

УДК 615.012.014

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ВНУТРІШНЬОЇ ДИФУЗІЇ ДЛЯ УМОВ ЕКСТРАГУВАННЯ РІДКИХ ТА ТВЕРДИХ ЦІЛЮВИХ КОМПОНЕНТІВ

Семеншин Є.М. д-р. техн. наук, професор, Стадник Р.В. асп., Троцький В.І. к.т.н., доцент
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Представлені методи експериментального визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для умов екстрагування рідких та твердих цільових компонентів, які можуть бути застосовані в різних галузях промисловості при проектуванні масообмінних процесів в системі тверде тіло–рідина.

Methods of experimental determination of inner diffusion coefficient for conditions of liquid and solid target components extraction that could be used in different industrial spheres for projection of mass–transfer processes in a solid–liquid system have been presented.

Ключові слова: екстрагування, коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Постановка проблеми і її зв'язок з науковими дослідженнями .

Процеси екстрагування цільових компонентів знаходять широке застосування у різних галузях хімічної, фармацевтичної, парфумерної, гідрометалургійної та інших галузях промисловості. Процеси екстрагування є дифузійними і протікають в більшості випадків за внутрішньо–дифузійним механізмом. Найбільш повільною стадією таких процесів є перенос речовини з капілярів пористої структури до поверхні фазового контакту пористого тіла з екстрагентом. Ця стадія визначає швидкість всього переносу. Що стосується зовнішньої дифузії, то цей процес легко інтенсифікувати за рахунок гідродинамічних процесів. Тому з метою інтенсифікації процесу переносу в середині капіляру необхідне подібнення або підвищення температури та використання екстрагентів з високими селективними властивостями.

Спроби деяких авторів інтенсифікувати процес екстрагування цільових компонентів в умовах, коли процес лімітує внутрішня дифузія за рахунок гідродинамічних ефектів (наприклад кавітація), пов'язані з нульовим ефектом.

В багатьох випадках для вилучення цільових компонентів використовують методи пресування пористих структур (наприклад вилучення олії з рослинної сировини). Однак цей метод має вагомні недоліки, оскільки значна частина цільових компонентів залишається в шроті і для повного вилучення цільового компонента в подальшому застосовують метод екстрагування. Крім цього такий метод непридатний для об'єктів, які характеризуються малим вмістом цільового компонента. Тому для вибору відповідного методу виникає необхідність у визначенні фізичної константи – коефіцієнта внутрішньої дифузії, значення якого дає можливість розробити відповідний метод.

Однак визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії пов'язане з певними труднощами, оскільки ці процеси складні і різноманітні за своїм механізмом вилучення цільових компонентів, а тому відсутні методики їх визначення, які базувалися б на достовірних і надійних фізичних та математичних моделях.

Метою даної роботи була розробка математичних моделей для експериментального визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії на основі реальних об'єктів, які зустрічаються в різних галузях промисловості.

Виклад основного матеріалу.

1. Метод оснований на аналізі механізму процесу екстрагування. Внаслідок різноманітної структури пористих тіл, а також природи цільових компонентів представлені методики для розрахунку коефіцієнтів внутрішньої дифузії при екстрагуванні цільових компонентів в рідкому і твердому стані.

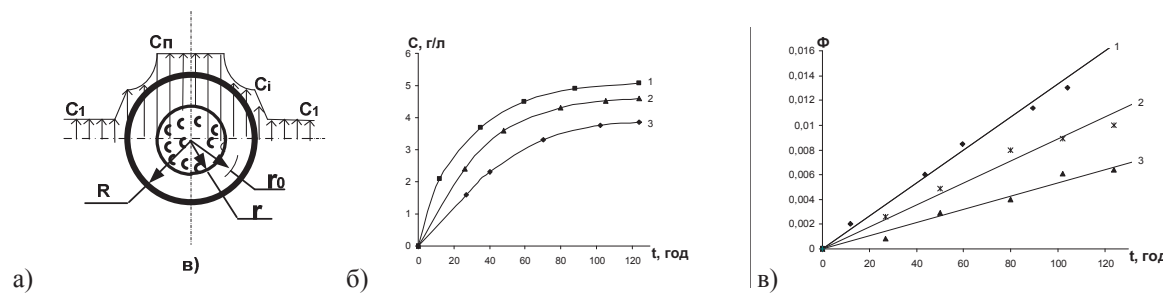
Даний метод базується на основі експериментальних даних по кінетиці екстрагування, які описуються рівнянням виду:

$$\frac{t}{T} = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3 \quad (1)$$

