Er. 6.7
720

720

ISSN 0868-4081
0868-4359

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

KEEMILISE TEHNOLOOGIA
PROTSESSID JA APARAADID III
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ III

TALLINN 1990

720

ALUSTATUD 1937

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 66; 628; 641; 930

KEEMILISE TEHNOLOOGIA
PROTSESSID JA APARAADID III
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ III

TALLINN 1990

С о д е р ж а н и е

1. Э.К. Сийрде, Ю.И. Каллас. Кафедре процессов и аппаратов химической промышленности - 70 лет. 3
2. L. Pikkov. Tehnoloogiliste protsesside intensiivsusе veos energiakuluga..... 12
3. С.В. Прейс, Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде. Массо-обмен в прямоточном абсорбционном аппарате.... 23
4. С.В. Прейс, Э.К. Сийрде. Химическое потребление кислорода (ХПК) - основа исследования, разработки и контроля процесса озонирования сточных вод..... 34
5. Т.Г. Рюйтманн, Х.Э. Йоаранд, Ю.И. Каллас. Математическая модель процесса дезодорирования масла или массы какао в роторно-плочном испарителе..... 41
6. Т.Г. Рюйтманн, Х.Э. Йоаранд, М. Grimm. Дезодорирование масла какао дистилляцией в плочной колонне.. . . . 53

ТАЛЛИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Труды ТТУ 720

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 111

На русском языке

Отв. редактор: Л. Фельдманн

Техн. ред. : А. Андриевская

Сборник утвержден коллегией Трудов ТТУ 14.12.90

Подписано к печати 13.02.1991

Формат 80x90/16

Печ. л. 4,25+0,25

Уч.-изд. л. 3,6

Тираж 300

Зах. № 72

Ц е н а 2 руб. 10 коп.

Таллинский технический университет

200108 Таллин, Эхитаяте теэ, 5

Ротاپрият ТТУ, 200008 Таллин, ул. Коскла, 2/9

УДК 930.1

Э.К. Сийрде, Ю.И. Каллас

КАФЕДРЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ - 70 ЛЕТ

Кафедра процессов и аппаратов химической промышленности Таллиннского технического университета родилась в стенах Тартуского университета 5 августа 1919 года и первоначально называлась кафедрой технической химии, первым заведующим которой был избран проф. М. Виттлик. Именно благодаря стараниям своего заведующего усилия кафедры с самого начала были направлены на подготовку специалистов для химической промышленности Республики, а преподавание химических дисциплин было максимально приближено к нуждам практики. Позднее кафедра была преобразована в химико-технологическую лабораторию, деятельность которой была в основном направлена на исследование полезных ископаемых Эстонии (сланцы, фосфориты) с целью их использования. Из разработок лаборатории заслуживает внимания предложенный Ю. Кууском метод производства термофосфатов. После ухода в 1932 году на заслуженный отдых профессора М. Виттлика, заведующим химико-технологической лабораторией был избран Я. Копвиллем, продолживший дело своего предшественника как в учебной, так и в исследовательской работе.

Основанному в Таллинне в 1936 году Техническому институту была передана материальная база лаборатории химической технологии Тартуского университета. В Технический институт перешли также и преподаватели этой лаборатории. Заведующий лабораторией проф. Я. Копвиллем и в Таллинне занимал эту должность до лета 1944 года.

Позже Технический институт был переименован в Технический университет.

Подготовка специалистов-химиков в Техническом университете проходила по двум направлениям - готовили химиков и инженеров-химиков по различным учебным программам. В учебный план инженеров-химиков помимо прочих инженерных дисциплин был включен и предмет "Химическая техника" (сейчас "Процессы и аппараты химической промышленности"), по которому читались лекции, проводились практические занятия и семинары (курсовой проект). Преподавание этого предмета было в ведении лаборатории химической технологии. С целью приобретения опыта в преподавании этого предмета проф. Я. Копвиллем посетил Великобританию. По его инициативе была создана довольно хорошая для того времени материальная база для проведения лабораторных и исследовательских работ. Основным направлением исследовательской работы лаборатории химической технологии было изучение сланцевых масел, а именно, проводили исследование пропитки древесины этими маслами.

После окончания войны заведующим кафедрой стал доц. Э. Раннак, работавший до войны там же ассистентом. В 1944 году на должность ассистента кафедры химической технологии был переведен с кафедры физической химии Э. Сийрде. В первые послевоенные годы учебная нагрузка на кафедре была небольшой, поэтому была реальная возможность интенсифицировать научную работу кафедры. Э. Раннак продолжал исследование технологии разложения эстонских фосфоритов. Тогда же ассистенту Э. Сийрде было рекомендовано начать исследования дистилляции и ректификации. Это исследование кроме решения практических задач имело также целью подготовить специалиста для преподавания предмета "Процессы и аппараты химической промышленности". В 1946 году Э. Сийрде первым в послевоенные годы в ЭССР защитил кандидатскую диссертацию.

В 1947 году на кафедре приступила к занятиям группа студентов первого послевоенного набора, которая специализировалась по технологии неорганических соединений. Эта специальность оставалась профилирующей на кафедре до 1969 года. Так как учебная нагрузка увеличивалась, на

кафедру был приглашен ассистентом А. Богданов. Он продолжил изучение пропитки древесины фенолятами, полученными из горючих сланцев. Результаты его исследований были представлены в кандидатской диссертации.

Ввиду все увеличивающегося числа направлений развития химической промышленности, в середине 50-х годов на кафедре изменился профиль подготовки специалистов - технологию неорганических веществ заменили технологией силикатов. В это же время в учебные планы был включен курс "Автоматика и измерительные устройства в химической промышленности", который начал читать А. Богданов.

Середина 50-х годов отмечена изменением научных интересов заведующего кафедрой Э. Раннака - он начал заниматься вопросами химии продуктов питания. Это, а также то, что заканчивалось обучение Э. Сийрде в докторантуре, стало причиной того, что доцент Э. Раннак еще до перевыборов отказался в 1955 году от должности заведующего кафедрой и перешел на преподавательскую работу в Тартуский государственный университет. Обязанности заведующего кафедрой стал исполнять доц. А. Богданов.

Начало исследовательской работе в области процессов и аппаратов химической промышленности на кафедре положил Э. Сийрде. Так, в Кивийли была пущена экспериментальная установка для непрерывного выделения ацетона из подсмольной воды, которая была построена на основе разработанной на кафедре технологии. В 1950 году коллективу сотрудников кафедры была присуждена Государственная премия ЭССР за технологию выделения фенолов из подсмольной воды при перегонке горючих сланцев. В 1954 году Э. Сийрде был направлен в докторантуру, которую закончил за два года. В 1956 году Э. Сийрде был избран на должность доцента - заведующего кафедрой, а в 1958 году на должность профессора - заведующего кафедрой.

Учебная нагрузка на кафедре постоянно возрастала: шла подготовка специалистов в двух группах. Появилась возможность пополнить преподавательский состав за счет тех выпусков, которые сразу после окончания института были направлены в аспирантуру в другие союзные республики. Из

Ленинградского технологического института пришел кандидатом наук Э. Уус, который организовал преподавание по специальности "Технология вязущих веществ", под его руководством проводились научные изыскания по исследованию строительных материалов. Объектом исследования стал диктионемовый сланец.

Если до 1954 года распределение специалистов было всесоюзным, то начиная с этого времени специалистов стали распределять только в пределах республики. Однако промышленные предприятия республики не нуждались в таком большом количестве химиков-технологов с узкой специализацией. Поэтому в конце 50-х годов кафедра стала профилировать только одну учебную группу по специальности "Химическая технология", которая включала как технологию неорганических веществ, так и технологию вязущих веществ. Подготовка велась по программе, составленной на кафедре.

В 1959 году при кафедре была открыта аспирантура по специальности "Процессы и аппараты химической промышленности", началось интенсивное изучение процесса дистилляции с водяным паром (В. Миккал, Э. Теаро, Л. Пикков, Ю. Каллас, Э. Тали и др.).

В 1960 году ушел из жизни доц. А. Богданов. На освободившуюся должность доцента был избран М. Вейдерма, который до этого работал на Маардуском химическом комбинате.

В 1961 году начался прием студентов в группу с русским языком обучения.

В связи с пуском в эксплуатацию в 1965 году IV корпуса, кафедра переселилась в новые просторные помещения в Мустамяэ. Коллективу кафедры пришлось решать целый ряд проблем, связанных с размещением оборудования, с чем кафедра успешно справилась.

В 1967 году была ликвидирована специальность "Общая химическая технология". Начался прием на новую специальность "Основные процессы химических производств и химическая кибернетика". Ранее принятые группы были переведе-

ны на новую специальность. В том же учебном году сократили прием студентов по профилирующей специальности кафедры до двух групп.

Более 20 лет обучение студентов на кафедре проводилось в соответствии с учебным планом подготовки специалистов "Основные процессы химических производств и химическая кибернетика". Содержание учебного плана за этот срок менялось трижды. Изменения касались большей частью не столько общеинженерных дисциплин, сколько номенклатуры специальных предметов. Так, в качестве специальных предметов в лекционных и практических курсах присутствовали: тепло- и массообменные процессы и аппараты химической технологии; теория технологических процессов; гидродинамические процессы и аппараты химической технологии; моделирование химико-технологических процессов; теория явлений переноса и др. Существенно возрос объем преподавания автоматизированных систем управления технологическими процессами. Постоянно увеличивалась доля дисциплин с теоретическим уклоном. Особый упор в последних учебных планах сделан на математическое моделирование процессов и использование вычислительной техники. В 1987 году на кафедре организован класс вычислительной техники с 6-ю терминалами на базе ЭВМ "Мера-125", которую студенты используют для решения задач по многим предметам.

В настоящее время преподаватели кафедры проводят учебную работу со студентами других специальностей химического факультета, а также других факультетов.

Профессор Э. Сийрде руководил работой кафедры до лета 1986 года. Поскольку этот пост он занимал в течение 30 лет и возраст его давно перешел пенсионный рубеж, профессор Э. Сийрде отказался от руководящей должности, оставаясь преподавателем на кафедре в качестве профессора-консультанта. На должность заведующего кафедрой был избран профессор Ю. Каллас. Последний получил высшее образование по профилю кафедры, несколько лет работал на промышленных предприятиях, закончил аспирантуру при кафедре, будучи научным сотрудником написал докторскую диссертацию, которую успешно защитил в Москве в 1985 году.

Преподавательский состав в течение последних лет оставался стабильным. Учебную работу на кафедре ведут проф. Ю. Каллас, проф. Э. Сийрде, проф. В. Миккал, доценты Э. Уус, Э. Теаро, Л. Пикков, Р. Мунтер, Х. Лооритс, старшие преподаватели Х. Йоаранд, Э. Тали, ассистент И. Каменев. Все преподаватели являются воспитанниками кафедры, прошли стажировку на республиканских предприятиях, в высших учебных заведениях Москвы и Ленинграда, а также за границей, в ФРГ, ГДР, Финляндии и США.

При кафедре постоянно трудятся 1-2 аспиранта под руководством профессоров. Аспирантуру при кафедре окончили с защитой диссертации около 30 человек. Научное направление работ аспирантов совпадает с научным направлением кафедры, причем в работах первых аспирантов кафедры продолжается направление, начатое проф. Э. Сийрде по изучению процесса дистилляции с водяным паром. В работах аспирантов получили развитие основы расчета процесса дистилляции с водяным паром применительно к различным типам аппаратов. При этом дано научное описание процесса и результаты обобщены в виде уравнений. В работах следующей группы аспирантов продолжается изучение процессов массообмена при дистилляции. В работах широко используются методы математического моделирования с использованием ЭВМ. Результаты, полученные при исследовании совместного тепло- и массообмена при дистилляции органических веществ с водяным паром, можно считать наиболее интересными. В работе разработаны критериальные уравнения, программы расчета и номограммы, учитывающие влияние поперечного потока вещества и температурных условий. По теме дистилляции с водяным паром коллективом авторов в составе Э. Сийрде, Э. Теаро и В. Миккала составлена монография "Дистилляция", изданная издательством "Химия", в 1971 году. Монография получила одобрение виднейших исследователей процессов массообмена. Работа кафедры по изучению процессов дистилляции с водяным паром получила всесоюзную известность, сделан ряд докладов на всесоюзных съездах и симпозиумах. Работы по этой тематике входят в Координационный план АН СССР и

имеется практическая научная связь с известнейшими научными центрами по массообмену.

