Гоцький Я. Г., аспірант, ORCID: 0000-0002-2708-6401,

Степанюк А. Р., канд. техн. наук

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ

просп. Перемоги, 39, 03056 Київ, Україна, e-mail: yaroslavgottskyi@gmail.com, arstepaniuk@gmail.com

Створення гранульованих композиційних матеріалів з багатошаровою структурою

Гранульовані продукти широко застосовуються в багатьох галузях промисловості для виробництва ліків, продуктів харчування, добрив та інших матеріалів. У залежності від морфологічної будови гранули поділяються на однокомпонентну, одношарову, гранулу з композиційною оболонкою, багатошарову гранулу, каркасну та їх комбінації. Розглянуто технологічні засади грануляції водних розчинів сульфату амонію з домішками гуматів, карбонату кальцію та інших компонентів з утворенням багатошарових композиційних гранул у грануляторі псевдозрідженого шару. Досліджено процеси зневоднення та масової кристалізації під час грануляції, вплив швидкості сушіння і домішок на структуру гранульованого матеріалу. У процесі масової кристалізації тонкої рідинної плівки багатокомпонентних розчинів сульфату амонію на твердій частинці, при досягненні концентрації насичення за рахунок видалення розчинника відбуваються процеси утворення зародків та росту кристалів з формуванням каркасу з кристалів сульфату амонію між якими рівномірно розміщуються домішки органіки та інших компонентів. Отримані гранули сульфату амонію з домішками гумінових сполук мають композиційну багатошарову структуру кристалів сульфату амонію з рівномірним розподіленням компонентів у вигляді включень. *Бібл. 14, рис. 4.*

Ключові слова: грануляція, морфологічна будова, псевдозріджений шар, зневоднення, кристалізація

Гранульовані продукти широко застосовуються в багатьох галузях промисловості для виробництва ліків, каталізаторів у нафтопереробці та органічному синтезі, продуктів харчування, виробництва добрив та інших продуктів. У залежності від морфологічної будови гранули поділяються на однокомпонентну, одношарову, гранулу з композиційною оболонкою, багатошарову гранулу, каркасну та їх комбінації [1].

Гранульований продукт з багатьма мікрошарами, товщина яких близько 50 – 100 мкм, дає можливість отримати матеріал з новими характеристиками. Основними характеристиками гранульованого матеріалу з композиційною багатошаровою структурою є розміри частинок, форма, пористість, розподілення компонентів та структурних одиниць і товщина мікрошарів [2].

Структуру багатошарової композиційної гранули можливо досягти шляхом багаторазової масової кристалізації диспергованої на початковий центр грануляції гетерогенної рідкої фази. У випадку використання гетерогенної рідкої

фази, яка складається з дисперсної фази та речовини, яка при фазовому переході з рідкої до твердої фази виконуватиме роль матриці в сформованому об'ємі гранули.

Встановлено, що дану структуру гранули найбільш доцільно досягти в апаратах псевдозрідженого шару, основною перевагою яких при зневодненні та пошаровій масовій кристалізації гетерогенних рідких розчинів з вмістом розчинника понад 50 % і вмісту 40 % сухих речовин забезпечує високий коефіцієнт застосування теплоти, величина якого перевищує 60 % [2].

Сучасний стан розробок конструкцій грануляторів псевдозрідженого шару включає велику різноманітність грануляторів, які різняться за типами конструкцій (циліндричні та прямокутні), способом подачі рідкої фази і організацією процесу (безперервної та періодичної дії). Розробленням та виготовленням грануляторів псевдозрідженого шару займаються компанії Glatt, GEA, Okawara, Senieer та багато інших виробників [3–6]. Найбільш поширеними конструкці-

ями, які застосовуються в промисловості є циліндричні, циліндрично-конічні гранулятори псевдозрідженого шару з верхньою чи нижньою подачею рідкої фази через форсунку. Перевагами даних типів апаратів є їх простота конструкцій, керуванням технологічним процесом і велика кількість модульних конструкцій (труб Вурстера та ін.), які дозволяють реалізувати режими капсулювання, пошарової грануляції гомогенними розчинами. Основним недоліком даного типу апарату є складність грануляції гетерогенних рідких сумішей внаслідок використання пневматичних форсунок та можливе утворення застійних зон, які знижують ефективність тепломасообмінних процесів.

Грануляція водних розчинів сульфату амонію з домішками гуматів, карбонату кальцію та інших компонентів проводиться в грануляторі псевдозрідженого шару. Принципову схему реалізації даного процесу наведено на рис. 1.

Рис. 1. Технологічні зони у процесі грануляції у апараті псевдозрідженого шару [2, 8, 9]: I – зона інтенсивного теплообміну; II – зона висхідного потоку; III – зона зрошення; IV – зона низхідного потоку (релаксації); H_0 – початкова висота шару, м; T_{g1} , T_{g2} – температура теплоносія на вході та виході, °C; T_L – температура розчину, °C; G – масова витрата газового теплоносія, кг/с; L – масова витрата розчину, кг/с.

Основними параметрами проведення процесу грануляції є температури та масові витрати теплоносія і розчину, склад розчину і гідродинамічний режим, який визначає інтенсивність тепло- та масообмінних процесів. Температура та масові витрати газового теплоносія визначають шви-

дкість процесу сушіння за рахунок конвективного теплообміну. Масові витрати рідкої фази, яка подається на розпилення, визначають механізм проведення процесу грануляції. У грануляторах псевдозрідженого шару реалізуються агломераційний та пошаровий механізми грануляції, який визначає властивості отриманих гранул.

У випадку агломераційного режиму гранули заданого дисперсного складу формуються за рахунок об'єднання порошкоподібних матеріалів в гранули шляхом їх об'єднання з допомогою так званих «твердих містків». У випадку пошарового механізму грануляції відбувається багаторазове розпилення розчину на початковий центр грануляції з його подальшим зневодненням та кристалізацією (рис. 2) [7].

Рис. 2. Механізм пошарової грануляції: 1 – тверда частинка; 2 – краплина; 3 – плівка рідини; 4 – мікро-шари; D_0 – початковий діаметр центру грануляції, м; d_{dr} – діаметр краплини, м; Δ_r – товщина плівки, м; δ_m – товщина викристалізованого мікро-шару, м; Q_g, Q_p – кількість теплоти з газової фази та нагрітої частинки, Дж; S – сумарна товщина мікро-шарів, м; m_w – маса випареної води, кг.

Процес грануляції у псевдозрідженому шарі попередніми авторами умовно можна розділити на 4 зони, в кожній з яких реалізується деякий елементарний процес (див. рис.1) [8]. У зоні інтенсивного тепло-масообміну (зона I) відбувається нагрівання початкового центру грануляції до температури шару, завдяки конвекції та теплопровідності. У зоні висхідного потоку (зона II) тверді частинки продовжують нагріватись потоком повітря, в даній технологічній зоні найважливішим процесом є процес взаємодії газового потоку з твердими частинками. Закономірності даного процесу визначаються гідродинамічним режимом псевдозрідження. У зоні зрошення (зона III) відбувається зволоження нагрітих початкових центрів грануляції рідкою фазою. У зоні низхідного потоку (зона IV) відбувається інерційне винесення зволжених твердих часточок, їх зневоднення.

Процес формування багат шарової структури у апараті псевдозрідженого шару забезпечується наступним багато циклічним проведенням процесів зрошення, випаровування розчинника та масової кристалізації (див. рис. 2). Відповідно кожен цикл формує один мікрошар композиційного матеріалу на попередньому з поступовим приростом еквівалентного діаметру гранули. Стійкість кінетики процесу грануляції у апараті залежить від якості утримання за допомогою адгезійно-сорбційних сил та нерозривності тонкої плівки рідкої фази на твердій частинці [10].

У процесах зневоднення розчинів чи суспензій з високим вмістом розчинника, в яких в процесі відбуваються кристалізація, процес сушіння може відбуватись в низькотемпературному та високотемпературному етапах випаровування, наявність яких залежить від різниці температури газового теплоносія та температури кипіння розчину. У випадку, якщо температура теплоносія вища, ніж температура кипіння розчину, кінетика процесу сушіння характеризується обома етапами, тривалість яких визначається за термограмами сушіння [11]. Внаслідок того, що тверда частинка попередньо проходячи через технологічні зони апарату (І та ІІ), нагрілась до заданої температури шару, яка визначає швидкість випаровування рідкої плівки, яка поглинається в пори гранули. При цьому кількість теплоти, яка підводиться з газового потоку та поверхні нагрітої твердої частинки в даному періоді підводиться на випаровування розчинника [12]. Швидкість випаровування розчинника в процесі зневоднення в даному періоді є визначальним параметром, величина якого впливає на тривалість формування мікрошару на поверхні гранул у апараті псевдозрідженого шару. При низьких швидкостях випаровування утворюються гранули з високою пористістю, що може стати причиною формування неякісних гранул [13].

Процес масової кристалізації водного розчину сульфату амонію з домішками гуматів, карбонату кальцію, кістяного борошна та інших компонентів проводиться за ізотермічних умов. Ефективність даного процесу насамперед залежить швидкості досягнення стану пересичення в розчині, за якого відбувається утворення зародків кристалів сульфату амонію.

У даному процесі, основними параметрами є величина критичного розміру зародка, яка визначає розмір стабільного зародку, який не

буде розчинений і кількість утворених зародків на одиницю об'єму. Враховуючи відносну малість товщини рідкої плівки, перемішування плівки потоком газового теплоносія і зштовхуванням зволжених гранул приймаємо припущення щодо малості градієнту концентрацій по товщині плівки, тому зміна концентрації залежить тільки від інтенсивності випаровування розчинника. Після цього сформовані зародки починають рости за рахунок дифузійного перенесення з насиченого розчину. Процеси утворення зародків та росту кристалів можуть відбуватись як послідовно або одночасно.

Для спрощення фізичної моделі вважаємо процеси утворення зародків та їх росту послідовними. Об'єм рідкої плівки в процесі випаровування та масової кристалізації з часом зменшується, та при досягненні концентрації, яка чисельно рівна концентрації сухих речовин товщина плівки стане незмінною, далі вважаємо величину діаметру гранули сталою, (рис. 3).

Фазовий перехід у пересиченому розчині відбувається для одного компоненту чи декількох, у випадку кристалізації водних розчинів сульфату амонію з домішками гумінових сполук кристалізується сульфат амонію, розчинні та нерозчинні домішки розміщуються між сформованих кристалів, які виконують роль матриці, яка утримує в собі інші компоненти суміші. Отримані гранули та зріз гранули органіко-мінеральних добрив наведено на рис. 4.

Рис. 3. Процес масової кристалізації краплини сульфату амонію на твердій частинці: а, б – нанесення краплини на нагрітий початковий центр грануляції при $\tau=0$ с; в, г – сорбція та формування кристалічного каркасу на поверхні краплини при $\tau=\tau_{кр}$; 1 – дозатор розчину; 2 – термопара; 3 – рідина плівка; 4 – початковий центр грануляції.

Рис. 4. Загальний вигляд гранульованого продукту: 1 – мікрошари; 2 – ядро.

Основними параметрами, які впливають на процес ізотермічної масової кристалізації є концентрація розчинних і нерозчинних компонентів, температури проведення процесу, товщини диспергованої плівки на твердій сферичній частинці.

Також на кінетику процесу масової кристалізації гетерогенних водних сумішей, які містять в собі розчинні та нерозчинні компоненти значний вплив мають pH , сила поверхневого натягу та в'язкість розчину. При наявності компонентів органічного походження таких як гуматів, золи, кістяного борошна – існує достатня вільна поверхня мікрокристалів сульфату амонію для формування кристалічного каркасу з сульфату амонію, тому важливим є визначення критичного вмісту домішок [14].

На зрізі отриманих композиційних багатошарових гранул сульфату амонію з домішками гуматів, золи зображено початковий центр грануляції 1, на якому розміщуються композиційні мікрошари 2 кристалічного каркасу сульфату амонію з домішками гуматів, що підтверджує багатошарову композиційну структуру гранульованого продукту (див. рис. 4).

Висновки

Розглянуто технологічні засади грануляції водних розчинів сульфату амонію з домішками гуматів, карбонату кальцію та інших речовин з утворенням багатошарових композиційних гранул у грануляторі псевдозрідженого шару. Обґрунтовано роль процесів зневоднення та масової кристалізації під час грануляції гетерогенних рідких систем, визначено важливість даних процесів на структуру гранульованого продукту. При зневодненні водних розчинів у апараті після формування тонкої рідинної плівки за рахунок сорбційних сил на поверхні нагрітої твердої частинки відбувається процеси випаровування та масової кристалізації сульфату амонію. Ефективність даного процесу насамперед залежить від інтенсивності випаровування розчинника та швидкості досягнення стану пересичення в розчині. Процес масової кристалізації диспергованої рідинної плівки на твердих часточках складається з процесів утворення зародків та їх росту. Процес утворення зародків характеризується величиною критичного розміру зародку та кількості зародків на одиницю об'єму. Вміст органічних та інших домішок у складі розчину впливає на інтенсивність проведення процесу ізотермічної масової кристалізації сульфату амонію. Важливим є експериментальне визначення впливу концентрації домішок на структуру кристалів сульфату амонію та визначення умов для формування якісного мікрошару. Аналіз структури гранульованих композиційних вказує на розміщення домішок органічних речовин у вигляді суспендованих включень у кристалічному каркасі сульфату амонію. Підтверджено, що отримані гранули композиційного гранульованого добрива мають композиційну багатошарову структуру з рівномірним розподіленням компонентів добрива в об'ємі гранули.

Список літератури

1. Arshady, R. Microcapsules for food. Journal of Microencapsulation. 1993. Vol. 10, № 4. P. 413–435.
2. Корнієнко Я.М., Сачок Р.В., Гайдай С.С. та ін. Кінетика процесу створення органо-мінерально-гумінових добрив. Наук. праці Одеської нац. академії харчових технологій. 2015. Вип. 47, Т. 1, С. 167–170.
3. Оборудование с псевдоожиженным слоем/Glatt. — https://www.glatt.com/fileadmin/user_upload/content/pdf_downloads/Produktbroschueren/russisch/Wirbelschichtanlagen_RU_141022.pdf / (18.05.2020).

4. GEA Drying and Particle Formation for the FOOD Industry. — https://www.gea.com/en/binaries/GEA%20Drying%20and%20Particle%20Formation%20Solutions%20for%20the%20FOOD%20Industry_tcm11-23917.pdf (дата звернення 18.05.2020).
5. Product range. Drying apparatus /Okawara. URL: — <http://www.okawara-mfg.com/english/products/> (дата звернення 18.05.2020)
6. Fluid bed granulator, Fluid Bed Granulation, Fluidized Bed Granulator/Senieer. — <https://www.senieer.com/fluid-bed-granulator> (18.05.2020).
7. Srivastava, S., Mishra, G. Fluid bed technology: overview and parameters for process selection. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research. 2010. Vol. 4, № 2. P. 236–246.
8. Корнієнко Я.М., Гайдай С.С., Любека А.М., Турко С.О. Гідродинаміка струменево-пульсаційного режиму псевдозрідження з наведеною циркуляцією. Міжнародний науковий журнал. 2016. Т. 2, № 5. С. 101–106.
9. Kornienko, Y., Hayday, S., Liubeka, A., Martynuk, O. Kinetic laws of the process of obtaining complex hu- mic-organic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator. Ukrainian Food Journal. 2016. № 5, Iss. 1. P. 144–154.
10. Гоцький Я.Г., Степанюк А.Р. Дослідження процесів теплообміну при виробництві гранульованих органіко- мінеральних добрив. Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання : 36. тез доп. XVI Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Київ, 22–23 квітня 2019 р.). Київ : НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2019. С. 39–40.
11. Долинский А.А., Иваницкий Г.К. Оптимизация процессов распылительной сушки. Киев : Наук. думка, 1984. 240 с.
12. Иваницкий Г.К., Целень Б.Я. Тепло- и массообмен при испарении и конденсационном росте капель в воздухе и в перегретом паре. Промислова теплотехніка. 2009. Т. 31, № 6. С. 56–63.
13. Tsotsas, E. On the combination of particle formation and drying kinetics. In: Proceedings of the 3rd European Drying Conference. 2011. P. 26–28.
14. Корнієнко Я.М., Мартинюк О.В. Ізотермічна кристалізація сульфату амонію з органічними домішками. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2011. Т. 8, № 2. С. 16–19.

Надійшла до редакції 26.05.20

Гоцький Я.Г., аспірант, ORCID: 0000-0002-2708-6401,

Степанюк А.Р., канд. техн. наук

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев

ул. Политехническая, 39, корпус 19, 03056 Киев, Украина, e-mail: yaroslavgotskyi@gmail.com, arstepaniuk@gmail.com

Создание гранулированных композиционных материалов с многослойной структурой

Гранулированные продукты широко применяются во многих отраслях промышленности для производства лекарств, продуктов питания, удобрений и других материалов. В зависимости от морфологического строения полученные в результате технологического процесса гранулы разделяются на однокомпонентную, однослойную, гранулу с композиционной оболочкой, многослойную гранулу, каркасную и их комбинации. Рассмотрены технологические основы грануляции водных растворов сульфата аммония с примесями гуматов, карбоната кальция и других веществ с образованием многослойных композиционных гранул в грануляторе псевдоожиженного слоя. Исследованы процессы обезвоживания и массовой кристаллизации при грануляции, влияние скорости сушки и примесей на структуру гранулированного материала. В процессе массовой кристаллизации тонкой жидкостной пленки многокомпонентных растворов сульфата аммония на твердой частице, при достижении концентрации насыщения за счет удаления растворителя происходят процессы образования зародышей и роста кристаллов с формированием каркаса из кристаллов сульфата аммония между которыми равномерно размещаются примеси органики и других компонентов. Полученные гранулы сульфата аммония с примесями гуминовых соединений имеют композиционную многослойную структуру кристаллов сульфата аммония с равномерным распределением компонентов в виде включений. *Библ. 14, рис. 4.*

Ключевые слова: грануляция, морфологическое строение, псевдоожиженный слой, обезвоживание, кристаллизация.

Hotskiy Ya.G., PhD Student, ORCID: 0000-0002-2708-6401,
Stepaniuk A.R., Candidate of Technical Sciences

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv
39, Polytechnichna Str., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: yaroslavgotskiy@gmail.com, arstepaniuk@gmail.com

Creation of Granular Composite Materials with Multilayer Structure

Granular products are widely used in many industries for the production of drugs, food products, fertilizer production, etc. Depending on the morphological structure, the granules are divided into one-component, single-layer, composite-coated granule, multilayer granule, frame granule, and combinations thereof. In this paper, we consider, as an example, the technological basis of granulation of aqueous solutions of ammonium sulfate with impurities of humates, calcium carbonate and other substances with the formation of multilayer composite granules in a fluidized bed granulator. The processes of dehydration and mass crystallization during granulation, the influence of drying rate and impurities on the structure of granular material are studied. In the process of mass crystallization of a thin liquid film of multicomponent solutions of ammonium sulfate on a solid particle, when the saturation concentration is reached by removing the solvent, the processes of nucleation and crystal growth occur with the formation of a framework of ammonium sulfate crystals between which organic matter and other components are evenly distributed. The obtained granules of ammonium sulfate with impurities of humic compounds have a composite multilayer structure of crystals of ammonium sulfate with a uniform distribution of components in the form of inclusions. Ref. 14, Fig. 4.

Keywords: granulation, morphological structure, fluidized bed, dehydration, crystallization.

References

1. Arshady, R. Microcapsules for food. *Journal of Microencapsulation*. 1993. 10 (4), pp. 413–435.
2. Kornienko Y.M., Sachok R.V., Gaidai S.S., Martyniuk O.V., Kurinovskiy O.V., Lubeka A.M. [Kinetics of the process of creating organo-mineral humic fertilizers]. *Naukovi praci Odes'koi' nacional'noi' akade-mii' harchovyh tehnologij*. Scientific works of the Odessa National Academy of Food Technologies. 2015. Iss. 47, Vol. 1, pp. 167–170. (Ukr.)
3. [Equipment with a fluidized bed] / Glatt. — https://www.glatt.com/fileadmin/user_upload/content/pdf_downloads/Produktbroschueren/russisch/Wir-belschichtenanlagen_RU_141022.pdf (18.05.2020) (Rus.)
4. GEA Drying and Particle Formation for the Food Industry. — https://www.gea.com/en/binaries/GEA%20Drying%20and%20Particle%20Formation%20Solutions%20for%20the%20FOOD%20Industry_tcm11-23917.pdf (Accessed 018.05.2020).
5. Product range. Drying apparatus. Okawara. — <http://www.okawara-mfg.com/english/product> (Accessed 18.05.20).
6. Fluid bed granulator, Fluid Bed Granulation, Fluidized Bed Granulator/Senier. — <https://www.senier.com/fluid-bed-granulator> (Accessed 18.05.2020).
7. Srivastava, S., Mishra, G. Fluid bed technology : overview and parameters for process selection. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*. 2010. 4 (2). pp. 236–246.
8. Kornienko Y.M., Gaidai S.S., Lubeka A.M., Turko S.O. [Hydrodynamics of jet-pulsation mode of fluidization with directional circulation]. *Mizhnarod-nyj naukovyj zhurnal*. [International scientific journal]. 2016. 2 (5). pp. 101–106. (Ukr.)
9. Kornienko Y., Hayday S., Liubeka A., Martyniuk O. Kinetic laws of the process of obtaining complex humic-organic-mineral fertilizers in the fluidized bed granulator. *Ukrainian Food Journal*. 2016. No. 5, Iss. 1. pp. 144–154.
10. Hotskiy Ya.H., Stepanyuk A.R. [Research of heat exchange processes in the production of granular organo-mineral fertilizers]. *Resursoenergozberigajuchi tehnologii' ta obladnannja : Zbirnyk tez dopovi-dej XVI Mizhnarodnoi' naukovo-praktychnoi' konferencii' studentiv, aspirantiv i molodyh vchenyh*. (Kyiv, April 22–23, 2019). Kyiv : NTUU «Igor Sikorsky KPI», 2019, pp. 39–40. (Ukr.)
11. Dolinsky A.A., Ivanitsky G.K. [Optimization of spray drying processes: monograph]. Kyiv: Naukova dumka, 1984. 240 p. (Rus.)
12. Ivanitsky G.K., Tselen B.Ya. [Heat and mass transfer during evaporation and condensation growth of droplets in air and in superheated steam]. *Promyslova teplotehnika*. [Industrial heat engineering]. 2009. 31 (6). pp. 56–63. (Rus.)
13. Tsotsas, E. On the combination of particle formation and drying kinetics. In: *Proceedings of the 3-rd European Drying Conference*. 2011. pp. 26–28.
14. Kornienko Y.M., Martyniuk O.V. [Isothermal crystallization of ammonium sulfate with organic impurities]. *Himichna inzheneria, ecologia ta resursozberzhennia*. [Chemical engineering, ecology and resource conservation]. 2011. 8 (2). pp. 16–19. (Ukr.).

Received May 26, 2020