

$$\lambda_1 = 0,018 \cdot \frac{\lambda}{d_{екв}} \left(\frac{\omega \cdot d_{екв}}{\nu} \right)^{0,80}, \quad (7)$$

де: α , ν – відповідно коефіцієнти теплопровідності і кінематичної в'язкості повітря; ω – швидкість повітря; $d_{екв}$ – еквівалентний діаметр щілиноподібних каналів. Еквівалентний діаметр

$$d_{екв} = \frac{4 \cdot f_{н.л.}}{\Pi}, \quad (8)$$

де: $f_{н.л.}$ – площа поперечного перерізу; Π – периметр каналу.

У трубних теплообмінниках при русі повітря в середині труб коефіцієнт теплообміну визначається за формулою

$$Nu_f = 0,018 \cdot Re_f^{0,80}, \quad (9)$$

де індекс "f" належить до середньої температури повітря в трубі, тобто $\bar{t} = \frac{t_{вх} + t_{вих}}{2}$. У разі зовнішнього обтікання пучка труб коефіцієнт теплообміну

може бути розрахований за формулами М.В. Кузнєцова [2] залежно від розташування схеми труб:

- у разі коридорного розташування

$$Nu_f = 0,18 \cdot Re_f^{0,64}, \quad (10)$$

- у разі шахматного розташування

$$Nu_f = 0,29 \cdot Re_f^{0,60}. \quad (11)$$

Вплив конденсації пари на середнє значення коефіцієнта теплообміну на стороні вологого повітря (відпрацьованого повітря) розраховують за формулою

$$\alpha_2 = \alpha_2' \left[1 + \frac{\Delta d (i_{II} - i_K)}{1000 \cdot \Delta t \cdot C_{в.о.}} \right] \cdot \frac{Bm}{m^2 \cdot ^\circ C}, \quad (12)$$

де: α_2' – коефіцієнт теплообміну вологого повітря в сухій зоні за відсутності конденсату водяної пари; Δd – зниження вологовмісту в межах теплообмінника, г/кг сух. пов.; Δt – зниження температури вологого повітря у межах теплообмінника, $^\circ C$; i_n , i_K – відповідно ентальпія пари в повітрі і утворюваного конденсату (води), кДж/кг; $C_{в.о.}$ – питома ізобарна теплоємність повітря за початкового вологовмісту d_o , кДж / (кг $\cdot ^\circ C$).

Коефіцієнт теплообміну рекуперативного тепловловлювача, в якому охолоджувальне (відпрацьоване) повітря рухається по прямим каналах двокутного перерізу, а нагріває повітря – по хвилових каналах, за відсутності конденсації в прямим каналах визначається

$$Nu_f = 0,020 \cdot Re_f^{0,80}. \quad (13)$$

а зі сторони профільної поверхні

$$Nu_f = 0,24 \cdot Re_f^{0,67} \sqrt{\frac{d_o}{S_1}}, \quad (14)$$

де d_o – внутрішній розмір двокутного каналу, м; S_1 – крок поверхні.

В останній формулі визначальним розміром є зовнішній розмір двокутного потоку, тобто

$$d = d_0 + 2 \cdot \delta, \quad (15)$$

де δ – товщина листа (аркуша) м.

Висновок. Об'ємний коефіцієнт теплообміну є параметром, який дає змогу оцінити ефективність будь-якого рекуперативного теплообмінника з метою подальшого використання його в сушильній техніці.

Література

1. Озарків І.М. Основи техноекології : навч. посібн. / І.М. Озарків, Й.С. Мисак, В.С. Джигирей, М.Д. Кірик, І.А. Соколовський, І.І. М'якуш. – Львів : НВФ "Українські технології", 2009. – 336 с.
2. Озарків І.М. Основи аеродинаміки і теплообміну : навч. посібн. / І.М. Озарків, Л.Я. Сорока, Ю.І. Грицюк. – К. : Вид-во ІЗМА, 1997. – 280 с.