Вторую группу работ составляют исследования по массообменным процессам в системах газ-жидкость (контактным процессам между водой и газом). Исходной точкой для этих работ стали успешные опыты, которые проводились в 1960 году по очистке воды озера Клемисте при помощи озона. Это было время, когда на первый план выдвинулись проблемы технологии воды в связи с быстрым ростом городов и их водопотреблением, а также с необходимостью очистки промышленных сточных вод. Но одновременно, кроме практического применения, контакт озона с водой представлял и интересную теоретическую проблему, так как общие закономерности физической абсорбции здесь усложнены химической реакцией. Роли озона в очистке воды с привлечением результатов собственных исследований посвящена брошюра "Использование озона в технологии очистки воды", выпущенная в издательстве "Валгус" на эстонском языке.

В части прикладных исследований в 1978 году в тематику кафедры была включена проблема разработки и конструирования биокаталитических реакторов. Появление такой темы в планах кафедры было обусловлено работами в области технологии ферментативных процессов, начатыми на кафедре химии и технологии пищевых продуктов (позднее переведены на кафедру органической и биохимии). Серьезные проблемы возникли при внедрении таких процессов в их инженерном оформлении. Основные усилия кафедры были направлены на создание эффективных конструкций биореакторов, внедрение нескольких таких конструкций оценивается специалистами как перспективное.

Кафедрой выполнялся ряд договорных обязательств на научно-исследовательские разработки как для местных, так и для союзных предприятий и организаций. Результаты таких исследований успешно внедрены предприятиями-заказчиками. Большинство разработок защищены свидетельствами на изобретения. Из наиболее крупных предприятий-заказчиков следует упомянуть производственное объединение "Сланцехим" им. В.И. Ленина в Кохтла-Ярве, Тал-

линскую водоочистную станцию, Валгаское лесное хозяйство, Тетеревское опытно-промышленное лесозаготовительное хозяйство и др.

В выполнении договорных обязательств принимают активное участие наряду с работниками научно-исследовательского отдела кафедры также преподаватели и учебно-вспомогательный персонал.

В 1988 году при кафедре образована госбюджетная исследовательская группа, которая затем трансформировалась в лабораторию под названием "Лаборатория процессов химической промышленности и охраны окружающей среды". Создания этой лаборатории кафедра добивалась на протяжении многих лет. Научным руководителем лаборатории является профессор Ю. Каллас, заведующим - к.т.н. С. Прейс.

Из числа преподавателей кафедры принимали и принимают участие в руководстве университетом (институтом) и химическим факультетом проф. В. Миккал, проф. Я. Копвиллем, проф. Э. Сийрде, доц. Уус.

В течение 70 лет кафедра несколько раз меняла свое название. В Тарту и после перевода в Таллинн кафедра называлась кафедрой химической технологии, в 60-е годы ее называли кафедрой технологии неорганических веществ и с начала 70-х годов - кафедрой процессов и аппаратов химической промышленности. Изменения названия были обусловлены изменениями профиля подготовки специалистов, и следовательно, учебных планов, в соответствии с которыми проходила и проходит учебная работа.

70 aastat keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedrit

Kokkuvõte

Artiklis antakse Tallinna Tehnikaülikooli keemiatööstuse protsesside ja aparaatide kateedri ajaloo ülevaade alates kateedri loomisest Tartu Ülikoolis. Vaadeldakse kateedri tegevuse põhilisi etappe, õppedistsipliine, ettevalmistuse profile, teadusliku uurimistöo suundi.

E. Siirde, J. Kallas

On the 70-th Anniversary of the Department of Chemical Engineering of Tallinn Technical University

Abstract

The paper is devoted to the historical review of the Department of Chemical Engineering since its foundation in Tartu University in 1919. The main stages of its activity are given.

UDK 66.015.23

L. Pikkov

TEHNOLOOGILISTE PROTSESSIDE INTENSIIVSUSE SEOS
ENERGIAKULUGA

Käesolevas töös vaadeldakse mehaanilise energia mõju gaas-vedelik süsteemides kulgevatele soojus- ja massivahetusprotsessidele. Sellesse väga laia valdkonda kuuluvad praktikas enamik vedelate ja gaasiliste ainesegude eraldamisprotsesse, samuti kõik muud tehnoloogiad, milles esineb ainete või soojuse ülekanne ühest faasist teise. Nende ülekandeprotsesside mehhanism ning seos välistingimustega on põhjalikult läbi töötatud ja viimastel aastakümnetel ei ole teooriad oluliselt täienenud ega muutunud. Siiski ei ole senistes teooriates otseselt arvestatud mehaanilise energia intensiivistavat mõju, mistõttu protsesside makrokineetika põhineb ikka ainult katsetega määratud sõltuvustel. Ei ole käsitlemist leidnud ka vastuolu nende protsesside juures kasutatava suure mehaanilise töö ja nendes toimuva kontsentratsiooniväljade tasandumise isetekkelise olemuse vahel. Teoreetilist põhjendamist nõuab ka teine kahefaasiliste süsteemide eriomadus - dünaamilise, pidevalt uueneva faasidevahelise piirpinna olemasolu, selle mõju lõpptulemusele ja selle sõltuvus energiakulust. Käesoleva töö alljärgnevates osades on neid probleeme käsitletud süsteemanalüüsi ja tagastamatute protsesside termodünaamika mõistete abil.

1. Mehaanilise energia toimemehhanism algsetes ülekandenähtustes

Vastavalt termodünaamilise statsionaarsuse põhimõttele [1] on püsivatele välismõjudele allutatud avatud süsteemide kõige tõenäolisemaks olekuks mitte termodünaamiline tasakaal ja kõigi protsesside seiskumine, vaid ajaliselt püsiv seisund lõpliku, mittenullilise toimumiskiiruse ja entroopia minimaalse tekkekiiruse korral. Selle statsionaarse olukorra ja entroopia tekkekiiruse määrab välismõjude intensiivsus. Iseregulatsiooniks võimelises statsionaarses süsteemis peab välistele mõjudele lisaks esinema ka kompenseeriv sisemine vastumõju, mis Onsageri teooria [2] kohaselt on võrdeline süsteemi termodünaamilisest tasakaalust eemalolekuga ehk termodünaamilise jõuga. Elementaarse protsessi skeem on esitatud joonisel 1. Vaadeldava süsteemi suhtes lähtuvad välised mõjud analoogsetest, ent teisel tasandil kulgevatest protsessidest.

Joon. 1. Elementaarprotsessi süsteemitehniline esitus:
 J_v - välisvoog; J_s - sisevoog e. relaksatsioon;
 X - seisund

Vaba faasidevahelise pinna korral kulgeva massiülekande intensiivsus sõltub üheaegselt nii pinna suurusest kui ka komponendi liikumiskiirusest piirpinna suhtes, kusjuures neile mõlemale mõjub keskkonna liikumine piirpinna vahetus läheduses. Seega tuleb selgitada vähemalt kolme nähtuse - komponendi difusiooni, piirpinna suurus ja keskkonna liikumise seosed.

Traditsiooniliselt peetakse massiülekande matemaatilisel kirjeldamisel piisavaks lähtuda ülekantava kom-

ponendi bilansist koos keskkonna liikumishulga bilansiga. Nähes täiendavalt ette piirpinna muutumise võimaluse, peame vajalikuks pinnaenergia kui uue liikme sissetoomist protsessi mudelisse. Arvestades aga üleminekuid eri energiavormide vahel, tuleb ka kineetiline ja siseenergia vastavate bilansivõrranditega protsessi kirjeldusse sisse võtta. Eriolukorras, mis tuleneb faasidevahelise vaba piirpinna otsesest lähedusest ja selle pinna deformatsioonikiiruse mõiste rakendamisest, omandavad ülalnimetatud bilansivõrrandid tabelis 1 esitatud kuju. Joonisel 2 on kujutatud eri nähtuste vahelised seosed. Nii tabelis kui ka skeemil saab näha mõjuvate jõudude ja voogude jaotumist protsessisisesteks ja -välisteks.

T a b e l 1

Ülekandeprotsessis osalevate substantside bilansid

Substants	Muutumise kiirus	Väline voog	Sisemine relaksatsioon
Komponent	$\frac{Dc}{Dt}$	$\epsilon_F y \frac{\partial c}{\partial y}$	$D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$
Pinna-energia	$\sigma \frac{Da}{Dt}$	$\sigma a \epsilon_F$	$\sigma L_a a$
Liikumishulk	$\rho \frac{Dw_L}{Dt}$	$-\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} + \rho g$	$\mu \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_F$
Kineetiline energia	$\rho \frac{D}{Dt} (\frac{1}{2} w_L^2)$	$-w_L (\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} + \rho g) + \frac{\partial \epsilon_F}{\partial t}$	$\mu (w_L \frac{\partial \epsilon_F}{\partial t} - 2 \epsilon_F^2)$
Siseenergia	$\frac{Du}{Dt}$	$2\mu \epsilon_F^2$	

Nende alusel võib protsesside omavahelistest seostest luua järgmise pildi:

1. Süsteemiväliselt tekitatud jõud: rõhu gradient, raskuskiirendus või pindpinevuse gradiendi ebaühtlus

$$\frac{\partial p}{\partial t} \cdot \rho g e \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} \quad (1)$$

tekitavad keskkonna liikumise ja sellega koos pinna deformatsiooni kiirusega ε_F

$$\varepsilon_F = \frac{\partial w_f}{\partial t} \quad (2)$$

Vedeliku liikumisest tekkinud viskoossusjõud on suunatud välisjõudude vastu ja toimib liikumist summutavalt.

2. Koos liikumise tekkega omandab liikuv keskkond ka teatud kineetilise energia

$$\rho \frac{w^2}{2} \quad (3)$$

mis on välisjõudude töö tulemus. See kineetiline energia võib pöördumata ümber minna pinnaenergiaks, mis tähendab potentsiaalse energia teket kiirusega

$$\sigma \varepsilon_F \quad (4)$$

Üleminekuga kaasneb osa energia pöördumatu dissipatsiooniseenergiaks, mida väljendab liige

$$2\mu \varepsilon_F^2 \quad (5)$$

3. Piirpinna positiivse deformatsiooni korral tekkinud uus pind tähendab süsteemi eemaldumist tasakaalust ja kiirendab sellega kaasnevat relaksatsiooninähtust - pinna vähenemist pindpinevuse toimel $L_a a$. Sealjuures teiseks suureneb pinnaenergia vedeliku kineetiliseks energiaks, viimane aga dissipeerub soojuseks.

4. Positiivse pinnadeformatsiooni piirkonnas (pinna laienemine), kus $\varepsilon_F > 0$, tekib vedeliku katkematusel põhjal liikumine faasi sisemusest piirpinna suunas. Kandes konvektiivselt endas lahustunud komponenti, suurendab liikumine komponendi kontsentratsioonigradienti. Viimane omakorda suurendab molekulaarset difusiooni piirpinna vahetus läheduses, mis kontrollibki kogu massiülekanne.

5. Piirpinna ja vedeliku deformatsiooniga kaasneb energia dissipatsioon ning pinna absoluutseks laiendamiseks kuluv energia moodustavakki termodünaamiliselt põhjendatud ja pöördumatu energiakulu seoses massiülekanne intensiivistamisega.

Tulenevalt mitme mõjukanali olemasolust ei ole mas-

siülekande efekti ja selle tekitamiseks vajaliku energia- hulga kvantitatiivne vahekord üheselt määratav, kuid sel- les võib eristada vähemalt kahte erijuhtu: ülekanne kat- kematult piirpinnal ja ülekanne dispergeeritud süsteemis.

