УДК 636.083

ЗАСОБИ АЛГОРИТМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ ЧАСТИНКИ ФОСФАТУ КАЛЬЦІЮ В РІДКІЙ БІОМАСІ

Друкований Михайло Федрович *д.т.н, професор*
Янович Віталій Петрович *к.т.н., доцент*
Ольшевськаий Анатолій Ігорович *аспірант*
Вінницького національного аграрного університету
Drukovaniy M.
Yanovich V.
Olshevskiy A.
Vinnitsia National Agrarian University

Анотація: *в статті розглянуто питання розчинення мінералу фосфату кальцію у біологічних добривах для підвищення їх якості. Досліджено засоби алгоритмічного моделювання процесу розчинення за умови змінного коефіцієнту дифузії та варіації термічних режимів.*

Ключові слова: *розчинення фосфату, біомаса, фосфат кальцію, біологічні добрива.*

Вступ

Для підвищення урожайності сільськогосподарських культур в ґрунт вносяться хімічні добрива, зокрема фосфати, що ефективно впливають на врожайність рослин. З іншого боку хімічні добрива, негативно впливають на ряд характеристик ґрунту, а саме на вміст біологічних організмів і гумус. Для усунення вищезгаданих негативних впливів добре підходить використання біологічних добрив. Значну частину біодобрив складають відходи бродіння в бігазових реакторах.

Біодобриво містить ряд важливих органічних і мінеральних речовин, які збільшують проникність і гігроскопічність ґрунту, сприяють збільшенню вмісту в ньому біогумусу, зменшують ерозію ґрунту, що сприяє підвищенню урожайності сільськогосподарських культур.

Органічні речовини відіграють фундаментальну роль для ґрунтів, що використовуються для вирощування сільськогосподарських культур. В ґрунті основна частина органічних речовин повинна бути спочатку перетворена в стійкі макромолекули (гумус).

Для підвищення якості біодобрив після бродіння в біореакторах пропонується розчинити в них широкодоступні мінеральні речовини у вигляді гірських порід такі як фосфат кальцію.

Мета досліджень

Дослідити процес розчинення малорозчинної частинки фосфату кальцію в біологічних добривах для підвищення їхньої якості. Описати процес розчинення за допомогою математичного моделювання при постійному та змінному коефіцієнту дифузії.

Викладення основного матеріалу

При математичному описі процесу розчинення сферичної частинки фосфату кальцію зроблено наступні припущення: частинка є ідеальною сферою, біомаса перемішується з постійною швидкістю, значення pH < 7.

Розчинення твердої речовини в рідині відноситься до гетерогенних процесів, тобто процесів, що протікають на поверхні розділу фаз. Гетерогенні процеси є складними, багатостадійними. Якщо найповільнішої (граничною) стадією гетерогенного процесу є дифузія, то швидкість всього гетерогенного процесу визначається швидкістю дифузії, тобто першим законом Фіка. В цьому випадку гетерогенний процес протікає в дифузійної області. Для розрахунку швидкості розчинення твердого тіла скористаємося наступною моделлю [2, 3]

$$\frac{dC(t)}{dt} = k \cdot (C_S + C(t)) \tag{1}$$

де $C(t)$ (кг / м^3) – концентрація розчину в момент часу t (с), C_S (кг / м^3) – максимальна концентрація розчину, що може бути досягнута, k – внутрішня константа швидкості розчинення. Константу k можна визначти за рівністю (2)

$$k = \frac{DS(t)}{hV} \tag{2}$$

де D – коефіцієнт дифузії (м^2 / с), $S(t)$ (м^2) – площа поверхні сферичної частинки, h - товщина дифузійного шару (м), V – об'єм розчину (м^3).

Коефіцієнт дифузії D є величиною, що залежить від температури розчину за формулою (3) [1]

$$D_{12} = 7.4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{(\varphi M_2)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_2 V_1^{0.6}} \right] \quad (3)$$

де D_{12} – коефіцієнт дифузії (см^2 / с), φ – асоціаційний параметр розчинника, M_2 – молярна маса розчинника (г/моль), T - температура (К), μ_2 – в'язкість розчину (Па · с), V_1 - молярний об'єм розчиненої речовини (см^3/г моль).

