Transfer de masã la dizolvarea solidelor suspendate prin agitare

MARCEL VRÂNCEANU, STELIAN PETRESCU*
Universitatea Tehnicã „Gh. Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimicã, B-dul D. Mangeron, Nr. 71, 700050, Iaºi, România

An experimental study of mass transfer at solid dissolution in discontinuously operating stirring vessels under non-adiabatic and non-isotherm conditions is presented in this paper. A mathematical model of the process that allows one to calculate the solute concentration and temperature distribution as a function of time was established. Also the variation of solute concentration, solution temperature, dissolution rate and mass transfer coefficient as a function of time were experimentally determined. There were employed urea granules with the mean diameter of 0.0225 mm and aqueous urea solution of concentration 200 kg/m³. Five different rotations of the stirrer (30, 50, 64, 81 and 128 r.p.m) with the ratio m_S^0/V_l^0 of 150 kg/m³ were used. The obtained results show a good agreement between the experimental results and those determined according to the suggested model. Using the suggested mathematical model, the influence of the stirrer rotation speed and the ratio over the dissolution degree, dissolution rate and mass transfer coefficient was studied.

Keywords: dissolution, mass transfer, stirring, solid-liquid system

Transferul de masã solid-lichid este important în multe procese industriale cum ar fi dizolvarea, cristalizarea, extracþia solid-lichid etc. În multe cazuri realizarea acestor procese se face prin contactarea fazelor în vase cu agitare când suspendarea solidului asigurã utilizarea integralã ca suprafaþã de transfer a suprafeþei exterioare a particulelor; în acelaºi timp aceastã metodã de contactare realizeazã viteze de transfer ridicate.

Studiul transferului de masã la dizolvarea solidelor în vase cu agitare operate în regim discontinuu este abordat din diverse puncte de vedere [1-3, 5-8, 11-20]. Astfel Levins ºi Glastonbury [5] examinează posibilitatea aplicării teoriei turbulenþei izotropice locale a lui Kolmogarov la transferul de masã între lichid ºi particulele aflate în suspensie într-un vas cu agitare. Blasinski ºi Pyc [7] investighează din punct de vedere experimental transferul de masã însoþit de reacþie chimicã la dizolvare în recipiente cu agitare. Ecuaþia criterialã propusã þine cont ºi de efectul reacþiei chimice asupra transferului de masã. Alþi autori [17] prezintã rezultatele unui studiu experimental referitor la transferul de masã la dizolvarea particulelor de uree în soluþie apoasã de uree la operarea cu diferite valori ale temperaturii ºi ale raportului masã solid / volum soluþie. De asemenea, se propune o ecuaþie criterialã pentru exprimarea coeficientului de transfer de masã de la solid la lichid.

Majoritatea acestor lucrări tratează transferul de masã la dizolvarea solidelor în regim izoterm.

În lucrarea de faþã se prezintã un studiu al transferului de masã la dizolvarea solidelor în regim neadiabatic-neizoterm, într-un vas cu agitare cu funcþionare discontinuã. Se stabileºte un model matematic al procesului care permite calculul distribuþiei concentraþiei solutului ºi al temperaturii din vas în funcþie de timp. De asemenea, se determinã experimental variaþia concentraþiei solutului ºi a temperaturii fazei lichide în funcþie de timp utilizând soluþie apoasã de uree ºi granule de uree. Datele experimentale au fost utilizate pentru verificarea modelului matematic propus. Pe baza modelului matematic se studiazã influenþa unor parametri asupra gradului de dizolvare, vitezei de dizolvare ºi coeficientului de transfer de masã.

Modelul matematic

Procesul de dizolvare a unui material granular în regim neadiabatic-neizoterm care are loc într-un vas cu amestecare perfectã cu funcþionare discontinuã este descris matematic de urmãtorul sistem de ecuaþii diferenþiale:

$$\begin{cases} \dfrac{m_l}{\rho}\dfrac{dC_A}{dt} = k_l A\left(C_A^i - C_A\right) & (1) \\ m_l \cdot Cp_l \dfrac{dT}{dt} = \left(-\Delta H_d\right)\cdot k_l \cdot A \cdot \left(C_A^i - C_A\right) + K \cdot A_T \cdot \left(T_a - T\right) + Q_{ag} + Q_D & (2) \end{cases}$$