2. Ülekanne katkematult piirpinnal

Püsiva suurusega pidev kontaktpind võib mehaaniliste jõudude mõjul deformeeruda - oma eri piirkondades sa- maaegselt laieneda ja kokku tõmbuda, kusjuures

$$\int_F \varepsilon_F dF = 0. \quad (6)$$

Massiülekanne aktiveerub ja saab kogu pinna suhtes määravaks nendes pinna osades, kus $\varepsilon_F > 0$. Ülekan- devoogu määrav kontsentratsioonigradient piirpinnal ja energiadissipatsioon vedelikus avalduvad ε_F kaudu järg- miselt:

$$J_D = D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = c_0 \sqrt{\frac{2\varepsilon_F D_1}{\pi}}; \quad N \approx 2\mu \varepsilon_F^2. \quad (7)$$

Nende kahe seose ühendamine annab tulemuseks, et ülekanne saab intensiivistuda vaid võrdeliselt neljanda juurega kulutatud energiast:

$$J_D \approx \sqrt[4]{N}. \quad (8)$$

Analüüsid seda seost konkreetsete pinnavormide kor- ral, saadi tulemused, mis on esitatud tabelis 2.

T a b e l 2

Massiülekande seos energiakuluga

Kontaktpinna vorm	Matemaatiline seos
1. Sfääriline gaasimull vedelikus	$J_D = 3,75 R^{5/4} \pi^{3/4} \left(\frac{D_1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{\mu} \right)^{1/4}$
2. Sfääriline vedeliku tilk gaasis	$J_D = 3,75 R^{5/4} \pi^{3/4} \left(\frac{D_1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{\mu} \right)^{1/4}$
3. Tasapinnaline telg- sümmeetriline keeris	$J_D = 0,99 x_0^{1/2} \left(\frac{D_1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{\mu} \right)^{1/4}$
4. Tasapinnaline tsent- raalsümmeetriline keeris	$J_D = 1,16 R^{5/4} \pi^{3/4} \left(\frac{D_1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{\mu} \right)^{1/4}$

Nendest seostest tulenevalt on massiülekanne püsiva suurusega kujukindla pinna puhul raskesti intensiivistatav.

3. Ülekanne dispergeeritud süsteemides

Tinglikult saab ühe faasi dispergeerimisel moodustuvaid süsteeme taandada eelmisele variantile selles osas, et ka siin esineb süsteemi ühes piirkonnas positiivne pinnaformatsioon ja uue pinna moodustumine, teisel osakeste taasühinemine ja pinna vähenemine. Tervikuna on ka selle süsteemi faasidevaheline pind püsiva suurusega. Kuid pinna suurust mõjutab olulise tegurina dispergeeritud osakeste - ajutiselt moodustunud alamsüsteemide eksisteerimisaeg. Samuti ei saa pinna katkemise tõttu osakeste ühinemisel vabanev pinnaenergia kompenseerida selle kulutusi dispergeerimisel. Eri kuludesse - pinna moodustamisele ja kahefaasilise oleku säilitamisele suunatud energiad N_1 ja N_2 mõjuvad aga massiülekandele ja eelkõige kontaktpinna suurusele erinevalt. Sealjuures tuleb kummagi komponendi puhul eristada üht osa energiakulust, mis kasvab kasuliku efektiga võrdeliselt, ja dissipatsiooni, mis suureneb võrdeliselt kasuliku efekti teise astmega, nagu seda esitab tabel 3.

Tabel 3

Energiakulutused dispergeeritud süsteemides

Kulukoh	Dispergeerimisel	Dispergeeritud olekus
1. Kasulik efekt	$N_{1,1} \approx \sigma s_p = \sigma F \epsilon_F$	$N_{2,1} \approx F = s_F \tau$
2. Dissipatsioon	$N_{1,2} \approx 2\mu s_F^2 = 2\mu F^2 \epsilon_p$	$N_{2,2} \approx F^2 = s^2 \tau^2$

Seega osutub siin üldjuhul võimalikuks energiatarbe määramine konkreetsetele ettekirjutatud parameetritega protsessidele võrranditest

$$\begin{aligned} N_1 &= \text{const}_1 s_F + \text{const}_2 s_F^2 \\ N_2 &= \text{const}_3 s_F \tau + \text{const}_4 (s_F \tau)^2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned} \quad (9)$$

Seevastu pöördülesanne - suuruste s_F ja τ ning nendest tuleneva massiülekandekiiiruse leidmine dispergeeritud süsteemile etteantud üldise energiatarbe N alusel - omab lõpmatu hulga lahendeid, olles seega teostatamatu. Lahendite hulgast võib vaid eraldada ühe, rakendades lisatingimust:

$$s_F \tau \rightarrow \max. \quad (10)$$

See vastab maksimaalselt võimalikule eripinna suurusele süsteemis (ja ühtlasi ka maksimaalsele massiülekandekiiirusele), olles seega teoreetiliseks piiriks, mida pole võimalik ületada.

Kasutatavates massivahetusaparaatides on mehaanilise energia kulust saadav kiirendusefekt tunduvalt väiksem kui teoreetiline piirväärtus. Ühest küljest võib seda tõlgendada aparaatide tehnilise ebatäiuslikkusega. Oulisemaks põhjuseks tuleb siiski pidada termodünaamilise statsionaarsuse põhimõtte avaldumist intensiivsetes protsessides. Vastavalt seostele, mis kehtivad madala energiatarbega väheintensiivse režiimi korral, kasvab tarvilik energiahulk algul kasuliku efektiga võrdeliselt (välis töö läheb pinna tekitamiseks). Intensiivsuste suurenedes ja deformatsioonide kiirenedes hakkab üha suuremat osakaalu omama energia dissipatsioon. Siiski jääb kasuliku efekti E energiast sõltuvus vahemikku

$$N^{1/2} \lesssim E \lesssim N, \quad (11)$$

nihkudes N kasvades vasakule. Dissipatsioonitiheduse kasvades hakkab aga statsionaarsuse põhimõtet jälgiv süsteem ümber organiseeruma, püüdes üha suuremat osa sisestatud energiast hajumatult süsteemist välja viia. Sealjuures

väheneb kasutatava energia see suhteline osa, mille arvel suureneb massiülekanne. Ümberorganiseerumisega seoses peavad muutuma ka võrrandite (9) konstantide väärtused, mistõttu esialgseid seoseid ei saa laiendada suuremale energiakulule. Konkreetseks näiteks võib tuua kontakt-pinna moodustumise barbotaažaparaadis. Väga väikese gaasikulu korral tõusevad üksikud gaasimullid läbi liikumatu vedeliku, mistõttu hajub põhiosa gaasi energiast. Gaasi kiiruse kasvades tekivad vedelikus tsirkulatsioonid, mis kannavad mullid senisest kiiremini süsteemist välja, nii et väheneb nende viibimisaeg ja hajunud energia suhteline osa.

Kiiruse edasisel suurendamisel hakkavad üksikud mullid ühinema suuremateks, mis annab sama tulemuse - dissipation gaasi mahuühiku kohta väheneb ja üha suurem osa gaasi energiast kulub viimase paisumisele. Arengu jätkumisel ühinevad gaasimullid katkematuks joaks - barbotaaž lakkab.

Ülaltoodud näitest ja joonisel 3 esitatud kvalitatiivsest sõltuvusest selgub põhjus, miks näiteks barbotaažaeraatoritega varustatud aerotankides on hapniku õhust vette ülekandumise energeetiline efektiivsus

$$E = \frac{\text{ülekandunud komponendi kg}}{\text{kulutatud energia kWh}}$$

standardsete 3,8 m sügavuste aerotankide puhul mitte üle 1,0 - 1,2, samal ajal kui maksimaalne teoreetiline E väärtus energia optimaalsel kasutamisel õhu disperseerimiseks ja mullide hoidmiseks tsirkulatsioonidevabas veekihis on vähemalt kaks suurusjärku kõrgem.

Kasutatud tähised

- c - komponendi kontsentratsioon
- q - eripind (piirpind vedeliku ruumiühiku kohta)
- ϵ_F - pinna deformeerumise kiirus
- F - pinna suurus
- t - aeg
- L_d - Onsageri lineaarsõltuvuse võrdetegur

Joon. 3. Süsteemis ära kasutatava energiaosa vähenemine koormuse suurendamisel. A1, A2, - liikumisrežiimide kvalitatiline muutumine

- w - lineaarkiirus
- u - siseenergia
- ρ - tihedus
- μ - viskoossuse koefitsient
- σ - pindpinevustegur
- g - raskuskiirendus
- z - ruumikoordinaat
- p - rõhk
- D_1 - komponendi difusioonikoefitsient
- N - kulutatud energia
- R - osakese iseloomustav mõõde
- J_D - komponendi difusioonivoog
- s_F - pinna moodustumise kiirus
- τ - pinnaelemendi viibimisaeg süsteemis (aparaadis)
- E - massiülekanne energeetiline efektiivsus

I. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960.

2. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.

L. Pikkov

Tehnoloogiliste protsesside intensiivsuse seos energiakuluga

Kokkuvõte

Esitatakse teoreetilise käsitluse mehaanilise energia mõjust massiülekanne intensiivsusele deformeeritava vedeliku pinnal. On koostatud protsessi kirjeldavad komponendid, energiavormide ja impulsi bilansid. Näidatakse, et kahefaasiliste disperssete süsteemide käitumist massivaetusaparatuurides saab seletada termodünaamilise statsionaarsuse põhimõttel.

L. Pikkov

Dependence of Intensity of Technological Processes on Energy Consumption

Abstract

A theoretical interpretation of the influence of mechanical energy on the intensity of mass transfer on the deformable surface of liquid is discussed.

The corresponding component, energy and impulse balances have been drawn up.

It has been shown that the behaviour of two-phase dispersed systems in mass transfer apparatus can be described on the basis of thermodynamic fixed state principle.

МАССООБМЕН В ПРЯМОТОЧНОМ АБСОРБИЦИОННОМ АППАРАТЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению полых и секционированных ситчатыми тарелками прямоточных абсорбционных колонн с нисходящим прямотоком обеих фаз. Интерес к ним вызван их высокой массообменной эффективностью и пропускной способностью. Широкое применение эти аппараты находят в процессах абсорбции труднорастворимых газов (кислород, озон и др.).

Секционированные прямоточные аппараты обладают хорошими массообменными характеристиками, однако, работают при больших скоростях фаз, что резко сокращает время контакта. Кроме того, полые прямоточные колонны имеют большую высоту, необходимую для достижения межфазного равновесия.

В настоящей работе предлагается абсорбционный аппарат, соединяющий в себе достоинства вышеперечисленных.

Схема опытной установки представлена на рис. 1. Аппарат представляет собой конструкцию из двух соосно расположенных труб. В верхней части внутренней трубы 2 находится прямоточная ситчатая колонна I, которая по аналогии с работой [1] в дальнейшем будет называться фонарём. Фонарь имеет целью интенсивное смешение фаз и быстрое достижение состояния, близкого к равновесию между фазами. Геометрические размеры опытной установки представлены в таблице I.

Во внутренней трубе осуществляется нисходящий прямоток фаз, во внешней - восходящий.

Важными параметрами процесса массопередачи в аппарате являются удельная площадь поверхности контакта фаз и

Рис. 1. Схема опытной установки:

1 - сетчатая прямоточная колонна (фонарь); 2 - внутренняя труба; 3 - наружная труба; 4 - бак; 5 - центробежно-вихревой насос; 6 - генератор озона; 7 - компрессор, а, б, в, г, д, е, ж - места отбора проб.

объемный коэффициент массоотдачи, зависящие от гидродинамических условий, физических свойств жидкости и др.

Определение удельной площади поверхности контакта проводили кислородно-сульфитным методом с использованием в качестве катализатора сульфата кобальта в условиях быстрой реакции.

Величину объемного коэффициента массоотдачи определяли в системе "труднорастворимый газ-вода". В качестве труднорастворимого газа в опытах использовался озон.