Таким чином коефіцієнт дифузії D_{12} можна представити як $mT(t)$, де $m = 7.4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{(\varphi M_2)^{\frac{1}{2}}}{\mu_2 V_1^{0.6}} \right]$.

Помноживши праву і ліву частину рівняння (1) на *V* перейдемо до наступної рівності

$$\frac{dM(t)}{dt} = -\frac{DS(t)}{h}(C_S - C(t)) \quad (4)$$

Поставимо завдання знайти залежність радіусу частинки від часу. Площа поверхні частинки

$$A = 4\pi r^2 \quad (5)$$

де *A* (м^2) – площа поверхні сферичної частинки, *r* – радіус частинки. Об'єм частинки

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (6)$$

де *V* (м^3) – площа поверхні сферичної частинки. Знайдемо диференціал об'єму по радіусу:

$$dV = A \cdot dr = 4\pi r^2 dr \quad (7)$$

Масу виразимо через об'єм і густину фосфату кальцію $M = \rho V$ і підставимо в рівняння (4).

Приймаємо наступні припущення: *h* - товщину дифузійного шару приймаємо рівною *r*; Площа поверхні частинки змінюється при її розчиненні

В результаті після підстоновки формул (5), (7) в (4) отримаємо

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\rho \cdot V}{dt} = \frac{\rho \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} = -\frac{mT(t)}{r} 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (C_S - C) \quad (8)$$

Після відповідних скорочень отримуємо

$$\frac{\rho \cdot dr}{dt} = -\frac{mT(t)}{r}(C_S - C) \quad (9)$$

Виразимо концентрацію через маси

$$C = \frac{M_d}{V_m} = -\frac{M_0 - M}{V_m} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 - \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{V_m} \quad (10)$$

де M_d – маса розчинена в певний проміжок часу; M_0 - початкова маса частинки; M – залишкова маса; V_m - середній об'єм розчинення

$$\frac{\rho \cdot dr}{dt} = -\frac{mT(t)}{r} \cdot (C_S - \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 - \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{V_m}) \quad (11)$$

де r_0 - початковий радіус частинки.

Рівняння (11) є диференціальним рівняння першого порядку зі змінними, що розділяються.

Розділимо змінні

$$\frac{r \cdot dr}{c^3 - r^3} = \frac{mT(t) \cdot 4 \cdot \pi}{3 \cdot V_m} \cdot dt \quad (12)$$

$$c = \left(r_0^3 - \frac{3 \cdot C_S \cdot V_m}{\rho \cdot 4 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

Отже отримано диференціальне рівняння розв'язок якого і представляє собою шукану залежність радіусу частинки фосфату кальцію від часу.

Змоделюємо процес розчинення частинки з постійним коефеіцієнтом дифузії тобто $mT(t) = const$, в лимонній кислоті. Для цього будемо використовувати програмний пакет Simulink Matlab. Визначимо всі необхідні константи і занесемо їх до таблиці 1.

Таблиця 1

Числові значення констант для розрахунків

Константа	Величина
C_S	1.33 г/мл
ρ	1.665 г/см^3
T	298 К
φ	2.6
M_2	18.015 г/моль
μ_2	0.91 Па · с
V_1	319.88 г/см^3 · моль
V_m	100 мл
D	$5.21 \cdot 10^{-6}$ см^2/с
r_0	0.05 см

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D \cdot 4 \cdot \pi \cdot (c^3 - r^3)}{3 \cdot V_m \cdot r} \quad (14)$$

Імітаційну модель зображено на рисунку 1.

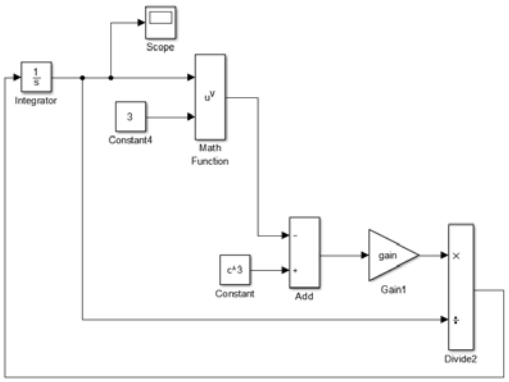

Рис. 1. Імітаційна модель розчинення з постійним коефіцієнтом дифузії

Результати роботи імітаційної моделі зображені на рисунку 2. Як бачимо значення діаметру частини змінюється спочатку поступово, а потім після 250 секунд зростає швидкість зменшення діаметру, про що свідчить зростання похідної, а значить і швидкості розчинення. Слід також зазначити, що після досягнення радіусом значень близьких нуля (близько 300 секунд) симулювання дає шум у вигляді пилоподібної недиференційованої функції. Даний шум не можна розглядати як продовження процесу розчинення так як частинки вже розчинена при досягненні радіусу нуля, крім того очевидно, що значення радіусу не може набувати від'ємних значень.

Тепер змоделюємо процес розчинення зі змінним коефіцієнтом дифузії.

Характер функції $T(t)$ зображено на рисунку 3. Як видно з графіку $T(t)$, початкова температура розчину становить 299.14 К. На проміжку [0, 200] с температура лінійно зростає до відмітки 333.15 К. На проміжку [200, ∞) функція має постійне значення, що становить 333.15 К.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{mT(t) \cdot 4 \cdot \pi \cdot (c^3 - r^3)}{3 \cdot V_m \cdot r} \quad (15)$$

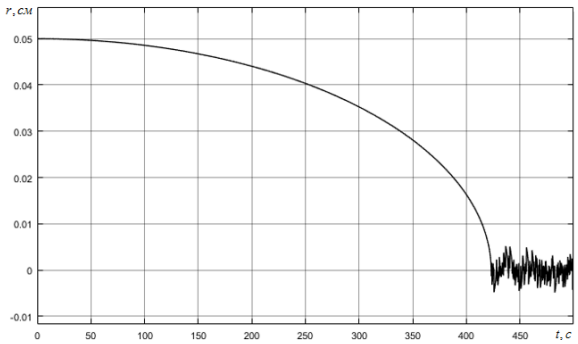

Рис. 2. Графічна інтерпретація новоутвореного радіусу частинки матеріалу від часу розчинення за умови постійного коефіцієнта дифузії

В результаті нова імітаційна модель зображена на рисунку 4. Коефіцієнт дифузії в ній змінна величина, що залежить від температури, а температура, в свою чергу, залежить від часу.

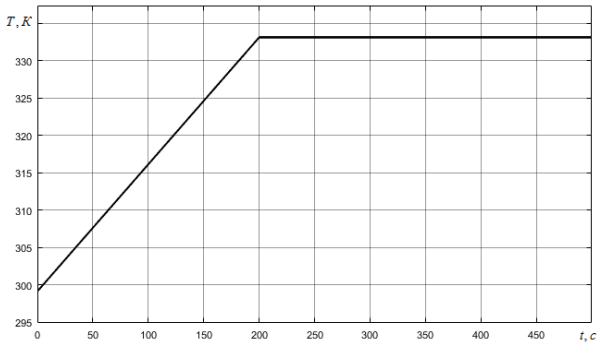

Рис. 3. Графік функції T (t)