Озаркив И.М., Соколовский И.А., Кобринович М.С. Особенности расчета регенеративных теплообменников

Проведен анализ современных теплообменников с целью улучшения регенеративной функции рекуперативных аппаратов. Раскрыты их особенности. Приведена методика расчета теплорекуперативных теплообменников. Показаны пути определения коэффициентов теплоотдачи данных аппаратов. Описаны особенности размещения таких систем и их недостатки.

Ozarkiv I.M., Sokolovskyy I.A., Kobrynovich M.S. Features of calculation of regenerative heat exchangers

Analysis of modern heat exchangers to improve the regenerative function of recuperative devices have been done. Their were exposed features. The method of heat-recuperative exchangers calculating has been represented. Peculiarities of placement of such systems and their shortcomings.

УДК 66.047.45

Доц. І.М. Петрушка, канд. техн. наук;

проф. М.С. Мальований, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"

ПРОГНОЗУВАННЯ ЯКОСТІ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО РОЗДІЛЕННЯ СУМІШІ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

Запропоновано математичну модель для прогнозування процесу розділення бінарних органічних сумішей з використанням рідинної хроматографії імпульсним методом на основі гетерогенної адсорбційної моделі (HIAS) з врахуванням активності центрів адсорбції відносно складових розчину. Визначено енергетичні константи неоднорідності поверхні адсорбенту K_1 , K_{II} та суму квадратичних відхилень між розрахунковими і експериментальними значеннями для ізотерм адсорбції bi-Langmuir і Unilan.

Ключові слова: адсорбція, хроматографія, розчинники, ізотерми.

Постановка проблеми. Для забезпечення екологічної безпеки водних об'єктів ефективним методом нейтралізації органічних розчинників з однорідних рідинних середовищ використовують адсорбцію останніх на природних чи штучних сорбентах. Проте фізична адсорбція не дає змоги розділити багатокomпонентні органічні суміші на окремі складові. На даний час якісне

розділення суміші сполук на складові можливе у разі використання рідинної хроматографії, яка є складним фізико-хімічним процесом, тому якість розділення залежить від багатьох чинників: температури, густини рідкої фази та твердого сорбенту, матеріалу колонки, її розмірів та форми, об'єму розділюваної суміші та умови її введення до колонки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процеси хроматографії моделюють на основі певних припущень і описують теоретичними моделями ізотерм адсорбції. Хроматографічне розділення проводять здебільшого за ізотермічних умов, тобто за постійної температури, тиску, або за незмінного складу рухомої фази протягом процесу. Проте добре відомо, що на процеси адсорбції в багатокомпонентних системах можуть істотно впливати зміни згаданих параметрів. Змінні умови адсорбції використовують в зворотних процесах адсорбції за високих тисків [1, 2].

Явище змінного рухомого фазового складу для нормальних фазових систем підпорядковується умовам лінійної ізотерми і описується на основі теоретичної моделі адсорбції [3-5]. У цих моделях, адсорбція на полярній адсорбуючій поверхні можна пояснити, як конкуренцію між молекулами розчину і модифікатора на активних центрах адсорбції.

Найпростіша модель була запропонована "конкурентна ізотерма Langmuira" авторами [6] для розрахунку рівноваги адсорбції в бінарній системі "розчинник-модифікатор". Якщо коефіцієнти ізотерми відомі, тоді є можливість визначити коефіцієнти конкурентної ізотерми за відомих концентрацій модифікатора. Для моделювання процесу рідинної хроматографії використовуються також ізотерми bi-Langmuira та Unilana [7].

У гетерогенній адсорбційній моделі (HIAS), розробленій авторами [8], поверхня адсорбенту представлена з врахуванням активності центрів адсорбції відносно складових розчину. Такий підхід потребує цілої низки регульованих параметрів, а також розрахунку енергії активації на адсорбуючій поверхні. З огляду на це актуальною задачею є створення розрахункової математичної моделі для багатокомпонентних систем з органічних розчинників.