Т а б л и ц а I

Размеры частей опытной установки

№ п/п	Элемент	Габариты, м
1.	Фонарь	$D = 0,04; H = 0,3$
2.	Внутренняя труба	$D = 0,08; H = 1,4$
3.	Внешняя труба	$D = 0,14; H = 2,0$
4.	Параметры тарелок:	
	- количество, шт.	2...5
	- размеры отверстий, мм	1,0 x 1,0
	- доля свободного сечения	0,62

Значения коэффициентов массоотдачи в каждой из трех частей рассматриваемого аппарата (фонарь, внутренняя и наружная труба) сильно различаются. В настоящей работе было проведено экспериментальное определение величины коэффициента массоотдачи для фонаря и внутренней трубы аппарата. Для фонаря это особенно необходимо, т.к. его массообменная эффективность зависит от числа тарелок [1-3]. С другой стороны, числом тарелок определяется гидравлическое сопротивление аппарата. Результаты исследований гидродинамических характеристик аппарата приведены в [4].

По уравнениям материального баланса определяли скорость массопередачи:

$$W_L = L \cdot (X_{\text{вх}} - X_{\text{вых}}) \quad (1)$$

$$W_G = G \cdot (Y_{\text{вх}} - Y_{\text{вых}}) \quad (2)$$

В то же время скорость массопередачи определяется следующим выражением (сопротивлением газовой фазы пренебрегаем):

$$W_L = \beta_L a \cdot V \cdot \Delta x \quad (3)$$

Для фанаря расчет коэффициента массоотдачи имеет свои особенности. Благодаря развитой турбулентности, роль межтарельчатого пространства в массообмене может не учитываться [1-3]. Величина коэффициента массоотдачи приводится по отношению к площади поверхности тарелки, и для фанаря с числом тарелок n площадью F_T :

$$W_L = \beta_s \cdot n \cdot F_T \cdot \Delta x \quad (4)$$

Здесь принимаются следующие допущения:

- гидродинамический режим смешения газа с жидкостью одинаков на всех тарелках аппарата;
- распределение величины движущейся силы процесса происходит благодаря интенсивной турбулентности равномерно по числу тарелок фанаря;
- ввиду низких значений гидравлического сопротивления фанаря изменениями давления в аппарате пренебрегаем.

Число тарелок в фанаре, необходимое для достижения фазового равновесия при абсорбции можно рассчитать по величине расходов фаз и концентрации труднорастворимого газа во входящем потоке. Величину движущей силы массоотдачи рассчитывают как среднюю логарифмическую величину между начальным и конечным значениями по высоте фанаря:

$$\Delta X = \frac{\Delta X_{bx} - \Delta X_{вых}}{\ln \Delta X_{bx} - \ln \Delta X_{вых}} \quad (5)$$

где

$$\Delta X_{bx} = X_{bx}^* - X_{bx} \quad (6)$$

$$\Delta X_{вых} = X_{вых}^* - X_{вых} \quad (7)$$

Для расчетов величина $\Delta X_{вых}$ принимается равной $2 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³, что соответствует чувствительности спектрофотометрического определения озона в газе, т.е. минимальной разнице между равновесной и конечной концентрациями озона.

Условие фазового равновесия и уравнения материального баланса составляют систему уравнений ($X_{\text{вх}} = 0$):

$$\begin{cases} X_{\text{вых}} = X_{\text{вых}}^* = m \cdot Y_{\text{вых}} \\ W_L = L \cdot X_{\text{вх}} \\ W_G = G(Y_{\text{вх}} - Y_{\text{вых}}), \end{cases} \quad (8)$$

откуда

$$\begin{cases} Y_{\text{вых}} = \frac{G \cdot Y_{\text{вх}}}{G + m \cdot L} \\ X_{\text{вых}} = \frac{m \cdot G \cdot Y_{\text{вх}}}{G + m \cdot L} \\ W_L = L \cdot \frac{m \cdot G \cdot Y_{\text{вх}}}{G + m \cdot L} \end{cases} \quad (9)$$

Найдем, таким образом, число тарелок:

$$n = \frac{W_L}{\beta_s \cdot F_T \cdot \Delta X} \quad (10)$$

Величину β_s - находим экспериментально или рассчитываем по формуле, выведенной Мунтером [1]:

$$\beta_s = 4,0 \cdot w_{\text{OL}}^2 \cdot \frac{M_G}{M_L} \cdot S^{1,15} \cdot d_s^{-0,4} \cdot \left(\frac{D_0}{D}\right)^3, \quad (11)$$

где $D_0 = 0,09$ м.

Результаты определения удельной площади поверхности контакта фаз представлены на рис. 2. В изученных пределах приведенных скоростей газа и жидкости искомую величину можно найти по эмпирической зависимости:

$$a = 3200 \cdot w_G^{0,24} \cdot w_L^{1,0} - 230 \quad (12)$$

Отклонения расчетных значений от опытных не превышают 8 %.

Значения удельной поверхности контакта, полученные для рассматриваемого контактного аппарата, имеют тот же порядок величин, что и для полых колонн с нисходящим потоком [5, 6].

Рис. 2. Зависимость удельной площади поверхности контакта σ от приведенных скоростей жидкости w_l и газа w_g во внутренней трубе аппарата.

Результаты опытов по проверке величины коэффициента массоотдачи для фанаря представлены в табл. 2. Расчетные значения получены по уравнению (II).

Опытные значения представляют собой средние от 7 до 9 определений.

Отклонения расчетных значений β_s от опытных тем меньше, чем интенсивнее гидродинамический режим в фанаре. Это объясняется тем, что уравнение (II) выведено для значений скорости жидкости в отверстиях тарелки выше некоторой критической величины.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения коэффициента массоотдачи для фанаря

№ п/п	Скорость в отверстиях тарелки w_0 , м/с		Значения коэффициента массоотдачи β_s , м/с	
	жидкости	газа	опытные	расчетные
1.	1,61	0,16	0,21	0,14
2.	2,21	0,26	0,33	0,26
3.	2,58	0,50	0,43	0,46

При превышении скорости жидкости в отверстиях тарелки упомянутой критической величины в фанаре наблюдается заполнение аппарата однородной высокотурбулизованной газожидкостной эмульсией:

$$w_{DL,кр.} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3} \cdot M_L^{0,25}}{M_G^{0,25} \cdot S^{1,0} \cdot D^{1,0}} \quad (13)$$

В условиях проведенных опытов (см. табл. 2) эта величина составила от 2,35 до 2,77 м/с. Реальное значение скорости жидкости в отверстиях тарелки во 2-м случае близко к критическому, а в 3-м превосходит критическое. Отклонения расчетного значения от опытного соответственно 21 и 7 %.

В изученных пределах расчетное число тарелок фанаря составило от 5 до 8. Специально поставленные опыты показали, что для достижения фазового равновесия достаточно 4-5 тарелок.

Рис. 3. Зависимость объемного коэффициента массоотдачи $\beta_{I,a}$ от относительного газосодержания во внутренней трубе аппарата.

Результаты, полученные при определении объемного коэффициента массоотдачи во внутренней трубе с нисходящим прямотоком, удовлетворительно сходятся с данными, приведенными в работе [6] (рис. 3). Опытная проверка показала, что с точностью 10–20 % за основу в расчетах могут быть приняты данные Гербрехтшмайера и Штайнера [6].

Исследование массообменных характеристик рассматриваемого контактного аппарата показало, что:

- значения удельной поверхности контакта фаз в данном смесителе в 1,5–2 раза превосходят соответствующие значения для простого барботажа при тех же приведенных скоростях газа [7];

- применение фанера в качестве смесительного узла позволяет быстро достичь состояния, близкого к фазовому равновесию и, тем самым, уменьшить высоту контактного аппарата;

- необходимое число тарелок в фанере может быть рассчитано с применением уравнения (II);

- благодаря прямотоку фаз и интенсивному массообмену достигается высокая степень абсорбции труднорастворимых газов.

Условные обозначения:

- q - удельная площадь поверхности контакта фаз, m^{-1} ;
- $\beta_L a$ - объемный коэффициент массоотдачи, s^{-1} ;
- W - скорость массопередачи, кмоль/с;
- L, G - объемные расходы жидкой и газовой фаз, $m^3/с$;
- x, y - концентрация озона в жидкой и газовой фазах, кмоль/ m^3 ;
- V - объем реактора, m^3 ;
- β_s - коэффициент массоотдачи на единицу поверхности тарелки, м/с;
- Δx - средняя движущая сила абсорбции, кмоль/ m^3 ;
- m - константа фазового равновесия;
- M - массовый расход, кг/с;
- W_0 - скорость в отверстиях, м/с;
- $d_э$ - эквивалентный диаметр отверстий в тарелке, м;
- D - диаметр, м;

S - доля свободного сечения тарелки.

Индексы

- вых - значение на выходе;
- вх - значение на входе;
- L - относящийся к жидкости;
- G - относящийся к газу;
- *
- кр. - критическое значение.

Л и т е р а т у р а

1. Мунтер Р.Р. Исследование массообмена при озонировании воды в прямоточном ситчатом аппарате / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Таллинн, 1968. 16 с.

2. Каштанов С.А., Матрозов В.И. Массопередача в прямоточном аппарате, секционированном ситчатыми тарелками, при хемосорбции озона растворами цианистого калия / М., НИИХИММАШ, 1978. 24 с.

3. Уткин В.А., Степанов А.М., Чехов О.С. Исследование массообмена в жидкой фазе в тарельчатой колонне с нисходящим потоком // ЖТХ, 1986. № 1. С. 93-98.

4. Преис С.В., Мунтер Р.Р., Сиырде Э.К. Гидродинамика газожидкостного потока в прямоточном смесителе озона с водой // Тр. Таллиннск. политехн. ин-та. 1988. № 668. С. 20-32.

5. Herbrechtsmeier P., Steiner R. Untersuchungen an einem Blasensäulen-Abstromreaktor // Chem. Tech. 1978. N 12. S. 944-947.

6. Herbrechtsmeier P., Schäfer H., Steiner R. Gas absorption in downflow bubble columns for the ozone-water system // Ger. Chem. Eng. 1981. Vol. 4. P. 258-264.

7. Shah Y.T., Kelkar B.G., Godbole S.P., Deckwer W.-D. Design parameters estimation for bubble column reactors // AIChE Journ. 1982. Vol. 28. N 3. P. 353-379.

Massivahetus p̄riivoolu-absorptsiooniaparaadis

Kokkuvõte

Artiklis on toodud massivahetust iseloomustavate näitajate (faaside kontakti eripind, massiülekandeegur) eksperimentaalsete uurimiste tulemused p̄riivoolu-absorptsiooniaparaadis, mis koosneb koaksiaalselt asetsevatest s̄õeltaldrikutega kolonnist ja p̄riivoolutorust ning torudevahelisest ruumist p̄riivooluga alt üles. Saadud tulemused näitavad kõrget massivahetuse efektiivsust madala hüdraulilise takistuse korral

Masstransfer in a Co-Current Absorber

Abstract

The results of experimental investigation of the masstransfer parameters (interfacial area, masstransfer coefficient) of a co-current absorber are presented. The apparatus consists of two co-axial tubes. In the inner tube down-flow takes place, in the annulus - up-flow. In the head of the inner tube the wire-net plates are transversely installed for the purpose of turbulization of the gas-liquid flow. The results show high efficiency of the apparatus with low hydraulic resistance.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА (ХПК) – ОСНОВА ИССЛЕДОВАНИЯ, РАЗРАБОТКИ И КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Озон, благодаря своему высокому окислительному потенциалу, является эффективным средством дезинфекции и очистки природных и сточных вод от органических веществ. Однако озон характеризуется относительной дороговизной, ввиду высокого расхода энергии на производство азона. Это не позволяет использовать для очистки воды только озон, следует сочетать озонирование с другими методами очистки, определяв посредством технико-экономической оценки место озона в технологической цепи и его оптимальные дозы. Величина последних зависит от содержания примесей и целей очистки, например, для хозяйственно-питьевого водоснабжения озону отводится роль дезинфицирующего агента, а также улучшающего органолептические показатели воды (запах, вкус). Использование озона в очистке сточных вод приемлемо для обезвреживания трудноокисляемых и токсичных примесей переводом их в более легко окисляемые и менее токсичные формы.

Выбор оптимальной дозы озона связан не только со стехиометрией озонолитических реакций, но и с кинетикой последних. Скорость взаимодействия озона с органическими примесями влияет на технологические параметры процесса, а также является определяющей в величине доли озона, расходуемого на целевую реакцию. Растворенный в воде озон самопроизвольно разлагается, причем скорость разложения растет с ростом рН среды.