де t — час екстрагування, год; T — час повного вилучення цільового компонента;

φ_0 — безрозмірний радіус пористої частинки у вигляді кулі, що містить цільовий компонент

$$\left(\varphi_0 = \frac{r_0}{R}\right)$$



а) – схема розподілу концентрації олії в об’ємі зерна амаранту гібриду в умовах зміни областей, що містять цільовий компонент;
 б) – кінетика екстрагування олії в виді залежності концентрації від часу $C=f(t)$;
 в) – залежність $\Phi = f(t)$, $\Phi = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3$.

Рис.1 – Метод оснований на аналізі механізму процесу екстрагування

Значення φ_0 , яке відповідає певному часу t , визначається з рівняння матеріального балансу виду:

$$M_0(1 - \varphi_0^3) = WC_1 \quad (2)$$

де M_0 — маса цільового компонента в частинці пористого матеріалу, г;

W — об’єм розчинника, л.

Згідно рівняння (1) між величинами Φ і t повинна існувати лінійна залежність, на основі якої визначається коефіцієнт дифузії. Як буде показано в подальшому така залежність дійсно існує. Тому коефіцієнт дифузії визначається по тангенсу кута нахилу цієї прямої за рівнянням:

$$D_m = \frac{\rho\eta R^2}{C_{II}} \cdot \text{tg}\alpha \quad (3)$$

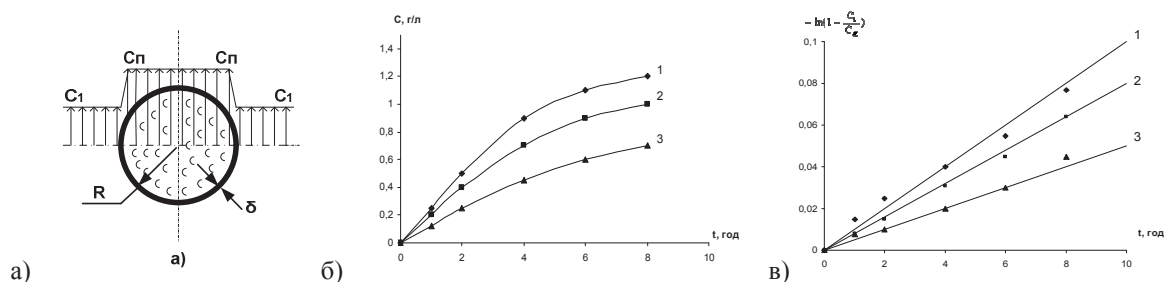
де ρ — густина пористих частинок, кг/м^3 ;

C_{II} — початкова концентрація компонента в частинках, кг/м^3 ;

η — маса цільового компонента в одиниці маси пористих частинок, кг/кг .

За даною методикою визначали коефіцієнти дифузії амарантової олії з неподрібненого насіння амаранту гібриду різними розчинниками.

Методика експерименту полягала в наступному: наважку неподрібненого насіння амаранту гібриду масою 75 г ($d_{\text{зерна}}=0,7$ мм) завантажували в патрон 2 апарату Соклета, в колбу якого заливали 500 мл розчинника. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу, які фільтрували, відганяли розчинник, а залишок упарювали на водоструминному насосі. Вміст олії визначали гравіметричним методом за різницею наважок порожнього бюкса та бюкса з олією. Після кожного відбору проб в колбу апарату добавляли відповідну кількість розчинника для збереження балансу розчинника.