Постановка завдання. Метою роботи є розроблення математичного опису і прогнозованого розрахунку процесу хроматографічного розділення багатокомпонентних систем на основі органічних розчинників.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили на рідинному хроматографі HPLC LaChom MERCK до насичення колони полярним розчинником (етилацетатом або ізопропанолом). Довжина та діаметр колони (Merck, Darmstadt) 250мм і 4мм відповідно, яка заповнена силікагелем LiChrospher® Si 60. Перед початком проведення досліджень колона врівноважувалась для кожної з концентрацій стандартної суміші, тобто до отримання горизонтальної лінії на детекторі, яка характеризує насичення адсорбату відповідної концентрації компонентом рухомої фази, імпульс подавався з незначним надлишком концентрації.

Для математичного моделювання рівноваги між концентрацією компонента в рухомих і стаціонарних фазах необхідно врахувати диференціальний масовий баланс для одного та i -того компонента в рухомій фазі:

$$\frac{\partial c_i^m}{\partial t} + F \frac{\partial \Gamma_i^*}{\partial t} + \omega \frac{\partial c_i^m}{\partial z} = D_a \frac{\partial^2 c_i^m}{\partial z^2} \quad (1)$$

де: $\omega = u / \varepsilon_t$ – швидкість рідкої фази в найвужчому перерізі (м/с); ε_t – загальна пористість колони (м³/м³); D_a – коефіцієнт дисперсії пов'язаний з ефективністю колони (м/с), $N = \omega L / 2D_a$; L – довжина колонки, (м); c_i^m – концентрація компонента в рухомій фазі; t, z – це координати часу і простору, Γ_i^* – надлишкова адсорбція внаслідок неоднорідної (гетерогенної) поверхні в рівновазі з c_i^m .

Надлишкова адсорбція для суміші компонента в адсорбційній колоні рухомої фази (модифікатора) і інертної фази виражається таким рівнянням:

$$\Gamma_A^* = q_A^* - q_A^* \cdot x_A^m = q_A^*(1 - x_A^m) \quad (2)$$

Для розчину, з незначною концентрацією $\Gamma_i^* \cong q_i^*$.

У мольних частках, згідно з формулою (1), отримаємо:

$$\frac{\partial x_i^m}{\partial t} + F \frac{\partial \Gamma_i^*}{\partial t} \cdot \frac{M^m}{\rho^m} + \omega \frac{\partial x_i^m}{\partial z} = D_a \frac{\partial^2 x_i^m}{\partial z^2} \quad (3)$$

де M^m і ρ^m – еквівалентна мольна маса і густина рухомої фази; $M^m = f(x_i^m)$, $\rho^m = f(x_i^m)$.

Для опису хроматографічного процесу використовуємо граничні умови Danckwerts-типу, для яких:

$$\begin{cases} t > 0, z = 0 \\ u(x_i, F(t) - x_i^m(t_0)) = -D_a \frac{\partial x_i^m(t_0)}{\partial z} \end{cases} \quad (4)$$

де $x_i, F(t)x$ – характеристики профілю імпульсу проби:

$$x_i, F(t) = \begin{cases} x_{i,F} \text{ for } t \in [0, t_p] \\ 0 \text{ for } t > t_p \end{cases} \quad (5)$$

Визначення надлишкової адсорбції проводили з використанням імпульсного методу. За цього методу, колона спочатку врівноважувалась на відомому концентраційному рівні, а потім для надлишкового збудження створювали імпульс. Оскільки невелика різниця між концентрацією рівноваги і концентрацією відповіді, колона залишається в рівновазі. Математичний аналіз заснований на принципах класичної теорії рівноваги.

Теорія рівноваги в процесі хроматографії описується ідеальною моделлю, яка враховує рівновагу між складовими концентраціями в рухомих і стаціонарних фазах і нехтує осьовою дисперсією і кінетичними ефектами. Ідеальну модель можна представити рівнянням (3) нехтуючи дисперсією. Після перетворень для i -того стандартного компонента отримаємо:

$$\frac{\partial x_i^m}{\partial t} + \left(\frac{\omega}{1 + F(d\Gamma_i^* / dx_i^m)(M^m(x_i^m) / \rho^m(x_i^m))} \right) \frac{\partial x_i^m}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

Час появи імпульсу виражений як:

$$t_{\Gamma}(x_i^m) = t_{\Gamma 0} \left(1 + F \frac{d\Gamma_i^*}{dx_i^m} \frac{M^m(x_i^m)}{\rho^m(x_i^m)} \right), \quad (7)$$

