристалізаторів шнекового типу: наявність рухомих частин, можливість заклинення мішалки, небажане перемішування розчину поздовж осі апарата.

*Рис.10.4.*

1- корито; 2- водяна сорочка; 3- шнекова мішалка (стрічкова); 4- патрубок подачі початкового розчину; 5- патрубок відведення маточного розчину і кристалів.



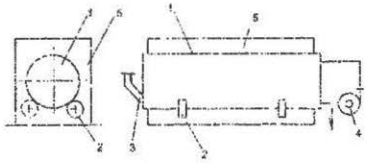


*Рис.10.5.*

1- барабан; 2- ролики, 3- патрубок подачі початкового розчину; 4- вентилятор; 5- обігрівальна камера.

*Барабанні кристалізатори* (Рис. 10.5) бувають з водним і повітряним охолодженням.

Барабан 1 має невеликий нахил і обертається в середині обігрівальної камери 5. Повітря для охолодження подається вентилятором 4, рухається протитічно розчину. При обертанні барабана змочуються стійки апарата, що збільшує поверхню випаровування. Кристали отримуються значними порівняно з водяним охолодженням.

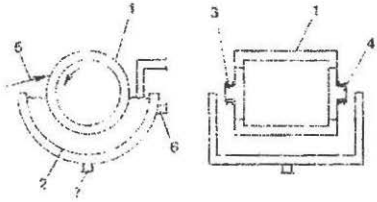


*Рис 10.6.*

1- барабан; 2- корито; 3, 4- патрубок подачі охолоджувальної води і її відведення; 5- ніж для зняття кристалів; 6, 7- патрубки для підведення пари і відведення конденсату.

*Вальцеві кристалізатори* (Рис. 10.6) використовуються для кристалізації із розчинів та розплавів, які містять незначну кількість маточного розчину.

За один оберт барабану на його поверхні утворюється шар кристалів, які знімаються ножем 5. У вальцових кристалізаторів із-за швидкого охолодження утворюються мілкозернисті кристали.

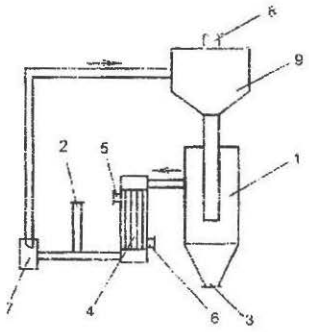
### *Кристалізатори з псевдозрідженим шаром*

*Кристалізатори з псевдозрідженим шаром* (Рис. 10.7) знайшли широке запровадження. Розглянемо конструкцію ізотермічного кристалізатора.

Апарат з псевдозрідженим шаром працює під тиском і вакуумом. Проходячи через випарник 4 розчин перегрівається і при виході в сепараційну камеру 9 відбувається само випаровування, а пересичений розчин проходить через шар кристалів у корпусі 1 кристалізатора і зумовлює їх ріст.

*Рис.10.7.*

1- корпус кристалізатора; 2- патрубок введення початкового розчину; 3- патрубок відведення кристалів; 4- випарник; 5, 6- патрубки підведення пари і виведення конденсату; 7- насос; 8- патрубок відведення вторинної пари; 9- сепараційна камера.



*Вакуум-кристалізатори* (Рис. 10.8) – багатокорпусні апарати, впроваджені у крупнотонажному виробництві.

Однокорпусні вакуум-кристалізатори – вертикальні циліндричної форми апарати з рамною або якірною мішалкою. Вакуум утворюється при допомозі конденсатора або пароструменевого насосу. Багатокорпусні вакуум-кристалізатори складаються із 3 – 4 ступенів. Найбільший ступінь вакууму підтримується в останній ступені.

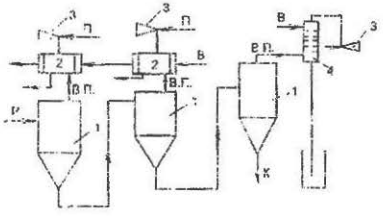


*Рис.10.8.*

1- корпуси-випарники; 2- поверхневі конденсатори; 3- пароструменеві насоси; 4- барометричний конденсатор. П - пар, В – вода, Р – розчин, К – кристали і маточний розчин, ВП – вторинна пара.

Конденсатори 2 охолоджуються водою або потоком маточного розчину. Перепад температур по корпусам складає 4...5°С. Гарячий кон-

центрований розчин безперервно поступає в перший корпус кристалізатора. У корпусах-випарниках 1 розчин вкіпає і частково випаровується за рахунок вакууму і утворюються кристали, які подаються на послідуючі ступені.

## Розрахунок кристалізаторів.

### *Матеріальний баланс процесу кристалізації.*

Кристалізація з вилученням частини розчинника.

Позначимо $G_р$, $G_{кр}$, $G_м$ – маса початкового розчину, отриманих кристалів і маточного розчину.

$b_р$, $b_м$ –концентрація початкового і маточного розчинів, мас. долі.

$a = M/M_{кр}$- відношення молекулярної маси абсолютно сухої розчиненої речовини та кристалосольвата.

W – маса вилученого розчинника.

Загальний баланс

$$G_р = G_{кр} + G_м + W \qquad (1)$$

Баланс по абсолютно сухій розчиненій речовині

$$G_р\, b_р = G_{кр} a + G_м\, b_м \qquad (2)$$

Сумісне рішення рівнянь (1 і 2) дозволяє

$$G_{кр} = \frac{G_р(b_м - b_р) - Wb_м}{b_м - a} \qquad (3)$$

При кристалізації без вилучення розчинника W = 0

$$G_{кр} = \frac{G_р(b_м - b_р)}{b_м - a} \qquad (4)$$

### *Тепловий баланс безперервної кристалізації*

*Прихід тепла*

З розчином $Q_1 = G_р \ell_р$

Тепло кристалізації $Q_2 = G_{кр} r$

Теплота дегідратації

$$Q_3 = \pm\Delta q G_м\, \ell_м$$

Тепло теплоносія

$$Q_4 = G_т (i_{т1} - i_{т2})$$

*Вихід тепла*

З кристалами $Q_5 = G_{кр}\, i_{кр}$

З маточним розчином $Q_6 = G_м\, i_м$

З парами розчинника $Q_7 = W\, I$

З охолоджуючим агентом

$$Q_8 = G_0 (i_{02} - i_{01})$$

Втрати в навколишнє середовище $Q_9$

$i_р$, $i_{кр}$, $i_м$- ентальпія розчину, кристалів та маточного розчину; $\Delta q$- тепловий ефект зміни концентрації розчину; r- теплота утворення кристалічної решітки.

## СУШІННЯ

*Сушіння* – процес вилучення вологи із твердих та пастоподібних матеріалів. Вологу із матеріалів можна вилучити: механічним способом (віджимання, відстоювання, фільтрування, центрифугування). Значне зневоднення досягається шляхом випаровування вологи і відведення утворених парів за допомогою теплового сушіння. В промисловій технології лікарських препаратів сушіння як заключний етап виробництва деяким чином впливає на якість випускаємої продукції (сухі екстракти, ферменти, вітаміни, антибіотики та ін.)

У фармацевтичному виробництві сушіння відбувається двома основними способами: нагрівання вологих матеріалів теплоносієм через непроникну стінку, що проводить тепло – контактне сушіння; шляхом безпосереднього стикання вологих матеріалів з гарячим теплоносієм (повітрям) – конвективна або повітряне сушіння; підвідення тепла до висушуємого матеріалу током високої частоти – діелектрична; інфрачервоним випромінюванням – радіаційна; возгонка льоду при глибокому вакуумі – сублімаційна.) Сушка часто суміщається з іншими технологічними процесами, наприклад з грануляцією, подрібненням та ін.

Процес сушіння являється складним процесом, який поєднує процеси тепло і масообміну.

### Основні параметри вологого газу.

При конвективному сушінні сушильний агент передає матеріалу тепло і виносить вологу, що випаровується із матеріалу за рахунок тепла. Вологий газ являє собою суміш сухого газу і водяної пари. Вологе повітря – (вологоносій) характеризується наступними основними параметрами: абсолютна і відносна вологість, вологовміст та ентальпія (тепловміст).

*Абсолютна вологість* – кількість водяної пари, кг, що міститься в 1 м$^3$ вологого повітря.

*Відносна вологість* або ступінь насичення повітря $\varphi_1$ – відношення маси водяної пари в 1 м$^3$ вологого повітря при даних умовах (t, p) до максимально можливої маси водяної пари в 1 м$^3$ повітря при таких же умовах

$$\varphi = \rho_н / \rho_п \qquad (1)$$

По рівнянню стану ідеальних газів (рівняння Менделєєва–Клапейрона)

$$\rho_п = \frac{p_п M_н}{RT} \quad \rho_н = \frac{p_н M_н}{RT} \qquad (2)$$

де $M_н$ – мольна маса водяної пари, $M_н = 18$ кг/кмоль; $R = 8314$ Дж/(кмоль·К). P – тиск, Н/м$^2$.

Підстановка (2) в (1) дозволяє отримати,

$$\varphi = P_п / P_н \qquad (3)$$

При підігріванні повітря приблизно до 100°С величина $P_н$ збільшується і відповідно зменшується φ, подальше підвищення температури відбувається при φ = const.

*Вологовміст* – співвідношення маси водяної пари, що міститься у вологому повітрі до 1 кг абсолютно сухого повітря.

$$x = \frac{m_в}{m_{св}} = \frac{\rho_п}{\rho_{св}} \qquad (4)$$

Зв'язок вологовмісту

$$x = \frac{\rho_п}{\rho_{св}} = \frac{\rho_п \cdot M_п}{RT} : \frac{\rho_{св} \cdot M_{св}}{RT} = \frac{M_п \cdot \rho_п}{M_{св} \cdot \rho_{св}} \qquad (5)$$

де $M_{св} = 29$ кг/моль.

По закону Дальтона

$$P_{св} = P - P_п \text{ і } P_п = \varphi P_н$$

Отримуємо з (5)

$$x = \frac{18}{29} \frac{\varphi P_п}{P - \varphi P_н} = 0{,}622 \frac{\varphi P_н}{P - \varphi P_н}$$

*Ентальпія I* вологого повітря – сума ентальпій сухого повітря $c_{св}t$ і водяної пари $xi_п$.

$$I = c_{св} t + x i_п \qquad (6)$$

де $c_{св} = 1000$ Дж/(кг·К).

Позначимо ентальпію водяної пари при 0 °С $r_0 = 2493$ кДж/кг і середня питома теплоємність перегрітої водяної пари $c_п = 1{,}97$ Дж/(кг·К).

Ентальпія перегрітої пари

$$i_п = r_0 + c_п t = 2493 + 1{,}97t \qquad (7)$$

Ентальпія вологого повітря

$$I = (1 + 1{,}97x)t + 2493x \left[\frac{\text{кДж}}{\text{кг.с.б}}\right] \qquad (9)$$

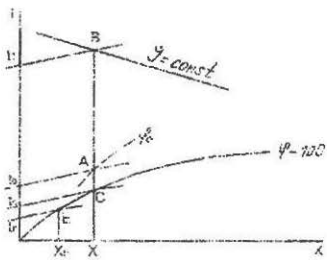



*Рис.11.1.*

***Зображення процесів зміни стану повітря на діаграмі I–x.*** (Рис. 11).

АВ – процес нагрівання повітря. Точка С – точка роси. Охолодження повітря від $t = t_в$ до $t_п$ призводять до конденсації частини вологи і зменшення вологовмісту від x до $x_п$. Теоретично процес сушки йде при I = const.

