

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ И ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ТОРФА И БИОГУМУСА В РОТОРНОМ ИМПУЛЬСНОМ АППАРАТЕ (ЧАСТЬ II)

М.А. Промтов, А.Ю. Степанов

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

На основании анализа процесса экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость» сделан вывод, что перенос вещества из твердых капиллярно-пористых частиц торфа и биогумуса в форме шара в водный раствор при интенсивной гидроразрывной и механической обработке в роторном импульсном аппарате (РИА) происходит по диффузионной модели. Сформулированы допущения, позволяющие применять диффузионную модель для описания кинетики процесса экстрагирования веществ из природных капиллярно-пористых материалов в РИА. Определен вид уравнения, описывающего кинетику процесса экстрагирования целевого вещества на основе диффузионной модели. На основе экспериментальных данных по концентрациям гуминовых кислот и фульвовых кислот в водном растворе определены коэффициенты кинетического уравнения для процесса экстрагирования гуминовых кислот и фульвовых кислот из торфа и биогумуса в РИА.

Ключевые слова: экстрагирование, роторный аппарат, гуминовая кислота, фульвовая кислота, торф, биогумус.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические модели, описывающие кинетику процесса экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость», не всегда позволяют напрямую рассчитывать процессы экстрагирования без определения эмпирических коэффициентов, однако они необходимы для понимания механизма процесса, что в свою очередь позволяет определить степень влияния различных параметров на кинетику процесса экстрагирования.

При рассмотрении теоретических моделей приходят к упрощению физической модели процесса экстрагирования, уравнивая твердые частицы с изотропными телами простейшей формы (шаром, пластиной, цилиндром) и прибегают к введению в уравнения эмпирических кинетических коэффициентов для расчета концентрации извлекаемого компонента в реальных системах.

Методики расчета процесса экстрагирования в системе твердое тело-жидкость разделяются в зависимости от режима экстрагирования (внутридиффузионный и внешнедиффузионный), а также в зависимости от строения твердых частиц (капиллярные, капиллярно-пористые и пористые частицы). Принято считать, что внутридиффузионный режим экстрагирования реализуется при значениях числа Био $Bi \rightarrow \infty$, а внешнедиффузионный режим экстрагирования при $Bi \ll 1$ [1-3].

Большинство работ по кинетике переноса веществ из твердой фазы в жидкость посвящено описанию процесса экстрагирования при обработке суспензии в емкостных аппаратах с мешалками. Детально разработаны кинетические зависимости и физические модели для внутридиффузионного и внешнедиффузион-

ного режимов процесса экстрагирования при извлечении веществ из твердых частиц с капиллярной и капиллярно-пористой структурой при механическом перемешивании в аппаратах большого объема [1-4].

Скорость процесса экстрагирования лимитируется скоростью протекания самой медленной стадии, которой в процессах экстрагирования является стадия подвода и отвода растворителя к извлекаемому целевому веществу. В этом случае скорость процесса определяется скоростью диффузии, а движущей силой является разность концентраций.

Методики расчета процесса экстрагирования в системе твердое тело-жидкость основываются на двух моделях извлечения: диффузионной и конвективно-диффузионной. Широко применяется метод расчета кинетических закономерностей процесса экстрагирования, базирующийся на диффузионной модели извлечения, основанный на обработке экспериментальных данных для получения эмпирических зависимостей. Метод позволяет определить основные массообменные константы и коэффициенты кинетических зависимостей, а также концентрацию извлекаемого вещества в растворе в заданный момент времени [1].

Для получения кинетических закономерностей процесса экстрагирования гуминовых кислот (ГК) и фульвовых кислот (ФК) в водные растворы из природного сырья в роторном импульсном аппарате (РИА) необходимо определить механизм переноса вещества из твердой частицы в раствор, выбрать математическую модель, соответствующую механизму массопереноса и провести комплекс экспериментальных исследований для определения эмпирических коэффициентов в математической модели для описания процесса экстрагирования в РИА.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Торф и биогумус являются растительным сырьем природного происхождения, их относят к капиллярно-пористым материалам, т.к. их внутренняя структура представляет собой сложную систему взаимосвязанных и изолированных капилляров различной формы и длины с переменным поперечным сечением [5,6]. Перенос веществ из твердых частиц торфа или биогумуса в жидкую фазу происходит по системе капилляров и пор за счет внутренней диффузии.