Prima ecuaþie a sistemului provine din ecuaþia difuziunii convective ºi reprezintã ecuaþia diferenþialã de bilanþ de masã a solutului (A), iar ecuaþia a doua a sistemului provine din ecuaþia energiei ºi reprezintã ecuaþia diferenþialã de bilanþ termic. Dacã $Q_{ag} \approx 0$ ºi $Q_D \approx 0$ sistemul de ecuaþii diferenþiale devine:

$$\begin{cases} \dfrac{dC_A}{dt} = \dfrac{k_l \cdot \rho \cdot A}{m_l}\left(C_A^* - C_A\right) & (3) \\ \dfrac{dT}{dt} = \dfrac{\left(-\Delta H_d\right)\cdot k_l \cdot A \cdot \left(C_A^* - C_A\right)}{m_l \cdot Cp_l} + \dfrac{K \cdot A_T \cdot \left(T_a - T\right)}{m_l \cdot Cp_l} & (4) \end{cases}$$

Utilizând pentru sistemul de ecuaþii metoda de rezolvare numericã Euler, variabilele C_A ºi T se calculează incremental utilizând relaþiile (5) ºi (6) în care *i* reprezintã începutul iar *i+1* sfârºitul incrementului de timp:

$$C_{A,i+1} = C_{A,i} + f_1(C_{A,i};\ T_i)\Delta t \quad (5)$$

$$T_{i+1} = T_i + f_2(C_{A,i};\ T_i)\Delta t \quad (6)$$

Funcþiile $f_1(C_{A,i};\ T_i)$ ºi $f_2(C_{A,i};\ T_i)$ rezultã prin identificare din (3) ºi (4) ca fiind:

$$f_1\left(C_{A,i};T_i\right) = \frac{k_l \cdot \rho \cdot A \cdot (C_A^* - C_A)}{m_l} \quad (7)$$

$$f_2\left(C_{A,i};T_i\right) = \frac{\left(-\Delta H_d\right)\cdot k_l \cdot (C_A^* - C_A)}{m_l \cdot Cp_l} + \frac{K \cdot A_T \cdot \left(T_a - T\right)}{m_l \cdot Cp_l} \quad (8)$$

* *email: spetresc@ch.tuiasi.ro*

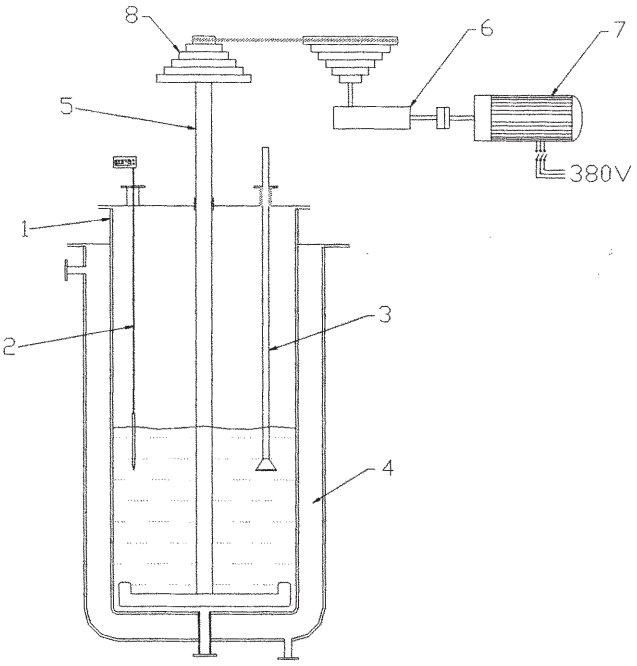

Fig. 1. Instalaþia experimentalã: 1 - recipient, 2 - termometru, 3 - dispozitiv de prelevare probe, 4- manta, 5-agitator ancorã, 6 reductor, 7 -electromotor, 8- sistem de transmisie)

Partea experimentalã

Determinãrile experimentale s-au efectuat cu ajutorul unei instalaþii de laborator care este prezentatã în figura 1.

Instalaþia este alcãtuitã dintr-un recipient din oþel inox (1) care are la partea superioarã un capac prevãzut cu douã racorduri: unul pentru introducerea soluþiei, materialului granular ºi a termometrului (2) ºi celãlalt pentru fixarea dispozitivului de prelevare a probelor (3). Acest dispozitiv permite prelevarea probelor din suspensie în mai puþin de 3 s fãrã a exista riscul de a antrena faza solidã. La exteriorul recipientului este fixatã o manta (4), iar în axul recipientului este montat un agitator tip ancorã cu douã braþe (5). Agitatorul este pus în legãturã cu un reductor (6) ºi electromotorul (7) prin intermediul unui sistem de transmisie a puterii (8) format din douã roþi de curea ºi cureaua de transmisie ce permite realizarea a 5 trepte de turaþie: 30, 50, 64, 81 ºi 128 rot/min.

