УДК 631.8

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ВИПАРОВУВАННЯ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ КРАПЕЛЬ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТУ АМОНІЮ, РОЗМІЩЕНОЇ НА ПЛАСКІЙ НАГРІТІЙ ПОВЕРХНІ

Гоцький Я.Г.¹, аспірант, Іваницький Г.К.², докт. техн. наук, Степанюк А.Р.¹, канд. техн. наук¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», вул. Політехнічна, 39, корпус 19, Київ, 02000, Україна²Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, 03680, Україна<https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2021.6>

Наведено кінетичні залежності зміни температури краплини водних розчинів сульфату амонію з додаванням кістяного борошна з різним складом цільових компонентів при її випаровуванні на нагрітій поверхні. Визначено вплив концентрації сульфату амонію та кістяного борошна на морфологічну структуру кристалізованого шару.

Приведены кинетические зависимости изменения температуры капли водных растворов сульфата аммония с добавлением костяной муки с различным составом целевых компонентов при ее испарении на нагретой поверхности. Определено влияние концентрации сульфата аммония и костяной муки на морфологическую структуру кристаллизованного слоя.

The kinetic dependences of the temperature change of a drop of aqueous solutions of ammonium sulfate with the addition of bone meal with different composition of the target components during its evaporation on a heated surface are given. The influence of the concentration of ammonium sulfate and bone meal on the morphological structure of the crystallized layer was determined.

Бібл. 17, рис. 4.

Ключові слова: випаровування, кристалізація, тепло-масообмін, сульфат амонію, кінетика. c – концентрація розчину; C_p – теплоємність при сталому тиску; D – коефіцієнт дифузії; d – діаметр; h – висота, м; J – масовий потік; L – прихована теплота пароутворення; m – маса; Q – тепловий потік; R – радіус; T – температура; λ – коефіцієнт теплопровідності; θ – кут змочування; ρ – густина; τ – час;**Індекси нижні:**

0 – початкове значення;

 dr – краплина; eq – рівноважний; ev – випаровування; f – шар розчину на поверхні гранули; g – газова фаза; l – рідина; R – значення на поверхні краплі; s – тверда фаза; sat – стан насичення; vg – парогазове середовище;**Список скорочень:**

СА – сульфат амонію;

КБ – кістяне борошно.

Вступ. Створення нових матеріалів з унікальними фізико-хімічними властивостями із застосуванням методів капсулювання чи грануляції є важливим для багатьох галузей, приміром, у фармацевтичній промисловості для розробки рецептур з максимальною терапевтичною ефективністю [1], у виробництві високоякісних комбікормів для сільськогосподарських тварин [2], в технологіях виробництва високоякісних мінеральних добрив [3-6]. Використання комплексних гранульованих органіко-мінеральних добрив пролонгованої дії дозволяє підвищити урожайність, по-

кращити харчові та якісні показники культур і зберегти родючість ґрунтів при їх інтенсивній експлуатації. Сульфат амонію є цінним мінеральним добривом для сільського господарства, однак через високу розчинність та злежуваність його застосування не відповідає сучасним вимогам щодо ефективності дії та екологічної безпечності добрив. При використанні сульфату амонію в якості добрива вважається кращим вводити його в ґрунт у формі великих гранул для легкого змішування з сипучими змішаними добривами [3,4].

В роботах [5-8] запропоновано нову технологію виробництва гранульованих азотно-кальцієво-гуміново-фосфоровмісних органо-мінеральних добрив на основі сульфату амонію з вмістом сухих речовин до 60 %, Така технологія, яка базується на застосуванні техніки псевдозрідження, дозволяє одержувати гранули з діаметром від 1,5 до 4,5 мм та міцністю не менше 10 Н/гранулу

Процес проводиться за рахунок реалізації у апараті із псевдозрідженим шаром пошарового механізму грануляції, який полягає в періодичному зрошенні дрібно розпиленним робочим розчином поверхні твердих сферичних гранул, попередньо нагрітих до 93–97°C, при температурі зріджуючого агента (повітря) на вході апарата 200–300°C. У якості початкових центрів грануляції застосовуються дрібні сферичні гранули на основі сульфату амонію, органічних та неорганічних домішок. В результаті періодичного зрошення протягом коротких проміжків часу на поверхні твердої сферичної гранули створюється тонка рідинна плівка, яка утримується за рахунок адгезійно-сорбційних сил, з наступним випаровуванням розчинника з плівки та формуванням на поверхні гранули тонкого мікрокристалічного шару. Як наслідок, з кожним наступним циклом відбувається зростання еквівалентного діаметру гранул до необхідної величини [7,8].

Основними перевагами такого способу гранулювання є високий ступень використання теплоти, зумовлений двостороннім підведенням теплоти, як від нагрітої гранули, так і від газового потоку, велика питома поверхня контакту фаз, а також рівномірне перемішування у апараті, що дозволяє суттєво прискорити процеси тепло-та масообміну.