Вышеизложенное приводит к мысли о необходимости тщательных исследований статистики и кинетики процесса для ра-

ционального выбора места озонирования в технологии водопереработки. Однако исследование процесса озонирования сопряжено с существенными трудностями.

Как правило, любая вода содержит несколько органических компонентов. Сточные воды предприятий химической промышленности в этом отношении представляют собой чаще всего пестрые смеси, определение качественного и количественного состава которых очень трудоемко, если вообще возможно. Окисление органических соединений происходит через стадии образования промежуточных продуктов, что еще более усложняет картину происходящих в растворе процессов.

Необходим универсальный и, по возможности, простой способ характеристики качества воды, позволяющий определять как статические, так и кинетические закономерности процесса.

Качество воды характеризуется концентрациями отдельных веществ, а также различными групповыми или суммарными показателями качества; органолептические показатели (вкус, запах), цветность, общий азот, общий органический углерод (ООУ), биохимическое потребление кислорода (БПК), химическое потребление кислорода (ХПК) и др. В зависимости от требований, предъявляемых потребителем, пользуются одним или несколькими показателями.

Наиболее общим и, в то же время, исчерпывающим показателем качества воды является ХПК, позволяющее оценить содержание в воде примесей органического характера практически любых видов. Использование этого показателя дает возможность характеризовать как глубину процесса очистки, так и его скорость [1, 2]. Особенно характерно использование ХПК для исследования, разработки и контроля процесса озонирования воды, т.к. в обоих случаях (определение ХПК и озонирование) мы имеем дело с процессами окисления органических соединений кислородом в различных формах. Закономерности изменения ХПК водных растворов и сточных вод в ходе озонирования наиболее точно соответствуют изменениям концентраций целевых компонентов модельных растворов, что подтверждается анализом результатов исследований многих авторов [3-6].

Сказанное можно проиллюстрировать примерами. Так, в работе Годшо [6] исследовался процесс озонирования изобарбитуровой кислоты ($C_4H_4N_2O_3$), основными продуктами озонолиза которой были формилоксалуровая и аллоксановая кислоты. Константы скорости озонолиза названных кислот соотносятся как 1:0,094:0,0015 в ряду изобарбитуровая - формилоксалуровая - аллоксановая кислота, т.е. константа скорости реакции озона с органическими соединениями снижается, по мере их окисления, в среднем на порядок при переходе к более окисленной форме.

Наши исследования показали, что озонирование нитробензола сопровождается образованием щавелевой кислоты. При этом коэффициент скорости реакции озона с органическими компонентами по ХПК раствора при переходе от нитробензола к щавелевой кислоте снижался примерно в 20 раз [1, 2].

Изменение ХПК в ходе озонирования отражает также влияние основного параметра процесса - pH среды. Величина pH раствора оказывает существенное влияние как на количество озона, расходуемого на окисление органических соединений, так и на скорость озонолиза.

В качестве примера можно привести результаты работы [6], показывающие, что расход озона на снижение ООУ раствора изобарбитуровой кислоты при $pH = 3$ в 1,32 раза превышает соответствующий расход озона при $pH = 7$. Константа скорости изобарбитуровой кислоты с озоном повышается в 1,13 раза при изменении pH среды от 3 до 7. По нашим данным озонирование нитробензола с наибольшей скоростью проходит в нейтральной среде (pH от 6,5 до 7,5), причем отношения констант скорости реакции в кислой, щелочной и нейтральной среде примерно равны отношениям коэффициентов скорости реакции по ХПК [1, 2].

Расход озона на окисление органических соединений возрастает по мере окисления. Об этом свидетельствуют как литературные данные [6, 7], так и наши исследования по озонированию цианидсодержащих растворов и сточных вод. При снижении концентрации цианид-ионов в растворе с 40-50 мг/л до 0,15 мг/л расхода озона на окисление цианидов

возрастал в 10 и более раз [8]. То же наблюдается в отношении ХПК различных сточных вод: расход озона на снижение ХПК растет по мере окисления примесей.

Все изложенные соображения и факты приводят к выводу об универсальности ХПК как показателя статических и кинетических закономерностей процесса озонирования, учитывающего основные влияющие на ход процесса факторы.

Этот вывод можно проиллюстрировать на примере результатов озонирования биологически очищенной сточной воды производства органических полупродуктов и красителей. Основные показатели воды приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I
Основные показатели биологически очищенного стока

Показатель	Значение
ХПК, мг О/л	207
Общий азот, мг/л	96
Фенол, мг/л	2,4
Анилин, мг/л	2,05
pH	8,03

В качестве основной характеристики процесса озонирования сточной воды при различных значениях pH принята зависимость снижения ХПК от дозы поглощенного озона, результаты приведены на рис. I. Видно, что озонирование в нейтральной области дает больший положительный эффект, чем озонирование в кислой или щелочной среде. Необходимая для снижения ХПК на 33 % доза озона при pH = 7,8 составила 180 мг/л, в то время как для кислой среды эта величина оказалась равной 420 мг/л, а для щелочной - 285 мг/л, соответственно в 2,34 и 1,58 раза больше, чем в нейтральной. Кроме того, расход озона на снижение ХПК по мере протекания процесса растет. Так, на снижение ХПК сточной воды на первые 20 % доза поглощенного озона составила 115 (pH = 7,8), 130 (pH = 11,5) и 175 (pH = 3,2) мг/л. Для последующего снижения ХПК еще на 20 % потребовалось уже 130, 420 и 550 мг/л соответственно. Эти данные служат хорошей иллюстрацией результатов, полученных при озонировании модельных растворов различных органических соедине-

Рис. 1. Зависимость ХПК стока от дозы поглощённого озона при различных значениях pH:
 ● - pH = 3,2; ○ - pH = 11,5; ● - pH = 7,8.

ний и указывают на возможность использовать ХПК для характеристики процесса озонирования сточных вод. Возможные исключения составляют особо токсичные трудноокисляемые соединения со строго регламентированными значениям ПДК. В этих случаях контроль должен осуществляться по концентрации регламентированных соединений, хотя ХПК также может играть роль косвенного показателя глубины и скорости процесса очистки, т.к. из литературных источников случаи образования более токсичных соединений в результате озонирования не известны.

Технико-экономической оценке вариантов включения озона в технологию водообработки, основывающейся на закономерностях изменения ХПК, должны предшествовать трудоемкие исследования различных обстоятельств, влияющих на эффективность процесса.

Л и т е р а т у р а

1. P r e i s S., M u n t e r R., S i i r d e E. Kinetic description of industrial wastewater ozonation processes // *Ozone: Sci. and Eng.* 1988. Vol. 10. N 4. P. 379-392.
2. П р е й с С.В., М у н т е р Р.Р., С и й р д е Э.К. ХПК как кинетический показатель процессов озонирования водных растворов и сточных вод // *Журн. прикл. химии.* 1987. Т. 60. № 7. С. 1524-1529.
3. J o y P., G i l b e r t E., E b e r l e S.H. A quantitative investigation of the reaction of ozone with p-toluensulfonic acid in aqueous solution as a model compound for anionic detergents // *Wat. Res.* 1980. Vol. 14. N 12. P. 1509-1516.
4. G i l b e r t E. Ozonation of aromatic compounds pH-dependence // *Wat. Sci. Tech.* 1982. Vol. 14. P. 849-861.
5. М и я т а Т. и др. Окисление органических соединений озоном в воде // *Мидзу сёрп гидзюку.* 1981. Т. 22. № 2. С. 145-152 (Пер. с яп. яз.).
6. G a u d u c h e a u C. Untersuchungen über den Einfluß der Ausgangskonzentration bei der Ozonung von Wässern / Zur Erlangung des Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften von der Universität (TH) Karlsruhe. 1985. S. 98.

7. Шевченко М.А., Марченко П.В.,
Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в техно-
логии водоподготовки. Киев: Будивельник. 1979. 176 с.

8. Вересинина Е.Э., Прейс С.В.,
Сийрде Э.К. Озонирование цианидсодержащих сточных
вод // Химия и техн. воды. 1989. Т. II. № II. С. 979-982.

S. Preis, E. Siirde

Keemiline hapniku tarvidus (KHT) - heitvete
osoneerimisprotsessi uurimise, töötlemise
ja kontrolli alus

Kokkuvõte

Kirjanduslike andmete analüüsi ja autorite isiklike
uurimistulemuste alusel on tehtud järeldus KHT kasutamise
võimalustest vee kvaliteedi universaalse näitajana, mis
lubab täielikult ja suhteliselt lihtsalt iseloomustada
heitvete osoneerimisprotsessi nii kvaliteedi kontrolli
kui ka veepuhastusprotsessi staatiliste ja kineetiliste
seaduspärasuste uurimisel.

S. Preis, E. Siirde

Chemical Oxygen Demand (COD) as a Basis of Waste
Water Ozonation Research, Elaboration and Control

Abstract

Literary and experimental data on the ozonation
stoichiometry, kinetics and pH-influence of aqueous
solutions and wastewater have been analysed. COD was
suggested to be used as a universal parameter for the
process of investigation, elaboration and control.

Т.Г. Рюйтманн, Х.Э. Йоаранд,
Ю.И. Каллас

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕЗОДОРИРОВАНИЯ МАСЛА ИЛИ МАССЫ КАКАО В РОТОРНО-ПЛЕНОЧНОМ ИСПАРИТЕЛЕ

Одной из возможностей дезодорирования масла или массы какао является использование пленочно-роторного испарителя. В этом случае процесс дезодорирования по сути является гидродистилляцией очищаемого продукта. Перед дезодорированием эмульгируют в масло какао определенное количество воды, которое во время дистилляции в испарителе выделяется в виде пара вместе с легкокипящими (нежелательными) компонентами очищаемой смеси. При этом должно быть гарантировано, что при выходе очищаемого продукта из испарителя содержание воды в нем не превышало бы допускаемого предела.

Задачей, разработанной и реализованной в виде расчетных программ математической модели рассматриваемого процесса, является предсказание оптимальных режимов (параметры оптимизации: расход масла какао, давление, температура греющего пара, количество эмульгированной воды) дезодорирования для испарителя с заданными геометрическими размерами или проектирование испарителя для очистки масла с известными свойствами.

При составлении математической модели за основу принят реально существующий роторно-пленочный испаритель, изготовленный в ГДР предприятием VEB Maschinenfabrik Heidenau. Принципиальная схема испарителя приведена на рис. 1. В разработанной математической модели учтены следующие геометрические размеры и параметры работы испарителя:

- число лопастей ротора z ;

Рис. 1. Схема роторно-пленочного испарителя.

- диаметр ротора с лопастями d_R ;
- внутренний диаметр испарителя d_{zyl} ;
- длина обогреваемой части испарителя L ;
- общая геометрическая поверхность нагревания пленки;
- толщина обогреваемой стенки испарителя s_w ;
- расстояние между лопастями ротора и внутренней стенкой испарителя s ;
- толщина лопастей ротора s_B ;
- угол наклона испарителя относительно горизонта γ ;
- число оборотов ротора ν ;
- давление греющего пара P_{HD} ;
- температура греющего пара T_{HD} ;
- давление в камере испарения P_S ;
- расход безводного дезодорированного масла или массы какао M_G .

Теоретические основы математической модели

Основной математической модели процесса дезодорирования в пленочном испарителе являются материальный и тепловой балансы для стекающей пленки в дифференциальном виде [1]. Изменение температуры масла какао T вдоль координаты стекающей пленки l обусловлено:

- передачей теплоты от греющего пара сквозь стенки испарителя к пленке;
- диссипацией в пленке энергии Q_{diss} от вращения ротора;
- расходом теплоты для испарения эмульгированной воды и отделяемых нежелательных компонентов.

