



Д. М. Симак, В. І. Склабінський

Сумський державний університет, м. Суми, Україна

ЕКСТРАГУВАННЯ РОЗЧИННИХ КОМПОНЕНТІВ З ПОРИСТИХ ІНЕРТНИХ ЧАСТИНОК

Досліджено замкнений періодичний процес екстрагування розчиненого компоненту купрум(II) сульфату з пористих частинок каоліну. Наведено методику проведення експериментальних досліджень. Експериментально визначено зміну концентрації купрум(II) сульфату в екстрагенті – дистильованій воді. Складено матеріальний баланс процесу екстрагування. Для умов інтенсивного перемішування, що забезпечує внутрішньодифузійний процес, сформульовано математичну модель кінетики екстрагування, яка складається з диференціального рівняння молекулярної дифузії для частинок кулястої форми. Диференціальне рівняння доповнено початковими та граничними умовами. Наведено теоретичне рішення задачі, що дає змогу визначити середню по зерну концентрацію розчинного компонента у твердій фазі. Це рішення трансформувалося у теоретичну залежність для визначення концентрації у рідинній фазі, використовуючи для цього рівняння матеріального балансу. Для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії експериментальні результати представлено графічно. Враховуючи, що теоретичне рішення є сумом членів і за високих значень часу екстрагування можна скористатись тільки першим членом суми, рішення подано у напівлогарифмічній системі координат. Для цього визначено перший корінь характеристичного рівняння. З графічної залежності визначено тангенс кута нахилу прямої лінії, що є областю регулярного режиму. Визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії, який для досліджуваної системи становить $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ключові слова: екстрагування; внутрішня дифузія; коефіцієнт.

Вступ. Процеси екстрагування із твердих пористих матеріалів широко застосовують у хімічній, харчовій, фармацевтичній, гідрометалургійній та інших галузях промисловості. Прикладом можуть слугувати екстрагування алюмінію оксиду з алюмінатних спеків, цукру з цукрової сировини, лікарських препаратів з рослинної сировини у фармації. Значну увагу екстрагуванню приділяють в охороні навколишнього середовища під час вилучення забруднень із твердої фази. Прикладом може бути очищення земельних ресурсів від нафтових забруднень, важких металів, пестицидів та гербіцидів.

Дослідження процесу екстрагування із твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей, вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури. Цей процес здійснюють як періодично, так і неперервно. У природоохоронних технологіях, фармації поширені періодичні процеси, що пов'язано з незначними кількостями твердої фази. Ми досліджували процес екстрагування міді сульфату із твердої фази, яка має властивості, наближені до ґрунтового середовища.

Швидкість екстрагування в основному лімітується внутрішньою дифузією, яка характеризується низькими значеннями коефіцієнтів внутрішньодифузійного перенесення. Значення цих коефіцієнтів визначається не тільки фізичними характеристиками компоненту і роз-

чинника, але і залежить від структури та будови скелету твердої фази, з якої відбувається екстрагування забруднювача. Визначення кінетичного коефіцієнта має індивідуальний характер і потребує експериментальних досліджень, на основі яких визначають коефіцієнт внутрішньої дифузії, використовуючи при цьому теоретичні моделі цього процесу.

Постановка проблеми та аналіз літературних джерел. Враховуючи важливу роль процесів екстрагування у промислових і природоохоронних технологіях, опубліковано низку робіт, у яких розглянуто цей процес як теоретично, так і практично. Питання теоретичного аналізу процесу екстрагування потрушено у монографії (Aksielrud & Lysianski, 1978), рух рідини у капілярах твердих тіл під час процесу екстрагування та процеси масоперенесення досліджено у (Aksielrud & Altshuler, 1983). Зв'язок екстрагування з іншими масообмінними процесами, рішення окремих задач процесу екстрагування розглянуто у (Petrus et al., 1998). Розгляд екстрагування здійснюється у хімічній апаратурі, розрахунок якої подано у (Levenspiel, 1999). Дослідження процесу екстрагування із твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей (Semenyshyn et al, 2004), вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури (Natareev et al., 2015). Цей процес проводять як періодично, так і не-

Інформація про авторів:

Симак Дмитро Михайлович, канд. техн. наук, здобувач. Email: dsymak13@gmail.com

Склабінський Всеволод Іванович, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри процесів та обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв. Email: sklabin@ukr.net

Цитування за ДСТУ: Симак Д. М., Склабінський В. І. Екстрагування розчинних компонентів з пористих інертних частинок. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 1. С. 70–73.