де $t_{\Gamma 0} = L / \omega$ – час до появи імпульсу (тобто, мертвий час колони), за довжини колони L . Залежність (7) можна використовувати для розрахунку надлишкової адсорбції компонента $i = A$ з врахуванням залежності (2):

$$\Gamma_A^* = \int_0^{x_A} \left(\frac{t_{\Gamma}/t_{\Gamma 0} - 1}{F} \right) \frac{\rho^m(x_i^m)}{M^m(x_i^m)} dx_A \quad (8)$$

або

$$\Gamma_A^* = \int_0^{x_A} \left(\frac{t_{\Gamma}/t_{\Gamma 0} - 1}{F} \frac{\rho^m(x_i^m)}{M^m(x_i^m)} dx_A \right) \quad (9)$$

У рівняннях. (8) і (9), Γ_A^* – це надлишкова адсорбція, відповідно до об'єму адсорбенту (моль/см³ адсорбенту). На рис. 1 представлений час появи імпульсів модифікатора залежно від мольної частки рухомої фази.

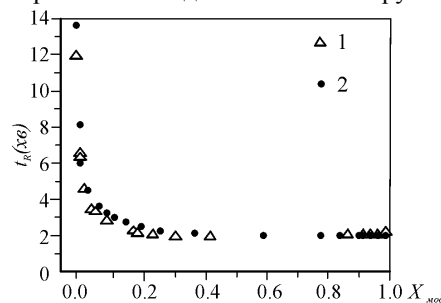


Рис. 1. Час появи імпульсу для систем:
1) ізопропанол-гексан; 2) етилацетат-гексан

Залежність зміни надлишкової адсорбції від концентрації модифікатора розчину зображено на рис. 2 а. Відповідно вимірювань часу появи імпульсу для чистого гексану і для ізопропанолу, величину надлишкової адсорбції розраховували за рівнянням (9). Отримані графічні залежності (рис. 2 а) вказують, що поверхня насичена більш полярним модифікатором (ізопропанолом) за відносно низької концентрації в рухомій фазі. Крім того, завдяки активності ізопропанолу полярність є неідеальною в рухомій фазі, яка містить гексан, що істотно впливає на величину надлишкової адсорбції.

Експериментальні дані надлишкової адсорбції, відповідно до рис. 2 а, використовували для визначення параметрів моделей ізотерм bi-Langmuira та Unilan відповідно [10]:

$$\Gamma_A^* = \left(\frac{q_{A1}^{\infty} \cdot K_1 \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}{1 + K_1 \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m} + \frac{q_{A11}^{\infty} \cdot K_{11} \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m}{1 + K_{11} \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m} \right) (1 - x_A^m), \quad (10)$$

$$\Gamma_A^* = \left[\frac{q_A^{\infty}}{2h} \ln \left(\frac{1 + q_A^{\infty} \cdot K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot \exp(h)}{1 + K \cdot x_A^m \cdot \gamma_A^m \cdot \exp(-h)} \right) \right] (1 - x_A^m). \quad (11)$$

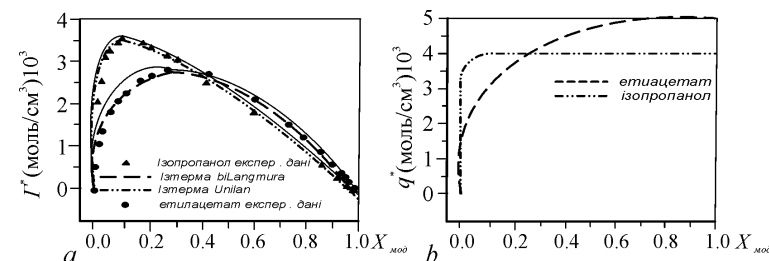


Рис. 2. Вплив концентрації модифікатора розчину на величину надлишкової адсорбції (а) та форму ізотерм (b) для систем "етилацетат-гексан" та "ізопропанол-гексан".