Изменение температуры описывается следующим дифференциальным уравнением

$$\frac{dT}{dl} = \frac{k_{th} \cdot \pi \cdot d_{zyl}}{M_G \cdot c_{p,G}} (T_{HD} - T) + \frac{Q_{diss}}{L \cdot M_G \cdot c_{p,G}} + \frac{r_w}{c_{p,G}} \cdot \frac{dx_w}{dl} + \sum_{i=1}^n \frac{r_i}{c_{p,G}} \cdot \frac{dx_i}{dl}, \quad (I)$$

где r_w - теплота испарения воды;

r_i - теплота испарения в ходе дезодорирования удаляемого i -го компонента, $i = 1, \dots, n$ (n - число компонентов);

$c_{p,G}$ - теплоемкость масла какао.

Движущей силой теплопередачи является разница между температурами греющего пара $T_{нд}$ и пленки T . Для описания массопередачи при испарении воды и вместе с ней удаляемых примесей приняты следующие допущения:

1) сопротивлением массоотдаче со стороны паровой фазы при испарении воды пренебрегают;

2) пары, выделяемые из продукта, находятся в фазовом равновесии со стекающей пленкой жидкой фазы при давлении P_s в испарителе;

3) не учтена возможность обратной конденсации паровой фазы или некоторых компонентов из паровой фазы - все выделяемые в ходе процесса из продукта пары удаляются из испарителя;

4) стекающую пленку принимают в гидродинамическом отношении в режиме идеального перемешивания в радиальном направлении и идеального вытеснения по длине аппарата, т.е. продольное перемешивание не учитывается (действительно для вертикального испарителя);

5) в соответствии с пунктом 3 можно принять, что удаляемые примеси испаряются в таких количествах m_i , чтобы вместе с испаряемой водой образовалась паровая фаза, находящаяся в равновесии с концентрациями примесей в жидкой фазе при температуре пленки. При этом жидкую фазу считают состоящей из двух расслаивающихся жидкостей: масла какао и эмульгированной в нем воды.

Изменение содержания эмульгированной воды относительно безводного продукта X_w (кг/кг) описывается следующим балансовым уравнением дифференциального вида.

$$\frac{dX_w}{dt} = - \frac{1}{M_G} \cdot \beta_p \cdot \alpha_A \cdot U \cdot (P_D - P_s), \quad (2)$$

где величина движущей силы процесса испарения воды определена разницей между давлением насыщенного водяного пара

P_D при температуре пленки T и рабочем давлении P_S в испарителе.

Процесс дезодорирования, с целью моделирования, разделен на две части, которые описаны по-разному.

I часть процесса или так называемый период нагревания охватывает верхнюю часть испарителя, в течение этого периода температура продукта T возрастает до равновесной температуры T_s , определяемой давлением P_S в испарителе. Испарения воды и удаляемых примесей в этой части испарителя не происходит - содержание воды x_w и примесей x_i остается постоянным и равным при входе продукта в испаритель: $x_w = x_w^0$; $x_i = x_i^0$, $i = 1, \dots, n$. Для описания первого периода уравнение (I) упрощается и принимает следующий вид:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_{th} \cdot \pi \cdot d_{zue}}{M_G \cdot c_{p,G}} (T_{no} - T) + \frac{Q_{diss}}{L \cdot M_G \cdot c_{p,G}} \quad (3)$$

Температура T_s в конце первого периода определяется исходя из величины давления P_S в испарителе следующим соотношением:

$$P_S = P_w^s \{T_s\} + \sum_{i=1}^n x_i P_i^s \{T_s\}, \quad (4)$$

где зависимости давлений насыщенных паров воды $P_w^s \{T\}$ и определяемых компонентов от температуры описываются уравнением Антуана. Мольные доли отделяемых компонентов в фазе продукта определяются:

$$x_i = \frac{X_i}{M_i / M_G + M_i \sum_{j=1}^n (X_j / M_j)}; \quad i = 1, \dots, n. \quad (5)$$

- где M_i - молекулярные массы отделяемых компонентов;
 M_G - средняя молекулярная масса триглицеридов масла какао, составляющих основную часть продукта,
 $M_G = 869,8$ кг/кмоль [2];
 X_i - содержание отделяемых компонентов относительно безводного масла какао (кг/кг).

II часть процесса или так называемый период дистилляции охватывает остальную часть испарителя до выхода продукта. Основой для описания изменений температуры и содержания воды по оси испарителя являются дифференциальные уравнения (I) и (2). Скорость выделения дезодорируемых веществ (кг/мс) на единицу продольной координаты испарителя можно выразить:

$$M_G \frac{dx_i}{dl} = -m_i; \quad i = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Для расчета величин m_i используется вышеприведенное допущение 5. Из условия фазового равновесия при температуре T определяются мольные доли воды y_w и выделяемых компонентов y_i в паровой фазе:

$$y_w = \frac{P_w^s\{T\}}{P}, \quad (7)$$

$$y_i = \frac{x_i \cdot P_i^s\{T\}}{P}; \quad i = 1, \dots, n, \quad (8)$$

где общее давление паров P над пленкой определено следующим соотношением:

$$P = P_w^s\{T\} + \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i^s\{T\}. \quad (9)$$

С другой стороны, учитывая скорости выделения компонентов m_i , мольные доли y_i в образующейся паровой фазе определяются уравнением:

$$y_i = \frac{m_i / M_i}{m_w / M_w + \sum_{j=1}^n (m_j / M_j)}; \quad i = 1, \dots, n, \quad (10)$$

где M_w — молекулярная масса воды.

Количество испаряемой воды определено уравнением (2) с использованием следующего соотношения:

$$M_G \frac{dx_w}{dl} = -m_w. \quad (II)$$

При совместном рассмотрении уравнений (2), (5), (8), (10) и (11), для расчета скоростей удаления дезодорируемых компонентов m_i при переданной температуре T и содержании (X_w, X_i) пленки, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{x_i \cdot P_i^s\{T\}}{P} = \frac{m_i/M_i}{\beta_P \cdot \alpha_A \cdot U \cdot (P_D - P_S) + \sum_{j=1}^n (m_j/M_j)}; \quad i = 1, \dots, n. \quad (12)$$

В результате решения системы нелинейных уравнений (12) относительно m_i ($i = 1, \dots, n$) определяются значения градиентов dX_i/dz в уравнении (6). В итоге, для определения профилей температуры T , содержания воды X_w и удаляемых веществ X_i вдоль пленки продукта в пределах зоны дистилляции, используется система дифференциальных уравнений (1), (2) и (6).

Алгоритм расчета процесса дезодорирования

Схема организации расчета процесса по вышеприведенным теоретическим основам приведена на рис. 2. Алгоритм расчета реализован в виде пакета программ на языке ФОРТРАН. Возможность варьирования вводимых данных в пункте I (на рис. 1) способствует изучению процесса дезодорирования при помощи данной математической модели для разных условий протекания процесса. Реализация модели требует знания молекулярных масс M_i соединений в продукте; критических температур T_c , температур кипения T_b^0 и теплот испарения r^0 при нормальных условиях. Для этого можно использовать справочные данные или рассчитать их по принципу адитивности влияния составляющих функциональных групп соединения [3].

Для расчета изменения температуры T и содержания продукта X_w, X_i по дифференциальным уравнениям в пунктах 7 и 13 использован метод Рунге-Кутты четвертого порядка, а для решения нелинейного уравнения или системы нелинейных уравнений в пунктах 2 и 12 - метод Ньютона [4].

Рис. 2. Алгоритм расчета процесса дезодорирования в роторно-пленочном испарителе.

Для расчета кинетики теплопередачи и испарения воды, в зависимости от температуры и содержания воды в пленке, использованы коэффициенты теплопередачи k_{th} и массопередачи β_p , определяемые по критериальным уравнениям работы [1]. Поскольку сопротивление теплопередаче со стороны конденсирующегося греющего пара ничтожно мало, то для расчета k_{th} используется соотношение:

$$\frac{1}{k_{th}} = \frac{1}{\alpha_{th}} + \frac{s_w}{\lambda_w}, \quad (13)$$

где α_{th} - коэффициент теплопередачи от стенки к пленке;
 λ_w - теплопроводность стенки испарителя.

Гидродинамический расчет стекающей пленки (расчет величин α_A и U) и расчет Q_{diss} осуществляется по соотношениям работы [1] для системы масло/масса какао. Для расчета физико-химических свойств (плотность, теплопроводность, теплоемкость, коэффициент диффузии) для продукта и теплот испарения r_w, r_i в зависимости от температуры и содержания использованы соотношения из [1 и 3].

Апробация разработанной модели

При проведении расчетов дезодорирования масла какао с помощью данной модели в качестве отделяемых компонентов в модель включили следующие вещества: 1 - стеариновая кислота; 2 - олеиновая кислота, 3 - пальмитиновая кислота.

Для расчетов использовали следующие исходные данные:

$L = 1,482$ м; $d_{2y\ell} = 0,35$ м; $d_R = 0,346$ м; $s = 0,002$ м;
 $s_B = 0,004$ м; $s_w = 0,008$ м; $z = 4$; $\gamma = \pi/2$; $\nu = 11,8$ об/с;
 $P_{нд} = 6$ ати ($T_{нд} = 164,3$ °C); $T^\circ = 40$ °C; $X_1 = X_2 = X_3 =$
 $= 0,01$ кг/кг; $\lambda_w = 15$ Вт/(м·K); $M_w = 18,016$; $M_a =$
 $= 869,8$; $M_1 = 284,47$; $M_2 = 282,45$; $M_3 = 256,42$;
 $r_w^\circ = 9,717$ ккал/моль; $r_1^\circ = 11,3$ ккал/моль; $r_2^\circ = 11,5$
ккал/моль; $r_3^\circ = 11,1$ ккал/моль; $T_{b,w}^\circ = 100$ °C; $T_{b,1}^\circ =$
 $= 370$ °C; $T_{b,2}^\circ = 360$ °C; $T_{b,3}^\circ = 353,8$ °C; $T_{c,w} =$
 $= 374,15$ °C; $T_{c,1} = 521,8$ °C; $T_{c,2} = 513,3$ °C, $T_{c,3} =$
 $= 503,9$ °C; $\Delta \ell = 0,05$ м.

Рис. 3. Рассчитанные профили температуры T (—), содержания воды X_w (---) и свободных жирных кислот X_i (-·-·-) вдоль колонны при следующих давлениях P_s ат и расходах масла какао M_G , кг/с и начальных содержаниях воды в эмульсии X_w^0 , кг/кг:

	P_s	M_G	X_w^0
1 -	0,1333	0,111	0,1
2 -	0,0133	0,056	0,05
3 -	0,0133	0,111	0,1
4 -	0,0066	0,080	0,1

В результате расчетов получены изменения температуры, содержания воды и свободных жирных кислот вдоль испарителя. На рис. 3 приведены профили изменений для нескольких режимов работы испарителя.

Выводы

Разработана математическая модель для расчета процесса дезодорирования масла или массы какао в роторно-пленочном испарителе под вакуумом. В модели учтена кинетика теплопередачи и испарения воды из масла/массы какао. Для описания выделения дезодорируемых компонентов использована равновесная модель. Разработанный и реализованный на ЭВМ алгоритм расчета позволяет определить профили температуры, содержания воды и примесей в продукте вдоль аппарата и тем самым оценить оптимальность работы роторно-пленочных испарителей, а также проектировать такую аппаратуру.

Л и т е р а т у р а

1. R o h s t o c k M. Zur Wärme- und Stoffübertragung in Rotationsdünnstichtapparaten am Beispiel der Trocknung von Kakao­masse. Diss. ... des akademischen Grades Doktor­Ingenieur: TU Dresden, 1987. 304 S.

2. F e i s t a u e r L. Thermische Veredlung von Kakaopressbutter. Ingenieurbeleg: TU Dresden, 1987. 84 S.

3. Р и д Р., П р а у с н и ц Дж., Ш е р в у д Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

4. S h o u p Т.Е. A practical guide to computer methods for engineers. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1979. 256 p.

T. Rüttnann, H. Joarand, J. Kallas

Matemaatiline mudel kakaovõi ja kakaomassi
desodoreerimiseks rootorkelmeaurutis

Kokkuvõte

On koostatud matemaatiline mudel kakaovõi ja kakaomassi hüdrodestillatsiooni arvutamiseks.