Pentru realizarea investigãrii experimentale s-au utilizat granule de uree având diametrul mediu egal cu 2,25 mm ºi soluþie apoasã de uree de concentraþie 200 kg/m^3.

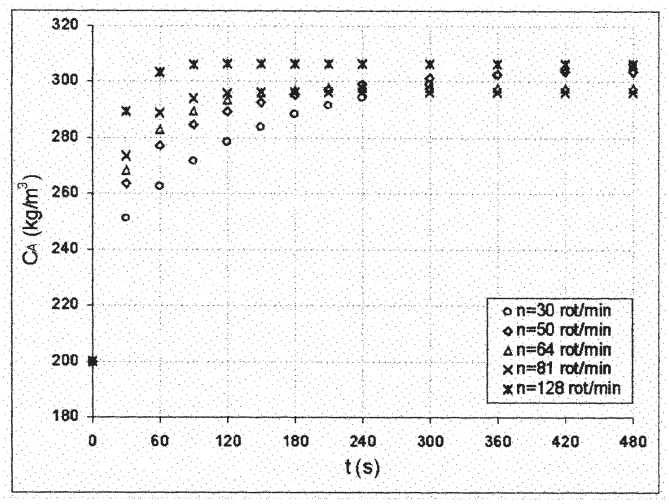

Fig. 2. Variaþia concentraþiei în timp $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$

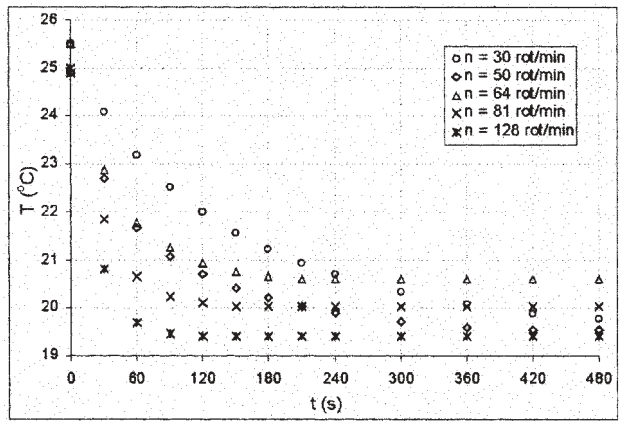

Fig. 3. Variaþia temperaturii în timp $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$.

Experimentele au fost efectuate la cele 5 turaþii ale agitatorului specificate ºi la un raport m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3. Pentru fiecare experiment s-au introdus în vasul cu agitare 2 L soluþie uree de concentraþie 200 kg/m^3 ºi temperatura de 25 ºC. S-a pus în funcþiune agitarea după care s-au adãugat granulele de uree, cântãrite în prealabil, ºi s-a pornit cronometrul. S-au prelevat probe de fazã lichidã ºi s-au determinat valorile temperaturii cu ajutorul termometrului digital (2) ce are rezoluþia de 0,1 ºC. Concentraþia ureei din probele de soluþii s-a determinat prin mãsurarea indicelui de refracþie. Prelevarea probelor

Tabelul 1

CONCENTRAÞIA ªI TEMPERATURA FAZEI LICHIDE DIN REACTOR

t (s)	n (rot/min)									
	30		50		64		81		128	
	C (g/l)	T (ºC)	C (g/l)	T (ºC)	C (g/l)	T (ºC)	C (g/l)	T (ºC)	C (g/l)	T (ºC)
0	200	25,5	200	24,9	200	25,5	200	24,9	200	25
30	254,29	24,1	263,57	22,3	268.57	21,8	273.57	21,5	289,14	19,9
60	275	22,4	287,14	19,8	295.71	19,4	301.43	19,1	310,57	18,5
90	279,29	20,9	299,29	19	302.14	18,8	307.86	18,6	312	18,4
120	283,57	20,6	302,14	18,8	305	18,7	308.57	18,5	312	18,4
150	287,86	20,4	302,86	18,7	307.14	18,6	308.57	18,5	312	18,4
180	293,57	20,1	305	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
210	297,14	19,9	306,43	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
240	301,43	19,8	308,57	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
300	303,57	19,6	309,29	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
360	307,14	19,5	309,29	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
420	308,57	19,4	309,29	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
480	310,71	19,4	309,29	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4
600	311	19,4	309,29	18,7	308.57	18,6	308.57	18,5	312	18,4