Кинетика переноса экстрагируемого вещества из твердого тела в жидкую фазу в соответствии с диффузионной моделью экстрагирования описывается уравнением [1]:

$$\frac{C_p - C_1}{C_0 - C_n} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)}{\left(1 + \frac{1}{Bi}\right)^2 k_2^2 - 2(v+1) + \left[\frac{k_2^2}{Bi} - 2(v+1)b\right] + \left[\frac{k_2^2}{Bi} - 2(v+1)b\right]^2} e^{-k_2^2 \tau} \quad (1)$$

где C_n – начальная концентрация извлекаемого вещества в растворе, кг/м³; C_p – равновесная концентрация извлекаемого вещества в растворе, кг/м³; C_0 – начальная концентрация извлекаемого вещества в порах твердого тела, заполненных жидкой фазой, кг/м³; C_1 – концентрация извлекаемых веществ в растворе в текущий момент времени, кг/м³; где $Bi = \beta R/D$ – число Био, β – коэффициент массоотдачи, м/с; v – кинематическая вязкость, м²/с; k_2 – коэффициент;

$$b = (C_p - C_n)/(C_0 - C_p).$$

При внутридиффузионном режиме процесса экстрагирования и больших значениях критерия Био ($Bi > \infty$) [1, 2], процесс лимитируется внутренней диффузией вещества в твердом теле, и уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$\frac{C_p - C_1}{C_0 - C_n} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(v+1)}{k_2^2 + 4(v+1)^2 b(1+b)} \cdot e^{-k_2^2 \tau} \quad (2)$$

Уравнение кинетики экстрагирования (2) с учетом условия внутридиффузионного режима экстрагирования ($Bi > 20$), использования диффузионного критерия Фурье Fo , а также параметра A_n , определяющего форму частиц, преобразуется к виду [1]:

$$\frac{C_p - C_1}{C_0 - C_n} = \frac{1}{1+b} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-k_2^2 Fo) \quad (3)$$

где $Fo = D \tau / R^2$; D – эффективный коэффициент диффузии, м²/с; R – радиус частицы в форме шара, м; τ – продолжительность процесса экстрагирования, с.

Уравнения для определения параметра формы частиц A_n и корней характеристического уравнения k_2 для тел в форме пластины, цилиндра и шара, приведены в [1].

Корни характеристического уравнения k_2 определяются путем решения системы уравнений для частиц определенной формы. Например, для частиц в форме шара, такая система уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{6}{\left(3b - \frac{k_2^2}{Bi}\right)^2 + k_2^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9b} \\ ctg k_2 &= \frac{1}{k_2} + \frac{1}{\frac{3b}{k_2} - \frac{k_2}{Bi}} \\ tg \alpha &= k_2^2 \frac{D}{R^2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Преобразование системы уравнений (4) позволяет получить следующее характеристическое уравнение [1]:

$$\left(\frac{k_2^2}{-1 + k_2 ctg k_2} + 0,5 \right)^2 + k_2^2 = 6b \left(\frac{1}{k_1} - 1 \right) + \frac{1}{4} \quad (5)$$

Решение характеристического уравнения (5) численными методами, позволяет определить значения коэффициента k_2 .

Для определения кинетических закономерностей процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса в РИА приняты следующие допущения [7]:

- процесс экстрагирования протекает при полном вытеснении твердой и жидкой фаз из РИА, полном смешении жидкой и твердой фаз по ходу потока суспензии;
 - форма твердых частиц торфа и биогумуса при циклической многократной обработке в РИА приближается к форме шара;
 - структура обрабатываемых частиц торфа и биогумуса изотропна;
 - процесс переноса вещества диффузионный и происходит в изотропной среде;
 - условия проведения диффузионного процесса изотермические;
 - извлекаемое вещество равномерно распределено по объему частиц до начала обработки суспензии;
 - процесс экстрагирования периодический, проходит до достижения концентрации насыщения в растворе и установления равновесия;
 - концентрация целевого вещества в экстрагенте в зависимости от времени обработки суспензии изменяется по экспоненциальному закону;
 - массоперенос лимитируется внутренней диффузией извлекаемого вещества, режим экстрагирования внутридиффузионный;
 - концентрация извлекаемого вещества в порах твердого тела, заполненных растворителем, является равновесной концентрацией вещества в твердой фазе.
- Уравнение кинетики для процесса экстрагирования целевого вещества из капиллярно-пористых частиц в форме шара может быть представлено в виде [7, 8]:

$$(C_p - C_1) - (C_0 - C_y) = k_1 e^{-k_2^2 Fo}, \quad (6)$$

Для расчета кинетики экстрагирования уравнение (6) может быть представлено в линейном виде путем логарифмирования

$$\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_y)) = \ln k_1 - k_2^2 (D \tau / R^2). \quad (7)$$

На основании результатов экспериментальных исследований по выходу ГК и ФК в водный раствор (значений концентраций C_p, C_1, C_0, C_y) [9], определяли значение углового коэффициента $\text{tg} \alpha$ прямой линии зависимости $\ln((C_p - C_1)/(C_0 - C_y)) = f(\tau)$, аппроксимирующей экспериментальные точки. Точки пересечения аппроксимирующих прямых с осью ординат ($\tau = 0$) позволяют определить значения коэффициента k_1 (рис. 1). Время экстрагирования определялось как произведение времени однократного прохождения всего объема суспензии через РИА (времени одного цикла) τ_1 и количества циклов (кратности) i обработки суспензии в РИА $\tau = \tau_1 \cdot i$.

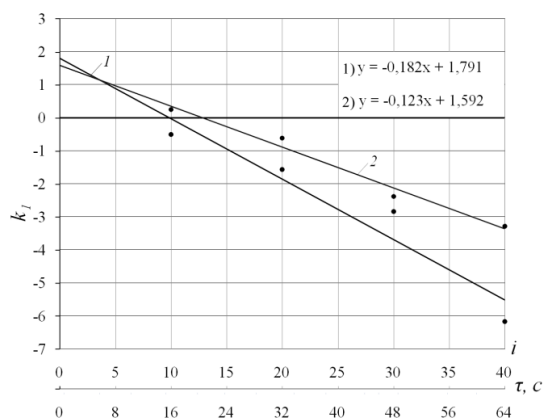
В процессе диспергирования твердых частиц при обработке суспензии в РИА, их форма приближается к сферической [9]. Коэффициент k_2 для сферических частиц определяется с помощью уравнения

$$6 \frac{(C_p - C_h)}{(C_0 - C_p)} \left(\frac{1}{k_1} - 1 \right) + \frac{1}{4} = \left(\frac{k_2^2}{-1 + k_2 \text{ctg} k_2} + 0,5 \right)^2 + k_2^2. \quad (8)$$

Решение уравнения (8) численным методом, например методом хорд, позволяет определить диффузионный критерий Фурье и коэффициент диффузии:

$$D = R^2 \text{tg} \alpha / (-k_2^2), \quad (9)$$

Размер частиц и концентрации ГК и ФК определяли для заданных соотношений жидкой и твердой фаз суспензии L/G .



1 – экстрагирование ГК; 2 – экстрагирование ФК.

Рис. 1. Графики уравнения (9) процесса экстрагирования ГК и ФК из частиц суспензии торфа при $L/G = 4$

Уравнение кинетики экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогуруса в РИА, может быть дополнено эмпирическим коэффициентом k_3 , учитывающего специфику массообменного процесса в РИА:

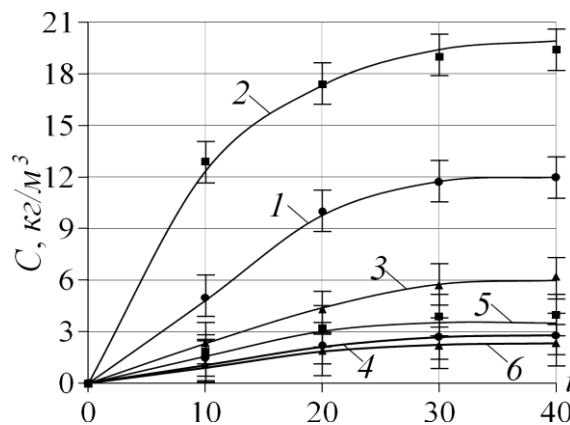
$$((C_p - C_1)/(C_0 - C_h)) = k_1^{-k_2^2 * k_3 Fo}, \quad (10)$$

Значения кинетических коэффициентов уравнения (10) для процесса экстрагирования ГК и ФК в РИА представлены в табл. 1.

