

УДК 622.765:661.18

В.С. ГЕВОД, И.Л. РЕШЕТНЯК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕСПЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

Украинский Государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск

Для оценки влияния различных факторов на беспенное фракционирование разбавленных растворов ПАВ в установках колонного типа было проведено моделирование этого процесса. Из-за значительного влияния осевого перемешивания эффективность аппаратов существенно уменьшается с возрастанием диаметра колонны. Показана возможность улучшения работы аппаратов большого диаметра за счет снижения обратного выноса концентрированного раствора.

Для очистки и разделения растворов широко применяется пенная флотация [1,2]. В случае, когда концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ) мала и устойчивая пена не образуется, она заменяется беспенным фракционированием [2–4]. Простейшим типом устройств для такого процесса является переливная колонна, которая может работать в непрерывном или периодическом режимах (рис. 1).

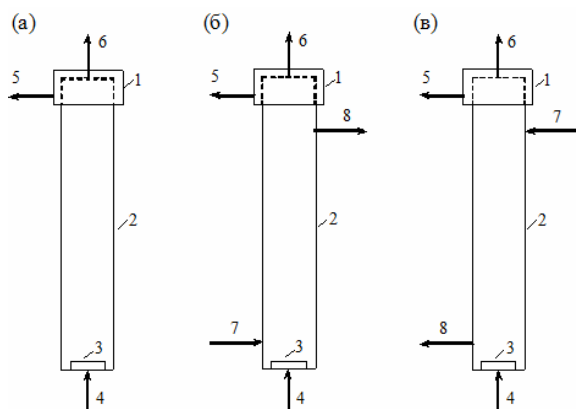


Рис. 1. Схемы колонной установки с переливом, работающей в различных режимах: (а) периодическом, (б) прямоточном, (в) противоточном: 1 – устройство сбора концентрата; 2 – колонна; 3 – распылитель; 4 – подвод газа на распылитель; 5 – отвод концентрата; 6 – выход газа; 7 и 8 – подвод и отвод исходного раствора, соответственно

Воздух или азот подаются в нижнюю часть колонны через распылитель и образующиеся пузырьки газа всплывают вверх, адсорбируя на свою

поверхность ПАВ, содержащиеся в жидкости. На границе раздела фаз раствор воздуха эти пузырьки лопаются и газ выходит в атмосферу, а адсорбционный слой ПАВ с поверхности пузырьков сфер переходит в основной раствор. В результате вверху переливной колонны происходит концентрирование растворенного поверхностно-активного вещества и этот слой непрерывно переливается через верхний край колонны по ее периметру и стекает в сборник концентрата.

Как показали исследования [5–7], из-за осевого перемешивания происходит обратный перенос вещества из верхней части колонны в объем основного раствора, что существенно снижает степень фракционирования. Для устранения обратного выноса концентрата в некоторых аппаратах вверху колонны устанавливают гидродинамическую ловушку, представляющую собой плавно сужающуюся воронку [7]. Недостатком такого устройства является трудность извлечения концентрата, для чего, например, применяют его отсасывание с помощью тонких трубок, вводимых в поверхностный слой ловушки. Однако, из-за интенсивного перемешивания, вызванного движением и разрушением пузырьков газа, таким методом трудно обеспечить стабильный отбор концентрата. Значительно лучшие условия для этого создает способ пузырьково-пленочной экстракции, в котором поверхностный слой концентрата извлекается из ловушки путем его перевода в ряд тонких пленок, перемещающихся под действием подпора воздушных пузырей [8]. Широкое распространение также получил метод флотоэкстракции [4,9], в котором для устранения обратного переноса концентрата на поверхности раствора располагают слой несмеси-

вающегося органического растворителя. Недостатком этого метода является необходимость использования очень мелких пузырьков газа, которые имеют низкую скорость подъема, а также трудности дальнейшей утилизации органического растворителя.

Рассмотренные выше методы позволяют значительно снизить рассеивание концентрата из верхнего слоя раствора. В то же время остается открытым вопрос о влиянии осевого перемешивания на процесс адсорбции в объеме раствора. С этой целью было проведено моделирование процесса беспенного фракционирования в установке колонного типа. Для учета осевого перемешивания в объеме раствора в математическую модель был включен соответствующий член диффузионного переноса [5,10]. В результате изучаемый процесс описан следующими уравнениями для раствора и барботируемого через него газа:

– уравнение изменения поверхностной плотности ПАВ на пузырьках

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} + u \frac{\partial \Gamma}{\partial z} = \beta(C - C_s), \quad (1)$$

– уравнение изменения концентрации ПАВ в объеме раствора

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + u_p \frac{\partial C}{\partial z} = \beta_v(C_s - C) + E_i \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (2)$$

где Γ – поверхностная концентрация ПАВ на пузырьке, C – концентрация ПАВ в объеме раствора, C_s – равновесная концентрация ПАВ вблизи поверхности пузырька, u – скорость подъема пузырька, u_p – скорость движения раствора, t – время, z – координата, направленная вдоль вертикальной оси колонны, β – коэффициент массоотдачи, β_v – объемный коэффициент массоотдачи.

Объемный коэффициент массоотдачи β_v при движении большого числа пузырьков воздуха диаметром около 3 мм через раствор, содержащий ПАВ, определяется с помощью зависимости вида [11]:

$$\frac{\beta_v d^2}{D} = 0,62 \left(\frac{\mu_p}{\rho_p D} \right)^{0,5} \left(\frac{g \rho_p d^2}{\sigma} \right)^{0,33} \times \left(\frac{g \rho_p^2 d^3}{\mu_p^2} \right)^{0,29} \left(\frac{u_b}{\sqrt{gd}} \right)^{0,68} \left(\frac{\rho_b}{\rho_p} \right)^{0,04}, \quad (3)$$

где d – средний диаметр пузырьков, D – коэффициент диффузии ПАВ, μ_p и μ_b – соответственно вязкость раствора и воздуха, ρ_p и ρ_b – соот-

ветственно плотность раствора и воздуха, σ – поверхностное натяжение раствора, g – ускорение свободного падения, u_b – приведенная скорость, равная $u_b = F_b/S$, где F_b – расход воздуха на колонну, S – площадь поперечного сечения колонны.

Для случая пузырьков малого диаметра для нахождения коэффициента β_v используются зависимости, приведенные в [12]. Для рассматриваемого случая коэффициент осевого перемешивания может быть определен по следующей зависимости [5]:

$$E_{ii} = 2,4 D_k^{1,4} u_b^{0,33}, \quad (4)$$

где D_k – диаметр колонны.

Уравнения (1) и (2) могут применяться для моделирования работы колонной установки в периодическом режиме, когда имеет место нестационарное изменение характеристик массопереноса. При работе же установки в непрерывном режиме распределение концентраций по высоте колонны в установившемся (стационарном) состоянии достигается за достаточно большой промежуток времени.

Вначале рассмотрим переливную колонную установку высотой H и диаметром D_k , работающую по противоточной схеме (рис. 1,б). На высоте $H_1 < H$ в колонну осуществляется непрерывный подвод раствора с расходом F_p и постоянной концентрацией C_0 . Этот поток на уровне входа разделяется на два самостоятельных потока. Первый из них движется вниз и выходит у основания колонны, а второй движется вверх и проходит через перелив в коллектор для сбора концентрата. Скорость раствора в верхней и нижней частях колонны определяются как

$$u_p = \begin{cases} k_i u_{p0}, & z > H_1 \\ (1 - k_i) u_{p0}, & z < H_1 \end{cases}, \quad (5)$$

где $u_{p0} = F_p/S$ – приведенная скорость раствора, k_i – коэффициент, показывающий, какая часть общего расхода раствора на колонну направляется в перелив.

Граничные условия в нижней части колонны можно представить в виде

$$\Gamma(0, \tau) = \Gamma_0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \tilde{N}(0, \tau)}{\partial z} = 0, \quad (7)$$

где Γ_0 – начальная адсорбция вещества на пузырьках газа.

Так как сверху колонны вблизи свободной поверхности раствора происходит разрушение пузырьков газа, то там возникает область, в которой выделяется вся накопленная пузырьками масса

адсорбированного вещества. Для этой области уравнение (2) будет включать объемный источник массы

$$m_v = \Gamma_b \frac{6F_b}{d\Delta V_{\Pi}},$$

где ΔV_{Π} — объем области разрушения пузырьков, Γ_b — поверхностная плотность вещества в верхней части колонны.

Начальные условия можно принять следующим образом

$$C(z,0) = C_0, \quad (8)$$

$$\Gamma(z,0) = \Gamma_0, \quad (9)$$

Так как рассматриваемая задача является нелинейной, то для ее решения применялся численный метод. Исходная дифференциальная задача аппроксимировалась с помощью неявной разностной схемы и решалась с проведением итераций на каждом шаге расчета.