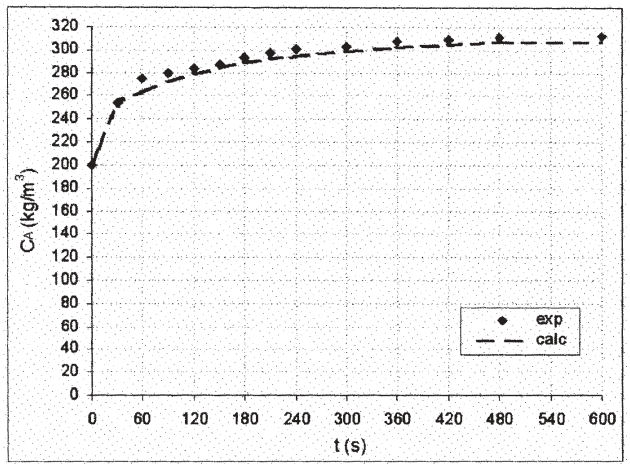

Fig. 4. Verificarea modelului matematic, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$, n = 30rot/min

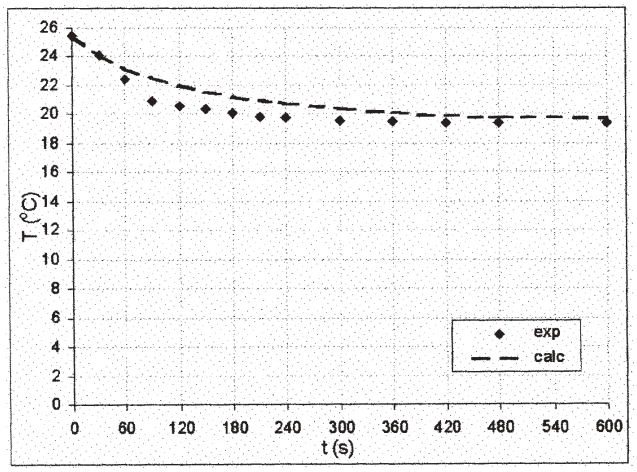

Fig. 5. Verificarea modelului matematic, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$, n = 30rot/min

s-a făcut la un interval de 30 s până la 240 s apoi la un interval de 60 s până la 600 s.

Rezultate ºi discuþii

Rezultatele experimentale privind variaþia concentraþiei ºi temperaturii soluþiei în timp sunt prezentate în tabelul 1.

Cu ajutorul modelului matematic propus, folosind metoda Euler, s-a calculat concentraþia ºi temperatura fazei lichide din dizolver. Coeficientul individual de transfer de masă solid-lichid s-a calculat cu ecuaþia criterială (9), din literatura de specialitate [17], ecuaþie care este valabilă pentru dizolvarea materialelor solide granulare cu particule sferice în recipiente cu agitare prevăzute cu agitator tip ancoră.

$$Sh = 0{,}048 \cdot Re^{0{,}68} \cdot Sc^{0{,}5} \qquad (9)$$

Proprietăþile fizice: densitatea, vâscozitatea ºi căldura specifică a fazei lichide, concentraþia de echilibru a solutului ºi coeficientul de difuzie al acestuia în faza lichidă se iau din literatură [4, 9, 10]. Rezultatele obþinute sunt prezentate grafic în figurile 2 ºi 3.

Pentru a se putea face o comparaþie între rezultatele obþinute din calcul pe baza modelului matematic ºi valorile experimentale ale concentraþiei ºi temperaturii s-au reprezentat pe aceleaºi grafice valorile determinate experimental ºi cele calculate din model. Din figurile 4-7 se observă mici diferenþe între valorile temperaturii ºi concentraþiei calculate pe baza modelului propus faþă de rezultatele experimentale. Se poate constata că spre sfârºitul procesului de dizolvare nu se înregistrează o creºtere a temperaturii fazei lichide deoarece fluxul termic

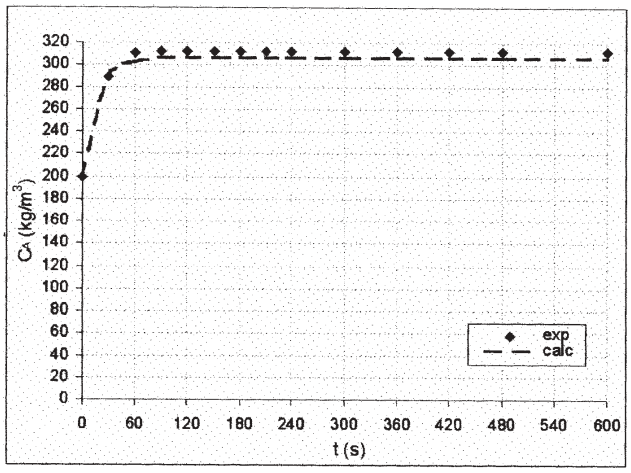

Fig. 6. Verificarea modelului matematic, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$, n = 128 rot/min

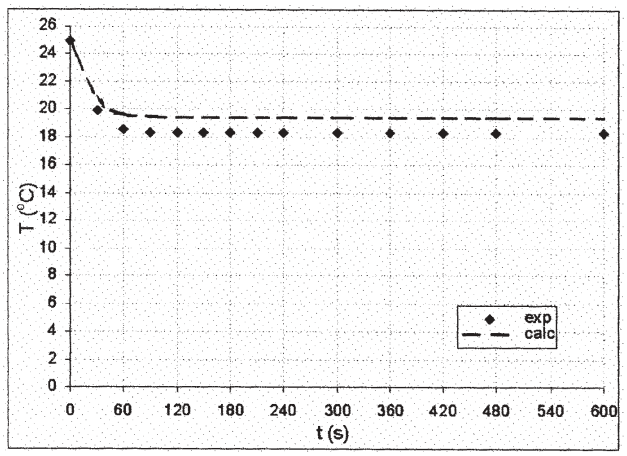

Fig. 7. Verificarea modelului matematic, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$, n = 128rot/min ,

transferat din exterior este mic. Rezultă că modelul matematic propus poate fi folosit pentru a obþine distribuþia concentraþiei ºi temperaturii în timp - la diferite valori ale turaþiei agitatorului, concentraþiei iniþiale a fazei lichide, temperaturii iniþiale a fazei lichide - fără a mai fi nevoie de determinări experimentale, ceea ce duce la economie de material, timp ºi energie.

Pe baza valorilor concentraþiei ºi temperaturii determinate din modelul matematic s-a calculat gradul de dizolvare η_A utilizând relaþia:

$$\eta_A = \frac{V_l^0\left(\rho_l^0 C_A - \rho_l C_A^0\right)}{m_S^0\left(\rho_l - C_A\right)} \qquad (10)$$

Din figura 8 se observă, aºa cum era de aºteptat, că gradul de dizolvare este influenþat pozitiv de creºterea turaþiei agitatorului.

În continuare s-a calculat viteza de dizolvare a granulelor cu ajutorul ecuaþiei:

$$v_D = \frac{\rho_S \cdot d_p^0}{6}\left(1 - \eta_A\right)\frac{d\eta_A}{dt} \qquad (11)$$

Această ecuaþie rezultă din relaþia de definiþie a vitezei de dizolvare considerând granulele de formă sferică, identice ºi agitarea perfectă, viteza de dizolvare a unei granule fiind egală cu viteza de dizolvare a tuturor granulelor.

În figura 9 este reprezentată grafic dependenþa vitezei de dizolvare în funcþie de timp, la diferite turaþii ale agitatorului. Se observă o scădere a vitezei de dizolvare în timp care se explică prin scăderea suprafeþei de transfer

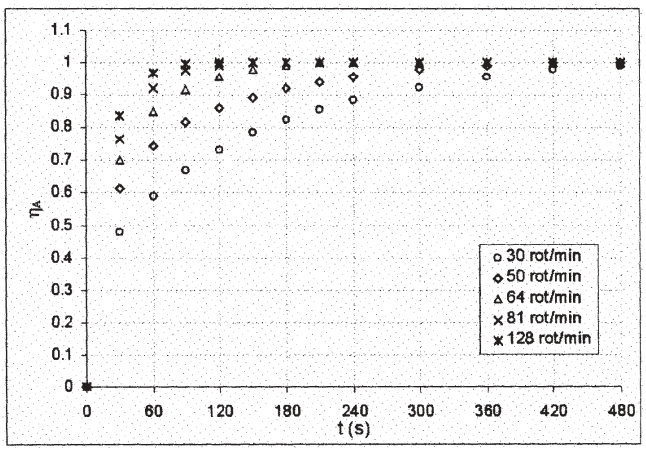

Fig. 8. Dependenţa gradului de dizolvare în funcţie de timp, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$

de masă datoritã micºorãrii diametrului particulelor. De asemenea forţa motrice a procesului de transfer se micºorează ca urmare a concentrãrii fazei lichide în timp.