Певним недоліком є високі енерговитрати на процес зневоднення. Один із способів зменшення цих витрат полягає в зниженні концентрації розчинника до 50-40% за рахунок збільшення початкового вмісту нерозчинних домішок, що має помітно впливати на процеси сушіння та масової кристалізації [3,4,6,8]. Додавання сторонніх домішок органічного та неорганічного походження може також суттєво впливати на процес кристалізації, який визначає морфологічну структуру та міцність отриманих гранул. Так в роботі [4] експериментально встановлено, що при додаванні до складу розчину мікродомішок CaCO_3 та SiO_2 у кількості до 5% ефективність гранулоутворення сульфату амонію значно зростає.

Вплив цільових домішок, таких як кістяне борошно, гумати та карбонат кальцію, на процес кристалізації при грануляції на одиничній гранулі не має поки що чіткого пояснення, тому для розробки достовірної

математичної моделі процесу грануляції необхідно дослідити в експерименті вплив домішок на процеси випаровування та масової кристалізації мікрошару на одиничній гранулі.

Аналіз попередніх досліджень. Закономірностям нагрівання і випаровування одиничних крапель неорганічних розчинів у високотемпературному газовому середовищі присвячено велика кількість публікацій, детальний огляд яких міститься, наприклад, в монографіях [9,10]. Дослідження кінетики сушіння диспергованих розчинів та суспензій підтверджують існування п'яти характерних періодів обезводнення, які фіксуються на термограмах сушіння. Це період нагрівання, період рівноважного випаровування, період утворення кірки, період кипіння та період падаючої швидкості сушіння. [9,11].

Велика кількість публікацій по кінетиці випаровування розчинів присвячена сушінню одиничних сферичних крапель, у високотемпературному газовому середовищі, які знаходяться у рухомому чи нерухомому газовому середовищі. У випадку випаровування краплини, яка розміщується на нагрітій твердій поверхні, необхідно насамперед враховувати ступінь змочування поверхні рідиною та передачу теплоти в рідину від поверхні (субстрату). за рахунок теплопровідності або конвекції.

Процес випаровування краплини розчину, розміщеної на плоскій нагрітій поверхні розглядається в роботах [2,4,11-17]. У процесі випаровування відбувається поступове зменшення об'єму краплини, причому характер зміни геометрії краплини суттєво залежить від ступеня змочування поверхні. Прийнято, що випаровування краплин на нагрітій поверхні можна описати за допомогою двох основних моделей - моделі сталого кута змочування, моделі сталої поверхні контакту рідина- тверда поверхня або їх комбінацій [4,12-15]. Для гідрофільних поверхонь ($\theta < 90^\circ$) зменшення об'єму краплини відбувається здебільшого при сталій поверхні контакту (радіусу) змочування, а на гідрофобних поверхнях ($\theta \gg 90^\circ$) краплини багатьох рідин та розчинів випаровуються при сталому куті змочування. В окремих випадках надгідрофобних поверхонь ($\theta \rightarrow 180^\circ$) процес близький до випаровування сферичної краплини в умовах левітації [14].

При випаровуванні крапель розчинів на нагрітій поверхні всередині рідини утворюються конвективні потоки від периферії до центру краплини (так званий ефект Марангоні), спричинені наявністю градієнтів поверхневого натягу, температури та концентрації на поверхні краплі [11-13]. У випадку малого діаметрі і

товщини краплини та невисокої різниці температур між поверхнею краплі і оточуючим повітрям впливом ефекту Марангоні, а також впливом капілярної сили, вільної конвекцією та гравітацією на процес випаровування можна знехтувати [11,13-16].

Особливість сушіння краплин чи плівок розчинів в процесі формування твердих гранул полягає в тому, що переважна кількість теплоти, що йде на випаровування розчинника, надходить з боку нагрітої гранули, на поверхні якої формується і випаровується тонка плівка насиченого розчину внаслідок періодичного зрошування поверхні гранул. [1, 4, 6,7]. Теплообмін рідини плівки з оточуючим повітрям завдяки цьому відіграє другорядну роль. В той же час вологість повітря стає одним із визначальних факторів, що визначають швидкість сушіння і, як наслідок, швидкість утворення гранул [10,11].

Ще одним з важливих факторів, що впливають на інтенсивність процесу зростання гранул є характер утворення і росту зародків кристалів в процесі дегідратації поверхневої плівки розчину з наступним формуванням кристалічної структури. Саме специфіка протікання стадії кристалізації визначає оптимальну структуру утвореної гранули і якість кінцевого продукту. Тому контроль над процесом кристалізації взагалі займає основне місце в технології виробництва гранул [4,7,8, 16-17].