Citation APA: Simak, D. M., & Sklabinskyi, V. I. (2018). Extraction of Soluble Components From Porous Inert Parts. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(1), 70–73. <https://doi.org/10.15421/40280114>

перервно. У природоохоронних технологіях, фармації (Stadnytska et al., 2012), харчових технологіях (Bandura & Kamenovska, 2014) поширеніші періодичні процеси, що пов'язано з незначними концентраціями забруднювача у твердій фазі. Ми досліджували процес екстрагування міді сульфату із твердої фази, що має властивості, наближені до ґрунтового середовища. У попередньому дослідженні (Gumnitsky et al., 2017) встановлено закономірності екстрагування за умови значної кількості екстрагента, що дало змогу у математичній моделі цього процесу приймати концентрацію компонента у рідинній фазі незмінною, що відповідає у математичному описі задачі з граничними умовами першого роду. Процеси екстрагування з математичного описання є аналогічними до процесів сорбції, кінетику яких представлено з використанням природних цеолітів (Sabdash et al., 2017). Аналіз літературних джерел вказує на важливість процесу екстрагування для різних технологій виробництва продуктів та в охороні навколишнього середовища, складність математичного опису, різні кінетичні коефіцієнти, які залежать від структури твердої фази та характеристик екстрагованої речовини. Це потребує теоретичного та експериментального дослідження для кожної системи.

Метою роботи є встановлення статичних та кінетичних закономірностей процесу екстрагування міді сульфату із твердої фази у періодичних умовах за максимальної інтенсифікації цього процесу механічним перемішуванням середовища.

Матеріали та методи дослідження. У експериментальній частині досліджували процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну. Розчинником була дистильована вода. Екстрагування проводили періодичним методом під час інтенсивного перемішування системи тверде тіло – рідина. У скляний реактор заливали 1 дм³ дистильованої води, нагрітої до температури 25 °С. За такої температури проводився процес екстрагування і вона підтримувалась термостатуванням. Тверді частинки за формою наближались до кулястих і їх середній діаметр становив $8^{±0.1} \cdot 10^{-3}$ м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованою розчину упродовж 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині встановлено, що концентрація купрум сульфату у поровому просторі твердої фази становить 80 кг/м³. Попередніми дослідженнями встановлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше об./хв, процес екстрагування повністю визначається внутрішньодифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо Ві > 50 (Petrus et al., 1998).

Після заповнення реактора водою вмикали лопатеву мішалку і встановлювали необхідне число обертів. Засипали наважку твердої фази та вмикали секундомір, який визначав час екстрагування. У колбу з аналізованим розчином додавали 10 мл 1М розчину H₂SO₄, 10 мл суміші KJ+KSCN і негайно титрували розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення в ясно-жовте. Потім додавали 5 мл розчину крохмалю і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення у бузкове (рожево-білий колір осаду CuCSN).

Записували об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховували кількість міді (II) в розчині. Визначені експериментально значення концентра-

цій міді сульфату у рідинній фазі C залежно від часу проведення процесу екстрагування τ наведено на рис. 1.

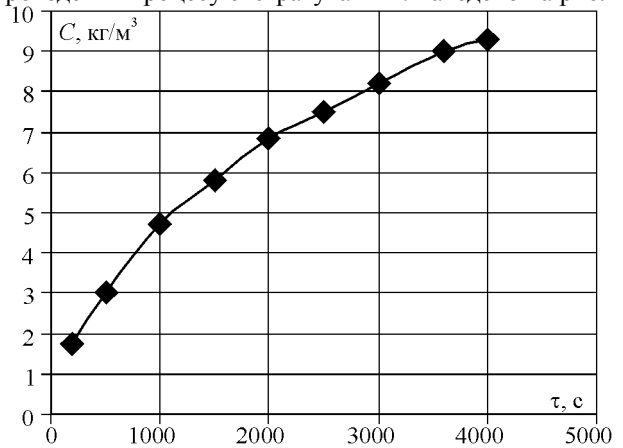


Рис. 1. Зміна концентрації екстрагованої речовини C у рідинній фазі залежно від часу екстрагування τ