Figura 10 prezintã variaţia vitezei de dizolvare funcţie de turaţie la diferite durate. Transferul de masã este influenţat pozitiv de creºterea turaţiei agitatorului datoritã micºorãrii grosimii stratului limitã de la suprafaţa particulelor unde este concentratã rezistenţa la transferul de masã.

Coeficientul individual de transfer de masã k_l, la dizolvarea unor granule aflate în suspensie într-o soluţie s-a calculat cu ajutorul ecuaţiei urmãtoare:

$$v_D = k_l\left(C_A^i - C_A\right) \qquad (12)$$

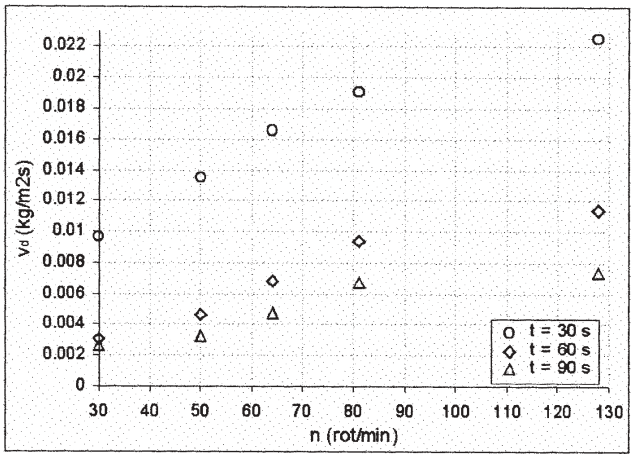

Fig. 10. Dependenţa vitezei de dizolvare în funcţie de turaţie

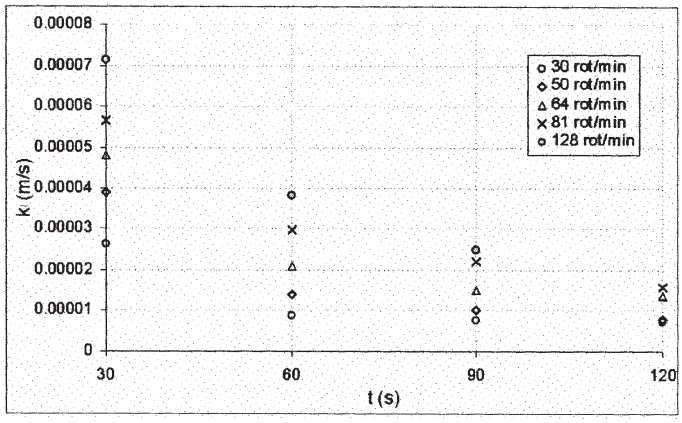

Fig. 11. Variaţia coeficientului individual de transfer de masã în timp, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$

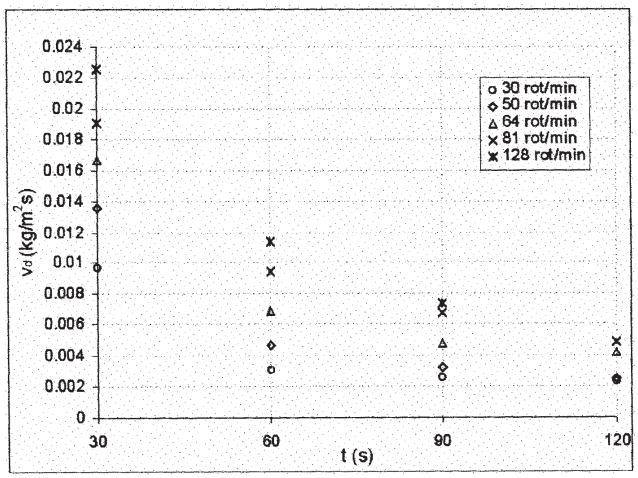

Fig. 9. Variaţia vitezei de dizolvare în timp, $m_S^0/V_l^0 = 150 kg/m^3$,

Întrucât la interfaţã se atinge echilibrul, în calcule concentraţia la interfaţa solid- lichid C_A^i se înlocuieºte cu concentraţia solutului la echilibru: C_A^*.