Для проверки адекватности модели был выполнен расчет противоточных переливных колонн, которые были экспериментально исследованы в работе [6]. Колонны имели высоту H от 150 см до 200 см и диаметры D_k равные 2,54 см, 3,18 см, 6,35 см и 12,7 см. На 15 см ниже верха в колонну подавался водный раствор красителя кристаллического фиолетового (гексаметил-пара-розанилин гидрохлорид $C_{25}H_{30}ClN_3$) с постоянным расходом $F_p = 1,67 \text{ см}^3/\text{с}$ и концентрацией $C_0 = 2,25 \times 10^{-8} \text{ моль}/\text{см}^3$. В перелив направлялся раствор с расходом $0,384 \text{ см}^3/\text{с}$, а остальной раствор проходил через колонну сверху вниз и удалялся у ее основания. В основании колонны находился диспергатор, через который подавался воздух с постоянным расходом $F_b = 9,16 \text{ см}^3/\text{с}$. Средний диаметр пузырьков составлял $d = 1,4 \text{ мм}$. Колонна работала в установившемся режиме.

Для моделирования были приняты следующие характеристики красителя кристаллического фиолетового: молекулярная масса $M = 408 \text{ г}/\text{моль}$, коэффициент диффузии $D = 6,2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Остальные параметры соответствовали использованным в работе [6]. На рис. 2 и 3 приведены расчетное и экспериментальное распределение концентрации раствора по высоте колонн диаметром 2,54 см и 6,35 см.

На рис. 4 показаны результаты моделирования зависимости степени концентрирования раствора C_k/C_0 от диаметра колонны. Из приведенных результатов видно, что наибольшие отклонения расчетных и экспериментальных значений имеет место при больших диаметрах колонны. Это можно пояснить тем, что при постоянном расходе воздуха с увеличением диаметра колонны значительно уменьшается его приведенная скорость и зави-

симость (4) для коэффициента перемешивания выходит за границы своей применимости. Для адаптации модели эта формула была модифицирована к виду:

$$E_{\Pi} = 2,4D_k^{1,2}u_b^{0,96}, \quad (10)$$

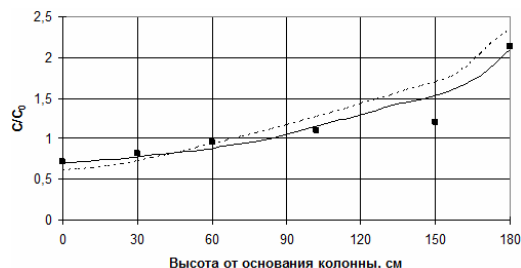


Рис. 2. Изменение относительной концентрации по высоте колонны. $D_k = 2,54 \text{ см}$: пунктир — исходная модель, сплошная — адаптированная модель, ■ — эксперимент [6]

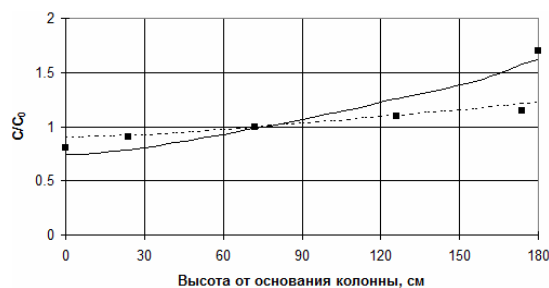


Рис. 3. Изменение относительной концентрации по высоте колонны. $D_k = 6,35 \text{ см}$: пунктир — исходная модель, сплошная — адаптированная модель, ■ — эксперимент [6]

Расчетные зависимости с использованием этой формулы представлены на рис. 2–4 (сплошные линии). Они показывают, что наибольшие отклонения расчетных и экспериментальных значений имеют место вблизи точки входа в колонну исходного раствора. Это можно объяснить тем, что на этом участке возникает сложное взаимодействие потоков жидкости, что не учитывается применяемой одномерной моделью. В то же время рассчитываемые значения на входе и выходе их колонны находятся в хорошем согласии с экспериментом.

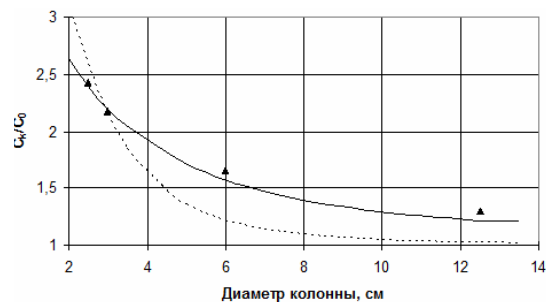


Рис. 4. Зависимость степени концентрирования раствора от диаметра колонны: пунктир — исходная модель, сплошная — адаптированная модель, ▲ — эксперимент [6]