а) — схема розподілу концентрації олії в об’ємі зерна амаранту гібриду в межах однієї лімітуючої зони;
 б) — кінетика екстрагування олії в виді залежності $C=f(t)$ при температурах:

$$- \ln\left(1 - \frac{C}{C_K}\right) = f(t)$$

1 — 40°C, 2 — 30°C, 3 — 20°C; в) — залежність

Рис. 2 – Метод оснований на спрощеній математичній моделі

Визначені таким чином коефіцієнти дифузії з використанням в якості розчинників хлористого метилену CH_2Cl_2 , етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, і суміші «етиловий спирт-хлористий метилен» у співвідношенні 1:1 (при температурах кипіння відповідно 41 °С, 78,3 °С, 65 °С) становили $D_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{\text{суміші}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

2. Метод оснований на спрощеній математичній моделі (рис 2.), на якій цільовий компонент (олія) рівномірно розподілений в зерні амаранту гібриду, а основним опором є мало проникна оболонка товщиною δ . Зерно приймається у вигляді кулі [3, 4].

Математична модель базується на рівняннях закону Фіка і матеріального балансу (2) і має такий остаточний вигляд [2]:

$$C_1 = C_K \cdot [1 - e^{\frac{-3Kt}{R} \frac{C_{II} - C_K}{C_{II} - C_K}}] \quad (4)$$

де C_1 — концентрація речовини в основній масі розчину, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_K — кінцева концентрація розчину, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_{II} — початкова концентрація, $\text{кг}/\text{м}^3$;

K — кінетичний коефіцієнт; R — радіус частинки

Рівняння (4) у напівлогарифмічних координатах

$$\lg\left(1 - \frac{C_1}{C_K}\right) = e^{\frac{-3Kt}{R} \frac{C_{II} - C_K}{C_{II} - C_K}} \quad (5)$$

дає можливість визначити коефіцієнт $K = \frac{D_{\text{вн}}}{\delta}$, а відтак $D_{\text{вн}}$.

На рис. 2б) на основі експериментальних досліджень представлена залежність концентрації від часу $C=f(t)$, а на рис. 2в) залежність $\lg\left(1 - \frac{C_1}{C_K}\right) = f(t)$ для зерна $d_{\text{сеп}}=0.7 \text{ мм}$ при температурах 20, 30, 40°С, з

використанням, в якості екстрагента, хлористого метилену.

Визначені коефіцієнти дифузії становили: $D_{40}=5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{30}=3,2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{20}=1,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$

3. Метод оснований на аналізі кінетики екстрагування з капілярних моделей. Цей метод може знайти застосування для процесів екстрагування цільових компонентів, які знаходяться в пористому скелеті в твердому виді.

Математична модель представлена рівнянням:

$$\frac{dM}{dt} \rho F \frac{dx_R}{dt} = D_M F \frac{(C_S - C_1)}{X_P \pm X_0} \quad (6)$$

де F — площа поперечного перерізу капіляра; C_S — концентрація насичення, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_1 — концентрація компонента в основній масі розчинника;

X_R — довжина зони, в якій твердий цільовий компонент відсутній;

X_0 — товщина пограничного шару біля отвору капіляра (для випадку коли відсутнє перемішування, або з перемішуванням ($\pm X_0=\delta$)).

Для умов коли ($+X_0=\delta$) процес екстрагування лімітується внутрішньою дифузиею і описується рівнянням:

$$X_R = \sqrt{\frac{2D_{\text{вн}}(C_S - C_1)}{\rho_T}} \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

Рівняння (7) дає можливість визначити $\text{tg}\alpha$, а відтак коефіцієнт внутрішньої дифузії.

$$\text{tg}\alpha = \sqrt{\frac{2D_{\text{вн}}(C_S - C_1)}{\rho_T}} \quad (8)$$

$$D_M = \frac{\text{tg}^2\alpha \cdot \rho_T}{2(C_S - C_1)} \quad (9)$$

Методика експерименту полягала в наступному: скляні капіляри з заданим діаметром довжиною 10 мм заповнювали цільовим компонентом (сіль алюмінату натрію). Для попередження проникнення повітря в капіляри один кінець капіляра ізолювали від проникнення розчинника, а заповнення капіляра речовиною супроводжувалось ущільненням порошку. Підготовлені таким чином капіляри

закріплювались на перегородці експериментальної установки (рис. 3а). Ємність посудини з капілярами заповнювалась розчинником (20 % розчин NaOH). Процес екстрагування здійснювали з перемішуванням і без нього при температурі 75 °С.