Модель ізотерми пов'язана з відповідними залежностями коефіцієнта активності компонента модифікатора $\gamma_A^m = f(x_A^m)$. Параметри моделі ізотерми були визначені з використанням алгоритму оптимізації випадкового пошуку. Стратегія випадкового пошуку дає вищу надійність для пошуку оптимальних параметрів, порівняного з детермінантними методами. В цьому алгоритмі, об'єктивна функція є сумою квадратичних відмінностей між експериментальними та симулятивними даними адсорбції. Основні розрахункові параметри для моделей bi-Langmuir і Unilan представлено в табл. 1.

Табл. Розрахункові параметри для моделей bi-Langmuir і Unilan

Параметри ізотерм	Етилацетат	Ізопропанол	Етилацетат	Ізопропанол
Ізотерма bi-Langmuira – рівняння (10)		Ізотерма Unilan – рівняння (14)		
q_{i1}^{∞}	0,0133	0,0025	0,0059	0,0059
K_{i1}	0,448	0,504	3,40	4,366
q_{i11}^{∞}	0,00142	0,0034	0,873	3,038
K_{i11}	25,276	16,44	-	-
RSS	$5,85 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,83 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$

RSS: сума квадратичних відхилень між розрахунковими і експериментальними значеннями.

Обидві моделі відтворюють дані процесу адсорбції для етилацетату з достовірною точністю, проте модель bi-Langmuira найбільш точно прогнозує адсорбційний процес для ізопропанолу. Очевидно, що модель bi-Langmuir характеризує два енергетично різні центри адсорбції, які відрізняються між собою низькою і високою константою рівноваги. Модель двох центрів можна прирівняти до середніх значень енергетичних констант неоднорідної поверхні K_1, K_{11} .

Необхідно зазначити, що явище здатності до насичення етилацетату з незначним енергетичним коефіцієнтом набагато вище, ніж для ізопропанолу, що пояснюється, як похибка розрахункової моделі двох активних центрів. Модель Unilan найбільш точно описує здатність щодо насичення компонентами твердою фазою, а розрахункові значення q_i^{∞} максимально наближене до експериментальних даних.

Висновки. Запропоновані математичні моделі рівноваги між концентрацією компонента в рухомій і стаціонарній фазах процесу хроматографічного розділення бінарних органічних сумішей можна використовувати для оцінювання поведінки адсорбції розчину за наявності різних розчинників, для яких рівновага адсорбції відома.

Література

1. Ruthven D.M. Pressure Swing Adsorption / D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel. – VCH. – Weinheim. – 1984.
2. Seader. J.D. Roper. Separation Process Principles / J.D. Seader, J. Ernest, D. Keith // Chemical and biochemical operation. – New York. – Nov. 23. – 2010.
3. Characterization of stationary phases for reversed-phase liquid chromatography: column testing, classification and chemical stability / by Henk A. Claessens. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
4. Snyder L.R. Introduction to modern liquid chromatography / L.R. Snyder, J.J. Kirkland // Wiley-Interscience. – New York. – 1979.
6. Cabral V.F. Thermodynamics and separation processes / V.F. Cabral; M. Castier; F.W. Tavares // Adsorption equilibrium of light hydrocarbon mixtures by simulation. Braz. J. Chem. Eng. – Vol. 24. – no.4. – San Paulo. – Oct./Dec. – 2007.
7. Jacobson St. Influence of the mobile phase composition on the adsorption isotherms of an amino-acid derivative on immobilized bovine serum albumin / St. Jacobson, S. Golshan-Shirazi, G. Guiochon // Chromatographia. – April 1991. – Volume 31. – Issue 7-8. – Pp. 323-328.
8. Valenzuela D.P. Adsorption Equilibrium Data Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs / D.P. Valenzuela, A.L. Myers. – New York, 1989. – P. 7.
9. Alan L. Theories of Adsorption in Micropores / L. Alan, A. Myers // Adsorption: Science and Technology / NATO ASI. – Series. Volume 158. – 1989. – Pp. 15-36.
10. Piatkowski W. Adsorbed solution models for prediction of normal-phase chromatography progress with varying composition of the mobile phase / W. Piatkowski, D. Antos, I. Petrushka // Journal of chromatography A. – 2005. – Vol. 1092. – P. 65-75.