При ізотермічній кристалізації утворення твердої фази починається з моменту досягнення концентрації насичення, яка досягається за рахунок видалення розчинника при випаровуванні. Тому швидкість випаровування чи сушіння визначає параметри процесу структуроутворення у процесах грануляції чи розпилювального сушіння [9, 14, 16].

Отже, інтенсивність процесу кристалізації напряму залежить від інтенсивності процесу випаровування. Кристалізація при умовах далеких від рівноважних призводить до формування кристалічної структури з великою кількістю дефектів кристалічної ґратки [1,13,16]. Крім цього при високих швидкостях кристалізації у багатьох розчинів солей спостерігається виникнення дендритної структури кристалів, що детально розглянуто в роботі [16].

Визначення впливу швидкості випаровування на процес кристалізації краплини яка містить в собі домішки в значній концентрації є основною ціллю даної роботи, тому для цього необхідно встановити вплив домішок на кінетику процесу випаровування, який в подальшому дозволяє визначити вплив домішок на процес масової кристалізації.

Метою роботи: встановлення кінетики процесу зневоднення водних розчинів сульфату амонію з різним

вмістом кістяного борошна на морфологічну структуру отриманого кристалічного мікрошару та визначення тривалості процесу сушіння.

Методика проведення експерименту.

Досліджено процес випаровування та кристалізації крапель водних розчинів сульфату амонію (СА) з додатками нерозчинного кістяного борошна (КБ) [6], нанесених на нагріту горизонтальну пластинку. Проведено чотири досліди з різними концентраціями СА при різних співвідношеннях СА:КБ в розчині (суспензії). Сумарна концентрація сухих речовин в розчині визначалась як c_s .
Дослід 1: $c_s = 40\%$ (СА=24%; КБ=16%);
Дослід 2: $c_s = 50\%$ (СА=30%; КБ=20%);
Дослід 3: $c_s = 60\%$ (СА=36%; КБ=24%);
Дослід 4: $c_s = 40\%$ (СА=32%; КБ=8%).

Експериментальні дослідження проводилися на установці, що складається з перетворювача напруги ЛАТР - 1, нагрівального елемента, відшліфованої пластини з алюмінію, датчиків температури та мікроконтролера Arduino Uno R3. Для реєстрації температури краплини використовувались компактні терморезистори NTC 3950 100 з номінальним опором 100 кОм при температурі 25°C, розмірами датчика 1,4 × 0,8 мм. Вимірювання температури проводилось термопарою К-типу серії TP-01 з діаметром спаю 0,5 мм. Дані з датчиків температури через мікроконтролер Arduino Uno R3 передавались до ПК, де проводилась подальша обробка результатів. Дані з відеокамери передавались на ПК, де також проводився аналіз отриманих фотографій.

В ході проведення експерименту на нагріту поверхню пластини шприцом наносилася крапля робочого розчину заданого об'єму. Параметри повітря залишались сталими впродовж всього експерименту: температура повітря $T_g = 25^\circ\text{C}$, а його відносна вологість $\varphi = 30\%$.

Схему процесу дослідження кристалізації краплини на нагрітій поверхні показано на рис. 1-а.

Результати експериментального дослідження. У процесі грануляції відбувається двостороннє підведення теплоти до рідинної плівки як від гарячого теплоносія, так і від гарячої гранули. Теплота з боку гранули передається за рахунок теплопровідності, а з боку повітря – шляхом конвекції.

В експериментальному дослідженні випаровування та кристалізації краплини, розміщеної на поверхні гранули, нагріта пластина виконує роль гранули із заданою температурою. Сферичність гранули, періодичність зрошення та конвективний перенос теплоти від гарячого теплоносія на даному етапі дослідження не розглядаються. Основну увагу приділено особливості формування кристалічної структури в залежності від концентрації розчину та відносного вмісту нерозчинних додатків.

Рис. 1. Процес випаровування краплини розчину на поверхні нагрітої пластини:

а) – Схема дослідної установки; 1 – металева пластина; 2 – краплина;

3 – датчик температури; 4 – відеокамера;

б) – Параметри тепло- та масообміну при випаровуванні краплини на поверхні пластини

Дослідження процесів зневоднення крапель водних розчинів СА з додаванням КБ з початковою температурою $T_{dr0} = 40^\circ\text{C}$ проводилось на пластині з температурою $T_s = 95^\circ\text{C} = \text{const}$, що відповідає середній температурі шару гранул у грануляторі псевдозрідженого шару [8]. Досліджувалися краплі з об'ємом $V_{dr} = 0,1\text{--}0,3\text{ мл}$, середнім діаметром $d_{dr} = 3\text{--}7\text{ мм}$ та висотою $h_{dr} = 1\text{--}3\text{ мм}$. Кожен дослід при однакових концентраціях сульфату амонію та кістяного борошна повторювався тричі.

