

## BADANIE KINETYKI PROCESÓW I KARBONATACJI I WARUNKÓW JEJ OPTYMALIZACJI

*L. P. Rewa, I. M. Fiedotkin, W. M. Łogwin, W. A. Szestakowski,  
W. E. Jakowienko*

Kijowski Instytut Technologiczny Przemysłu Spożywczego  
Kijów, ZSRR

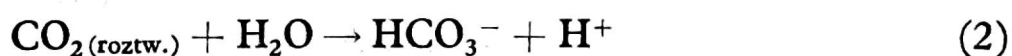
Procesy karbonatacji nawapnionych roztworów cukrowniczych są bardzo złożone. Występują w nich różne zjawiska fizyczne i chemiczne. Obecnie trwają intensywne poszukiwania efektywnej konstrukcji karbonatorów, które spełniałyby wymagania technologiczne. Dotychczas obliczenia saturatora sprowadzały się przede wszystkim do obliczenia potrzebnej objętości po założeniu średniego czasu przebywania soku bez uwzględnienia realnych hydrodynamicznych warunków panujących w aparacie i kinetycznych zależności zachodzących w nim procesów.

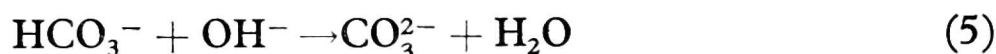
Do szybkiego rozwiązania zadań projektowania karbonatorów i optymalizacji ich pracy niezbędne jest zastosowanie nowych metod doświadczalnej analizy procesów i ich matematycznego modelowania z uwzględnieniem makrostruktury strumieni.

Poznanie procesu karbonatacji utrudnione jest brakiem danych o kinetyce absorpcji CO<sub>2</sub> przez nawapnione roztwory cukrownicze.

Przedstawione opracowanie jest zestawieniem wyników głównego etapu kompleksowych badań kinetyki karbonatacji w pracy nad ustaleniem optymalnych warunków prowadzenia procesów w karbonatorach cukrowniczych w celu poprawy pracy istniejących i nowo powstających konstrukcji.

Mechanizm działania CO<sub>2</sub> na alkalia w roztworze można przedstawić wzorami:





gdzie:

- (1) — proces wymiany masy podczas rozpuszczania  $\text{CO}_2$ ,  
 (2) — (6) — reakcje chemiczne.

Z układu możliwych reakcji (2)—(6) otrzymujemy drogą przekształceń zespół niezależnych reakcji



z których drogą kombinacji można otrzymać równania wszystkich pozostałych reakcji chemicznych. Wyrażenie (6) przedstawia prostą reakcję jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{H}^-$ . Przebieg procesu absorpcji rozpuszczonego  $\text{CO}_2$  w roztworze alkaliów jest opisany wyrażeniami (4) i (5). Wiadomo, że reakcje jonowe przebiegają znacznie szybciej niż reakcje między cząsteczkami. W związku z tym reakcja (4) będzie przebiegała najwolniej. Jest ona reakcją dwucząsteczkową, której szybkość wyraża się równaniem drugiego rzędu. Jednakże w obecności znacznego nadmiaru jonu  $\text{OH}^-$  tę reakcję można traktować jak reakcję pseudopierwszego rzędu, a szybkość jej wyrażać równaniem pierwszego rzędu.

Reakcja (5) będzie zachodziła w przypadku obecności dostatecznej ilości jonów  $\text{OH}^-$ . Przy obniżeniu pH roztworu ilość jonów  $\text{OH}^-$  jest niewystarczająca. Tym tłumaczy się tworzenie tylko jonów  $\text{HCO}_3^-$  według reakcji (4). Zależność czasu reakcji (4) w procesach absorpcji  $\text{CO}_2$  w roztworach alkalicznych można przedstawić [2] następującym równaniem (wykaz oznaczeń literowych na końcu artykułu)

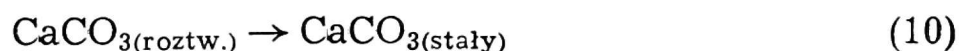
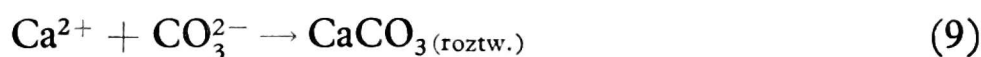
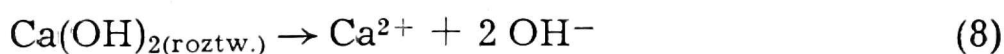
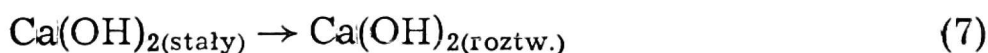
$$t_r = \frac{1}{K_4 B_0}$$

gdzie:

$K_4$  — stała szybkości reakcji (4).

Przy stężeniu zasad w roztworze 0,1 mol/litr i w temperaturze 20°C czas reakcji wynosi  $2 \cdot 10^{-3}$ s. Czas dyfuzji jest praktycznie zawsze dłuższy i może zmieniać się w zakresie 0,01—0,1 s. W ten sposób proces absorpcji dwutlenku węgla przez roztwór alkaliczny będzie określony przeniesieniem masy  $\text{CO}_2$  z fazy gazowej do ciekłej i dopiero potem reakcją chemiczną w fazie ciekłej.

W przypadku absorpcji  $\text{CO}_2$  przez nawapnione roztwory poza przemianami (1—6) niezbędne jest wzięcie pod uwagę także następujących procesów wymiany masy i reakcji chemicznych



Można przyjąć, że w związku z małą rozpuszczalnością  $\text{CaCO}_3$ , tworzącego się w procesie karbonatacji, etap związany z wydzieleniem  $\text{CaCO}_3$  w postaci fazy stałej nie powinien być hamujący w tym układzie.

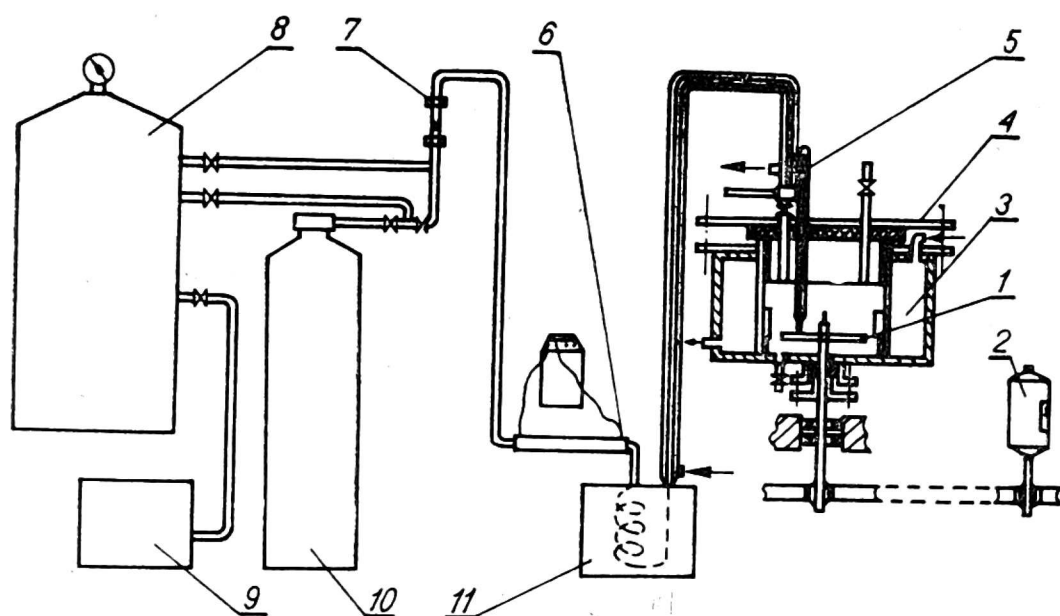
Szybkość reakcji (4) zależy od stężenia  $\text{CO}_2$  w fazie ciekłej i od stężenia alkaliów w roztworze. Stężenie alkaliów zależy od szybkości przechodzenia  $\text{Ca(OH)}_2$  z fazy stałej do roztworu.

Do obliczenia szybkości absorpcji, w zależności od zawartości dwutlenku węgla w fazie gazowej, stężenia alkaliów w fazie ciekłej i temperatury, zastosowano układ równań różniczkowych (z pewnymi warunkami granicznymi) ujmujących absorpcję gazu i następującą po niej reakcję chemiczną drugiego rzędu

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - KAB \quad (1)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \nu KAB \quad (2)$$

W celu poznania wpływu temperatury na szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$  przez roztwory alkaliczne wykonano doświadczenia z roztworem wodorotlenku sodowego w zakresie temperatur 20—90°C. Obecnie brak jest danych eksperymentalnych dotyczących wpływu podwyższonych temperatur. Doświadczenia wykonano przy użyciu aparatury przedstawionej na rys. 1.



Rys. 1. Zestaw do pomiaru szybkości absorpcji  $\text{CO}_2$  przez powierzchnię roztworu 1 — mieszadło, 2 — silnik, 3 — naczynie reakcyjne, 4 — pokrywa, 5 — termometr, 6 — grzejnik elektryczny, 7 — przepływomierz gazu, 8 — zbiornik z mieszaniną gazów, 9 — sprężarka, 10 — butla z gazem, 11 — termostat

Dla wyłączenia z zespołu niewiadomych wielkości powierzchni granicy faz stosowano reaktor ze stałą powierzchnią granicy faz. W dolnej jego części pracowało mieszadło z szybkością 300 obr/min. Nad mieszanym roztworem w reaktorze przepuszczano w określonym czasie dwutlenek węgla lub mieszaninę dwutlenku z powietrzem. Według zmian ilości wodorotlenku sodowego w roztworze oznaczano szybkość absorpcji. Ze wzrostem temperatury szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$  przez roztwory  $\text{NaOH}$  rośnie do wielkości maksymalnej w temperaturze około  $80^\circ\text{C}$ , a następnie maleje (rys. 2). Zmniejszenie szybkości absorpcji po osiągnięciu maksimum można wyjaśnić tym, że tworzący się strumień pary zaczyna przeciwstawiać się napotkanemu strumieniowi  $\text{CO}_2$  a poza tym maleje rozpuszczalność dwutlenku węgla w roztworze w podwyższonej temperaturze.

Równania otrzymane po rozwiązaniu układu równań różniczkowych (1), (2), służą do określenia wskaźnika przyspieszenia absorpcji przez reakcję chemiczną, który jest ilorazem szybkości absorpcji przy występowaniu reakcji chemicznej i bez niej. Do obliczenia wskaźnika przyspieszenia absorpcji przez reakcję chemiczną drugiego rzędu zastosowano następujące równania

$$\Phi = 1 + \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{M}/q + \exp(-0,35\sqrt{M}/q)} \left(1 - 0,85\phi\sqrt{M/q + \sqrt{M}}\right) \quad (3) [5]$$



gdzie:

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{DKB_o}}{K_m}, \quad g = \frac{B_o}{vA_i}$$

$$v = \frac{2(1 + M\sqrt{\theta})}{1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{M\sqrt{\theta}}{R}\right)^2}} \quad (4) [1]$$

gdzie:

$$M = \frac{B_o}{vA_i}, \quad R = \frac{\sqrt{DKB_o}}{K_m}, \quad \sqrt{\theta} = \sqrt{\frac{D_B}{D_A}}$$

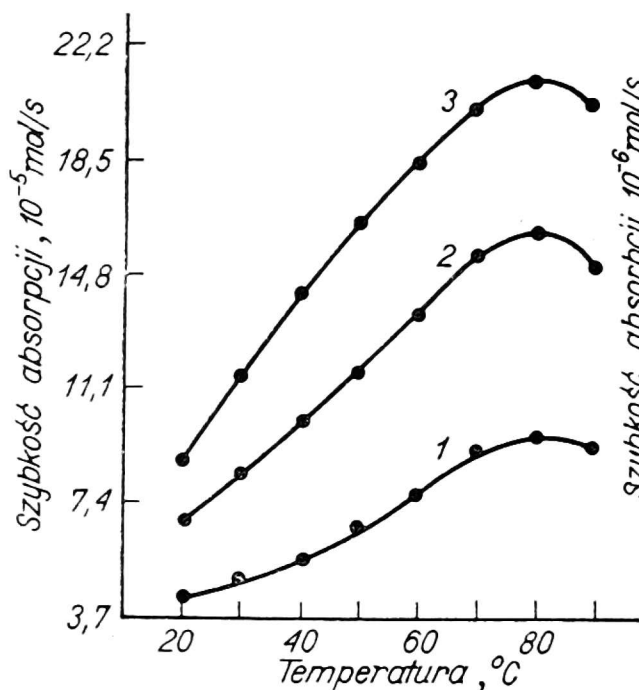
$$\frac{\chi_2}{\chi_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{\chi_1}{\chi - \frac{1,2}{\chi_\infty}}\right) \quad (5) [4]$$

gdzie:

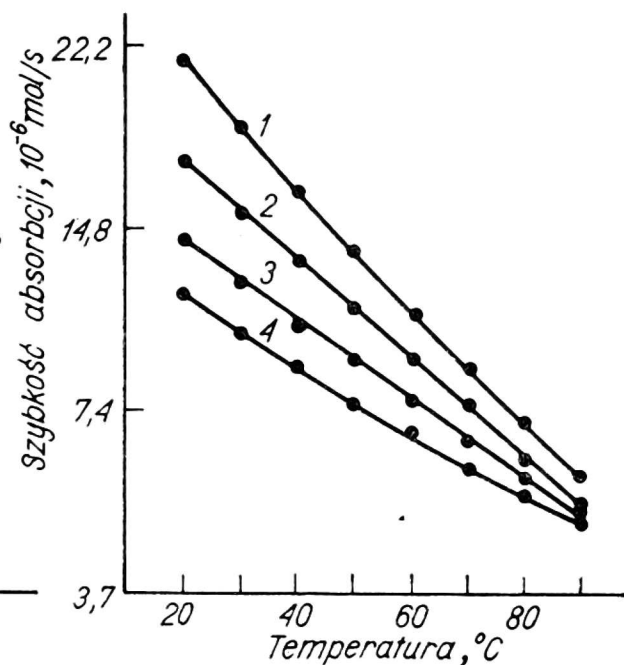
$$\chi_\infty = 1 + M$$

$$M = \frac{B_o}{vA} \cdot \frac{D_B}{D_A}, \quad \chi_1 = \frac{R}{thR}, \quad R = \frac{\sqrt{DKB_o}}{K_m}$$

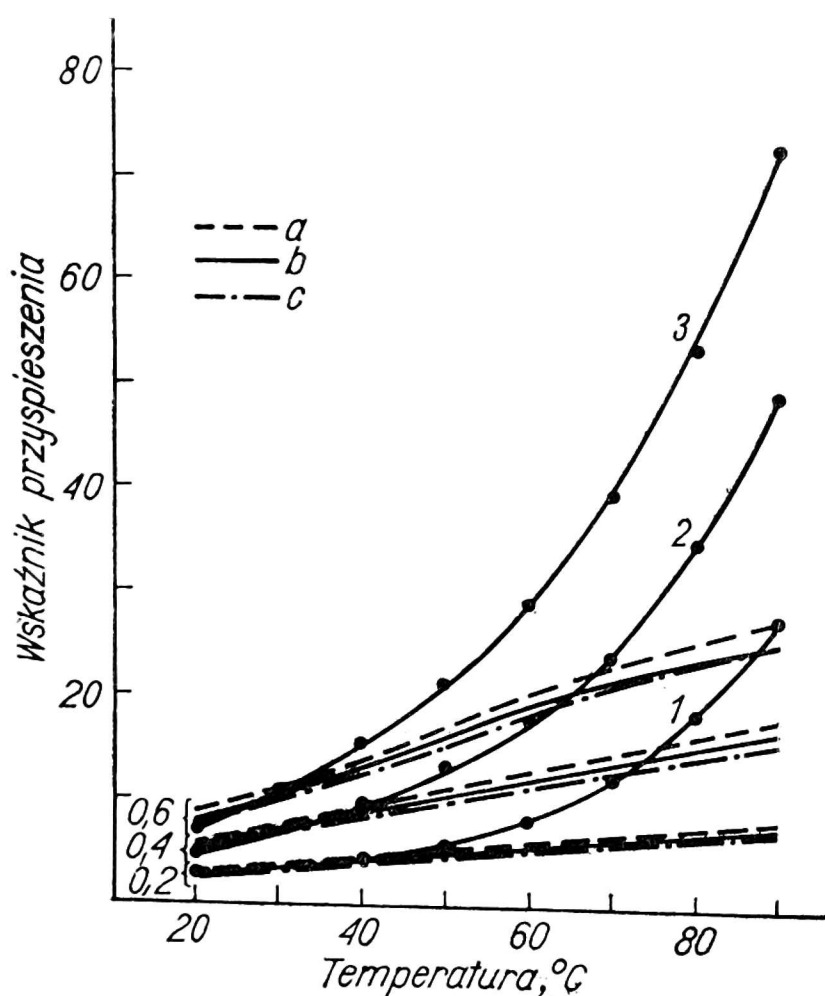
Określenie wskaźnika przyspieszenia pozwala pominąć oznaczenie współczynników dyfuzji burzliwej i czasu odnowienia powierzchni granicy faz. Niezbędną wartość szybkości absorpcji i współczynnik wnikanía masy przy fizycznej absorpcji dwutlenku węgla oznaczano w roztworze, którego właściwości fizyczne są zbliżone do własności roztworów alkaliów. Stosowano roztwory chlorku sodowego. Ze wzrostem temperatury i stężenia NaCl w roztworze szybkość absorpcji CO<sub>2</sub> zmniejsza się (rys. 3), ponieważ obniża się rozpuszczalność gazu. Na szybkość absorpcji dwutlenku węgla przez roztwory chlorku sodowego ma wpływ także strumień pary, którego natężenie rośnie ze wzrostem temperatury. Na rys. 4 pokazano wartości wskaźnika przyspieszenia absorpcji przez reakcję chemiczną, otrzymane eksperymentalnie, a także obliczone z równań (3)—(5). Wskaźniki przyspieszenia wyliczone z równań (3)—(5) są zbliżone do siebie i zmieniają się prawie liniowo. W zakresie temperatur 20—40°C wartości wskaźnika przyspieszenia otrzymane eksperymentalnie i z obliczeń



Rys. 2. Szybkość absorpcji CO<sub>2</sub> w zależności od temperatury i stężenia NaOH  
1 — 0,1n, 2 — 0,4n, 3 — 0,6n



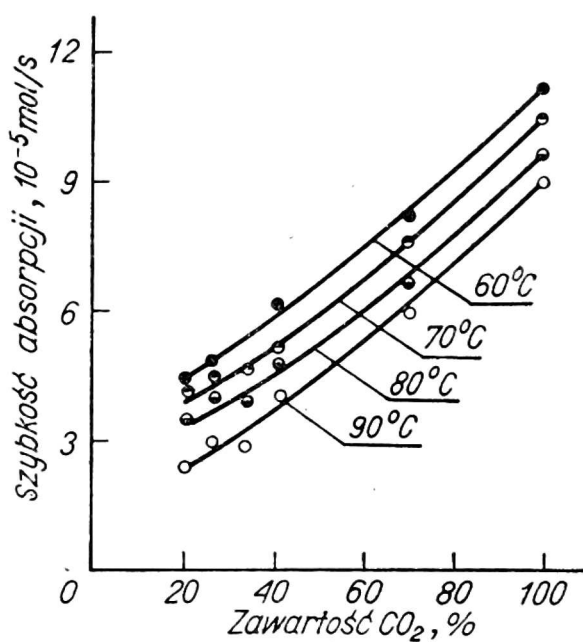
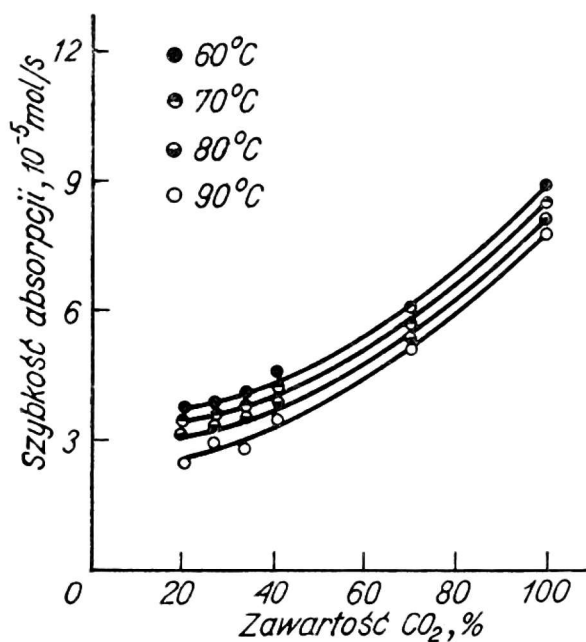
Rys. 3. Szybkość fizycznej absorpcji CO<sub>2</sub> w zależności od temperatury przy różnych stężeniach NaCl  
1 — woda, 2 — 0,2n, 3 — 0,4n, 4 — 0,6n



Rys. 4. Wskaźnik przyspieszenia absorpcji przez reakcję chemiczną w zależności od temperatury i stężenia NaOH  
a — wg równania (5), b — wg równania (4), c — wg równania (3), 1 — 0,2n, 2 — 0,4n, 3 — 0,6n

są podobne. W temperaturach przekraczających  $40^{\circ}\text{C}$  wartości wskaźników przyspieszenia otrzymane eksperymentalnie są znacznie wyższe od wskaźników otrzymanych z równań (3)—(5). Świadczy to o tym, że równania (3)—(5), przydatne w temperaturze  $20\text{—}30^{\circ}\text{C}$ , nie uwzględniają temperaturowego współczynnika przyspieszenia reakcji dwutlenku węgla z wodorotlenkiem i dlatego nie nadają się do określenia wskaźnika przyspieszenia w temperaturach wyższych od  $40^{\circ}\text{C}$ .

Następnie przeprowadzono badania wpływu temperatury, zawartości  $\text{CO}_2$  w mieszaninie gazów i zawartości wapna w 15% roztworach cukru na szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$ .



Rys. 5. Szybkość absorpcji w zależności od stężenia  $\text{CO}_2$  w gazie, w różnych temperaturach; roztwór cukrowy z 2%  $\text{CaO}$

Rys. 6. Szybkość absorpcji w zależności od stężenia  $\text{CO}_2$  w gazie w różnych temperaturach; roztwór cukrowy z 3%  $\text{CaO}$

Szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$  (rys. 5 i 6) w nawapnionych roztworach cukru maleje przy podnoszeniu temperatury od  $60^{\circ}\text{C}$  do  $90^{\circ}\text{C}$ , co można wyjaśnić zmniejszeniem rozpuszczalności  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w podwyższonej temperaturze, a także zmniejszeniem rozpuszczalności  $\text{CO}_2$  w roztworze. Obecność wodorotlenku wapniowego w fazie stałej wywiera określony wpływ na szybkość absorpcji. Szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$  przy zawartości 3%  $\text{CaO}$  (mimo podwyższenia lepkości zawiesiny) jest większa niż przy zawartości 2%  $\text{CaO}$ . Można to wyjaśnić w ten sposób, że ilość  $\text{CaO}$  przechodzącego do roztworu w ciągu 1 sekundy przy zawartości 3%  $\text{CaO}$  jest większa niż przy 2%, ponieważ całkowita powierzchnia cząstek w pierwszym przypadku jest większa. Tak więc szybkość procesu (7) w działaniu dwutlenku węgla na nawapnione roztwory może wywierać wpływ

na szybkość absorpcji  $\text{CO}_2$ , czego nie uwzględniają równania (3)—(5) dotyczące wskaźnika przyspieszenia.

Poprawa pracy istniejących i projektowanie nowoczesnych urządzeń nie są możliwe bez poznania wpływu wskaźników konstrukcyjnych i hydrodynamicznych na pracę aparatów w układach laboratoryjnych i przemysłowych.

Szukaliśmy funkcji rozkładu czasu przebywania cząsteczek strumienia cieczy w przemysłowym bezbarboterowym karbonatorze celem wyjaśnienia hydrodynamiki procesów, a także zbadania profilu alkaliczności soku wzdłuż wysokości i przekrojów aparatu.

W karbonatorze sok płynie mieszając się intensywnie. Jest to aparat przelewowy, dlatego różne porcje jednakowych objętości soku karbonatycznego mogą przebywać w karbonatorze przez niejednakowy czas.

W technologii chemicznej znana jest metoda określenia rozrzutu czasu przebywania poszczególnych cząstek cieczy lub gazu. Metoda polega na sztucznym wprowadzeniu wymuszenia na wejściu i analizie jego skutków na wyjściu z aparatu.

W celu otrzymania doświadczalnych krzywych rozkładu czasu przebywania cząstek cieczy w przemysłowym karbonatorze bezbarboterowym zastosowano metodę impulsowego wprowadzenia znacznika [3, 6]. Otrzymane dane eksperymentalne  $c_3(t)$  wyrażono w postaci wzorów

$$c(\theta) = \frac{Mt}{\int_0^{\infty} c_3(t) dt} c_3(Mt \cdot \theta)$$

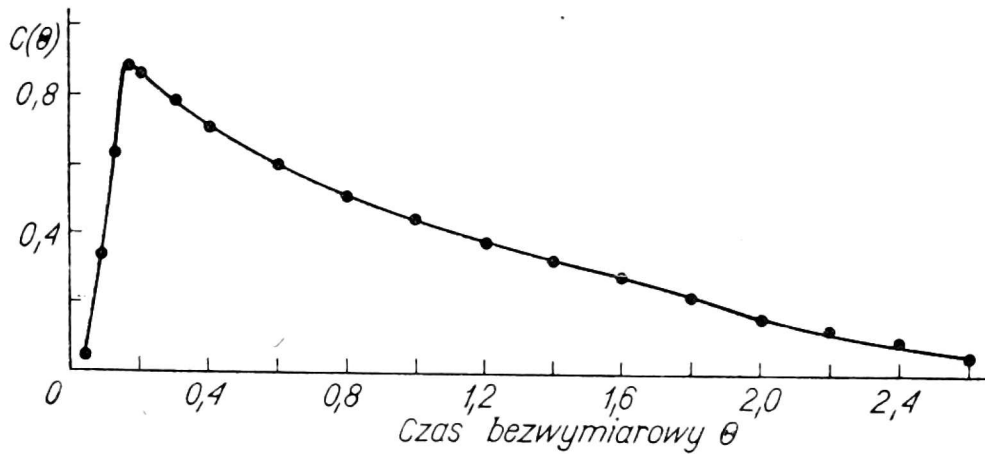
gdzie:

$$Mt = \frac{\int_0^{\infty} t c_3(t) dt}{\int_0^{\infty} c_3(t) dt}$$

w rezultacie czego otrzymano gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w aparacie (rys. 7).

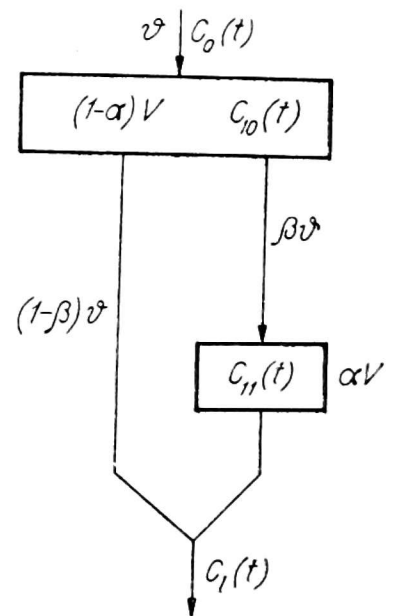
Po przeanalizowaniu szeregu modeli wykazano, że w wielu przypadkach żaden zbiór parametrów nie umożliwi otrzymania charakterystyk, które byłyby bliskie charakterystykom obliczonym z doświadczeń. Dla uzyskania charakterystyk rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia w aparacie wybrano pierwsze cztery momenty rozkładu, które najczęściej rozpatruje się w obliczeniach technicznych.

Przedstawiony na rys. 8 prosty model dobrze charakteryzuje procesy hydrodynamiczne w badanym karbonatorze przemysłowym. Cała obję-



Rys. 7. Gęstość rozkładu bezwymiarowego czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w bezbarboterowym karbonatorze kratowym

tość układu  $V$  składa się z dwóch przestrzeni o objętościach  $V_1 = (1-\alpha)V$  i  $V_2 = \alpha V$  z idealnym mieszaniem w każdej części ( $V = V_1 + V_2$ ). Szybkość dopływu cieczy do rozpatrywanego układu wynosi  $v$ . Z przestrzeni  $V_1$  strumień rozdziela się na dwie części, przy czym jedna część jest bezpośrednio kierowana na zewnątrz układu z szybkością  $(1-\beta)v$ , drugą część z szybkością  $\beta v$  kieruje się do ujścia przepływając przez przestrzeń  $V_2$ . Literami  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczono parametry modelu określające stosunki objętości przestrzeni  $V_1$  i  $V_2$  i szybkości strumieni na wyjściu z  $V_1$ .



Rys. 8. Schemat modelu matematycznego przepływu przez bezbarboterowy karbonator kratowy

Wychodząc z równań bilansu materiałowego przy impulsowym wprowadzaniu znacznika po podstawieniu początkowych stężeń i po przejściu do bezwymiarowego czasu  $\theta = \frac{v}{V} t$  otrzymujemy układ równań różniczkowych

$$(1 - \alpha) C'_{10}(\theta) = -C_{10}(\theta)$$

$$aC'_1(\theta) = \frac{\beta - a}{1 - a} C_{10}(\theta) - \beta C_1(\theta)$$

z warunkami początkowymi

$$C_{10}(0) = (1 - a)^{-1}$$

$$C_1(0) = \frac{1 - \beta}{1 - a}$$

gdzie:

$C_1(\theta)$  — gęstość rozkładu bezwymiarowego czasu przebywania cząstek strumienia w całym układzie.

Stosując metody rachunku operatorowego i teorię obliczeń otrzymujemy wyrażenia na  $C_1(\theta)$  w postaci

$$C_1(\theta) = \frac{a - \beta}{(1 - a)(a - \beta + a\beta)} e^{-\frac{1}{1 - a}\theta} + \frac{\beta^2}{a - \beta + a\beta} e^{-\frac{\beta}{a}\theta}$$

Po wprowadzeniu odpowiednio dobranych warunków początkowych i przejściu na czas bezwymiarowy otrzymujemy

$$\int_0^{\infty} C(\theta) d\theta = 1, \quad M\theta = 1$$

Momenty drugiego i trzeciego rzędu wynoszą

$$M\theta^2 = 2 \left[ \frac{(a - \beta)(1 - a)^2}{a - \beta + a\beta} + \frac{a}{\beta(a - \beta + a\beta)} \right]$$

$$M\theta^3 = 6 \left[ \frac{(a - \beta)(1 - a)^3}{(a - \beta + a\beta)} + \frac{a^2}{\beta^2(a - \beta + a\beta)} \right]$$

Po zastosowaniu maszyny matematycznej do rozwiązania układu równań

$$M\theta^2(a, \beta) = M\theta_E^2$$

$$M\theta^3(a, \beta) = M\theta_E^3$$



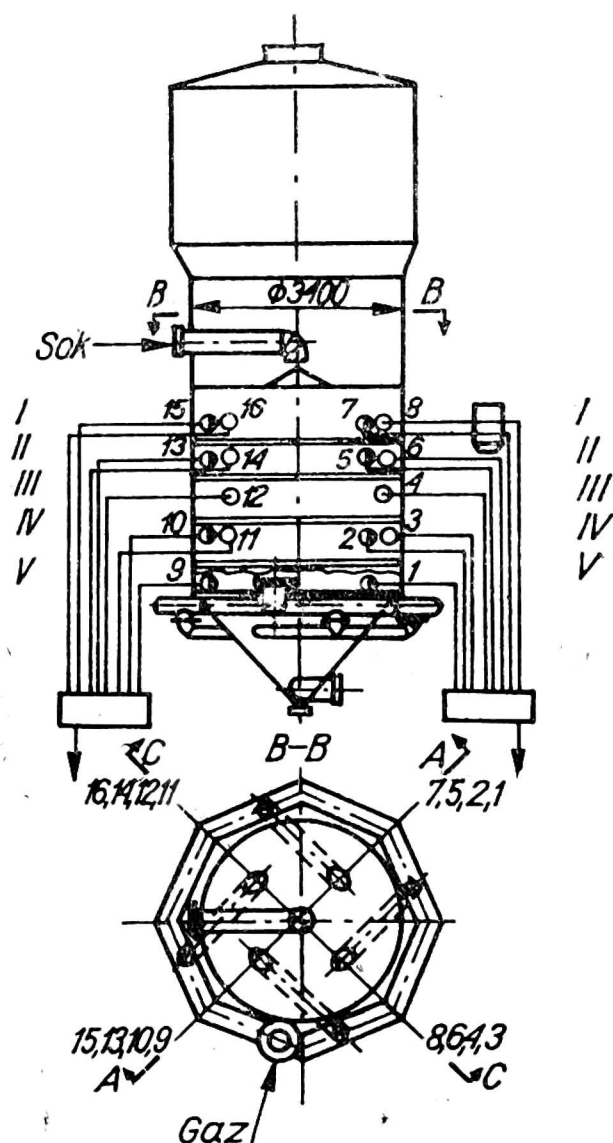
gdzie:

$M\theta_E^2$  i  $M\theta_E^3$  — momenty rozkładu wyliczone według danych eksperymentalnych, otrzymujemy wartości parametrów modelu:  $\alpha = 0,64$  i  $\beta = 0,847$ , przy których pierwsze cztery momenty rozkładu bezwymiarowego czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w modelu i w karbonatorze przemysłowym są zgodne.

Znając parametry modelu matematycznego i dysponując danymi o kinetyce badanego procesu, można znaleźć stężenie niezmienionego składnika przy wyjściu z karbonatora dla reakcji I rzędu, można wyliczyć dla reakcji wyższych rzędów górną i dolną granicę stopnia przemiany w danym układzie.

Badano także profile alkaliczności w przestrzeni karbonatora bezbarboterowego w celu zastosowania ich do oceny efektywności szczegółów konstrukcyjnych danego karbonatora, które wywierają wpływ na wykorzystanie  $\text{CO}_2$  i na jakość soku.

W celu zbadania rozkładu stężeń alkaliów w karbonatorze kratowym bezbarboterowy aparat I karbonatacji o przerobie 3 tys. t buraków na

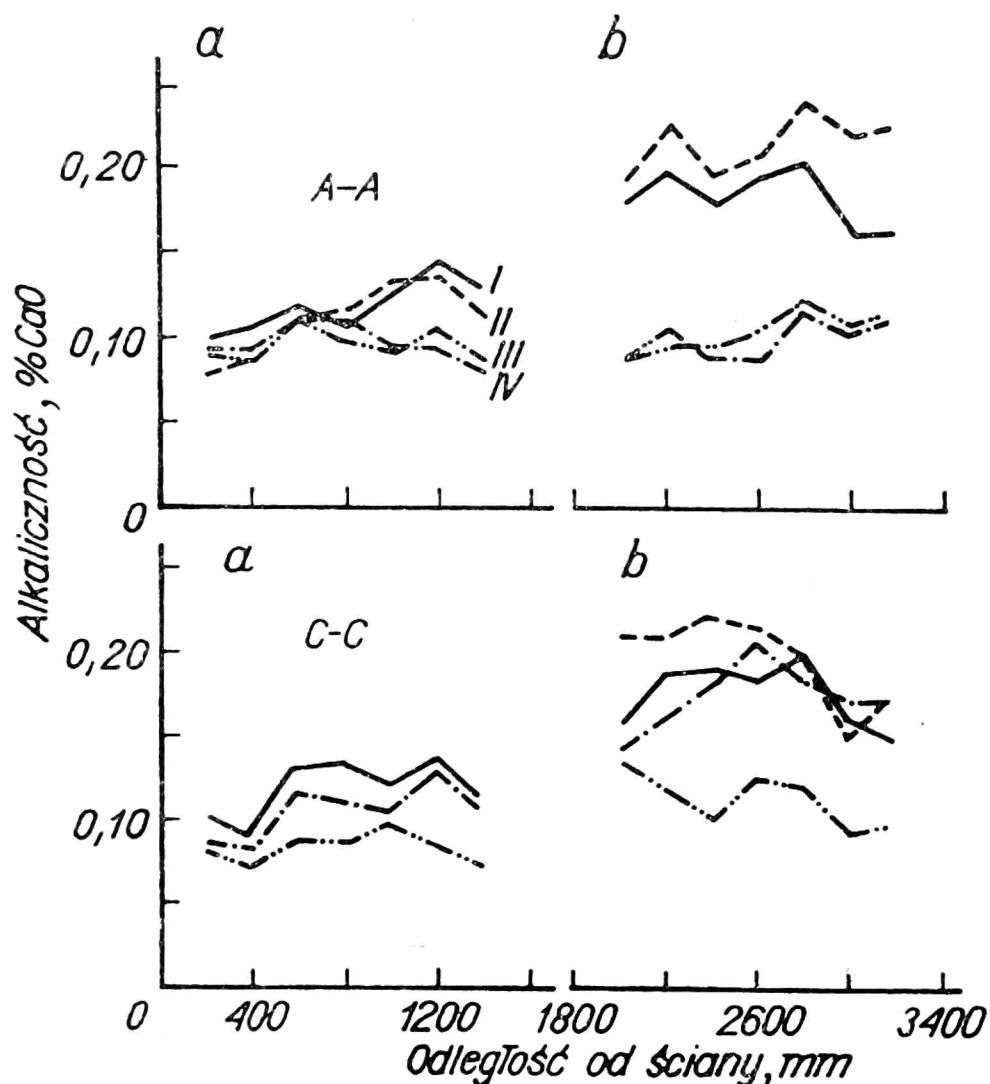


Rys. 9. Rozmieszczenie sond do pobierania próbek soku z bezbarboterowego karbonatora kratowego

dobę zaopatrzone w specjalne urządzenie do odbioru próbek soku, które może zmieniać położenie wzdłuż pionowej osi aparatu (rys. 9). Urządzenie to było ustawiane na pięciu różnych poziomach karbonatora w dwóch prostopadłych płaszczyznach, w ten sposób, aby można było odbierać próbki w dowolnym miejscu aparatu na każdym poziomie.

Oznaczano alkaliczność we wszystkich pobranych próbkach niefiltrowanego soku metodą miareczkowania potencjometrycznego 1/28n HCl do  $\text{pH} = 8,0$ . Ustalono  $\text{pH} = 8,0$  jako końcowy punkt miareczkowania, ponieważ w tym przypadku odmiareczkowywano wszystkie wolne alkalia niefiltrowanego soku. Nie obserwuje się charakterystycznego podwyższenia  $\text{pH}$  odmiareczkowanej próbki, które występuje, gdy miareczkowanie kończy się przy  $\text{pH} = 8,5$  lub wyższym.

Na rys. 10 przedstawiono graficznie dane 13 serii doświadczeń opracowane statystycznie. Z rysunku widać, że w wyniku intensywnego mieszania soku następuje szybki spadek alkaliczności, od średniej alkaliczności soku defekowanego 1,00% CaO przy wejściu do aparatu, do 0,10% CaO



Rys. 10. Profile alkaliczności wzdłuż średnicy karbonatora w lewej (a) i prawej (b) części aparatu

I — V — poziomy miejsca pobrania próbki

CaO w odgazowanym soku I karbonatacji. Nie obserwuje się stref wysokiej alkaliczności w aparacie. Maksymalna alkaliczność w aparacie wynosiła 0,24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CaO. W tej połowie przestrzeni karbonatora (rys. 10, strona lewa), która jest położona po stronie głównego przewodu doprowadzającego gaz do pierścienia rozdzielczego, alkaliczność zmienia się od 0,07 do 0,14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CaO. W drugiej połowie karbonatora alkaliczność zmienia się od 0,09 do 0,24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CaO. To świadczy o tym, że intensywność mieszania nie jest jednakowa w całej objętości karbonatora: od strony wprowadzania gazu do pierścienia rozdzielczego następuje intensywne mieszanie soku, natomiast ze strony przeciwnej mieszanie jest mniej intensywne. Oczywiście jest, że dla równomierniejszego rozkładu alkaliczności w aparacie celowe jest wprowadzenie gazu do pierścienia rozdzielczego karbonatora bezbarboterowego w dwóch przeciwległych miejscach.

Z analizy gęstości rozkładu czasu i danych o profilach stężeń wynika, że warunki procesu karbonatacji w aparatach berboterowych kratorowych są dalekie od optymalnych. Podstawowymi wadami karbonatorów tego typu są: znaczna nierównomierność w rozłożeniu soku i gazu wewnątrz karbonatora i wypadkowa alkaliczność wynikająca ze zmieszania soku defekowanego, wprowadzanego do aparatu, z sokiem po częściowej karbonatacji znajdującym się w aparacie. Badanie pracy istniejących karbonatorów tego typu wykazuje także małe wykorzystanie gazu. Współczynnik wykorzystania CO<sub>2</sub> wynosił 50—60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Wszystkie wymienione wady karbonatora prowadzą do obniżenia jakości soków.

Nie zostało dotąd ustalone optymalne wykorzystanie gazu, które zależy nie tylko od rodzaju konstrukcji aparatu, ale także od szybkości ruchu gazu w soku, alkaliczności soku karbonatacyjnego, stopnia rozproszenia gazu w soku, poziomu soku i innych czynników. W celu otrzymania odpowiedzi na to pytanie należałoby prześledzić wpływ wszystkich wymienionych czynników na wykorzystanie CO<sub>2</sub>.

Drugim ważnym problemem optymalizacji procesu karbonatacji jest maksymalne wykorzystanie adsorpcyjnych własności osadu. Wiadomo, że zdolność filtracyjna i własności adsorpcyjne osadu nie idą z sobą w parze. Dążąc do osiągnięcia dobrej filtracji zupełnie nie wykorzystujemy zdolności adsorpcyjnej osadu.

Analiza pracy filtrów stwarza warunki dla wykrycia i wykorzystania możliwości polepszenia jakości soku karbonatacyjnego. Jesteśmy zdania, że uzyskanie optymalnych warunków wykorzystania adsorpcyjnych własności osadu jest w bezbarboterowym karbonatorze możliwe. Do tego celu potrzebny jest aparat, w którym by zachodziło stopniowe obniżenie alkaliczności od alkaliczności soku defekowanego do optymalnego pH I karbonatacji. Z tego punktu widzenia jednym z aparatów przydatnych do tego celu powinien być aparat sekcyjny, w którym przy intensywnym

mieszaniu w każdej sekcji wykluczone byłoby wsteczne mieszanie soku między sekcjami. W aparacie powinna następować stopniowa zmiana alkaliczności w miarę ruchu soku od wejścia do wyjścia z aparatu.

Postawiliśmy sobie zadanie otrzymania eksperymentalnie i analitycznie danych o rozkładzie czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w modelu karbonatora sekcyjnego bez wstecznego mieszania soku między sekcjami. Dane doświadczalne otrzymano dla różnej liczby sekcji metodą impulsowego wprowadzania znacznika na wejściu pierwszej sekcji i rejestracji jego stężenia w soku po upływie różnego czasu na wyjściu z  $n$ -tej ( $n = 1—6$ ) sekcji. Po przeanalizowaniu otrzymanych krzywych przechodząc na czas bezwymiarowy otrzymujemy gęstość rozkładu cząstek strumienia cieczy w modelu w czasie bezwymiarowym.

Ułożono układ równań różniczkowych na podstawie bilansu materiałowego ze znacznikiem dla  $n$  sekcji aparatu z idealnym mieszaniem w każdej sekcji. W aparacie z kilku sekcjami średni czas przebywania cząstki w całym układzie jest równy sumie czasu przebywania w poszczególnych sekcjach. Współczynnik wariancji wynosi

$$\lambda_n = \frac{\sqrt{D}\tau}{M\tau} = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

i dąży do zera, gdy  $n$  dąży do nieskończoności. To oznacza, że ze wzrostem liczby sekcji rośnie ilość cząstek, których czas przebywania w aparacie jest zbliżony do średniego, równocześnie zmniejsza się ilość cząstek, których czas przebywania w aparacie znacznie odbiega od średniej.

Rozkład czasu przebywania w laboratoryjnym modelu sekcyjnym różni się od rozkładu w modelu sekcyjnym z idealnym mieszaniem w każdej sekcji, ponieważ nawet przy intensywnym mieszaniu w każdej sekcji układu rzeczywistego wymieszanie znacznika następuje nie momentalnie, lecz po pewnym czasie. Poza tym nawet po wymieszaniu nie uzyskuje się całkowitego uśrednienia stężenia znacznika w całej objętości.