Mudeli koostamisel on lähtutud asjaolust, et kakaovõisse ja kakaomassi emulgeeritud vee aurumisel tekki-vasse küllastunud aurufaasi eralduvad mittesoovitavad komponendid sel määral, et saavutatakse nende tasakaal kontsentratsioonidega vedelfaasis. Vee aurumisprotsessi kirjeldamisel on kasutatud soojus- ja massivahetuse kineetikat.

T. Rüttnann, H. Joarand, J. Kallas

Mathematical Model for Deodorization of Cocoa Butter
and Cocoa Mass in Rotation Film Evaporator

Abstract

A mathematical model for deodorization process of cocoa butter and cocoa mass in the rotation film evaporator has been worked out. Isolation of undesirable components from cocoa butter and cocoa mass into steam of the water, emulgated into cocoa butter and cocoa mass, and so reaching equilibrium between their concentration in liquid phase, has been the basis of this mathematical model. In the description of the vaporization of emulgated water the kinetics of mass and heat transmission has been used.

ДЕЗОДОРИРОВАНИЕ МАСЛА КАКАО ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ В ПЛЕНОЧНОЙ КОЛОННЕ

Масло какао, полученное при прессовании обжаренных и измельченных бобов какао, содержит, кроме основного составляющего вещества - триглицеридов, нежелательные примеси, придающие продукту горьковатый вкус и неприятный запах. Такими примесями являются свободные жирные кислоты, эфиры, спирты, карбонильные соединения, пирролы, пиразины, фураны [1, 2]. Уже малейшее содержание трех последних из названных компонентов ухудшает вкус и запах масла какао. Поэтому в производстве высококачественных кондитерских изделий, содержащих масло какао, требуется предварительное удаление из него нежелательных компонентов путем дезодорирования.

В данном сообщении приведен обзор лабораторных исследований возможностей дезодорирования масла какао путем дистилляции в пленочной колонне под вакуумом. Определяющей причиной выбора для дезодорирования масла какао пленочной колонны под вакуумом являлись следующие обстоятельства:

- при длительной термической обработке масла какао наблюдаются нежелательные процессы: перегтерификация триглицеридов и разложение масла какао, что приводит к эффекту, противоположному желаемому;

- при низких температурах компоненты, выделяемые из масла какао, характеризуются низкой летучестью.

Эксперименты по дезодорированию масла какао проводились двумя способами:

- дистилляцией масла какао под вакуумом с перегретым водяным паром в противоточной пленочной колонне;

- гидродистилляцией масла какао под вакуумом в пленочной колонне, состоящая в предварительном эмульгировании в масло какао воды при температуре 40-50 °С и последующем выделении воды в виде паров в пленочной колонне под вакуумом при повышенной температуре.

Режимы проведения экспериментов приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Условия дезодорирования масла какао в пленочной колонне

Изменяемый параметр	Дистилляция с перегретым водяным паром	Гидродистилляция
1. Остаточное давление в колонне, мм рт.ст.	5-20	10-200
2. Температура в воздушном термостате, °С	140-180	130-180
3. Расход масла какао, мл/мин	1-6,8	4-6,4
4. Расход перегретого водяного пара, г/мин	0,5-2,88	-
5. Температура перегретого водяного пара, °С	180-220	-
6. Доля эмульгированной воды от масла какао, масс.%	-	5-15

Об эффективности дезодорирования судили по уменьшению содержания свободных жирных кислот и индекса ароматичности прошедшего обработку масла какао относительно содержания в начальном продукте.

Дезодорирование масла какао с перегретым водяным паром

Лабораторные эксперименты провели на опытной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. I. Основной частью экспериментальной установки является стеклянная дистилляционная колонна I с внутренним диаметром 16 мм и длиной 500 мм, установленная в воздушном термо-

Рис. 1. Схема опытной установки для дезодорирования масла какао:

1 - плёночная колонна; 2 - стержень с вибрирующими спиралями; 3 - делительная воронка; 4 - электромагнитный вибратор; 5 - воздушный термостат; 6 - сборник дезодорированного масла какао; 7 - сборник конденсата; 8 - перегреватель водяного пара; 9 - контактный термометр; 10 - конденсатор-холодильник; 11, 12 - автотрансформаторы типа ЛАТР; 13 - термодригулиметр; 14 - реле; 15 - термометр; 16 - бюретка с дистиллированной водой; 17 - электронагреватели воздушного термостата.

стате с размерами 300 x 350 x 1220 мм. Нагрев термостата осуществлялся электронагревателями 17, температура регулировалась контактным термометром 14. К внутренней стенке колонны прикасаются спирали, нанизанные на металлический стержень, соединенный с электромагнитным вибратором 4. Задачей вибрирующей спирали является разрушение и равномерное распределение в ходе дистилляции стекающей вниз пленки масла какао. Частоту вибрирования можно изменять в пределах 10–15 Гц. Расплавленное дезодорируемое масло какао всасывали в колонну через делительную воронку 3. Расход масла какао регулировали с помощью кранов перед и после делительной воронки. Отработанное (дезодорированное) масло какао собирали в сборник 6, где его охлаждали до комнатной температуры. Для подачи в низ колонны перегретого водяного пара служил испаритель и перегреватель водяного пара, который представляет из себя U-образную трубу, наполненную медными стружками и нагреваемую снаружи электрическими спиралями. Расход перегретого водяного пара регулировали подачей дистиллированной воды из бюретки 16 в перегреватель. Для регулирования температуры перегретого водяного пара служил терморегулятор 13 в контуре электрического нагревания перегревателя. Паровую фазу, движущуюся снизу вверх, выводили из колонны через конденсатор 10 в приемник конденсата 7, помещенный в охлаждающую жидкость – смесь этиленгликоль–вода. Вакуум-насос присоединен к приемнику конденсата. Остаточное давление в системе измерялось ртутным манометром.

Дистилляции с перегретым водяным паром подвергали масло какао со следующими свойствами:

- содержание свободных жирных кислот, масс.%	3,20
- индекс ароматичности	83
- содержание воды, масс.%	0,03

Режимы и результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Содержание свободных жирных кислот определяли титрованием растопленной пробы масла какао 0,05 н раствором гидроксида калия в бензол–этаноловой смеси (1:1), индикатор – фенолфталеин [4]. Содержание жирных кислот выражено в пересчете на масс.% олеиновой кислоты.

Т а б л и ц а 2

Результаты дистилляции масла какао с перегретым водяным паром

№ эксперимента	Температура в воздушном термостате, °С	Остаточное давление в колонне, мм рт.ст.	Расход пара в колонну, г/мин	Расход греющего пара в колонну, мл/мин	Расход масла какао в колонну, мл/мин	Дезодорирование масла какао		
						содержание свободных жирных кислот, масс. %	индекс ароматичности	остаточное содержание пиразинол, относительно к первоначальному, %
1	2	3	4	5	6	7	8	8
1	140	17	0,50	4,90	3,06	10,0	10,4	10,4
2	141	6	0,55	3,80	3,01	4,9	6,9	6,9
3	140	7	0,77	6,10	3,14	12,6	10,4	10,4
4	140	13	1,36	6,43	3,03	6,0	15,1	15,1
5	140	9	1,50	2,00	2,99	4,0	5,7	5,7
6	140	12	0,70	1,02	2,86	4,4	8,7	8,7
7	180	20	1,87	6,80	2,96	6,4	10,2	10,2
8	180	13	1,24	1,10	2,13	6,5	11,7	11,7
9*	180	5	-	4,10	3,25	29,0	47,6	47,6

* Примечание: Эксперимент № 9 являлся "холостым" экспериментом, т.е. маслом какао пропустили сквозь колонны без подачи перегретого водяного пара.

I	2	3	4	5	6	7	8
10	180	10	0,51	5,53	2,77	9,0	8,8
11	180	5	0,40	0,99	0,70	4,3	6,8
12	181	5	1,38	6,38	2,53	4,4	8,0
13	180	5	1,37	1,06	0,52	5,2	14,9
14	181	6	1,24	2,97	1,56	1,24	12,2
15	141	7	1,30	3,00	2,97	2,8	8,6
16	179	6,5	2,88	3,75	1,69	4,0	13,2
17	156	6	1,58	2,67	2,30	3,9	12,8
18	139	6	2,35	1,10	2,48	5,9	7,7

Определение индекса ароматичности проводили по следующей методике [5]. 50 г пробы масла какао дистиллировали прямым водяным паром до получения 100 мл конденсата. На фотоспектрометре SPECORD M40 при длине волны 278 нм с использованием 10 мм кюветы определяли экстинкцию полученного конденсата относительно дистиллированной воды. Экстинкция пропорциональна содержанию пиразинов в пробе масла какао.

Для определения содержания пиразина и производных пиразина (метил-, диметил-, триметил- и тетраметилпиразин) использовали метод жидкостной хроматографии высокого давления с ультрафиолетовым детектором (длина волны 280 нм). Пробы для хроматографирования готовили аналогично пробам для фотоспектрометрии при определении индекса ароматичности.

Рис. 2. Зависимость остаточного содержания свободных жирных кислот в пробах дезодорированного масла какао ЖК от расхода масла какао $V_{МК}$ для дистилляции с перегретым водяным паром при температурах 140 °C и 180 °C.

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что в том случае, если целью процесса дезодорирования является удаление из масла какао свободных жирных кислот, то необходимо использовать максимально возможные температуры. Эффект очистки от жирных кислот при низких температурах незначителен даже при малых остаточных давлениях в колонне. Зависимость остаточного содержания свободных жирных кислот в дезодорированном продукте от расхода масла какао, т.е. от времени пребывания в колонне, приведена на рис. 2.

Основным фактором, оказывающим влияние на уменьшение индекса ароматичности дезодорированного масла какао, является давление в системе, как это видно на рис. 3. Здесь следует заметить, что для дистилляции при температуре 140 °С при уменьшении давления в колонне ниже

Рис. 3. Зависимость индекса ароматичности дезодорированного масла какао IA от остаточного давления в колонне P для дистилляции с перегретым водяным паром при температуре 140 °С и 180 °С.

Рис. 4. Зависимость индекса ароматичности дезодорированного масла какао IA от отношения расхода греющего пара к расходу масла какао $V_{\text{вода}}/V_{\text{мк}}$ для дистилляции с перегретым водяным паром при температурах 140 °С и 180 °С:

$V_{\text{вода}}$ [г/мин], $V_{\text{мк}}$ [мл/мин].

10–12 мм рт.ст. дальнейшего увеличения эффективности (как при температуре 180°C) дезодорирования не наблюдается.

Влияние отношения расхода греющего пара $V_{\text{вода}}$ использованного при дистилляции, к расходу масла какао $V_{\text{МК}}$ на уменьшение индекса ароматичности приведено на рис. 4. Из рисунка следует, что оптимальным является проведение дезодорирования с расходом греющего пара 40–50 % от расхода масла какао.

С целью проверки возможной переэтерификации триглицеридов, входящих в состав масла какао, в ходе дезодорирования определены температуры затвердевания исходного и дезодорированного масла какао. Поскольку температуры затвердевания проб дезодорированного и исходного масла какао практически не отличались, то можно судить, что состав триглицеридов масла какао в ходе процесса дистилляции не изменяется.

Дезодорирование масла какао гидродистилляцией

Экспериментальные исследования дезодорирования масла какао гидродистилляцией под вакуумом проводились на той же опытной установке. Воду в перегреватель водяного пара в данном случае не подавали. В качестве питания в колонну направляли предварительно приготовленную эмульсию масла какао с водой. В ходе процесса дезодорирования колонна в данном случае работает как пленочный испаритель. За счет теплоты, передаваемой из воздушного термостата сквозь стенки колонны к пленке начинается выкипание воды из эмульсии – образуется стекающая вниз пористая пленка масла какао. Одновременно с образованием пузырьков водяного пара, за счет диффузии из масла какао в паровую фазу выделяются также летучие нежелательные компоненты, которые конденсируются вместе с паром в конденсаторе и собираются в сборнике. Расходы эмульсии масла какао в колонну выбирали такие, чтобы после прохождения колонны была выделена вся эмульгированная вода. За окончанием выделения пара воды из масла какао в нижнем конце колонны следили визуально через смотровое окно воздушного термостата.