В процесі нагрівання та випаровування краплі, розміщеної на поверхні нагрітої пластини, концентрація розчину зростає і при досягненні значення концентрації насичення c_{sat} на поверхні краплини починається формування та зростання кристалічних зародків СА (рис.1-б). Після остаточного зневоднювання отримані закристалізовані краплини обережно знімали з поверхні металевої пластини, та фотографували мікроструктуру зовнішньої та внутрішньої (перевернутої) краплини за допомогою оптичного мікроскопа МБР-3.

На рисунку 2 показано термограми процесу випаровування 40%, 50% та 60% розчинів (СА+КБ) із заданими співвідношеннями СА:КБ по сухому залишку 60:40 (для дослідів 1–3) та 80:20 (дослід 4).

Реєстрація процесу зневоднення починається з моменту часу ($\tau=0$), коли краплина набуває сталу форму після її нанесення на поверхню. Як видно з термограм, на момент початку реєстрації температура краплі в процесі стабілізації її форми встигає швидко зрости від початкової T_{dr0} до температури 50°C – 60°C , яка власне і фіксується датчиками температури.

Попередній аналіз кінетики зневоднення краплин розчинів сульфату амонію з кістяним борошном на нагрітій поверхні показав, що в процесі випаровування реєструються три характерних періоди.

1. В першому періоді (період нагрівання) завдяки інтенсивній передачі тепла від гарячої поверхні відбувається різке зростання температури краплі від початкового значення $T_{dr0}=40^\circ\text{C}$ до температури 70°C – 77°C - в залежності від початкової концентрації розчину. Чим вище концентрація розчину, тим сильніше нагрівається крапля. З термограми видно, що незалежно від концентрації розчину і співвідношення СА:КБ тривалість періоду нагрівання однакова і дорівнює приблизно 30 с, що становить не більше 2-5% від загальної тривалості процесу сушіння. Швидке зростання температури краплі на цій стадії процесу випаровування пояснюється тим що кількість теплоти, яка надходить від поверхні гарячої пластини (або поверхні твердої гранули) суттєво перевищує витрати прихованої теплоти пароутворення в процесі випаровування. Закінчення періоду нагрівання і та початок наступного періоду визначається, як і в процесах розпилювального сушіння сферичних крапель, характерною зміною температури краплі на термограмах [9-11].

2. Період рівноважного випаровування. По мірі нагрівання краплі і зростання її температури кількість тепла, що надходить до краплини з боку гарячої пластини, поступово зменшується через зменшення температурного потенціалу. В той же час завдяки збільшенню

температури краплини поступово зростає швидкість випаровування і, відповідно, зростають витрати прихованої теплоти пароутворення, що сприяє охолодженню краплини. Коли кількість теплоти, що надходить до краплі зрівняється з кількістю теплоти, яка йде на випаровування розчинника, починається період рівноважного випаровування. В цьому періоді температуру краплини в кожен момент часу можна ототожнювати з температурою мокрого термометра при відповідних значеннях температури та вологості оточуючого повітря. На цій стадії з'являються кристалічні зародки, а концентрація розчиненої речовини близька до насиченої і майже не змінюється, через що швидкість випаровування і температура краплі, як видно з термограми, залишаються постійними.

На термограмі (рис.2) видно, що з підвищенням початкової концентрації розчину час рівноважної стадії сушіння зменшується. Якщо при концентрації розчиненої речовини 40% тривалість цієї стадії складає 80 секунд, то вже для концентрації 50% її тривалість скорочується до 20 секунд. Наявність нерозчинних домішок і їх концентрація також впливають на тривалість цієї стадії.

3. Період спадаючої швидкості сушіння. Стадія рівноважного випаровування завершується, коли на вільній поверхні краплини формується тверда кристалічна кірка, що на термограмі відповідає певній точці перегину, яка позначає початок зростання температури зразка. Зниження інтенсивності випаровування внаслідок утворення кірки компенсується збільшенням температури поверхні [11]. Формування первісної твердої кірки, визначає перехід від періоду

рівноважного випаровування до періоду спадаючої швидкості сушіння, який контролюється швидкістю видалення зв'язаної вологи з матеріалу. На термограмі (рис.2) цей період визначається по монотонному зростанню температури і її асимптотичному наближенню до сталої величини, яка оцінюється як температура нагрівача-пластини з урахуванням відведення теплоти від сухої кристалічної частинки в холодне повітря, і яка на термограмі дорівнює 80%.

Слід зазначити, що в наших експериментальних дослідженнях по випарюванні краплі розчину, розміщеної на нагрітій пластині, відсутній характерний для розпилювального сушіння період кипіння, який зазвичай йде слідом за періодом нагрівання краплі після утворення поверхневої кірки. Період кипіння починається коли температура розчину під кіркою зростає до такої величини, що тиск насиченої пари під кіркою перевищує зовнішній тиск в газовому середовищі. Відсутність періоду кипіння в наших дослідженнях пов'язана з тим, що температура нагрітої пластини (або гранули) за умовами технології виробництва гранул в апараті із псевдозрідженим шаром не може перевищувати 95°C, а тиск повітря всередині апарата близький до атмосферного [7,8]. Саме такі умови виконуються в даному експерименті. Відсутність періоду кипіння, в якому відбувається розбухання частинки і утворення пористої кристалічної структури, сприяє отриманню гранул з однорідною компактною структурою.

З точки зору кінетики випаровування збільшення вмісту нерозчинних сухих речовин призводить більш швидкого випаровування в початковий момент, тому на випаровування розчинника з краплини необхідно за-

Рис. 2. Термограми процесу зневоднення 40%, 50% та 60 % водних розчинів сульфату амонію з кістяним борошном:

$$T_s = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}; T_g = \text{const} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}; \varphi = \text{const} = 30 \%$$

тратити меншу кількість теплоти, на випаровування. В свою чергу збільшення вмісту нерозчинних речовин в тому числі збільшує опір масопереносу у другому та третьому періодах випаровування.

На рис. 3 наведено окремі фотографії крапель розчинів сульфату амонію з домішками КБ в процесі їх випаровування на поверхні нагрітої пластини в різні періоди часу. Послідовний відеозапис процесу випаровування та сушіння крапель дозволяє встановити момент початку формування кристалічної поверхневої плівки і прослідити закономірності утворення кристалічної структури в об'ємі. Суміщення в часі даних відеозапису з відповідними термограмами забезпечують можливість отримання корисної інформації стосовно особливості формування структури при різних режимних параметрах.

Аналіз динаміки процесу випаровування та кристалізації краплини вказує на те, що в процесі кристалізації при даних умовах краплина випаровується при сталій поверхні контакту з поверхнею. Всі краплини розчинів СА+КБ мали кут змочування $\theta < 90^\circ$, тобто поверхня алюмінієвої пластини є гідрофільною до всіх досліджених сумішей

На рис. 4, а-г наведено фотографії мікроструктури зовнішньої поверхні кристалізованої краплини після 800 с сушіння на поверхні пластини. На рис. 4, д-к наведено відповідні фотографії мікроструктури внутрішньої поверхні тих же краплин (відокремлених від пластини і перевернутих). Структура кристалічної поверхні складається з дрібної мікрокристалічної структури, з наявними порами та порожнинами, які виникли за рахунок повздовжнього масового потоку парів розчинника. Тому у всіх випадків відбувається формування пористої структури з мікрокристалів сульфату амонію.

Розмір порожнин становить від 50 до 200 мкм, що свідчить про високу інтенсивність відведення пари у початковому періоді рівноважного випаровування, у якому ще не відбулося формування стійкого каркасу з мікрокристалів, та припинення зменшення об'єму краплини. Розміри мікрокристалів сульфату амонію знаходяться в межах від 10 до 80 мкм, розміри часточок кістяного борошна не перевищують 100 мкм. Вивчення циркуляції на поверхні і всередині зразка дозволяє судити про взаємодію в пограничному шарі і зовнішньої тепло- та масовіддачі, а також про перемішування зумовлене внутрішньою конвективною дифузією в рідині при формуванні кристалічної фази. По мірі зростання поверхневої кристалічної плівки швидкість випаровування розчину в метастабільних станів помітно збільшується і має коливальний характер. Відзначено, що в структурі повністю кристалізованого зразка відсутні дендритні відгалуження кристалів за межами початкового розміщення краплини на субстраті, що свідчить про низький дифузійний опір кістяного борошна на кристалізацію сульфату амонію [16].

Математична модель випаровування плівки розчину на поверхні сферичної гранули.

Нижче наведено рівняння, що описують процес випаровування шару водного розчину сульфату амонію на поверхні твердої нагрітої гранули з радіусом R в першому та другому періодах сушіння. Вважається що товщина шару h_f значно менша від радіуса гранули ($h_f \ll R$), так що радіуси внутрішньої то зовнішньої поверхні шару розчину можна прийняти однаковими.

Швидкість випаровування розчинника з плівки на поверхні гранули, яка обдувається потоком вологого повітря з температурою T_g (швидкість зменшення маси плівки) визначається з рівняння

Рис. 3. Динаміка процесу випаровування та кристалізації краплин сульфату амонію з додаванням кістяного борошна, (масштаб 1 мм):

**а) – СА – 24%, КБ – 16 % (дослід 1); б) – СА – 30%, КБ – 20 % (дослід 2);
в) – СА – 36%, КБ – 24 % (дослід 3); з) – СА – 32%, КБ – 8 % (дослід 4)**

Рис. 4. Фотографії мікроструктури зовнішньої та внутрішньої (на звороті) поверхні кристалізованих краплин розчину сульфату амонію в момент часу $\tau = 800$ с, масштаб 500 мкм:
а – г – зовнішня поверхня краплини для дослідів 1 – 4;
д – к – внутрішня поверхня (контакту з нагрівальним елементом) кристалізованої краплини для дослідів 1– 4

$$\frac{dm_f}{d\tau} = -2\pi R D_{vg} (\rho_{sat}(T_l, \bar{c}_f) - \rho_{v\infty}) \cdot Sh_g, \quad (1)$$

$$Q_g = 2\pi R \lambda_g (T_g - T_f) \cdot Nu_g, \quad (4)$$

де $\rho_{v\infty}$ – парціальна густина водяної пари в повітрі; c_R – поточна усереднена концентрація розчину в плівці; Sh – критерій Шервуда. Кількість теплоти Q_l , що надходить до плівки в одиницю часу складається з теплоти Q_s , яка поступає від гарячої гранули, теплоти Q_g , що передається від оточуючого повітря, та теплоти Q_{ev} , що витрачається на випаровування. Рівняння теплового балансу:

$$Q_l = Q_s + Q_g + Q_{ev}. \quad (2)$$

В першому та другому періоді випаровування теплота кристалізації відсутня.

Кількість теплоти, що надходить в нерухому плівку розчину з боку нагрітої поверхні гранули:

$$Q_s = 4\pi R \lambda_l (T_s - T_f), \quad (3)$$

де $\lambda_l(T_f, \bar{c}_f)$ – теплопровідність розчину; $\bar{c}_f$ усереднена поточна концентрація розчину в плівці.

Кількість теплоти, що надходить з боку повітря за рахунок конвекції розраховується з рівняння

Критерії Нуссельта та Шервуда (масообмінний аналог критерія Нуссельта) розраховуються для сферичної краплі відповідно з рівняння $Nu_g = 2 + 0,65 Re^{0,5} Pr^{0,33}$ та $Sh_g = 2 + 0,65 Re^{0,5} Sc^{0,33}$ після підстановки відповідних значень в'язкості $\mu_g(T_g)$, теплоємності $C_{pg}(T_g)$, теплопровідності $\lambda_g(T_g)$ повітря та коефіцієнта дифузії водяної пари в повітрі $D_{vg}(T_g)$ [9,10].

Кількість теплоти, яка витрачається на випаровування розчинника визначається з рівняння:

$$Q_{ev} = \frac{dm_f}{d\tau} \cdot L(T_f, \bar{c}_f) \quad (5)$$

Усереднену концентрацію розчину в плівці з урахуванням (1) можна визначити з рівняння:

$$\frac{dc_f}{d\tau} = -c_0 \frac{m_{f0}}{m_f^2} \cdot \frac{dm_f}{d\tau} = c_0 \frac{2\pi R D_{vg} m_{f0}}{m_f^2} \cdot$$

$$(\rho_{sat}(T_l, \bar{c}_f) - \rho_{v\infty}) \cdot Sh_g,$$

де m_{f0} і m_f - відповідно, початкова маса та поточна маса поверхневого шару розчину.

Оскільки кількість теплоти Q_f , яка надходить в поверхневий шар розчину в одиницю часу, характеризує швидкість зміни його ентальпії: $Q_f = dH_f / d\tau = d(m_f C_{pf} T_f) / d\tau$, і приймаючи, що теплоємність шару залишається сталою, напишемо рівняння зміни ентропії в часі у вигляді:

$$\frac{d(m_f C_p T_f)}{d\tau} = m_f C_p \frac{dT_f}{d\tau} + C_p T_f \frac{dm_f}{d\tau} = Q_s + Q_g + Q_{ev}. \quad (7)$$

Підставимо в (6) значення теплових потоків з рівнянь (3), (4) та (5) і після очевидних перетворень з урахуванням рівняння (1) напишемо рівняння зміни температури в поверхневому шарі розчину

$$\frac{dT_f}{d\tau} = \frac{2\pi R \cdot [2\lambda_l(T_s - T_f) + \lambda_g(T_f - T_g) \cdot Nu_g - (L - C_p T_f) \cdot D_{vg}(\rho_{sat}(T_f, \bar{c}_f) - \rho_{v\infty}) \cdot Sh_g]}{m_f C_p}. \quad (8)$$

Диференціальні рівняння (1), (6) та (7) при відповідних початкових умовах дозволяють розрахувати поточні значення маси, концентрації, температури поверхневого шару розчину, а також швидкість випаровування розчинника в перших двох періодах сушіння до початку формування кристалічної структури.

В наступному етапі досліджень необхідно визначити механізми впливу кістяного борошна, гуматів, карбонату кальцію та інших цільових домішок на кінетику процесу випаровування та сушіння водних розчинів сульфату амонію на поверхні гранули, також встановити вплив кінетики випаровування даних рідких систем з додаванням гуматів, карбонату кальцію, та інших домішок на морфологічну структуру та міцність отриманого кристалізованого матеріалу.

Висновки.