Do obliczenia gęstości rozkładu, czasu przebywania cząstek strumienia w rzeczywistym modelu sekcyjnym można posługiwać się układem równań różniczkowych, zestawionych na podstawie danych bilansu materiałowego według wskazań znacznika w aparacie o  $n$  sekcjach z idealnym mieszaniem po uwzględnieniu przedstawianych powyżej zastrzeżeń. W tym celu rozpatrzmy wyrażenie

$$\bar{c}_n(\tau) = a_n(\tau)c_n(\tau)$$

przy czym w przypadku idealnego mieszania

$$a_n(\tau) = 1 \quad \text{i} \quad \bar{c}_n(\tau) = c_n(\tau)$$

Funkcję  $a_i(\tau)$  wylicza się z danych eksperymentalnych i jej różnica od jedności określa stopień w jakim dany układ rzeczywisty różni się od sekcyjnego modelu z idealnym mieszanym w każdej sekcji.

Równanie bilansu materiałowego znacznika dla jednej sekcji rzeczywistego modelu przyjmie postać

$$c_L(\tau) \frac{da_L(\tau)}{d\tau} + a_L(\tau) \frac{dc_L}{d\tau} = -c_L(\tau)$$

stosując przybliżone obliczenia

$$a_L(\tau) = a + \beta(\tau - \tau_0)^{-2} \text{ dla } \tau > \tau_0$$

i przekształcając matematycznie otrzymujemy gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia w jednej sekcji

$$c_L(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{dla } \tau - \tau_0 < 0 \\ \frac{1}{I_l} \frac{(\tau - \tau_0)^2}{a(\tau - \tau_0)^2 + \beta} \exp \left[ -\gamma \left[ (\tau - \tau_0) - \sqrt{\frac{\beta}{a}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a}{\beta}} (\tau - \tau_0) \right] \right] & \text{dla } 0 \leq \tau - \tau_0 \leq T_1 \\ \frac{\chi_1}{I_l} e^{-\delta(\tau - \tau_0)} & \text{dla } \tau - \tau_0 > T_1 \end{cases}$$

gdzie:

$$T_1 = 2 \frac{V}{v},$$

$I_l$  — znajduje się z warunków normalizacji  $C_L(\tau)$ ,

$\chi_1$  — z warunków ciągłości  $C_1(\tau)$ .

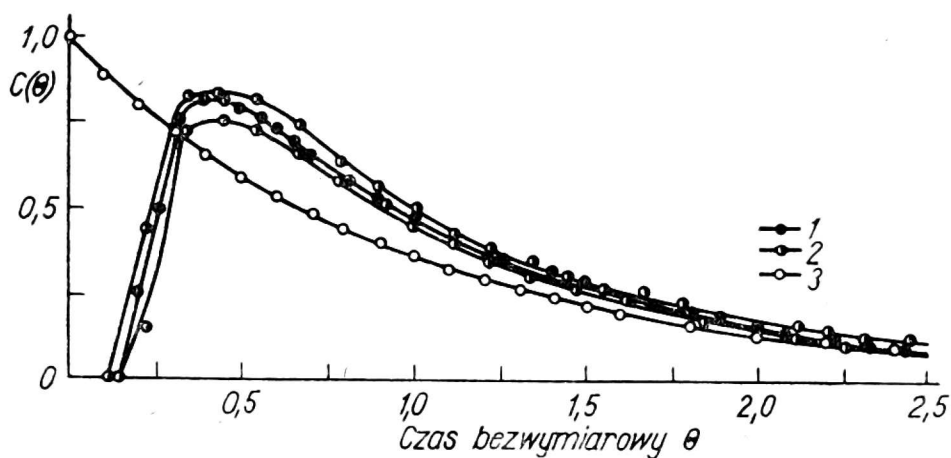
Wartości  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  dla naszego układu są następujące

$$\alpha = 0,84^2, \quad \gamma = 1,1, \quad \beta = 0,075^2, \quad \delta = 0,95.$$

Na rys. 11 przedstawiono dwie gęstości rozkładu otrzymane z danych doświadczalnych (krzywe 2) oraz rozkład otrzymany z obliczenia według wprowadzonego wzoru (krzywa 1) dla układu złożonego z jednej sekcji. Z rysunku widać, że rozkłady czasu przebywania cząstek otrzymane doświadczalnie oraz z obliczeń są zgodne ze sobą.

W celu otrzymania rozkładu czasu przebywania cząstek dla  $n \geq 2$  można było zastosować układ równań rozpatrzony powyżej z zastosowaniem przybliżenia (aproksymacji)  $a_n(\tau)$  dla  $n \geq 2$ . Zagadnienia aproksymacji są złożone. Dlatego zastosowano rachunek prawdopodobieństwa z założeniem niezależności czasu przebywania cząstek strumienia w różnych sekcjach. Na wyrażenie  $C_n$  otrzymano następujące równania





Rys. 11. Gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w jednej sekcji

1 — krzywa teoretyczna, 2 — krzywe doświadczalne, 3 — krzywa teoretyczna w przypadku idealnego mieszania

$$C_n(\tau) = \begin{cases} 0, & \text{dla } \tau < n\tau_0 \\ \frac{1}{I_n} \int_0^\tau C_{n-1}(\dot{Z}) C_L(\tau - \dot{Z}) d\dot{Z} & \text{dla } n\tau_0 \leq \tau \leq T_n \\ \frac{\kappa_n}{I_n} \delta^n \frac{\tau^{(n-1)}}{n-1} e^{-\delta\tau} & \text{dla } \tau > T_n \end{cases}$$

gdzie:

$$T_n = nT_L,$$

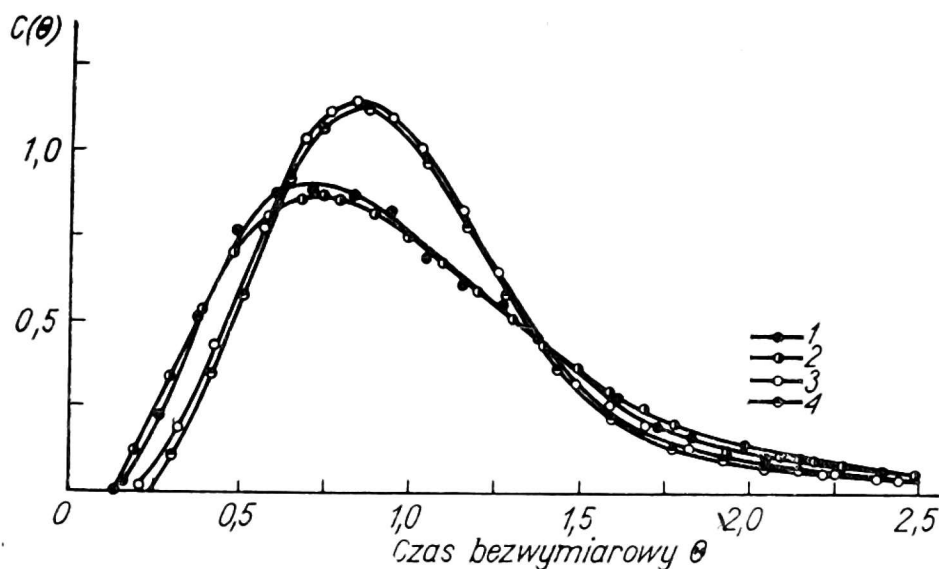
$\kappa_n$  — znajduje się z warunków ciągłości  $C_n(\tau)$ .