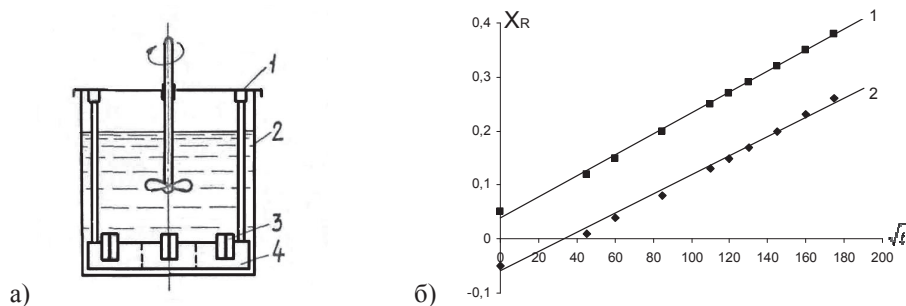


Рис. 3 – а) схема установки: 1 — кришка; 2 — стакан; 3 — капіляр; 4 — диск;

б) кінетика вилучення алюмініату натрію:

1, 2 — експериментальні залежності при перемішуванні і без перемішування відповідно.

Результати досліджень представлені на рис 3 б) у виді залежності $X_R = f(\sqrt{t})$.

Дана методика може бути застосована для визначення коефіцієнта дифузії самих різноманітних систем при екстрагуванні цільових компонентів, що розташовані в капілярах в твердому виді.

На основі експериментальних даних розраховували коефіцієнти дифузії, які становили при даних умовах і діаметрі капіляра 0.8 мм $D_{\text{вн}} = 0.97 \div 1.06 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

4. Метод оснований на кінетиці екстрагування цільових компонентів з шару пористих тіл [1] базується на рівнянні виду [1]:

$$\frac{D_{\text{вн}} \cdot t_1}{R^2} = \frac{1}{6} \cdot \frac{\rho}{C_S - C_{\text{II}}} \quad (10)$$

де t_1 — час, протягом якого, на вході екстрагента в шар пористих частинок, відбувається повне вилучення цільового компонента;

ρ — густина цільового компонента; R — радіус частинки;

C_S і C_{II} — концентрація насичення і початкова концентрація.

При екстрагуванні цільового компонента з шару пористих частинок слід розглядати два періоди. Перший, який характеризується наявністю компонента в пористих частинках і триває до повного вилучення його в короткому шарі на вході екстрагента в шар, довжиною L . Цей час визначається з рівняння (10).

В другому періоді в шарі утворюється дві зони. В першій цільовий компонент відсутній, у другій - цільовий компонент зберігається. Починаючи з моменту часу t_1 границя між зонами переміщується в напрямку руху розчинника з постійною швидкістю:

$$v = \frac{C_S - C_{\text{II}}}{\rho} \cdot \frac{U \cdot \rho_p}{\eta \cdot m} \quad (11)$$

$$t_2 = \frac{\rho \cdot \eta \cdot \mu \cdot L}{\rho_p \cdot (C_S - C_{\text{II}}) \cdot U} \quad (12)$$

де L — довжина шару; t_2 — час другого періоду.

Таким чином, загальний час буде рівний:

$$T = t_1 + t_2 \quad (13)$$

Пористість твердого пористого скелету визначається на основі вмісту цільового компонента:

$$m = \beta \cdot \frac{\rho_p}{\rho} \quad (14)$$

Підставляючи в рівняння (13) значення t_2 і m одержимо:

$$T = t_1 + \frac{\eta \cdot \beta}{C_S \cdot U} \cdot L \quad (15)$$

Рівняння (15) є рівнянням прямої лінії, яка відсікає на осі ординат T при $(L \rightarrow 0)$ відрізок t_1 , а відтак