În figura 11 este prezentatã variaţia în timp a coeficientului individual de transfer de masã k_l, la diferite turaţii ale agitatorului. Dupã cum se poate observa din aceastã figurã, coeficientul individual de transfer de masã are aceeaºi comportare în timp ca ºi viteza de dizolvare.

Pe baza valorilor obţinute pentru coeficientul k_l s-a calculat coeficientul de transfer de masã mediu ºi numãrul Sherwood utilizând relaţiile:

$$\bar{k}_l = \frac{1}{t}\int_0^t k_l(t)dt \qquad (13)$$

$$Sh = \frac{\bar{k}_l \cdot d}{D_A} \qquad (14)$$

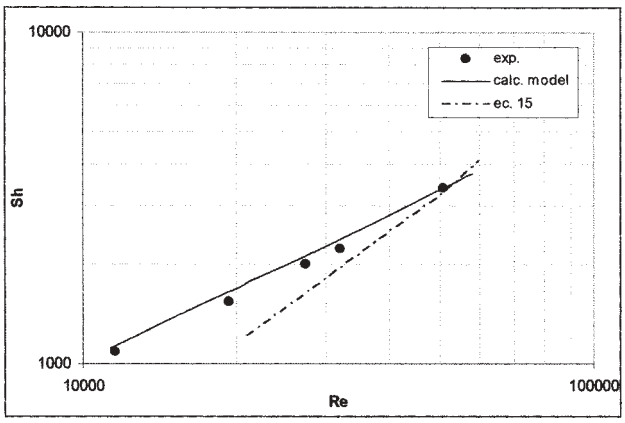

Fig. 12. Dependenţa numãrului Sherwood mediu în funcţie de numãrul Reynolds mediu.

Valorile obţinute pentru numãrul Sh prin calcul pe baza modelului matematic propus au fost reprezentate în funcţie de numãrul Reynolds într-un grafic cu scarã logaritmicã, figura 12.

Utilizând relaţiile (10)÷(14) ºi valorile experimentale ale concentraţiei ºi temperaturii fazei lichide s-au determinat valorile medii experimentale ale numãrului Sh care sunt reprezentate grafic în figura 12.

Întrucât literatura de specialitate nu conţine date referitoare la dizolvarea solidelor în vase cu agitator tip ancorã, pentru a compara totuºi rezultatele experimentale obţinute de noi cu cele existente în literatura de specialitate s-a utilizat o ecuaţie criterialã [3] care este valabilã însã pentru dizolvarea solidelor în vase cu agitator turbinã:

$$Sh = 2{,}7 \cdot 10^{-5} \left(\frac{D}{d}\right)^{1,8} \cdot Re^{1,4} \cdot Sc^{0,5} \qquad (15)$$

Rezultatele obţinute pe baza ecuaţiei (15) sunt de asemenea reprezentate în figura 12.

După cum se poate constata există o discordanţă evidentă între rezultatele experimentale din această lucrare şi cele din literatură, în special la valori ale numărului Reynolds mai mici de 30.000, datorită faptului că transferul de masă în vase cu agitare este influenţat de sistemul de agitare şi de condiţiile de experimentare. Totuşi la valori ale numărului Reynolds mai mari de 40.000 concordanţa dintre datele experimentale proprii şi cele din literatură este bună.

Diagrama din figura 2 relevă de asemenea o bună concordanţă între rezultatele experimentale din această lucrare şi cele obţinute prin calcul pe baza modelului matematic propus.

Concluzii

În această lucrare s-a prezentat un studiu al transferului de masă la dizolvarea solidelor în regim neadiabatic-neizoterm, într-un vas cu agitare cu funcţionare discontinuă. S-a stabilit un model matematic al procesului care permite calculul distribuţiei concentraţiei solutului şi al temperaturii din vas în funcţie de timp. De asemenea s-a determinat experimental variaţia concentraţiei solutului, temperaturii soluţiei, a vitezei de dizolvare şi a coeficientului de transfer de masă în funcţie de timp utilizând soluţie apoasă de uree şi granule de uree. Datele experimentale au fost utilizate pentru verificarea modelului matematic propus. Modelul matematic propus a fost utilizat de asemenea pentru studiul influenţei turaţiei agitatorului şi a raportului celor două faze asupra gradului de dizolvare, a vitezei de dizolvare şi asupra coeficientului de transfer de masă.