Теоретичний аналіз процесу екстрагування. Математично ця задача формулюється у вигляді диференціального рівняння молекулярної дифузії (1) з початковими та граничними умовами (2)-(4):

$$\frac{\partial C_a}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right); \quad (1)$$

$$C_a(r, \tau = 0) = C_0; \quad (2)$$

$$-D^* \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta [C_s - \alpha(C_0 - \bar{C}_a)]; \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial r} \right)_{r=0} = 0. \quad (4)$$

У системі (1)-(4) прийнято такі позначення: C_a – поточна концентрація компонента у твердої фазі; R – радіус частинок; r – поточний радіус; τ – час; D^* – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії; β – коефіцієнт масовіддачі з поверхні частинок до рідини; \bar{C}_a – середня концентрація компонента у твердої фазі у момент часу τ ; C_s, C_0 – концентрація компонента на поверхні частинки та початкова концентрація у твердої фазі; α – параметр, що визначається умовами матеріального балансу для замкненого періодичного процесу:

$$V(C_0 - \bar{C}_a) = W(C_1 - C_{1n}), \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{V}{W}. \quad (6)$$

де: V – об'єм пор у твердої фазі, які заповнені компонентом-забруднювачем; W – об'єм рідинної фази; C_1 – поточна концентрація компонента у рідинній фазі; C_{1n} – початкова концентрація компонента у рідинній фазі; $C_{1n} = 0$.

З урахуванням умови початкової концентрації компонента у рідинній фазі $C_{1n} = 0$ рівняння (5) набуде вигляду

$$\alpha(C_0 - \bar{C}_a) = C_1. \quad (7)$$

Рішенням системи (1)-(4) з урахуванням матеріального балансу (5)-(7) будуть залежності:

$$C_a = f(r, \tau); \quad C_1 = f(\tau). \quad (8)$$

Визначення текучої концентрації у твердої фазі C_a не має практичного інтересу та її визначення зв'язане зі значними труднощами, тому визначається середня по зерну концентрація \bar{C}_a згідно з рівнянням для частинок кулястої форми

$$\bar{C}_a = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \cdot C_a(r, \tau) dr. \quad (9)$$

Аналітичне рішення цієї задачі за умови інтенсивного перемішування, за якого дифузійне число Біо (Bi) є великим ($Bi > 50$), для частинок кулястої форми має вигляд

$$\frac{C_0 - \bar{C}_a}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (10)$$

де: $Fo = D^* \tau / R^2$ – число Фур'є; μ – корені характеристичного рівняння.

Залежність (10) описує процес екстрагування, який лімітується умовами внутрішньої дифузії. В експериментальних дослідженнях визначенню підлягала концентрація компонента у рідинній фазі, тому із врахуванням рівняння матеріального балансу залежність (10) трансформувалась у рівняння, яке встановлює теоретичну залежність між концентраціями у рідині та часом екстрагування. Ця залежність має вигляд

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \cdot \alpha}{\mu_n^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}. \quad (11)$$

Значення параметра α можна визначити експериментально під час проведення процесу екстрагування. Якщо процес проводити безконечно довгий час, тоді концентрації купруму сульфату у рідинній фазі та у поровій фазі твердих частинок вирівнюються $C_{ap} = C_{1p}$. Значення α визначали на основі попереднього насичення частинок купрум сульфатом. Значення $\alpha = 0,371$, а початкова концентрація компоненту у порах твердої фази становила 80 кг/м^3 .