Табл. 1. Значения коэффициентов кинетического уравнения и коэффициента диффузии в зависимости от соотношения жидкой и твердой фаз (L/G) и типа суспензий

L/G	k_1	k_2^2	k_3	$D, \text{м}^2/\text{с}$
(a) ГК, суспензия биогуруса				
4	2,332	1,47	0,6	(b) $2,6 \cdot 10^{-11}$
5	2,065	1,90		(c) $1,7 \cdot 10^{-11}$
10	1,364	3,18		(d) $1,0 \cdot 10^{-11}$
15	0,505	6,34		(e) $4,9 \cdot 10^{-12}$
(f) ГК, суспензия торфа				
4	1,749	2,13	0,5	(g) $2,6 \cdot 10^{-11}$
5	1,330	2,65		(h) $1,7 \cdot 10^{-11}$
10	0,888	3,71		(i) $1,0 \cdot 10^{-11}$
15	0,280	5,45		(j) $4,9 \cdot 10^{-12}$
(k) ФК, суспензия торфа				
4	1,566	2,73	0,7	(l) $1,1 \cdot 10^{-11}$
5	1,366	3,52		$7,5 \cdot 10^{-12}$
10	1,136	4,93		$5,6 \cdot 10^{-12}$
15	0,524	7,26		$4,5 \cdot 10^{-12}$

Расчетные графики изменения концентрации ГК и ФК в водном растворе по уравнению (10), полученные для $L/G = 4$ и $L/G = 15$, показаны на рис. 2.



$L/G = 4$: 1 – ГК из биогуруса (●); 2 – ГК из торфа (■); 3 – ФК из торфа (▲);
 $L/G = 15$: 4 – ГК из биогуруса (●); 5 – ГК из торфа (■); 6 – ФК из торфа (▲)

Рис. 2. Расчетные концентрации ГК и ФК в суспензиях торфа и биогуруса.

Графики расчетных значений концентраций ГК и ФК в водном растворе при их экстрагировании из частиц торфа и биогуруса совпадают с экспериментальными данными с погрешностью, не превышаю-

щей 15 %.

Используя экспериментальные данные по изменению размера частиц суспензий торфа и биогумуса при их обработке в РИА, а также кинетические коэффициенты из табл. 1, определяли диффузионный критерий Фурье. Графики изменения диффузионного критерия Фурье от количества циклов обработки суспензии торфа и биогумуса в РИА показаны на рис. 3.

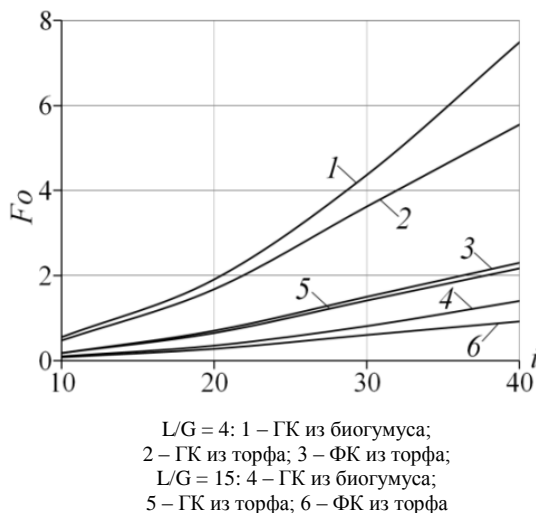


Рис. 3. Зависимости критерия Фурье от количества циклов обработки суспензий торфа и биогумуса в РИА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа процесса экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость» сделан вывод, что перенос вещества из твердых пористых частиц торфа и биогумуса в форме шара в водный раствор при интенсивной гидроимпульсной и механической обработке в РИА происходит по диффузионной модели. Сформулированы допущения, позволяющие применять диффузионную модель для описания кинетики процесса экстрагирования веществ из природных пористых материалов в РИА. На основе экспериментальных данных по концентрациям ГК и ФК в водном растворе определены коэффициенты кинетического уравнения для процесса экстрагирования ГК и ФК из торфа и биогумуса в РИА. Расхождение расчетных экспериментальных данных по концентрациям ГК и ФК в растворе не превышает 15 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аксельруд, Г.А. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. – Л.: Химия. – 1974. – 256 с.
2. Crank, J. The mathematics of diffusion / J. Crank. – Oxford University Press, second edition, 1975. – 414 с.
3. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, М.И. Карташов. – М.: Химия, 1993. – 209 с.