Wyliczyliśmy dane według wzorów przy pomocy maszyny cyfrowej BESM-4 dla  $n = 2, 3, 4, 5$ , i 6. Otrzymaliśmy zadowalającą zgodność wyliczonych i eksperymentalnych gęstości rozkładu czasów przebywania cząstek strumienia. Dla ilustracji tego na rys. 12 przedstawiono eksperymentalne i obliczone rozkłady dla  $n = 3$  i dla  $n = 6$ . Na osi odciętych odłożono czas bezwymiarowy  $\Theta = \frac{\tau}{n}$ .

Gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek jest pełną statystyczną charakterystyką rozkładu czasu przebywania w aparacie. Stosując ją nie trudno znaleźć średnie czasy przebywania, rozrzut i inne charakterystyki liczbowe rozkładu. Należy także zaznaczyć, że rozkład czasu przebywania cząstek strumienia cieczy wraz z charakterystykami kinetycznymi procesu i wskaźnikami ekonomicznymi, związanymi z kosztami budowy i eksploatacji aparatu, są niezbędne do ustalenia optymalnej liczby sekcji karbonatora.

W ciągu kampanii 1972/73 w jednej z cukrowni zbudowano i zbadano z użyciem soków fabrycznych model sekcyjnego karbonatora niewielkiej wydajności. Doświadczenia wstępne wykazały, że w aparacie w wyniku





Rys. 12. Gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia cieczy w aparacie sekcyjnym

1 — trzy sekcje, krzywa obliczona, 2 — z danych doświadczalnych, 3 — sześć sekcji, krzywa obliczona, 4 — z danych doświadczalnych

płynnego obniżenia alkaliczności od alkaliczności soku defekowanego do alkaliczności optymalnej i karbonatacji likwiduje się zjawisko alkaliczności „wypadkowej” a wskaźniki technologiczne soku ulegają poprawie i występują warunki pełniejszego wykorzystania własności adsorpcyjnych osadu.

Optymalnym wariantem byłby aparat sekcyjny, w którym łączyłaby się poprawa jakościowych wskaźników soków i własności filtracyjnych i sedymentacyjnych osadów z dostatecznie wysokim stopniem wykorzystania  $\text{CO}_2$ . Możliwość zjednoczenia tych cech w jednym aparacie czyni sekcyjny karbonator przydatnym dla cukrownictwa i stwarza perspektywę jego wdrożenia.

#### OZNACZENIA

- $A_L$  — stężenie gazu absorbowanego na granicy faz
- $B_o$  — stężenie alkaliów w roztworze
- $D_A$  — współczynnik dyfuzji  $\text{CO}_2$  w roztworze
- $D_B$  — współczynnik dyfuzji alkaliów w roztworze
- $\nu$  — współczynnik stechiometryczny
- $K$  — stała szybkości reakcji drugiego rzędu
- $K_m$  — współczynnik wymiany masy
- $\Phi, \chi$  — wskaźnik przyspieszenia absorpcji przez reakcję chemiczną
- $c_{10}(t)$  — stężenie znacznika w objętości  $(1-a)V$
- $c_{11}(t)$  — stężenie znacznika w objętości  $aV$
- $t$  — czas rzeczywisty

$\tau = \frac{v}{V} t$  — czas bezwymiarowy

$\Theta$  — czas bezwymiarowy

$\tau_0$  — czas opóźnienia dla jednej sekcji

$T_n = 2n$  — górna granica całkowania przy obliczeniu  $c_n$

$V_i$  — objętość jednej sekcji

$v$  — objętościowe natężenie przepływu

$\bar{c}_n(\tau)$  — stężenie znacznika na wyjściu z  $n$ -tej sekcji modelu rzeczywistego w momencie  $\tau$

$c_n(\tau)$  — stężenie znacznika uśrednione w całej objętości sekcji

$x_0$  — początkowe stężenie znacznika w pierwszej sekcji układu z idealnym mieszaniem

$c_n(\tau)$  — stężenie znacznika w  $n$ -tej sekcji modelu z idealnym mieszaniem w momencie  $\tau$

$D$  — miara dyspersji rozkładu

$$a_n(\tau) = \frac{\bar{c}_{n\tau}(\tau)}{c_{n\tau}(\tau)}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  — współczynniki bezwymiarowe

$\lambda_n$  — współczynnik zmienności (wariancji)

$C_n(\tau)$  — gęstość rozkładu czasu przebywania cząstek strumienia w  $n$ -tej sekcji układu rzeczywistego

$I_n$  — mnożnik normujący dla  $C_n$

$\kappa_n$  — współczynnik zapewniający ciągłość  $C_n$ .

#### LITERATURA

1. Аксельрод Ю. В., Дильман В. В., Вайнберт А. М., Фурмер Ю. Ф.: О расчете протivotочной абсорбции, осложненной необратимой химической реакцией в жидкой фазе, ТОХТ, т. IV, № 6, 1970
2. Астарита Дж.: Массопередача с химической реакцией, Изд. Химия, 1971
3. Кафаров В. В.: Методы кибернетики в химии и химической технологии, Изд. Химия, 1971
4. Кафаров В. В., Реутский В. А., Шарифулин В. Н.: Упрощенный расчет коэффициента ускорения процессов хемосорбции, ЖПХ, № 6, 1972
5. Кишиневский М. X., Армаш А. С.: Экспериментальная проверка теоретических уравнений абсорбции, сопровождающейся химической реакцией, ЖПХ, № 7, 1966
6. Левеншпиль О.: Инженерное оформление химических процессов, Изд. Химия, 1969

*Л. П. Рева, И. М. Федоткин, В. М. Логвин, В. А. Шестаковский,  
В. Е. Яковенко*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ І САТУРАЦИИ И УСЛОВИЙ ЕЕ ОПТИМИЗАЦИИ

### Резюме

При создании сатурационных аппаратов оптимальной конструкции необходимо располагать данными и гидродинамике, массопереносе, кинетике химических реакций и т.п.

В результате экспериментально-кинетических исследований были получены зависимости скорости сатурации от температуры, концентрации извести в растворе и содержания  $\text{CO}_2$  в сатурационном газе.

Определяющим фактором скорости сатурации является процесс абсорбции двуокиси углерода щелочным сахарным раствором с последующей химической реакцией. Для расчета скорости абсорбции были использованы решения системы дифференциальных уравнений, описывающих абсорбцию двуокиси углерода с последующей химической реакцией второго порядка в жидкой фазе. Решения получены на основе модели обновления поверхности раздела фаз.

Наряду с кинетическими исследованиями были выполнены также опыты по изучению гидродинамической обстановки в сатураторах, знание которой необходимо для построения математической модели процессов с учетом макрокинетики. При этом изучено распределение концентрации щелочи по высоте и сечению аппарата и получены функции распределения длительности пребывания элементов сока в промышленных сатураторах.

*L. P. Reva, I. M. Fedotkin, V. M. Logvin, V. A. Shestakovsky, V. E. Yakovenko*

## STUDY ON KINETICS OF SATURATION PROCESSES AND OPTIMIZATION CONDITIONS

### Summary

For developing saturators of optimal construction one ought to have data on hydrodynamics, mass transfer, kinetics of chemical reactions, etc.

Our investigations on experimental kinetics gave saturation velocity relationships, relations of lime concentration in solution and  $\text{CO}_2$  content in saturation gas.

The factor determining saturation velocity is the adsorption of  $\text{CO}_2$  by sugar alkaline solution followed by chemical reaction. To estimate adsorption velocities solutions of the system of differential equations, describing  $\text{CO}_2$  adsorption followed by chemical reaction of the second order in liquid phase, were used. Solutions were derived on a model of the interface renewal.

In addition to kinetics investigations, experiments were carried out to study hydrodynamic conditions in saturators, which were required to develop a mathematical model of the process, taking into account macrokinetics. This helped to study height and section distribution of alkaline solution and to determine the time distribution functions for juices industrial saturators.