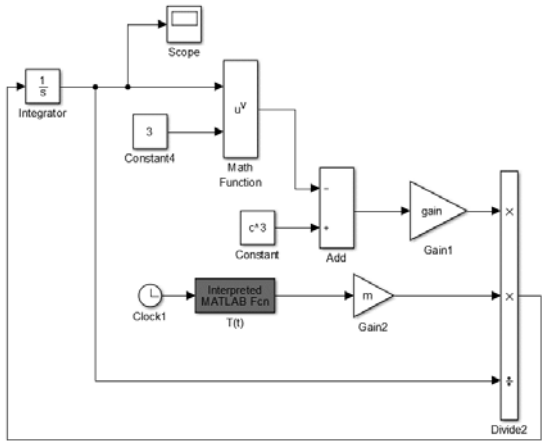

Рис. 4. Імітаційна модель розчинення зі змінним коефіцієнтом дифузії

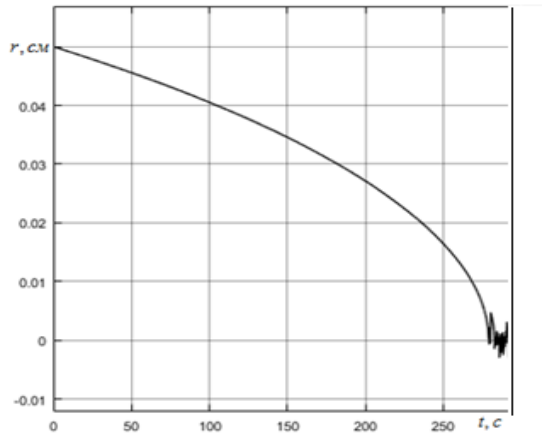

Рис. 5. Графічна інтерпретація новоутвореного радіусу частинки матеріалу від часу розчинення за умови змінного коефіцієнта дифузії

Розчинивши сферичну частинку фосфату кальцію у водному розчині лимонної кислоти можна в подальшому легко розчинити отриману суміш в біологічних добривах як великої рогатої худоби так і птиці. При цьому важливим є контроль кислотно-лужного балансу біомаси, так як середовище стане більш кислим значення ph < 7. Можливим варіантом вирішення цієї проблеми є додавання вапна яке нейтралізуватиме кисле середовище біомаси. Дана робота носить теоретичний характер і потребує подальших досліджень для перевірки адекватності математичних моделей. Користуючись результатами моделювання можна також визначати час розчинення частинки у розчиннику.

Висновки

В даній роботі було розроблено алгоритмічну модель розчинення сферичної частинки

фосфату кальцію в рідкій біомасі. Використовуючи виведене математичне рівняння створено імітаційну модель за допомогою якої отримано графічні залежності зміни радіусу частинки від часуїї розчинення.

Список літератури

1. Wong S. T. Computer-aided modeling of controlled release through surface erosion with and without microencapsulation / S. T. Wong // University of South Florida. – 2007. – С. 1 – 24

2. Cupera J. Mathematical models of dissolution / J. Cupera // Masarykova Univerzita. – 2009. – С. 4 – 13

3. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов. – М., 1977. – С. 6 – 28

References

1. Wong S. T. Computer-aided modeling of controlled release through surface erosion with and without microencapsulation / S. T. Wong // University of South Florida. – 2007. – С. 1 – 24

2. Cupera J. Mathematical models of dissolution / J. Cupera // Masarykova Univerzita. – 2009. – С. 4 – 13

3. Akselrud G. A., Molchanov A. D. Rastvorenie tverdyih veschestv / G. A. Akselrud, A. D. Molchanov. – M., 1977. – S. 6 – 28

СРЕДСТВА АЛГОРИТМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОЙ БИОМАССЫ

Анотация: *в статье рассмотрены вопросы растворения минерала фосфата кальция в биологических удобрениях для повышения их качества. Исследованы средства алгоритмического моделирования процесса растворения при переменного коэффициента диффузии и вариации термических режимов.*

Ключевые слова: *растворение фосфата, биомасса, фосфат кальция, биологические удобрения.*

DESIGN TOOLS ALGORITHMIC PROCESS OF DISSOLUTION PARTICLE CALCIUM PHOSPHATE IN LIQUID BIOMASS

Summary: *the article is considered issues of dissolution slightly soluble mineral of calcium phosphate in biological fertilizers to increase their quality. Investigated kinetics of dissolution process which has no constant diffusion coefficient and depends on solution temperature.*

Keywords: *phosphates dissolution, biomass, calcium phosphate, biological fertilizer.*