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\eta \cdot \beta}{C_s \cdot U} \quad (16)$$

співставляючи (11) і (16) знаходимо:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\nu} \quad (17)$$

Таким чином $\operatorname{tg} \alpha$ являє собою час, який витрачається на вилучення цільового компонента з одиниці довжини шару. Шляхом екстраполяції прямої $T = f(L)$ до перетину з ординатою T можна визначити час t_1 , а відтак коефіцієнт дифузії $D_{\text{вн}}$:

$$D_{\text{вн}} = \frac{1}{6} \frac{\rho \cdot R^2}{C_s \cdot t_1} \quad (18)$$

Експериментальне визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії здійснювалось на основі кінетики екстрагування сірки з шару сірчаної руди нафтою в експериментальній установці (рис.4а). Екстрактор 7 являв собою колону висотою 70 см, яка заповнювалась рудою середнього діаметра 0,375 мм і в яку подавався розчинник при постійній температурі, яка підтримувалась циркуляцією розчинника.

Результати досліджень представлені на рис. 4б) у виді залежності $T = f(L)$. Порівняння експериментальних і теоретичних залежностей вказує на їх задовільне узгодження. Визначені таким чином коефіцієнти дифузії для температур 100 і 140 °С відповідно становили 5·10-9 і 7,9·10-9 м²/с.

Висновки.

Розроблені методики для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії при екстрагуванні цільових компонентів з пористих структур для двох випадків: 1. При екстрагуванні цільових компонентів, які розміщені в пористій структурі у рідкому стані (олія та інші); 2. При екстрагуванні цільових компонентів з пористих структур, які розташовані в пористому скелеті у твердому стані.

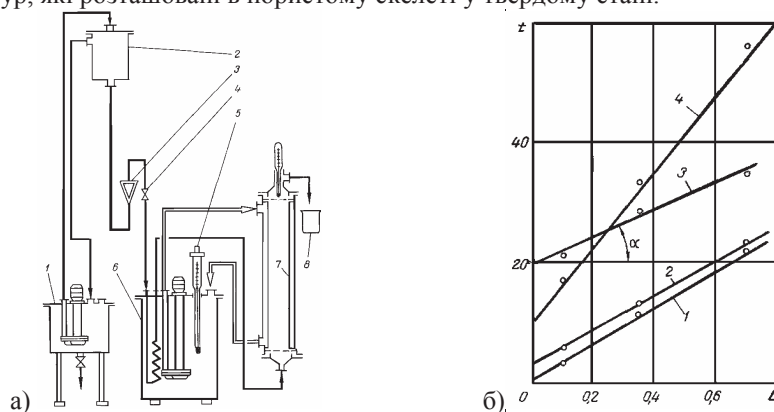


Рис. 4 а) схема дослідної установки:

1 – збірник; 2 – напірний бак; 3 ротаметр; 4 – регулювальний кран;
5 – термометр; 6 – термостат; 7 – екстрактор; 8 – стакан;

б) кінетика вилучення сірки з шару частинок руди, 1—4 – теоретичні криві $T = f(L)$

Перевірка математичних моделей, на основі яких розроблені ці методи, показала задовільне їх узгодження з результатами експериментів (алюмінат натрію, сірка, амарант гібрид).

Література

1. Г.А. Аксельруд, Є.М. Семенишин и др. ИФЖ. Минск, 1971, Т. XXI. №3, с.447-451
2. Аксельруд Г.А., Семенишин Є.М. Журнал физической химии. М., Т. L, 10, 1976, с. 2568-2571.
3. Федорчук–Мороз В. І., Семенишин Є. М., Троцький В. І. Вивчення кінетики екстрагування цільових компонентів з рослинної сировини // II Всеукр. наук.-практ. конф. “Біотехнологія. Освіта. Наука”: Зб. наук. пр. — Львів, 2004. – С. 59.
4. Семенишин Є.М., Троцький В.І., Ятчишин Ю.А., Федорчук-Мороз В.І. Властивості, механізм та кінетика екстрагування олії з насіння амаранту. Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування, №622, 2008, с.80-84.