Різниця між температурою повітря $t_в$ і температурою мокрого термометра $t_м$ характеризує здатність повітря поглинати вологу із матеріалу і називається потенціалом сушіння

$$\varepsilon = (t_B - t_M) \tag{8}$$

Рівноважною вологістю $\omega_р$ називається вологість, при якій парціальний тиск пари над поверхнею матеріалу $P_м$ дорівнює парціальному тиску в повітрі $P_п$.

### *Форми зв'язку вологи з матеріалом.*

Ребіндер запропонував класифікацію форм зв'язку вологи з матеріалом: хімічну, фізико-хімічну та фізико-механічну.

Хімічно зв'язана волога найбільш міцно зв'язана з матеріалом і може бути вилучена з матеріалу при нагріванні матеріалу до значних температур. Вона не вилучається з матеріалу при сушінні. З матеріалу при сушінні вилучається волога, яка зв'язана фізико-хімічно та механічно.

Для вологого матеріалу можна записати:

$$G = G_c + W, \tag{10}$$

де Gc – маса абсолютно сухої речовини; W – маса вологи; G – початкова маса.

Вологість:

$$\omega = \frac{W}{G} \cdot 100; \quad \omega_c = \frac{W}{G_c} \tag{11}$$

Вони пов'язані між собою

$$\omega_c = \frac{\omega}{100 - \omega} \cdot 100; \quad \omega = \frac{\omega_c}{100 + \omega_c} \cdot 100 \tag{12}$$

### Матеріальний і тепловий баланси сушарок.

*Матеріальний баланс сушарок*

$$G_1 = G_2 + W \tag{13}$$

Баланс по абсолютно сухій речовині

$$G_1 \frac{100 - \omega_1}{100} = G_2 \frac{100 - \omega_2}{100} \tag{14}$$

$$G_1 = G_2 \frac{100 - \omega_2}{100 - \omega_1}; \quad G_2 = G_1 \frac{100 - \omega_1}{100 - \omega_2} \tag{15}$$

Визначаємо кількість вилученої вологи:

$$W = G_1 - G_2$$

$$W = G_1 - G_1 \frac{100 - \omega_1}{100 - \omega_2} = G_1 \frac{(100 - \omega_2 - 100 + \omega_1)}{100 - \omega_2} = G_1 \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{100 - \omega_2} \tag{16}$$

Аналогічно

$$W = G_1 \frac{\omega_1^c - \omega_2^c}{100 + \omega_1^c} = G_2 \frac{\omega_1^c - \omega_2^c}{100 + \omega_2^c} \tag{17}$$

Баланс по повітрю:

$$L \cdot x_0 + W = Lx_2 \Rightarrow L = \frac{W}{x_2 - x_0}; \quad \ell = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_0} \tag{18}$$

$\ell$ – питомі витрати на випаровування 1 кг вологи.

## Тепловий баланс конвективної сушарки.

***Схема конвективної сушарки безперервної дії.*** (Рис. 11.2)

На сушіння поступає $G_1$ кг/год початкового матеріалу, який має параметри $\theta_1$ °С. Вилучається із сушарки: вологи W кг/год, та висушеного матеріалу $G_2$ з температурою $\theta_2$. Кількість подаваного сухого повітря L. Маса транспортуючих пристроїв $G_т$, кг, теплоємкості $C_т$. Тепло, яке підводиться до калориферів $Q_к$ та $Q_g$. Витрати в навколишнє середовище $Q_п$.

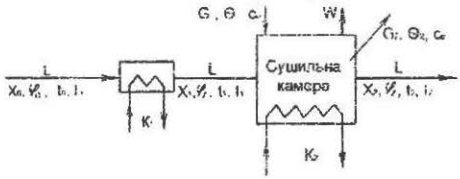


*Рис.11.2.*

Тепловий баланс виражається рівнянням

$$LI_0 + G_2c_в\Theta_1 + Wc_в\Theta_1 + G_тc_тt_{тп} + Q_к + Q_д = LI_2 + G_2c_мt_2 + G_тc_тt_{тк} + Q_п \tag{19}$$

$$Q_к + Q_д = L(I_2 - I_0) + G_мc_м(\Theta_2 - \Theta_1) + G_тc_т(t_{тк} - t_{тп}) - Wc_в\Theta_1 + Q_п$$

Поділимо на W

$$q_к + q_д = \ell(I_2 - I_0) + q_м + q_т - c_в\Theta_1 + q_п$$

Приймемо:

$$q_к = \ell(I_2 - I_0) \Rightarrow \ell(I_2 - I_0) + q_д = \ell(I_2 - I_0) + q_м + q_т - c_в\Theta_1 + q_п \tag{20}$$

Можна записати

$$\ell(I_2 - I_0) = \Delta \Rightarrow I_2 = I_1 + \frac{\Delta}{\ell}$$

$$\ell(I_2 - I_0) = q_д - q_м - q_т + c_в\Theta_1 - q_п \tag{21}$$

$$\Delta = q_д - q_м - q_т + c_в\Theta_1 - q_п$$

де $\Delta$ - внутрішній баланс сушильної камери.

Виходячи із рівняння (18)

$$\frac{1}{x_2 - x_0}(I_2 - I_1) = \frac{(I_2 - I_1)}{x_2 - x_1} = \Delta \tag{22}$$

Теоретична сушарка – це така, у якій температура матеріалу, що поступає на сушку $\Theta_1 = 0$; відсутні витрати на нагрівання матеріалу та транспортуючи засоби, відсутні втрати в навколишнє середовище і відсутнє підведення тепла у самій сушарці $\Theta_д = 0$. Таким чином, $\Delta = 0$ та $I_1 = I_2$. В реальній сушарці $I_1 > I_2$ або $I_1 < I_2$.

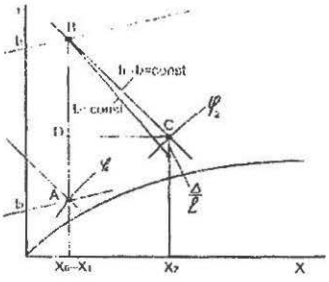



*Рис.11.3.*

**Визначення витрат повітря і тепла на сушіння (графоаналітичний)** (Рис. 11.3).

АВ – виражає процес підігрівання повітря в калорифері при умові $x_0=x_1$. Необхідно задати один із параметрів відпрацьованого повітря, $t_2$ або $\varphi_2$. ВС – процес охолодження повітря в процесі сушки. Враховуючи масштаби $M_I$, $M_X$, по осях можна знайти

$$q_к = \frac{M_I \cdot AB}{M_X \cdot CD} \qquad (23)$$

**Варіанти процесу сушки**

В сушарці основного варіанту (див. схему теплового балансу) створюються жорсткі умови сушіння. Все тепло, необхідне для випаровування вологи із матеріалу, підводиться однократно у зовнішньому калорифері і нагрівається повітря до температури $t_1$, при якій можливо погіршення якості продукту.

Матеріали, що сушаться у фармацевтичній промисловості, вимагають м'яких умов при більш низьких температурах.

***Сушарка з частковим підігріванням повітря в сушильній камері*** (Рис. 11.4)

В калорифері $К_1$ повітря підігрівається частково.

$t_1$? – нагрівання у зовнішньому калорифері.

Загальна кількість тепла, що витрачається на нагрівання повітря

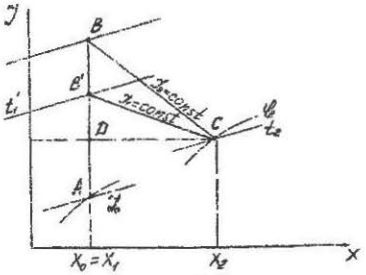



*Рис.11.4.*

$$q_к + q_д = \frac{I_1 - I_0}{x_2 - x_0} + \frac{I_2 - I_1}{x_2 - x_0},$$

або

$$q_к + q_д = \frac{M_I \cdot AB}{M_X \cdot DC} \qquad (24)$$

Витрати складуть

$$L = \frac{W}{M_X \cdot DC} \qquad (25)$$

$$Q = W \cdot \frac{M_I \cdot AB}{M_x \cdot DC} \qquad (26)$$

### *Сушіння з проміжним підігріванням повітря по зонам*

Принципова схема процесу. (Рис. 11.5).

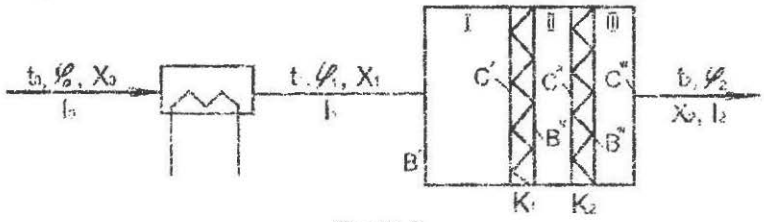



*Рис.11.5.*

Сушарка, що працює по цій схемі, складається з ряду зон, у кожній з яких встановлені доповнюючи калорифери. Багатократний ступеневий підігрів повітря в сушильній камері дозволяє вести сушіння в м'яких умовах при незначних перепадах температури у камері і забезпечує більш гнучкі умови сушіння. Витрати абсолютно сухого повітря однакові для усіх зон і рівні витратам для всієї сушарки (Рис. 11.5)

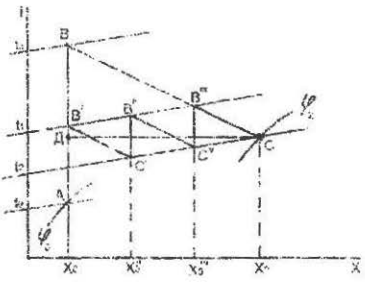


*Рис.11.6.*

$$l'W' = l''W'' = l'''W''' = L = \frac{1}{M_x \cdot DC} \cdot W \qquad (27)$$

або

$$l'W' = l''W'' = l'''W''' = L = \frac{1}{M_x \cdot DC} W \qquad (28)$$

Сумарні питомі витрати тепла по усім зонам:

$$q = l(AB' + C'B' + C''B'')M_1 = l \cdot AB \cdot M_1 \qquad (29)$$

Загальні витрати тепла у сушарці

$$Q = L \cdot AB \cdot M_1 = \frac{M_1 \cdot AB}{M_2 \cdot CD} \cdot W \qquad (30)$$

### *Сушіння з частковою рециркуляцією відпрацьованого повітря*

При даній схемі частина відпрацьованого повітря повертається і змішується перед зовнішнім калорифером зі свіжим повітрям, яке поступає у сушарку. (Рис. 11.7)

Користуючись правилом адитивності визначаємо

$$x_{см} = \frac{L_0 x_0 + L_2 x_2}{L_0 + L_2} \qquad (31)$$

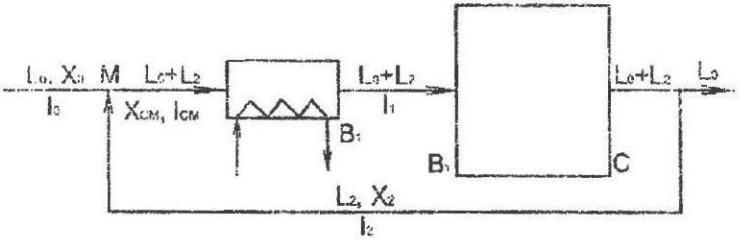



*Рис.11.7.*

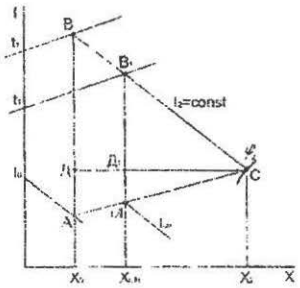



*Рис.11.8*

$$I_{см} = \frac{L_0 I_0 + L_2 I_2}{L_0 + L_2}$$

Визначаємо кратність змішування n = $=L_2/L_0$

$$x_{см} = \frac{x_0 + n x_2}{1 + n} \qquad (32)$$

$$I_{см} = \frac{I_0 + n I_2}{1 + n}$$

Розв'язуємо рівняння (32) відносно n знаходимо

$$\frac{x_{см} - x_0}{x_2 - x_{см}} = \frac{I_{см} - I_0}{I_2 - I_{см}} \qquad (33)$$

Точка, яка відповідає складу суміші ділить пряму АС на відрізки, що знаходяться в співвідношенні $L_2/L_0 = n$ або $AM:MC = L_2/L_0 = n$ (Рис. 11.8). Знаючи точки А і С з'єднуємо їх. Потім знаходимо точку М і підіймемося вверх до перетину з $I_2 = const$. Точка $B_1$ характеризує склад повітря на вході до камери сушіння. Відрізок $MB_1$ – нагрівання змішаного повітря в зовнішньому калорифері. Процес сушки зображується ломаною $AMB_1C$.

Питомі витрави свіжого повітря

$$\ell_{св} = \frac{1}{x_2 - x_0} = \frac{1}{M_X \cdot CD} \qquad (34)$$

Питомі витрати суміші повітря визначаємо

$$\ell_{см} = \frac{1}{x_2 - x_{см}} = \frac{1}{M_X \cdot CD_1} \qquad (35)$$

Питомі витрати тепла на калорифер

$$q_к = \ell_{см}(I_1 - I_{см}) = \frac{I_1 - I_{см}}{x_2 - x_{см}} = \frac{M_1 \cdot MB_1}{\mu_X \cdot CD_1} \qquad (36)$$

Витрати тепла у даній сушарці при тих же початкових умовах будуть однакові, як і в сушарці по основній схемі. Але $t'_1 < t_1$.

### Кінетика процесу сушіння.

Залежність між вологістю $\omega^c$ матеріалу і часом $\tau$ зображується кривою сушки, що будується по дослідним даним. (Рис. 11.9). Крива сушки складається з періоду прогрівання, періоду постійної швидкості сушки, періоду спадаючої швидкості сушки.

Швидкість сушки визначається

$$V = -\frac{d\omega^c}{d\tau} \qquad (37)$$

і можна зобразити: ВС – період постійної швидкості; АВ – період прогрівання; $\omega^c_р$ – рівновага вологості матеріалу.

Інтенсивність сушіння виражається кількістю вологи W, що випаровується з одиниці поверхні F за проміжок часу $\tau$

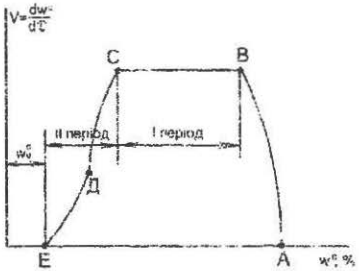


Рис.11.9.

$$m = \frac{W}{F \cdot \tau} \qquad (38)$$

Рівняння масовіддачі можна записати

$$m = \beta(P_н - P_п) \cdot \frac{760}{B} \qquad (39)$$

де $\beta$ - коефіцієнт масовіддачі, $\beta = 0{,}00168 + 0.00128V$ [кг/м$^2$ год мм рт.ст]; $P_н$, $P_п$ – парціальний тиск пари в матеріалі та навколишньому середовищі; В – барометричний тиск, мм рт. ст.

Інтенсивність, щільність потоку вологи у середині матеріалу пропорційна градієнту концентрацій вологи

$$m = -D_м \frac{\partial c}{\partial n} \qquad (40)$$

Концентрація вологи виражається

$$c = \omega^c \rho_c, \qquad (41)$$

де Dм – коефіцієнт вологопровідності.

Можна записати

$$m = -D_м \cdot \rho_c \frac{\partial \omega^c}{\partial n}$$

### *Термін процесу сушки.*

Швидкість зменшення вологи матеріалу виражається

$$\frac{\partial \omega^c}{\partial \tau} = D_м \nabla^2(\omega^c) + D_м \delta \nabla^2(t) \qquad (42)$$

де $\nabla(\omega^c)$, $\nabla((t)$ – оператори Лапласа для вологості і температури.

Рішення рівняння (42) дозволяє знайти час сушіння матеріалу для I та II періодів сушки при визначених початкових та граничних умовах.

### Класифікація сушарок.

1. По способу підведення тепла: конвективні, контактні.
2. По виду використаного теплоносія: повітряні, газові, парові.
3. По величині тиску в сушильній камері: атмосферні, вакуумні.
4. По способу організації процесу: періодичні та безперервні.
5. По взаємному направленню руху матеріалів та сушильного агенту в конвективних сушарках: прямоточні, протиточні та перехресного току.

### Конвективні сушарки.

Конвективні сушарки складаються із камери сушіння, калорифера для підігрівання, вентилятора для транспортування сушильного агенту.

### *Камерні сушарки.*

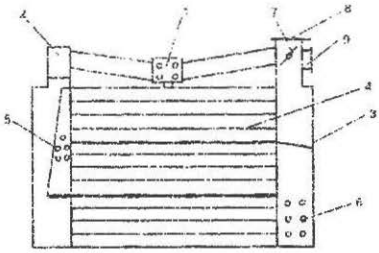


*Рис.11.10.*

1- калорифер; 2- вентилятор; 3- сушильна камера; 4- полиці; 5, 6- додаткові підігрівачі; 7- шибер; 8, 9- патрубки для підведення свіжого та виведення відпрацьованого повітря

*Камерні сушарки* (Рис. 11.10) – апарати періодичної дії, які працюють при атмосферному тиску.

За допомогою шибера 7 частина теплого відпрацьованого повітря змішується зі свіжим повітрям. Отримана суміш підігрівається в калорифері 1. Часткова рециркуляція і проміжний підігрів повітря в камері рекомендується для проведення рівномірного і м'якого режиму сушки матеріалу та зниження витрат повітря і тепла. Сушіння в нерухомому товстому шарі забезпечує значний час сушіння та незначну продуктивність.

### *Стрічкові сушарки.*

Стрічкові сушарки (Рис. 11.11) являють собою горизонтальний транспортер, який рухається в сушильній камері. Стрічка виготовляється із металу – сітчана, або із тканини – суцільна. У фармацевтії використовуються сушарки СПК-30, СПК-45 для висушування ростиль-

ної сировини. Довжина транспортера $l$ = 5м, робоча площа яких 30...45 м$^2$. Швидкість руху транспортера 0,2 м/хв.

Завдяки багатократному пересипанню матеріалів з однієї на другу стрічку, він краще контактує з гарячим повітрям, перемішується, розрихлюється, що прискорює процес сушіння. Стрічкові сушарки громіздкі і складні в обслуговуванні головним чином із-за перекосів і розтягування стрічки, незначна питома продуктивність та високі питомі витрати тепла.

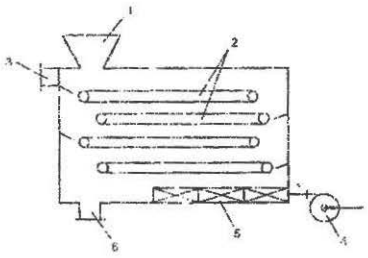


*Рис.11.11.*

1 - завантажувальний бункер; 2- стрічкові транспортери; 3- патрубок відведеного відпрацьованого повітря; 4- вентилятор; 5- калорифер; 6- розвантажувальний патрубок.

### *Барабанні сушарки*

Барабанні сушарки (Рис. 11.12) працюють при атмосферному тиску і використовуються для сушки ферментних препаратів, органічних кислот та інших продуктів мікробіологічного синтезу.

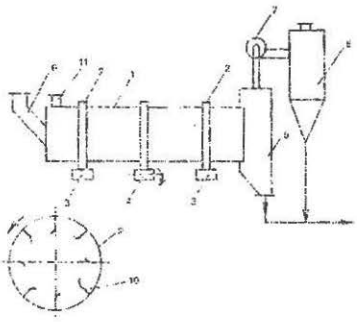


*Рис.11.12.*

1- барабан; 2- бандажі; 3- опорні ролики; 4- зубчастий привід, 5- розвантажувальний пристрій; 6- живильник; 7- вентилятор; 8- циклон; 9- барабан; 10- підіймальні лопатки.

Сушіння ведеться підігрітим повітрям при прямоточному або протитічному русі теплоносія та продукту. Нахил барабану 1 в сторону руху матеріалу складає 0,5...6°. Барабан обертається від приводу 4 зі швидкістю 3...8 хв$^{-1}$. Температура повітря на вході 90...95°С на виході 60...65°С. Температура культури в процесі сушки 30...40°С. Швидкість повітря 2...3 м/с. Насадки 10 забезпечують рівномірне розподілення і добре перемішування матеріалів по січенню барабана. Діаметр барабана визначається по напрузі вологознімання А.

Об'єм барабану

$$V_б = \frac{\pi DL}{4} = \frac{W}{A} \qquad (43)$$

Прийнято L = (3,5...7) D.

### Сушарки з киплячим псевдозрідженим шаром

Сушарки з киплячим псевдозрідженим шаром (Рис. 11.13) використовують для отримання гранулята, мікрокапсулювання лікарських речовин. Сушіння відбувається інтенсивно на протязі 15...20 хв. Процес відбувається в апаратах періодичної та безперервної дії.

Сушильна камера 1 має конусну форму, яка розширяється до верху, що приводить до значної циркуляції часток у камері сушіння.

Багатокамерні сушарки складаються з двох або декількох камер, через які послідовно рухається матеріал, що сушиться. Сушильні камери розташовані рядом або одна над другою.

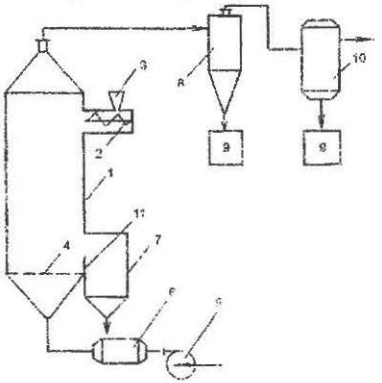


*Рис.11.13.*

1- сушильна камера; 2- шнек; 3- завантажувальний бункер; 4- газорозподільна решітка; 5- вентилятор; 6- калорифер; 7- збірник продуктів; 8- циклон; 9- збірник пилу; 10- рукавний фільтр; 11- перекривний поріг.

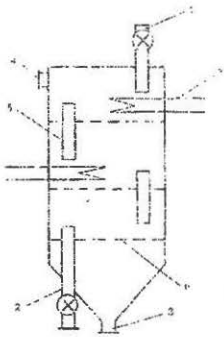


*Рис.11.14.*

1- завантажувальний патрубок; 2- розвантажувальний патрубок; 3, 4- патрубок для підведення та відведення повітря; 5- переливні патрубки, 6- газорозподільні решітки; 7- підігрівальні змійовики.

### Ступенево-протитічна сушарка

Ступенево-протитічна сушарка (Рис. 11.14) використовується для сушки матеріалів, що нечутливі до нагрівання.

Висота киплячого шару становить 400...700 мм.

### Розпилювальна сушарка

Розпилювальна сушарка призначена для швидкого випаровування та сушки розчинів та витяжок, які містять термолабільні активні речовини. В розпилюючій камері (ліофільна сушка) рідина диспергується механічним або пневматичним способом з метою збільшення поверхні випаровування вологи в потоку нагрітого повітря. Діаметр крапельок складає 10...50 мкм.

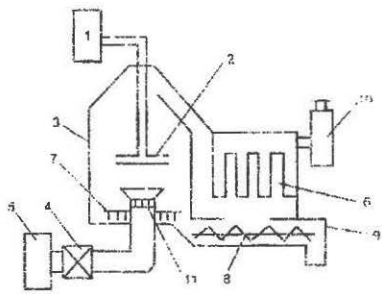


*Рис 11.15.*

1- збірник матеріалу; 2- обертаючий диск (форсунки); 3- сушильна камера; 4- калорифер; 5, 10- вентилятор; 6- рукавний фільтр; 7- скребки, 8- шнек; 9- патрубок відведення сухого продукту; 11- тангенціальні щілини для введення теплоагента.

Процес висушування продовжується 15...30 с. Сушильний агент рухається паралельно потоку матеріалу за рахунок встановлення тангенціальних щілин 11. Температура гарячого повітря 150...200°С. Перевага розпилювальних сушарок та, що сушка відбувається швидко і при низькій температурі. (40...60°С)за рахунок інтенсивного процесу випаровування і короткочасного контакту з тепловим агентом. Після висушування рослинних витяжок сухі екстракти гігроскопічні, тому їх відразу фасують у щільно закриті банки.

### Контактні сушарки.

Контактні сушарки характеризуються тим, що тепло передається через тверду непроникну перегородку, в середині якої знаходиться гріюча пара. Для прискорення процесу сушки при зниженні й температурі у сушилках утворюють вакуум.

### *Вакуум сушильна шафа.*

Вакуум сушильна шафа (Рис. 11.16) – сушарка періодичної дії.

На прогрітті плити 2 встановлюються противні з висушуємим матеріалом. При температурі сушки 50...60°С термін сушки складає 4 години.

Вакуум-сушарки використовуються для сушіння легко окислюємих, взривонебезпечних речовин, що виділяють шкідливі або цінні пари.

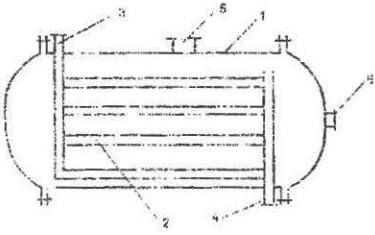


*Рис.11.16.*
1- циліндрична сушильна камера; 2- порожнинні плити. 3, 4- патрубки для підведення пари і відведення конденсату; 5- патрубок відведення пари; 6- штуцер підключення вакуум-насосу.

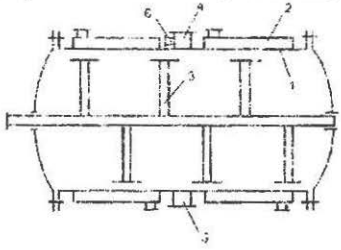


*Рис.11.17.*
1- корпус сушарки; 2- парова сорочка; 3- мішалка; 4, 5- завантажувальний і розвантажувальний люки; 6- штуцер для підключення до вакууму.

### *Гребкові вакуум-сушарки*

Гребкові вакуум-сушарки (Рис. 11.17) – апарати періодичної дії, у яких матеріал перемішується горизонтальною мішалкою з гребками.

Гребки мішалки закріплені до валу перпендикулярні на одній половині барабану вони вигнуті в одну сторону, а на другій – в протилежну сторону. Мішалка має реверсивний привід і тому матеріал періодично переміщується з середини барабана до периферії, а потім у зворотному напрямку. Вал мішалки порожнинний і в нього також подається пара.

## Валкові сушарки.

Валкові сушарки (Рис. 11.18) – апарати безперервної дії призначені для сушіння рідинних та пастоподібних матеріалів при атмосферному тиску або при вакуумі.

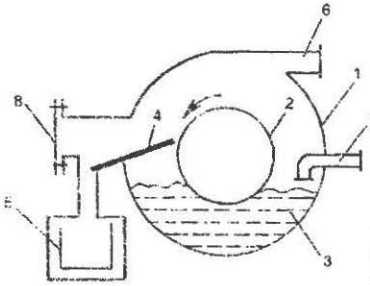



*Рис.11.18.*
1- корпус; 2- занурений барабан; 3- корито з витяжкою; 4-ніж; 5- збірник висушеного продукту; 6- патрубок для відсмоктування вологого повітря; 7- патрубок подачі витяжки; 8- лаз.

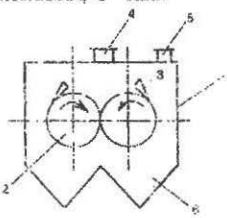



*Рис.11.19.*
1- кожух; 2- валки порожнинні; 3- ножі; 4- патрубок для подачі продукту на сушку; 5- штуцер для відсмоктування вологого повітря; 6- збірник висушеного продукту.

### *Двохвалкові сушарки.*

У двохвалкових сушарках (Рис. 11.19) валки обертаються зі швидкістю 2...10 $хв^{-1}$ назустріч один одному і зверху між валками подають матеріал, який сушать. Гріюча пара поступає у середину валків. Товщина шару плівки на валках 0,5...1 мм.

## Спеціальні типи сушарок.

Спеціальні типи сушарок включають: радіаційну, терморадіаційну, діелектричну та сублімаційну.

### *Радіаційна сушарка.*

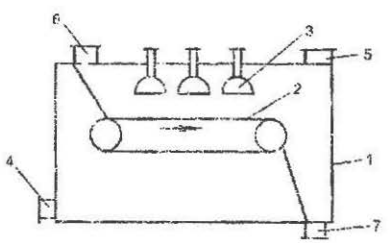



Рис.11.20. Лампова радіаційна сушарка.
1- корпус сушарки; 2- стрічковий транспортер; 3- лампи з відбивачем; 4, 5- патрубки для підведення та відведення повітря; 6, 7- патрубки для введення і відведення продукту.

Радіаційна сушарка (Рис. 11.20) – апарат, у якому відбувається сушіння продукту інфрачервоними променями. В якості джерела інфрачервоного випромінювання використовуються електричні лампи з віддзеркалюючими рефлекторами (лампові сушарки) або екрани, панелі, що нагріваються газом (радіаційні газові сушарки).

Основний недолік радіаційних сушарок – нерівномірність нагрівання висушуємого матеріалу, високі витрати електроенергії. У фармацевтичній технології використовуються рідко.

### *Високочастотна діелектрична сушарка.*

Високочастотна діелектрична сушарка (Рис. 11.21) – використовується у випадках регулювання температури по товщині матеріалу.

У високочастотних сушарках витрати енергії значно більші, ніж в звичайних сушарках і досягають 2,5...5 кВт на 1 кг вологи.

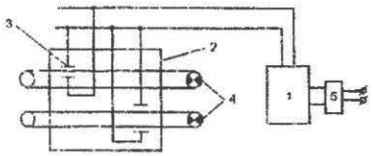



Рис.11.21.

1- ламповий високочастотний генератор; 2- сушильна камера; - пластини конденсатора; 4- стрічковий транспортер; 5- випрямляч.

### *Сублімаційна сушарка.*

Сублімаційна сушарка (Рис. 11.22) основана на принципу перегонки вологи із замороженого матеріалу безпосередньо із твердої фази в парову (газоподібну) минаючи рідинний стан. Особливо активно сублімація протікає при значному вакуумі, дякуючи значній різниці температур між висушуваним матеріалом і джерелом тепла. Вакуум сублімаційної сушки 1...0,1 мм рт. ст. або 533 Н/м$^2$, що відповідає тиску водяних парів при 0°С.

Насос 5 призначений для циркуляції охолоджуємого розчину. У конденсаторі 2 утворюється пара. Для безперервної його роботи їх встановлено два. При сублімаційній сушці існують три періоду.

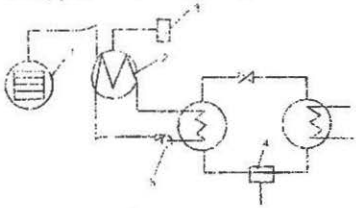


Рис.11.22.

1- сушильна камера; 2- конденсатор; 3- вакуумний насос; 4- холодильна установка; 5- насос.

I – підготовчий - заморожування, висушуваємого матеріалу в розфасованому вигляді (у флаконах, ампулах).

II – сублімація під глибоким вакуумом. У вакуумі із замороженого матеріалу вилучають молекули водяної пари а потім – легкі речовини. Температура у конденсаторній камери 2 нижче температури в сушильній камері на 5...10°С.

III – теплове сушіння в вакуумі при температурі 0°С для вилучення зв'язаної води на протязі 6...7 годин. Термін сублімаційної сушки 18...24 год. Величина залишкової води складає біля 1%.

Сублімаційна сушка використовується для сушки чутливих до підвищення температури продуктів (антибіотики, ферменти, гормони, вітаміни, препарати крові, протипухлинні препарати тощо).

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Баков В.А.* и др. Расчёт процессов микробиологических производств. – К.: Техніка, 1985. – 245 с.

2. *Бобылёв Р.В.* и др. Технология лекарственных форм. – М.: Медицина, 1991. – 544 с.

3. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.; Химия, 1981. – 812 с.

4. *Калунянц К.А.* и др. Оборудование микробиологических производств. – М.: Агропромиздат, 1887. – 398.

5. *Касаткин А.Г.* Основные процесы и апараты химической технологии. – М.; Химия. 1973 – 752 с.

6. *Новиков Е.Д.* и др. Автоматы для изготовления лекарственных форм фасовки. – М.: Медицина, 1980. – 296 с.

7. *Стабников В.Н.* и др. Процессы и аппараты пищевых производств. – М.: Пищевая пр-ть, 1976 – 662 с.

8. *Ярош М.* Машины в оборудование для фармацевтического производства. ВЦП. – К. 198. – 216 с.

Навчальне видання

# Процеси та обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни
для студентів спеціальності 6.090200
«Обладнання фармацевтичної
та мікробіологічної промисловості»
денної форми навчання

Частина ІІІ
Масообмінні процеси

Укладачі: Прохоров Олександр Миколайович
Бессараб Олександр Семенович
Шутюк Віталій Володимирович

Комп'ютерна верстка Л.М. Невідомського,
Ю.О. Поповської

Підп. до друку 15.03. 03 р. Обл.-вид. арк. 6,47. Наклад 50 пр.
Вид. № 44/03. Безплатно Зам. № 374

РВЦ НУХТ, 01033 Київ-33, вул. Володимирська, 68