Петрушка И.М., Мальованый М.С. Прогнозирование качества хроматографического разделения смеси органических растворителей.

Предложена математическая модель для прогнозирования процесса разделения бинарных органических смесей с использованием жидкостной хроматографии импульсным методом на основании гетерогенной адсорбционной модели (HIAS) с учетом активности центров адсорбции относительно составляющих раствора. Определены энергетические константы неоднородности поверхности адсорбента K и, КИИ и сумма квадратичных отклонений между расчетными и экспериментальными значениями для изотерм адсорбции bi-Langmuir и Unilan.

Ключевые слова: адсорбция, хроматография, растворители, изотермы.

Petrushka I.M., Maloyanyu M.S. Modeling of chromatographic separation of a mixture of organic solvents.

A mathematical model to predict the process of separation of binary mixtures of organic liquid chromatography using a pulse method based on heterogeneous adsorption model (HIAS), taking into account the activity of adsorption centers regarding the components of the solution. The energy constant heterogeneity of the adsorbent surface and K , КИИ and the sum of squared deviations between the calculated and experimental values for izterm bi-Langmuir adsorption and Unilan.

Keywords: adsorption, chromatography, solvent isotherms.

УДК 621.86.065

Доц. О.М. Удовичкий, канд. техн. наук –
НЛТУ України, м. Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВАНЬ ПОЗДОВЖНИХ ЛІСОТРАНСПОРТЕРІВ

Розроблено математичну модель коливань елементів лісотранспортера з позовжним переміщенням вантажу у вигляді системи з розподіленими параметрами з урахуванням розсіювання енергії. Диференціальні рівняння руху враховують тягове зусилля, яке повинен розвивати привод транспортера, та жорсткість його віток.

Ключові слова: позовжні лісотранспортери, математична модель, коливання елементів, зусилля у вітках.

На нижніх лісових складах для сортування круглих лісоматеріалів використовують позовжні лісотранспортери, основним робочим органом яких є гнучкі елементи, довжина замкнених контурів яких сягає декількох сотень метрів, і складаються переважно із декількох секцій [1].

Згідно з відомими методиками, такі конвеєри призначені для статичних навантажень, а розрахунок зводиться до визначення потужності привода, основних параметрів зірочок та ланцюга, міжосьової віддалі залежно від передавального відношення, натягів у вітках ланцюга [2-4].

Однак велика довжина і податливість ланцюгів призводить до нерівномірного руху та виникнення позовжних та поперечних коливань, які спричиняють значні динамічні навантаження. Джерелом значних динамічних навантажень є також спосіб завантаження ланцюга. Врахування цих особливостей є важливою задачею під час моделювання та розрахунків лісотранспортерів з гнучким робочим органом. У запропонованій схемі тяговий орган конвеєра розглянемо як замкнений контур із розподіленою масою, навантажений зосередженими масами (рис. 1).

У випадку рухомого навантаженого елемента тиск будь-якого рухомого елемента визначається сумою ваги $mg \cdot dx$ та сили інерції – $m \frac{d^2y}{dt^2} \cdot dx$ (m – маса рухомого навантаження, y – координата траєкторії руху елемента навантаження; $\frac{d^2y}{dt^2}$ – вертикальне прискорення руху елемента).

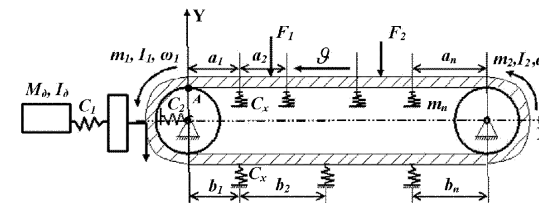


Рис. 1. Розрахункова схема лісотранспортера

Тоді загальне навантаження на проміжкові опори складає:

$$mg + p - m \frac{d^2y}{dt^2} = mg + p - m \frac{d^2y}{dx^2} g^2, \quad (1)$$

де: p – власна вага ланцюга конвеєра, g – швидкість руху ланцюга. Відповідно, диференціальне рівняння зігнутої осі ланцюга можна записати як [9]: