

А.М. Климов¹, С.П. Рудобашта², Ю.А. Тепляков¹, В.М. Нечаев¹, Г.М. Михайлов¹
**ДИФФУЗИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В СИСТЕМЕ
 «ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ»**

(¹Тамбовский государственный технический университет,
²Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина)
 e-mail: mmf@nnn.tstu.ru

Приведены результаты исследования диффузионного равновесия процессов массообмена в системе «твердое тело – жидкость» для твердых материалов, различающихся своей структурой.

Ключевые слова: массообмен, диффузионное равновесие, система твердое тело-жидкость

Для повышения точности кинетического расчета процесса экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость» важное значение имеют сведения о равновесных значениях концентрации вещества в твердой фазе C_p и растворителе (экстрагенте) C_c [1]. Данные о диффузионном равновесии позволяют выбрать схему технологического процесса, тип экстрактора, рассчитать оптимальное соотношение потоков экстрагента и твердой фазы в аппарате [2].

Условия равновесия характеризуются достижением равенства концентраций извлекаемого компонента в растворе и концентрации насыщения и зависят от физико-химических свойств растворителя и целевого компонента, а также от температуры, давления и химических потенциалов в распределяющих фазах. Расчет химического потенциала для твердой фазы представляет значительные трудности, поэтому диффузионное равновесие в большинстве случаев определяют экспериментально.

В процессах экстрагирования твердой фазы извлекаемые вещества могут находиться в ней либо в виде твердых включений, либо в виде растворенного вещества. Количество распределяемого вещества, удерживаемого твердой фазой, зависит при прочих равных условиях от структуры материала.

В статье рассмотрены два класса материалов:
 - капиллярно – пористый материал – транспорт распределяемого вещества происходит по системе пор (поропласт);

- непористый материал – внутренний массоперенос определяется закономерностями миграции молекул распределяемого вещества между молекулами твердого тела (поликапроамид).

Экспериментальные исследования диффузионного равновесия в системе «твердое тело – жидкость» изучали статистическим методом в изотермических условиях в интервале рабочих

температур. Диффузионное равновесие между двумя фазами «твердое тело – жидкость» наступает, когда скорости перехода распределяемого вещества из твердой фазы в жидкую и обратно станут одинаковыми. После этого отобранные пробы анализировали на содержание распределяемого компонента.

Капиллярно-пористый материал. Поропласт – высокопористый материал, широко используемый в промышленности для изготовления различных изделий целевого назначения – фильтров, сепараторов, мембран и ряда других изделий [3]. Один из методов получения поропластов заключается в горячем прессовании порошкообразной композиции, например, состоящей из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и наполнителя – растворимого вещества (хлористого натрия NaCl). Последующее извлечение (экстрагирование) наполнителя, протекающее вследствие его физического растворения и удаления раствора из твердой фазы при контакте с внешней фазой, приводит к образованию пор в материале. Пористую структуру поропласта изучали методом ртутной порометрии [4]. Данные по основным характеристикам пористой структуры приведены в таблице.

Таблица

Характеристика образцов поропласта
Table. The characteristic of plastic foam samples

Образцы поропласта, вес % ПЭВП	$\epsilon_m, \text{м}^3/\text{м}^3$		$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$		$\Gamma_k \cdot 10^6, \text{м}$
	Расчет по составу композиции	По методу ртутной порометрии	Расчет по составу композиции	По методу ртутной порометрии	
40	0,378	0,37	593	598	2
32	0,463	0,46	512	520	2
25	0,549	0,55	430	428	2

Как видно из таблицы, общая пористость ϵ_m и кажущаяся плотность поропласта ρ , расчи-

танная по составу композиции, хорошо согласуются с полученными данными при исследовании структуры методом ртутной порометрии и находятся в соответствии с выпускаемыми промышленностью поропластами ($\rho=400 \div 600 \text{ кг/м}^3$). Общая пористость материала в данном случае создается только за счет открытых пор, т.е. исследуемый поропласт не содержит закрытых пор, в результате чего имеется возможность определения истинной концентрации экстрагируемого вещества в поропласте. Ход интегральных кривых (рис. 1а), полученных на образцах с различным составом композиций идентичен, отличаются они только смещением по ординате друг относительно друга. Дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным эквивалентным радиусам (рис. 1б) имеют резко выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятному эквивалентному радиусу пор ($r_k \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) в исследуемых образцах. Следовательно, увеличение общей пористости происходит за счет увеличения внутренней поверхности, в результате чего образуются новые поверхности раздела между структурными элементами, а размер радиуса пор во всех образцах остается одинаковым.

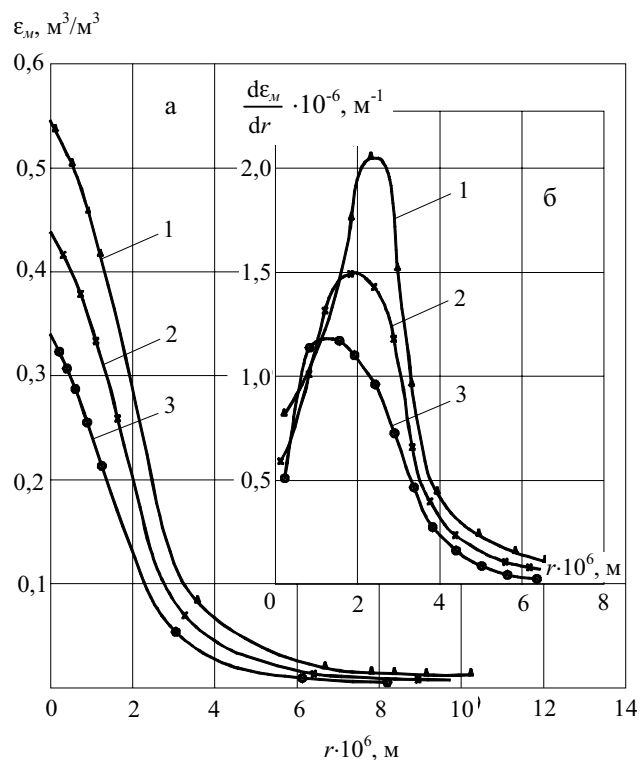


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения пор по размерам для поропласта: 1 - $\epsilon_M = 0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$; 2 - $\epsilon_M = 0,46 \text{ м}^3/\text{м}^3$; 3 - $\epsilon_M = 0,37 \text{ м}^3/\text{м}^3$
Fig. 1. Integral (a) and differential (b) curves of pore distribution on the sizes for plastic foam: 1 - $\epsilon_M = 0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$; 2 - $\epsilon_M = 0,46 \text{ м}^3/\text{м}^3$; 3 - $\epsilon_M = 0,37 \text{ м}^3/\text{м}^3$

Результаты опытов по диффузионному равновесию представлены на рис. 2 для системы «капиллярно-пористое тело, поры которого заполнены раствором NaCl – вода» и на рис. 3 для системы «капиллярно-пористое тело, в порах которого находится NaCl в виде твердых включений – вода» достаточно точно описываются линейной зависимостью $C_p = A_p(C_c)$ проходящей через начало координат [5]. Коэффициент распределения A_p при установившемся концентрационном равновесии не изменяется при разных соотношениях массы поропласта и воды. Этот факт свидетельствует об отсутствии адсорбции экстрагируемого вещества (хлористого натрия) стенками капиллярной структуры поропласта. Коэффициент распределения также не зависит от температуры процесса массообмена и общей пористости поропласта.

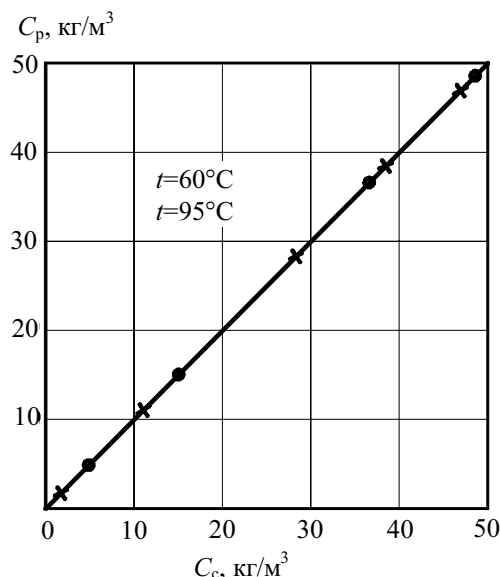


Рис. 2. Изотерма равновесия при экстрагировании раствора NaCl из поропласта: × - $\epsilon_M = 0,37 \text{ м}^3/\text{м}^3$; • - $\epsilon_M = 0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$
Fig. 2. Equilibrium isotherm at extracting the solution of NaCl from plastic foam: × - $\epsilon_M = 0,37 \text{ м}^3/\text{м}^3$; • - $\epsilon_M = 0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$

При экстрагировании раствора NaCl водой система состоит из компонентов, которые смешиваются при любой температуре, в любых соотношениях и в условиях диффузионного равновесия концентрация раствора, находящегося в порах твердого тела, приобретает постоянное значение, равное концентрации извлекаемого вещества в экстрагенте.

В условиях массообмена при соотношении (1:2) массы поропласта, в порах которого находится NaCl в твердом виде, и воды образуется насыщенный раствор NaCl в воде (рис. 3, линии АВ; А'В'). При этом диффузионное равновесие наступает тогда, когда химический потенциал извлекаемого вещества в растворе станет равным хими-

ческому потенциалу в твердом состоянии [6], что соответствует достижению внешней средой концентрации насыщения $C_{\text{нас}}$, зависящей от температуры. При соотношении твердой фазы и жидкости, не образующей насыщенного раствора (рис. 3, линия АО), диффузионное равновесие устанавливается аналогично системе «твердое тело, поры которого заполнены раствором – экстрагирующей жидкостью».

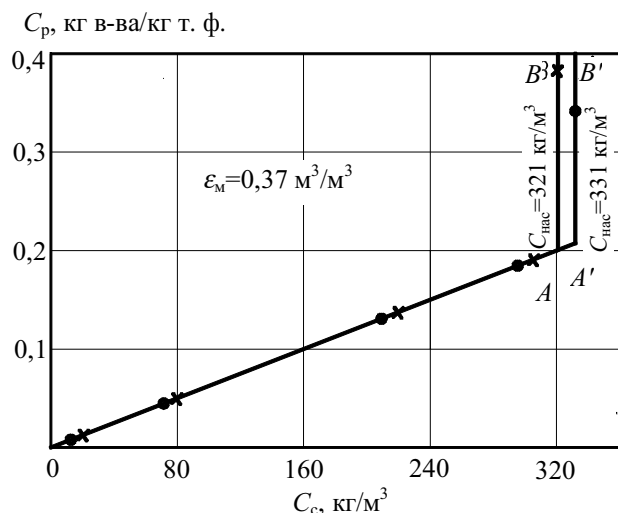


Рис. 3. Изотерма равновесия при экстрагировании твердых включений из поропласта: $\times$ - $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\bullet$ - $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$
Fig. 3. Equilibrium isotherm at extracting the solid admixtures from plastic foam: $\times$ - $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\bullet$ - $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для условия диффузионного равновесия молекул растворенного вещества NaCl в системе «капиллярно-пористое тело – жидкость» коэффициент распределения A_p не зависит от температуры процесса и общей пористости материала. Это указывает на тот факт, что в рассматриваемой системе сорбирующей способностью стенок пор на диффузионное равновесие можно пренебречь, т.е. концентрация раствора, находящегося в порах капиллярно-пористого тела, равна концентрации извлекаемого вещества в экстрагенте.

Непористый материал. Поликапроамид – широко распространенный пластический материал, используемый для производства синтетического волокна [7]. Многостадийный технологический процесс получения поликапроамида включает операции: полимеризацию, экстрагирование и сушку. При полимеризации ϵ -капролактама образуется равновесная смесь, содержащая готовый полимер и 10÷12% непрореагировавших НМС в ходе химической реакции. Низкомолекулярные соединения (НМС), экстрагируемые из поликапроамида, состоят примерно на 2/3÷3/4 из мономера ϵ -капролактама и, соответственно, из других низкомолекулярных кристаллизующихся соеди-

нений – олигомеров [8]. Низкая степень кристалличности поликапроамида (35%) обуславливает значительное поглощение воды (10 ÷ 12% от массы полимера).

Равновесное содержание НМС в твердой фазе (рис. 4) линейно зависит от концентрации во внешней среде и с увеличением температуры несколько уменьшается. В исследованной области положение изотерм равновесия определяется величиной коэффициента распределения $A_p = C_p/C_c$ незначительно зависящего от температуры (рис. 5) и описывается уравнением:

$$A_p = 0,78 \cdot 10^{-3} (1 - 0,00314t) \quad (2)$$

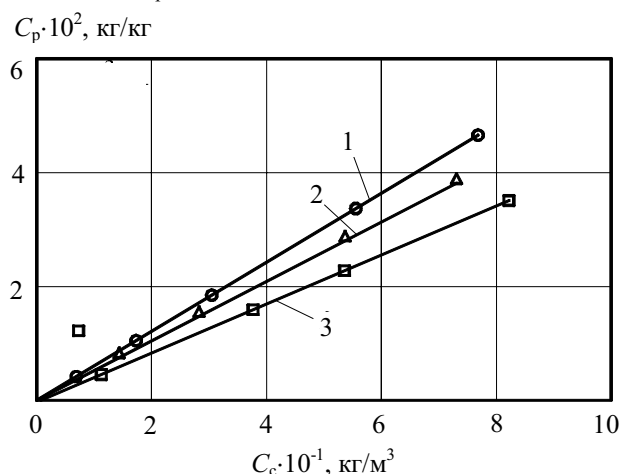


Рис.4. Изотермы равновесия при извлечении НМС из поликапроамида водой: 1 - $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - $t=139\text{ }^{\circ}\text{C}$
Fig. 4. Equilibrium isotherms at extracting the low-molecular compound from polycapraamide with the water: 1 - $t=70\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - $t=95\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - $t=139\text{ }^{\circ}\text{C}$