Кінетика процесу випаровування насичених водних розчинів сульфату амонію з додаванням кістяного борошна з різним співвідношенням сухих компонентів на нагрітій поверхні складається з трьох періодів: прогріву від початкової температури до рівноважної температури, періоду рівноважного випаровування з утворенням тонкої поверхневої кірки та періоду структуроутворення. В третьому періоді відбувається зниження інтенсивності процесу випаровування внаслідок зростання опору переносу маси через пористу структуру мікрокристалів сульфату амонію..

Встановлено, що додавання до складу від 8% до 24 % кістяного борошна (КБ) до водного розчину сульфату амонію (СА) дозволяє сформувати твердий однорідний композиційний шар за рахунок масової кристалізації. Збільшення вмісту кістяного борошна у складі розчину понад 30 % ускладнює процес кристалізації, а також призводить до осадження і накопичення суспендованих частинок на нижній поверхні.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Srivastava, S., Mishra, G.* Fluid bed technology: overview and parameters for process selection. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*. 2010. Vol.2, No.4. pp. 236–246.
2. *Вайстих Г.Я., Дарманьян П.М.* Гранулирование кормов. М.: Агропромиздат, 1988. 143 с.
3. *Лапушкин В.М., Кидин В.В.* Изучение гранулированных смесей фосфоритной муки и аммиачной селитры. *Агрохимический вестник*. 2011, №6, С.34–35.
4. *Wang, G., Yang L., Lan R., Wang T., Jin Y.* Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed. *Particuology*. 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.005>
5. *Гоцький Я.Г., Степанюк А.Р.* Перспективи використання гранульованих органо-мінеральних добрив нового покоління. *Екологічні науки*. 2019, № 24 (1), с. 61–65.
6. *Степанюк А.Р., Марушевський С.О.* Переваги застосування органо-мінеральних гумінових добрив у присутності кісткового борошна. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2015. № 47 (1). С. 183–185.

7. Корнієнко Я.М., Мартинюк О.В., Гайдай С.С., Любека А.М. Гранульовані гуміново-органомінеральні добрива. Спосіб одержання. Хімічна промисловість України. 2015. №1. С.44–48.
8. Kornienko Ya., Hayday S., Liubeka A., Martynyuk A. Kinetic laws of the process of obtaining complex humicorganic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator. Ukrainian Food Journal. 2016. Vol. 5 (1), pp.144–154.
9. Долинский А.А., Иваницкий Г.К. Оптимизация процессов распылительной сушки. Киев: Наукова думка. 1984. 240 с.
10. Долинский А.А., Малецкая К.Д. Распылительная сушка. Том 1. Теплофизические основы. Методы интенсификации и энергосбережения. К.: Академперіодика, 2011. 376 с.
11. Пахомова Ю.В., Коновалов В.И., Пахомов А.Н. Особенности механизма и кинетики сушки капель дисперсий Вестник ТГТУ. 2011. Т.17, № 1. С.70–82.
12. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R. A. Witten T.F. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature. 1997. Vol. 389, No 6653, pp. 827-829.
13. Hu H., Larson R.G. (2002). Evaporation of a sessile droplet on a substrate. The Journal of Physical Chemistry. 2002 B, Vol.106, No.6. pp.1334–1344.
14. Dash S., Garimella S. V. Droplet evaporation on heated hydrophobic and superhydrophobic surfaces. Physical Review E. 2014. Vol.89, No.4. pp.042402 (1–8).
15. Kim Y. C. Evaporation of nanofluid droplet on heated surface. Advances in Mechanical Engineering. 2015. Vol. 7(4), doi: 10.1177/1687814015578358
16. Misyura S.Y. Evaporation and heat transfer of aqueous salt solutions during crystallization. Applied Thermal Engineering. 2018. Vol. 139. P. 203-212.
17. Shahidzadeh-Bonn N., Rafai S., Bonn D., Wegdam G. (2008). Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. Langmuir, Vol.24, No16/ 8599–8605.

INVESTIGATION OF THE EVAPORATION AND CRYSTALLIZATION OF A SESSILE DROP OF AMMONIUM SULFATE SOLUTION ON A SMOOTH HEATED SURFACE

Hotskyi Ya.H.¹, Ivanitsky G. K.², Stepaniuk A. R.¹

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", st. Polytechnic, 39, building 19, Kyiv, 02000, Ukraine

²Institute of Engineering Thermophysics, National Academy of Sciences of Ukraine, st. Zhelyabova, 2a, Kyiv, 03680, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.4.2021.6>

Creation of new composite granular fertilizers with layered structure, which are formed due to the layered mechanism of granulation in the granulator of the fluidized bed is an urgent task. The process of forming these granules is achieved due to the layered granulation mechanism, the basis of which is the formation of a layer of solids on the surface of the granules by mass crystallization.

In the production of granular fertilizers based on ammonium sulfate with the addition of organic and inorganic impurities an important place is occupied by the processes of evaporation and mass crystallization, which determine the morphological properties of the obtained granular material.

During the experimental study of the evaporation process, it was found that the process consists of three main evaporation periods: the heating period from the initial temperature to equilibrium, the period of equilibrium evaporation and the decreasing drying rate period with crust formation, during which a solid crystal structure is formed. The beginning of each period according to the example of drying droplets in a gas stream during spray drying is described by the nature of the change in droplet temperature.

This paper presents the obtained thermograms of the process of evaporation of droplets with a diameter of 3–7 mm 40%, 50% and 60% aqueous solutions of ammonium sulfate with the addition of a mixture of bone meal. The evaporation of 40%, 50% and 60% solutions of ammonium sulfate with the addition of a mixture of bone meal, with a given ratio of AS: BM on a dry residue of 60:40 and 80:20 on a surface temperature of 95°C in the second evaporation period crystalline nuclei appear, and the concentration of solute is close to saturated and almost unchanged, so that the evaporation rate and temperature of the drop, as can be

seen from the thermogram, remain constant temperature for all solutions of ammonium sulfate. Increasing the content of bone meal from 8 to 24% to shift the wet thermometer in the kinetics of the evaporation process.

The paper also presents the results of morphological analysis of the obtained solid crystallized drops of ammonium sulfate with impurities of bone meal. It was found that the solid crystallized drop of ammonium sulfate with bone meal consists of a framework of microcrystals of ammonium sulfate, with a reduced size of 10 to 80 μm, bone meal in the form of inclusions is placed in the frame, the particle size of bone meal varies up to 100 μm, indicating that the solution is a suspension.

References 17, figures 4.

Keywords: evaporation, crystallization, heat and mass transfer, ammonium sulfate, kinetics.

1. Srivastava, S., Mishra, G. Fluid bed technology: overview and parameters for process selection. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research. 2010. Vol.2, No.4. pp. 236–246.

2. Vaystikh, G. Ya. Feed pelletizing. M: Agropromizdat, 1988. 143 p.

3. Lapushkin V.M., Kidin V.V. Study of granular mixtures of phosphate rock and ammonium nitrate. Agrochemical Bulletin. 2011, No.6, pp. 34–35.

4. Wang, G., Yang L., Lan R., Wang T., Jin Y. Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed. Particuology (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.005>

5. Hotskyi Y.H., Stepaniuk A.R. Prospects for the use of granular organo-mineral fertilizers of the new generation. Ecological Sciences, 2019, No.24 (1), pp. 61 – 65.

6. Stepanyuk A.R., Marushevsky S.A. Advantages of using organo-mineral humic fertilizers in the presence of bone meal. Scient. works of the Odessa Nat. Academy of Food Technologies. 2015. No 47(1), pp.167–170.

7. Kornienko Ya.M., Martynyuk A.V., Hayday S.S., Liubeka A.M. Granular humic-organo-mineral fertilizers. Method of production. Chemical industry of Ukraine. 2015. 1. pp. 44–48

8. Kornienko Ya., Hayday S., Liubeka A., Martynyuk A. Kinetic laws of the process of obtaining complex humicorganic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator. Ukrainian Food Journal. 2016. Vol. 5 (1), pp.144–154.

9. Dolinsky, A.A. Ivanitsky, G.K. Optimization of Spray Drying Processes. Kiev. Naukova Dumka. 1984. 240 p.

10. *Dolinsky A.A., Maletskaya K.D.* Spray drying. Volume 1. Thermophysical fundamentals. Methods of intensification and energy saving. Kiev, Academperiodic, 2011, 376 p.
11. *Pakhomova Yu.V., Konovalov V.I., Pakhomov A.N.* Peculiarities of the mechanism and kinetics of drying drops of dispersions Transactions TSTU. 2011. Vol.17, No. 1. pp.70–82.
12. *Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R. A. Witten T.F.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature. 1997. Vol. 389, No 6653, pp. 827-829.
13. *Hu H., Larson R.G.* (2002). Evaporation of a sessile droplet on a substrate. The Journal of Physical Chemistry. 2002 B, Vol.106, No.6. pp.1334–1344.
14. *Dash S., Garimella S. V.* Droplet evaporation on heated hydrophobic and superhydrophobic surfaces. Physical Review E. 2014. Vol.89, No.4. pp.042402 (1–8).
15. *Kim Y. C.* Evaporation of nanofluid droplet on heated surface. Advances in Mechanical Engineering. 2015. Vol. 7(4), doi: 10.1177/1687814015578358
16. *Misyura S.Y.* Evaporation and heat transfer of aqueous salt solutions during crystallization. Applied Thermal Engineering. 2018. Vol. 139. P. 203-212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.068>
17. *Shahidzadeh-Bonn N., Rafai S., Bonn D., Wegdam G.* (2008). Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. Langmuir, Vol.24, No16/ 8599–8605.

Отримано 04.07.2021

Received 04.07.2021