Гидродистилляции подвергали масло какао со следующими показателями:

- содержание свободных жирных кислот, масс.% 1,33
- индекс ароматичности 77

Режимы и результаты дезодорирования масла какао с гидродистилляцией приведены в таблице 3.

Анализы проб исходного и дезодорированного масла какао проведены по методике, приведенной выше. Содержание воды в эмульсии (%), рассчитано относительно безводного масла какао.

Рис. 5. Зависимость относительного индекса ароматичности дезодорированного масла какао $IA_{отн}$ от давления P для дезодорирования при температуре $150^{\circ}C$ со следующими количествами эмульгированной воды: 1 - 10 % H_2O ; 2 - 5 % H_2O .

По данным экспериментов из таблицы следует, что для выделения свободных жирных кислот из масла какао метод гидродистилляции неэффективен. Относительно малое уменьшение содержания жирных кислот в результате дезодорирования может быть в данном случае обусловлено тем, что начальная концентрация жирных кислот в масле какао довольно

низка. Более эффективной является гидродистилляция для снижения индекса ароматичности. На рис. 5 приведена зависимость относительного индекса ароматичности $IA_{отн}$ (отношение индекса ароматичности дезодорированного масла какао к исходному значению недезодорированного масла) от давления в колонне при разных величинах содержания эмульгированной воды. При давлении 10 мм рт.ст. достигается уменьшение индекса ароматичности на 75–80 % от начального.

Рис. 6. Зависимость относительного индекса ароматичности дезодорированного масла какао $IA_{отн}$ от температуры T при следующих давлениях и количествах эмульгированной воды: 1 - 10 мм рт.ст., 15 % H_2O ; 2 - 100 мм рт.ст., 10 % H_2O ; 3 - 100 мм рт.ст., 5 % H_2O ; 4 - 195 мм рт.ст., 10 % H_2O ; 5 - 195 мм рт.ст., 5 % H_2O .

Влияние температуры на эффективность дезодорирования показано на рис. 6, откуда следует, что при низких значениях давления повышение температуры не увеличивает степень извлечения ароматических соединений, как это выражено с ростом температуры при более высоких давлениях.

Пределным содержанием эмульгированной воды в масле какао является 15 %, так как при больших концентрациях воды образуется нестабильная эмульсия. По зависимостям относительного индекса ароматичности от количества эмульгированной воды (рис. 7) следует, что при низких давлениях рост концентрации воды в эмульсии не улучшает процесса удаления ароматических соединений и здесь можно ограничиваться количествами эмульгированной воды 5–7 % от масла какао. Такая тенденция также наблюдается при дезодорировании при более высоких температурах. Для этих случаев получен высокий эффект удаления ароматических соединений соответственно за счет низкого давления или высокой температуры. При средних температурах и давлениях можно повысить степень очистки масла какао за счет увеличения содержания воды в эмульсии.

Рис. 7. Зависимость относительного индекса ароматичности дезодорированного масла какао $IA_{отн}$ от количества эмульгированной воды X при следующих давлениях и температурах: 1 – 200 мм рт.ст., 180 °C; 2 – 10 мм рт.ст., 150 °C; 3 – 100 мм рт.ст., 150 °C; 4 – 100 мм рт.ст., 130 °C; 5 – 195 мм рт.ст., 150 °C.

Результаты гидроdistилляции масла какао

№ эксперимента	Температура в воздушном термостате, °C	Остаточное давление в колонне, мм рт.ст.	Расход безводного масла какао, мл/мин	Содержание воды в эмульсии, масс. %	Дезодорированное масло какао		
					содержание свободных жирных кислот, масс. %	индекс ароматичности	остаточное содержание пирозинив отнositельно к первоначальному, %
I	2	3	4	5	6	7	8
1	142	100	6,35	5	1,30	34,3	19,6
2	135	100	4,48	10	1,30	29,5	52,1
3	150	100	4,13	5	1,30	31,2	80,2
4	150	100	5,24	10	1,32	25,0	24,7
5	137	195	5,00	5	1,30	51,2	62,2
6	136	195	4,53	10	1,31	45,6	40,1
7	153	195	4,65	6	1,31	44,7	54,6
8	154	195	4,50	10	1,30	36,3	33,1
9	148	10	4,18	5	1,29	20,7	9,2
10	150	11	5,19	10	1,32	16,9	2,0
11	132	10	4,50	15	1,30	18,9	12,1
12	154	10	5,34	14	1,30	19,0	8,6
13	131	100	4,35	10	1,39	42,1	39,9
14	133	100	4,24	10	1,35	36,4	31,5

I	2	3	4	5	6	7	8
15	133	100	3,12	10	1,36	43,5	49,7
16	180	200	4,27	10	1,18	15,6	-
17	150	200	4,03	5	1,24	14,5	-
18	180	200	4,94	5	1,24	22,1	-
19	150	150	4,94	5	1,24	37,0	-
20	180	150	4,19	10	1,18	15,3	-
21	180	150	4,25	5	1,13	13,8	-
22	150	150	4,44	10	1,14	23,3	-

По результатам определения температур затвердевания проб исходного и дезодорированного масла какао следует, что во время гидродистилляции не происходит переэтерификации триглицеридов масла, так как температуры затвердевания остаются неизменными.

Выводы

Проведены исследования возможностей дезодорирования масла какао в пленочной колонне под вакуумом двумя методами - дистилляцией с перегретым водяным паром и гидродистилляцией. Изучено влияние режимов дезодорирования на эффективность процесса.

Для уменьшения остаточного содержания свободных жирных кислот в масле какао можно использовать дистилляцию с перегретым водяным паром при давлениях ниже 10 мм рт.ст. и возможно более высокой температуре ($\sim 180^\circ\text{C}$), так как гидродистилляция в данном случае эффекта не дает.

Для уменьшения индекса ароматичности масла какао можно использовать первый или второй метод дезодорирования. Хотя метод дистилляции с перегретым водяным паром дает более глубокое удаление ароматических соединений, в промышленной реализации очистки масла какао рекомендуется использовать метод гидродистилляции, так как этот процесс можно проводить с удовлетворительными результатами при более "мягких" условиях, он является менее энергоемким.

Л и т е р а т у р а

1. F i n s k e Н. Handbuch der Kakaoerzeugnisse. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York, 1965. 331 S.

2. S o ш М.Н.М., К e i r i М.С.А. The physico-chemical characteristics of Malaysian cocoa butter // Manuf. Confect. 1982. Vol. 62, N 3. P. 42-49.

3. F e i s t a u e r L. Thermische Veredlung von Kakao-preßbutter. Ingenieurbeleg: TU Dresden, 1987. 84 S.

4. Т ю т ю н н и к о в Б.Н. Химия жиров. М.: Пищевая промышленность, 1974. 448 с.

5. K l e i n e r t J. Aromaindices // Zucker- und Süßwarenwirtschaft. 1983. Bd. 36, Nr. 3. S. 88.

Kakaovõi desodoreerimine kelmekolonnis

Kokkuvõte

Artiklis on tehtud kokkuvõte kakaovõi desodoreerimisprotsessi uurimisest kelmekolonnis. Desodoreerimisprotsess on viidud läbi ülekuumendatud veeauruga destilleerimisel ja hüdrodestillatsioonil erinevatel režiimidel.

Kakaovõi desodoreerimiseks võib kasutada mõlemaid meetodeid, kuid sobivam meetod vabade rasvhapete eraldamiseks kakaovõist on destilleerimine ülekuumendatud veeauruga.

Deodoration of Cocoa Butter in a Film Column

Abstract

The research of deodoration process of cocoa butter in a film column has been carried out in vacuum by two methods: distillation with overheated water steam and hydrodistillation.

Both methods are suitable for deodoration of cocoa butter, the aroma index being reduced even to 82-98 % after deodoration. For the separation of free fatty acids from cocoa butter the method of distillation with overheated water steam has been found to be more suitable.

TALLINA TEHNILKAÜLIKOOLI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ Ш

УДК 930.1

Кафедре процессов и аппаратов химической промышленности 70 лет. Сийрде Э.К., Каллас Ю.И. - Труды Таллинского технического университета. 1990. № 720, с. 3-11.

В статье приведен обзор истории кафедры процессов и аппаратов химической промышленности Таллинского технического университета с момента ее образования в Тартуском университете. Приведены основные этапы и области деятельности кафедры: учебные дисциплины, профили подготовки, преподавательский состав, направления научно-исследовательской работы.

УДК 66.015.23.001

Зависимость интенсивности технологических процессов от их энергоемкости. Пикков Л.М. - Труды Таллинского технического университета. 1990. № 710, с. 12-22.

Выводится теоретическая зависимость между расходом механической энергии и интенсивностью массоотдачи на уровне элементарного акта деформации свободной поверхности контакта жидкости с газом. Предложена система балансовых уравнений компонента, импульса и энергии, механизм формирования межфазной поверхности и межфазного потока компонента. Выдвинута гипотеза о следовании двухфазными дисперсными системами принципу термодинамической стационарности и о влиянии этого принципа на эффективность использования механической энергии.

Таблиц - 3, рисунков - 3, библиографических наименований - 2.

УДК 66.015.23

Массообмен в прямоточном абсорбционном аппарате

Прейс С.В., Мунтер Р.Р., Сийрде Э.К. - Труды
Таллиннского технического университета, 1990,
№ 720, с. 23-33.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований массообменных характеристик (удельная поверхность контакта фаз, коэффициент массоотдачи) прямоточного абсорбционного аппарата, состоящего из соосно расположенных ситчатой и полый колонн с нисходящим прямотоком, а также полый прямоточной колонны с восходящим движением фаз. Полученные данные свидетельствуют о высокой массообменной эффективности предложенной конструкции при низком гидравлическом сопротивлении.

Таблиц - 2, рисунков - 3, библиографических наименований - 7.

УДК 628.543.34

Химическое потребление кислорода (ХПК) - основа исследования, разработки и контроля процесса озонирования сточных вод. Прейс С.В., Сийрде Э.К.
Труды Таллиннского технического университета.
1990, № 720, с. 34-40.

На основе анализа литературных данных и результатов собственных исследований авторами сделан вывод о возможности использования ХПК в качестве универсального показателя качества воды, позволяющего полно и относительно просто характеризовать процесс озонирования сточных вод не только в области контроля качества, но и в исследовании статических и кинетических закономерностей процесса водоподготовки.

Таблиц - 1, рисунков - 1, библиографических наименований - 8.

Математическая модель процесса дезодорирования масла или массы какао в роторно-пленочном испарителе. Рютманн Т.Г., Йоаранд Х.Э., Каллас Ю.И. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 720, с. 41-52.

Составлена математическая модель процесса дезодорирования масла или массы какао гидродистилляцией под вакуумом в роторно-пленочном испарителе. Основой составляемой модели принято, что в ходе гидродистилляции выделяется водяной пар, (образующийся из эмульгированной в масло какао воды) вместе с дезодорируемыми компонентами до достижения равновесия из концентраций в жидкой фазе масла какао.

При описании процесса испарения воды учтена кинетика тепло- и массообмена. Математическая модель реализована в виде ФОРТРАН-программ, позволяющих определить профили температуры содержаний воды и дезодорируемых веществ в продукте вдоль испарителя.

Рисунков - 3, библиографических наименований - 4.

Дезодорирование масла какао дистилляцией в пленочной колонне. Рютманн Т.Г., Йоаранд Х.Э., Гримм М. - Труды Таллиннского технического университета. 1990. № 720, с. 53-68.

Приведены результаты лабораторного исследования возможностей дезодорирования масла какао под вакуумом в пленочной колонне двумя методами - дистилляцией с перегретым водяным паром и гидродистилляцией. Эффективность дезодорирования оценивали по уменьшению содержания свободных жирных кислот и индекса ароматичности отработанного продукта. Выявлена зависимость глубины дезодорирования от вакуума и температуры в колонне и от расходов водяного пара и масла какао для обоих методов. Установлено, что для уменьшения индекса ароматичности пригодны оба метода, а для удаления свободных жирных кислот из масла какао

дает удовлетворительные результаты только дистилляция с перегретым водяным паром.

Таблиц - 3, рисунков - 7, библи. наименований - 5.

Цена 2.10

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU

1 0200 00089886 0