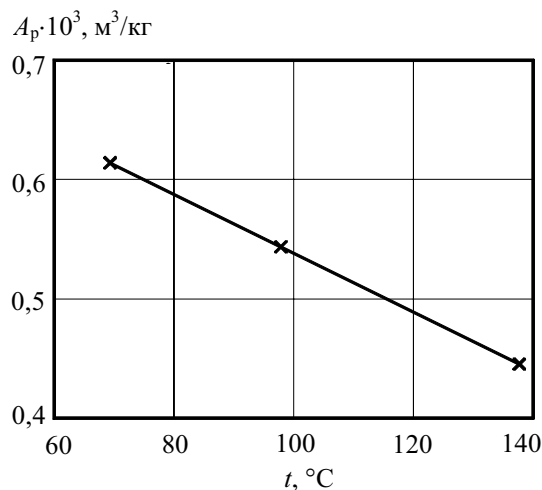


Рис.5. Зависимость коэффициента A_p от температуры
Fig. 5. The dependence of A_p coefficient on temperature

Уменьшение коэффициента распределения для исследуемого материала объясняется тем, что он относится к гигроскопическому типу полимеров и при взаимодействии с водой способен поглощать значительное ее количество по абсорбции

онному механизму [9, 10]. Количество поглощенной воды полимером зависит от соотношения аморфной и кристаллической фаз. Вода поглощается аморфной частью и дефектами кристаллитов полимера [11]. Повышение температуры процесса приводит к уменьшению количества раствора, удерживаемого полимером [9], чем и объясняется зависимость диффузионного равновесия от температуры для непористых полимеров в отличие от капиллярно-пористых тел.

Исследование процессов сорбции – десорбции паров воды полиамидом [12] показало, что в высокоэластическом состоянии изотермы сорбции – десорбции совпадают, имея незначительное отклонение от прямых линий, проходящих через начало координат, и с повышением температуры сорбционная способность уменьшается. Следовательно, характер взаимодействия паров воды с полиамидом и воды с поликапроамидом однотипен. Равновесное содержание НМС в твердой фазе линейно зависит от концентрации во внешней среде и с увеличением температуры уменьшается, поэтому зависимость коэффициента распределения функции равновесия A_p от температуры рекомендуется учитывать при определении равновесной концентрации, необходимой для кинетического расчета процесса экстрагирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудобашта С.П., Каргашов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия. 1993. 238 с.
2. Белоглазов И.Н. Твердофазные экстракторы: Инженерные методы расчета. Л.: Химия. 1985. 240 с.
3. Александров А.Я., Бородин М.Я., Павлов В.В. Конструкции с заполнителями из пенопластов. М.: Машиностроение. 1972. 211 с.
4. Плаченков Т.Г., Карельская В.Ф., Пулеревиц М.Я. Изучение структуры пористых тел методом вдавливания ртути. В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: 1958. С. 251-258.
5. Аксельруд Г.А., Лысанский В.М. Экстрагирование «система твердое тело – жидкость». Л.: Химия. 1974. 256 с.
6. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 267 с.
7. Вольф Л.А., Хайтин Б.Ш. Производство поликапроамида. М.: Химия. 1977. 208 с.
8. Кларе Г., Фрицше Э., Греббе Ф. Синтетические полиамидные волокна. М.: Мир. 1966. 683 с.
9. Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия. 1976. 232 с.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. М.: Химия. 1978. 544 с.
11. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 272 с.
12. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.

Кафедра технологического оборудования и пищевых технологий

УДК 669.431.1

Г.И. Мальцев, С.В. Вершинин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕШАННОГО ЖЕЛЕЗО- АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КОАГУЛЯНТА

(Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых ОАО «Уралмеханобр»)
e-mail: verchinin@imach.uvan.ru

При рекуперации анодных остатков – отходов производства алюминия высокой чистоты получен смешанный железо- алюминийсодержащий коагулянт, используемый для очистки сточных вод промышленных предприятий

Ключевые слова: анодные остатки, смешанный железо-алюминийсодержащий коагулянт, очистка, сточные воды

При комплексной переработке анодных остатков - отходов рафинирования чернового алюминия образуются железо- алюминийсодержащие растворы, которые упаривают до состава, %: 12,9 Al_2O_3 ; 3,6 Fe_2O_3 ; 0,015 H_2SO_4 [1]. Высокое содержание алюминия и железа в полученном продукте предполагает возможность его использования в

качестве смешанного коагулянта при очистке промышленных сточных вод и изготовлении композиционных волокнистых материалов [2-4].

Для оценки коагулирующей способности выделенного железо- алюминийсодержащего электролита и сравнения его с промышленными образцами коагулянтов (табл. 1) исследована ки-