Увеличение диаметра колонны приводит к существенному снижению степени концентрирования раствора в ее верхней части, что согласно (10) обусловлено сильной зависимостью коэффициента перемешивания $E_{\text{п}}$ от диаметра. Поэтому колонны большого диаметра применять для решения задач беспенного фракционирования не рационально. Одним из возможных способов преодоления этого недостатка является размещение внутри колонны пучка труб малого диаметра. На рис. 5,а показаны расчетные зависимости относительной концентрации раствора додецилсульфата натрия на выходе из переливной колонны в зависимости от приведенной скорости воздуха. На рис. 5,б приведены те же зависимости, но для колонны, внутренний объем которой заполнен пучком трубок диаметром 20 мм. Как видно из полученных результатов, применение трубчатых вставок позволяет значительно повысить эффективность извлечения растворенного вещества, что недостижимо для колонны большого диаметра без вставок даже при значительном уменьшении скорости течения раствора через колонну и максимально возможном газонасыщении.

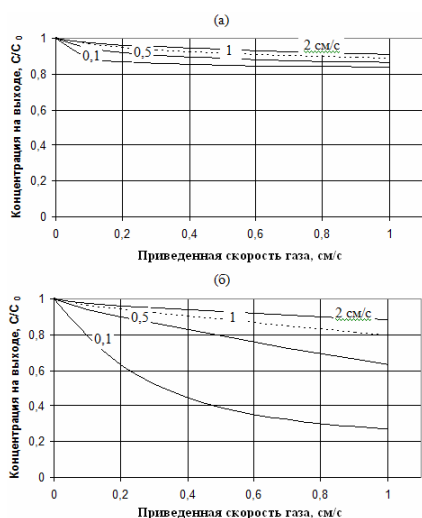


Рис. 5. Влияние приведенной скорости газа и раствора на относительную концентрацию раствора на выходе из колонны. $H=150$ см, $D_{\text{к}}=15$ см: (а) простая колонна, (б) колонна со вставкой из трубок диаметром 20 мм

Выводы

Рассмотрена математическая модель процесса беспенного пузырькового фракционирования в колонне переливного типа. На основе экспериментальных данных процесса адсорбции ПАВ в колонной установке выполнена адаптация математи-

ческой модели путем корректировки зависимости коэффициента осевого перемешивания от скорости газа и диаметра колонны. Показана возможность повышения эффективности установок большого диаметра путем установки трубчатых вставок малого диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Клименко М.А. Физико-химические основы извлечения ПАВ из водных растворов и сточных вод. — К.: Наук. думка, 1978. — 173 с.
2. Русанов А.И., Левичев О.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ (теория и методы). — Л.: Химия, 1981. — 184 с.
3. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок. — К.: Наук. думка, 1986. — 232 с.
4. Nonfoaming adsorptive bubble separation processes / K.T. Valsaraj, G.J. Thoma and L.J. Thihodeaux, D.J. Wilson // Separations Technology. — 1991. Vol.1. P.234-244.
5. Гельперин Н.И., Пибалк В.Л., Костянян А.Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. — М.: Химия, 1977. — 254 с.
6. Kown B.T. The effects of column height and diameter on the effectiveness of a continuous bubble fractionation system // Water Research, Pergamon Press. — 1971. — Vol.5. — P.93-102.
7. Vallebona G. and Raspi G. Bubble Extraction as an Improvement of Bubble Fractionation. Modeling of a Simple Apparatus // Separation Science and Technology. — 1997. Vol.32. — Issue 12. — P.2011-2027.
8. Поверхностно-активные и другие загрязнения в водопроводной питьевой воде. Свойства, мониторинг, причины накоплений и экономичное удаление // Гевод В.С., Решетняк И.Л., Шклярва И.Г. и др. — Днепропетровск: УГХТУ, 2002. — 241 с.
9. Закономірності процесу флотоекстракції при очищенні стічних вод від іонів важких металів / Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, М.Є. Молодченко // Проблеми хімії та хімічної технології. Наукові вісті НТТУ "КПІ". — 2009. — № 3. — С.117-122.
10. Bruin S., Hudson J.E. and Morgan A.I. Continuous nonfoaming adsorptive bubble fractionation // Ind. Eng. Chem. Fundam. — 1972. — Vol.11. — P.175-179.
11. Rosa P.T.V., Santana C.C., Carbonell R.G. Determination of the liquid pool surfactant and protein concentration for semi-batch foam fractionation columns // Brazilian J. of Chemical Engineering. — 2007. — Vol.24. — Issue1. — P.1-14.
12. Perry's chemical engineers' handbook. / by ed. Robert H. Perry, D.W. Green. — USA: Mc Graw-Hill Book Company, 2008. — 2581 p.

Поступила в редакцию 1.03.2012