4. Бабенко, Ю.И. Экстрагирование. Теория и практические приложения / Ю.И. Бабенко, Е.В. Иванов. – СПб.: НПО «Профессионал», 2009. – 336 с.

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

6. Promtov, M., et al, “ Intensification of humic acid extraction by pulse flow of vermicompost and sarpapel slurries” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 108. pp.217–221, 2016.

7. Промтов, М.А. Кинетика экстрагирования гуминовых и фульвокислот в роторном импульсном аппарате / М.А. Промтов, А.Ю. Степанов, А.В. Алешин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2017, Т.23, №2. – С. 265-273

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

9. Промтов, М.А. Экстрагирование гуминовых и фульвовых кислот из торфа и биогумуса в роторном импульсном аппарате (часть I) / М.А. Промтов, А.В. Алешин, А.Ю. Степанов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2017. – № 4. – С. 7-12.

Промтов Максим Александрович – профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», тел. +7(4752)63-20-24, e-mail: promtov@tambov.ru;

Степанов Андрей Юрьевич – старший преподаватель кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», +7(4752) 63-91-52, e-mail: kvidep@cen.tstu.ru

EXTRACTION OF HUMIC AND FULVIC ACIDS FROM PEAT AND VERMICOMPOST IN THE ROTOR-STATOR DEVICE (PART II)

M. A. Promptov, A. Yu. Stepanov

Tambov State Technical University, Tambov

Abstract: It is shown that the transfer of matter from solid porous particles of peat and vermicompost in the form of a sphere into a water solution under intensive hydroimpulse and mechanical treatment in a rotor-stator device (RSD) occurs by diffusion model. Assumptions are formulated that allow the diffusion model to be used to describe the kinetics of the process of extracting substances from natural porous materials in RSD. The type of the equation describing the kinetics of the substance extraction process based on the diffusion model is determined. Determination of the coefficient of kinetic equations for the extraction process of humic acids and fulvic acids from the particles of peat and vermicompost in the solution in the treatment of the suspension in the RSD.

Index terms: extraction, dispersing, rotor-stator device, humic acid, fulvic acid, peat, vermicompost.

REFERENCES

1. Axelrud G.A., Lysyanski V.M. Extraction (solid-liquid system). Leningrad: Chemistry, 1974.
2. Crank, J. The mathematics of diffusion. Oxford: Oxford University Press, 1975.
3. Rudobashta S.P., Kartashov M.I. Diffusion in chemical processes, Moscow: Chemistry, 1993.
4. Babenko Yu.I., Ivanov E.V. Extraction. Theory and practical application. SPb.: NPO "Professional", 2009.
5. Suvorov V.I. Porous peat structure. *INSTORF Works*, 2011, № 3 (56), pp. 12–26.
6. Promptov M., Stepanov A., Aleshin A. and M. Kolesnikova "Intensification of humic acid extraction by pulse flow of vermicompost and sapropel slurries". *Chemical Engineering Research and Design*. 2016, Vol. 108, pp. 217–221.
7. Promptov M. A., Stepanov A. Yu. and Aleshin A. V. "Extraction Kinetics of Humic and Fulvic Acids in the Rotor-Stator Device", *Transactions TSTU*, 2017, V.23, №2. pp. 265-273.
8. Rudobashta S.P., Klimov A.M., Teplyakov Yu.A. and Nechaev V.M. "Calculation of kinetics of extraction processes from homogeneous porous materials", *Transactions TSTU*, 2010, V.15, №2. pp. 594-598.
9. Promptov M. A., Stepanov A. Yu. and Aleshin A. V. "Extraction Kinetics of Humic and Fulvic Acids from peat and vermicompost in the Rotor-Stator Device", *South Siberian scientific Bulletin*, 2017, №4. pp. 7-12.

Promptov Maxim Alexandrovich - professor at the char of technological processes, devices and technosphere safety, Tambov State Technical University, +7(4752) 63-91-52, e-mail: promptov@tambov.ru

Stepanov Andrey Yurevich – lecturer at the char of technological processes, devices and technosphere safety, Tambov State Technical University, +7(4752) 63-91-52, e-mail: kvidep@cen.tstu.ru