Корені характеристичного рівняння μ з урахуванням умови великого числа Біо визначаються згідно з такими рівняннями:

$$ctg \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\alpha}. \quad (12)$$

Визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* можна методом, який використовують у кінетичних дослідженнях. Для цього аналізували процес за великих чисел Фур'є, що відповідають значному часу екстрагування. Для цих умов можна скористатись тільки першим коренем характеристичного рівняння μ_1 . Рівняння (11) матиме вигляд

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - \frac{6 \cdot \alpha}{\mu_1^2 + 9 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)} e^{-\mu_1^2 \cdot Fo}. \quad (13)$$

Прологарифмувавши рівняння (13), можемо подати його як рівняння прямої лінії

$$\ln \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} - \frac{C_1}{C_0} \right) = \ln \frac{6\alpha}{\mu_1^2 + 9\alpha(1 + \alpha)} - \mu_1^2 Fo. \quad (14)$$

Графічне зображення рівняння (14) (рис. 2) у координатах $\ln \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} - \frac{C_1}{C_0} \right) = f(\tau)$ показує, що після часу екстрагування 1000 с на графіку виділяється прямолінійна залежність, яка є областю так званого регулярного режиму, що відповідає рівнянню (14). Тангенс кута нахилу прямої регулярного режиму дорівнює $tg \alpha = 5,7 \cdot 10^{-5}$.

З тангенса кута нахилу прямої лінії регулярного режиму γ визначали коефіцієнт внутрішньої дифузії D^*

$$D^* = \frac{tg \gamma \cdot R^2}{\mu_1^2} = \frac{(8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5,7 \cdot 10^{-5}}{(3,14)^2} = 3,7 \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2/\text{с}.$$

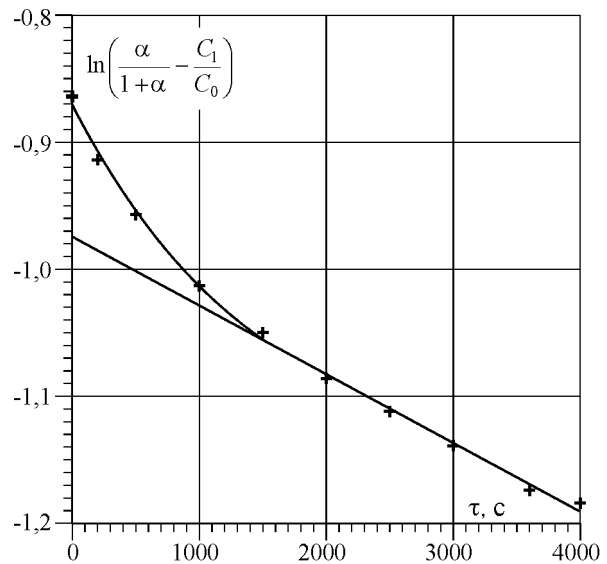


Рис. 2. Залежність $\ln \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} - \frac{C_1}{C_0} \right) = f(\tau)$ для процесу екстрагування

Визначене значення коефіцієнта внутрішньої дифузії для системи тверде тіло – рідина під час екстрагування купруму сульфату дали змогу встановити його значення $D^* = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Такі значення коефіцієнта внутрішньої дифузії є характерними для процесів екстрагування.

Висновки. Досліджено процес екстрагування купруму сульфату, що належить до групи важких металів, які становлять екологічну небезпеку, із твердої фази. Експериментально визначено кінетику екстрагування в апараті періодичної дії з механічним перемішуванням у замкненому процесі. Для цих умов складено математичну модель, використання якої для даних експерименту та досліджуваної системи дало змогу встановити коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Перелік використаних джерел

- Aksielrud, G., & Altshuler, M. (1983). *Vvedeniye v kapillarno-chimicheskuyu technologiyu*. Moscow: Khimiya. 264 p.
- Aksielrud, G., & Lysianski, W. (1978). *Ekstrakcja w ukkladzie ciala stale – ciecz*. Warszawa: Wydawnictwo Nauk.-Techn. 275 p.
- Bandura, V., & Kamenovska, L. (2014). Rozrobka technologicznoji schemy ekstrahuvannia oliyi. *ONACHT "Naukovi praci"*, 45(3), 39–42.
- Gumnytsky, J., Atamaniuk, V., & Symak, D. (2017). Kinytyka ekstrahuvannia midji sulfatu z porystych czastynok. *Integrovani technologii ta energozbererzennia*, 4, 23–27.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons Inc., 621 p.
- Natareev, S., Kokina, N., Natareev, O., & Dubkova, E. (2015). Mas-soperenos v sisteme s tverdyim telom. *TOChT*, 49(1), 34–38.
- Petrus, R., Akselrud, G., Gumnytsky, J., & Piantkowski, W. (1998). *Wymiana masy w ukkladzie ciala stale – ciecz*. Rzeszow: Wyd. Politechniki Rzeszowskiej. 365 p.
- Sabadash, V., Mylanyk, O., Matsutska, O., & Gumnytsky, J. (2017). Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 11(4), 459–462.
- Semenyshyn, E., Trocky, V., & Fedorczuk-Moroz, V. (2004). Osoblyvosti ekstrahuvannia ciliovych komponentiv z porystych struktur. *Scientific Bulletin of UNFU*, 14(4), 317–321.
- Stadnytska, N., Pavluk, I., & Shvec, V. (2012). Vybir optymalnykh technologicznykh pframetriv otrymannia antymikrobnoi nastoyanky. *Visnyk Nac. Universytetu "Lvivska politechnika"*, 726, 105–111.