Notaţii

A- aria suprafeţei de transfer de masă, m^2;
C_A - concentraţia solutului din vas la un moment dat, kg/m^3;
C^*_A - concentraţia de echilibru a solutului, kg/m^3;
C^i_A - concentraţia la interfaţa solid-lichid, kg/m^3;
C^o_A - concentraţia solutului în momentul iniţial, kg/m^3;
Cp_l – căldura specifică a fazei lichide, J/(kgK);
d – diametrul agitatorului, m;
D – diametrul vasului de agitare;
D_A - coeficientul de difuzie al solutului în faza lichidă, m^2/s;
d_p – diametrul granulelor la un moment dat, m;
d^o_p – diametrul granulelor în momentul iniţial, m;
ΔH_d – efectul termic al procesului de dizolvare, J/kg;
g - acceleraţia gravitaţională, m/s^2;
k_l - coeficient individual de transfer de masă solid - lichid, m/s;
m_s – masa granulelor din vasul cu agitare (la un moment dat);
m^o_s - masa fazei lichide în momentul iniţial, kg;
m_p – masa unei particule;
m_l – masa fazei lichide din vas, kg;
n - turaţia agitatorului;
Re - numărul Reynolds $Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\eta}$;
Sc - numărul Schmidt $Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_A}$;
Sh - numărul Sherood $Sh = \frac{kl \cdot d}{D_A}$;
T – temperatura fazei lichide din interiorul vasului cu agitare, K ;
T_a – temperatura mediului exterior (aer), K;
t – durata, s;
K- coeficient global de transfer de căldură, W /(m^{2}k);
η_A– gradul de dizolvare;
η – vâscozitatea fazei lichide, Pa . s;
ρ_1– densitatea fazei lichide, kg/m^3;
ρ^o_i - densitatea fazei lichide în momentul iniţial, kg/m^3;
ρ_s – densitatea fazei solide, kg/m^3;
v_D – viteza de dizolvare, kg/(m^2 . s);
V^o_l- volumul fazei lichide iniţiale, m^3;
Q_{ag} - energia mecanică a sistemului de agitare disipată sub formă de căldură, W;
Q_D- energia termică acumulată de recipient şi agitator, W..

Bibliografie

1.RUCKENSTEIN, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **8**, nr.12, 1957, p. 749
2.UHL, V., GRAY, J., Mixing. Theory and Practice, Academic Press, New York, 1967
3.STERBACEK, Z., TAUSC, P., Amestecarea, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969
4.*** , Spravochnik azotchika, tom 2, Izd. Khimiya, Leningrad, 1969.
5.LEVINS, D., M., GLASTONBURY, J., R., Chemical Engineering Science, **27**, 1972, p. 537
6.GARSIDE, J., MULLIN J., W., DAS, S., N., Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, nr. 4, 1974, p. 299
7.BLASINSKI, H., PUC, K., W., Inst. Chem. Eng., **15**, nr. 3, 1975, p. 409
8.BOON-LONG, S., LAGUERIE, C., COUDERC, I., P., Chemical Engineering Science, **33**, nr. 7, 1978, p. 813
9.PAVLOV, A., F., ROMANKOV, P.,G., NOSKOV, A., A., Procese şi aparate în ingineria chimică. Exerciţii şi probleme, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981
10.CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C., POPA, O., Tehnologia îngrăşămintelor minerale, vol. I, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1983
11.PERRY, R., H., GREEN, D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mc Grow-Hill Book Company, New York, 1984
12.INOUE, A., TSUJINO, T., Industrial Engineering Chem. Process Dess Dev., **23**, 1984, p. 122
13.WEBSTER, G., TAVARE, N., S., Chemical Engineering Science, **41**, nr. 9, 1986, p. 2446
14.MAZUMDAR, D., KAJANI, S., K., GHOSH, A., Chem. Eng. J., **61**, nr. 8, 1990, p. 339
15.BLASINSKI H., PUC K. W., Inst. Chem. Eng., **15**, nr. 3, 1975, p. 409
16.MASIUK, S., Chem. Ehg. J., **83**, nr.2, 2001, p. 139
17.PETRESCU, S., DIACONESCU, R., DOBOşa, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **53**, nr.11, 2002, p. 770
18.SPIDLA, M., SINEVIC, V., JAHODA, M., MACHON, V., Chem. Eng. J., **113**, nr.1, 2005, p. 73
19.PETRESCU, S., BALASANIAN, I., Procese de transfer de masă solid-lichid, **I**. Dizolvarea solidelor, Casa de Editură Venus, Iaşi, 2005
20.BHATTACHARYA, A., Chem. Eng. Process, **46**, nr. 6, 2007, p. 573

Intrat în redacţie: 11.09.2006