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ РАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПОРИСТЫХ ИНЕРТНЫХ ЧАСТИЦ

Исследован замкнутый периодический процесс экстрагирования растворимого компонента купрума сульфата из пористых частиц каолина. Приведена методика проведения экспериментальных исследований. Экспериментально определено изменение концентрации купрума сульфата в экстрагенте, которым служила дистиллированная вода. Составлен материальный баланс процесса экстрагирования. Для условий интенсивного перемешивания, которое обеспечивает внутренне диффузионный процесс, сформулирована математическая модель кинетики экстрагирования, которая состоит из дифференциального уравнения молекулярной диффузии для частиц шарообразной формы. Дифференциальное уравнение дополнено начальными и граничными условиями. Приведено теоретическое решение задачи, позволяющее определить среднюю по зерну концентрацию растворимого компонента в твердой фазе. Данное решение трансформировалось в теоретическую зависимость для определения концентрации в жидкой фазе, используя с этой целью уравнение материального баланса. С целью определения коэффициента внутренней диффузии экспериментальные результаты представлены графически. Учитывая, что теоретическое решение представляет собой сумму членов и при больших значениях времени экстрагирования можно воспользоваться только первым членом суммы, решение представлялось в полулогарифмической системе координат. С этой целью определялся первый корень характеристического уравнения. Из графической зависимости находилась тангенс угла наклона прямой, представляющей собой область регулярного режима. Определен коэффициент внутренней диффузии, который для исследованной системы имеет значение $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ключевые слова: экстрагирование; внутренняя диффузия; коэффициент.

D. M. Simak, V. I. Sklabinskyi

Sumy State University, Sumy, Ukraine

EXTRACTION OF SOLUBLE COMPONENTS FROM POROUS INERT PARTS

Extraction processes are widely used in the chemical and related industries. This process belongs to the mass-exchange in the solid-liquid system. The extracted substance may be in a solid inert phase in a liquid or solid state. The closed periodic process of extraction of the dissolved component of copper sulfate from porous kaolin particles was investigated. The method of carrying out of experimental studies of extraction in the apparatus of periodic action with mechanical mixing of the medium and providing the internal diffusion process was given. The change of concentration of the copper sulfate in the extractant – distilled water has been experimentally determined. For this purpose, samples were selected and analyzed for the content of copper sulphate in samples. The material balance of the extraction process was formed and the change of working concentrations in the solid and liquid phases was determined. For the conditions of intense mixing, which provides the internal diffusion process, a mathematical model of the kinetics of extraction, which consists of a differential equation of molecular diffusion for spherical particles, is formulated. The differential equation is supplemented by the initial and boundary conditions. The theoretical solution of the problem, which allows determining the average concentration by the grain of the soluble component in the solid phase, is given. This solution was transformed into a theoretical dependence for determining the concentration in the liquid phase, using for this the equation of the material balance. In order to determine the coefficient of internal diffusion, the experimental results were presented graphically. Considering that the theoretical solution is the sum of members and for high values of the extraction time, which is presented in dimensionless form by the Fourier number, only the first member of the sum can be used, the solution was represented in a semi-logarithmic coordinate system. For this purpose, the first root of the characteristic equation was determined. From the graphic dependence we found the tangent of the angle of inclination of the straight line, which is a region of the regular regime. The coefficient of internal diffusion was determined, which is $3.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ for the system under study.

Keywords: extraction; internal diffusion; internal diffusion; coefficient.