

УДК 66.021.3:66.061.35

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ РЕЭКСТРАКЦИИ НИТРАТА МЕДИ

Ш.З.Ескендиров, А.П.Жуматаева, Д.У.Юнусова

ЮКГУ им. М.Ауезова, г.Шымкент

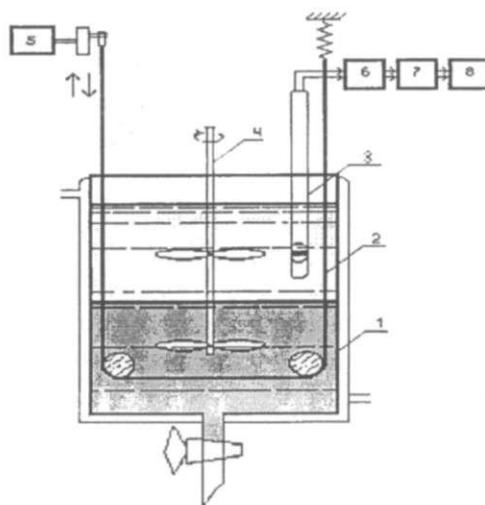
Центрально-Казахстанский институт технологии и менеджмента, г.Балхаш

Исследования кинетики и механизма межфазных процессов в системах жидкость-жидкость часто строятся на применении приборов с фиксированной межфазной поверхностью. Массообмен в них происходит через свободную границу малой кривизны. При этом считается, что ее свойства мало меняются со временем и степенью отклонения системы от положения равновесия.

В работе была поставлена задача модифицировать хорошо известную и широко употребляемую в практике кинетических исследований диффузионную ячейку с перемешиванием Гордона таким образом, чтобы стало возможно:

1. Изучать кинетику при контролируемой интенсивности обновления поверхности;
2. Получать и анализировать отклик скорости массопереноса на механические воздействия, вносимые в межфазную область.

Воздействие непосредственно на межфазную границу основано на явлении обрыва мениска по периметру смачивания и на способности межфазных образований налипать на поверхность твердых тел, протягиваемых через межфазные границы.



1 – термостат; 2 – лента; 3 – датчик электропроводности; 4 – мешалка;
5 – устройство для создания возвратно-поступательных движений ленты;
6 – кондуктометр; 7- аналого-цифровой преобразователь; 8 – компьютер

Рисунок 1 – Модифицированная ячейка Гордона

В данной работе была модифицирована прямоугольная ячейка Гордона (рисунок 1). Модификация ячейки состояла в организации непрерывного кондуктометрического контроля (датчик 3) за концентрацией экстрагируемого вещества (электропроводности водной фазы от времени вследствие диффузии электролитов через границу раздела фаз) и двух типов перемешивания. Первый обеспечивает перемешивание в ядрах фаз пропеллерными мешалками (4). Второй – перемешивание в межфазной области за счет воздействия полиэтиленовой ленты (2) шириной 4 см, совершающей возвратно-поступательные движения перпендикулярно границе раздела фаз под действием кулачкового устройства (5). Ячейка (1) размерами 52x35x120 мм. В каждой из фаз располагалось по одной лопастной мешалке диаметром 18 мм, ширина лопасти 3 мм, расстояние между мешалками 45 мм, удельная поверхность контакта фаз $0,241 \text{ см}^{-1}$. Возвратно-поступательные движения ленты не создавали стационарных потоков в ядрах и практически не изменяли не гидродинамической обстановки в ядрах фаз, ни реальной величины поверхности массообмена, но возмущали границу, способствуя ее обновлению. Данные для каждой системы снимались при трех режимах частоты движения ленты, равным $f=0,1/\text{с}, 0,333, 0,667 \text{ 1/c}$. Амплитуду движений изменяли в пределах 0-1 см. Сигнал кондуктометрического датчика (3) усиливался операционным усилителем (6), превращался в цифровую форму преобразователем (7) и регистрировался компьютером (8).

Изучение кинетики массопереноса проводится следующим образом. В терmostатируемую ячейку заливают взаимонасыщенные органическую фазу (не содержащую переносимое вещество) и водную фазу. При этом фазы предварительно термически уравновешивались, т.е. имели температуру, равную температуре термостата и самой ячейки. Таким образом, в момент приведения фаз в соприкосновение массопередача не происходит и не требуется учитывать ту неопределенность, которая имеет место в начальные моменты контактирования фаз. Переносимое вещество вводится в исчерпываемую фазу микродозатором. В этот момент времени мешалки в ядрах фаз приведены во вращение для более быстрого усреднения концентрации вводимого вещества по объему. Период введения длится не более секунды. Период осреднения – намного больше. Он зависит от интенсивности перемешивания, но не превышает 30 секунд.

Примененный способ регистрации кинетических кривых позволил определять величины коэффициентов скорости процесса β_i (в нашем случае – эффективные коэффициенты массоотдачи $\beta_{\text{эфф}}$) очень близкие к дифференциальным. Для этого получаемые кинетические кривые – зависимости электропроводности от времени – были трансформированы в функции c_t с использованием экспериментально установленных калибровочных зависимостей, определяющих однозначное соответствие между изменениями концентраций – c_t и электропроводности за время t . С целью получения калибровочных функций были приготовлены стандартные (эталонные)

растворы распределяемого вещества в воде и измерены их электропроводности. В результате этого были получены функции $H=f(c)$, где H – отклонение стрелки самописца, c – концентрация вещества. Полученные таким образом величины были обработаны с помощью программы регрессионного анализа с целью нахождения функций $H=f(c)$, которые можно было записать в виде:

$$c = f(H) = \sum_{i=0}^{n=1,2,3} b_i \cdot H^i . \quad (1)$$

Далее, обрабатывая кинетические кривые вида H_t путем вычисления величин ординат с шагом 50 секунд, были получены функции c_t . Функции c_t аппроксимировались с использованием компьютерной программы в виде:

$$c_t = \sum_{i=0}^n a_i t^i + A \ln t \quad (l = -2, -1, 0; n = 0, 1, 2, \dots). \quad (2)$$

Затем отыскивались производные $\frac{dc_t}{dt}$ по формуле:

$$\frac{dc_t}{dt} = i \cdot \sum_{i=0}^n a_i \cdot t^{i-1} + \frac{A}{t} \quad (3)$$

Эффективный коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{эфф}}$ рассчитывали в соответствии с формулой:

$$\beta_{\text{эфф}} = \frac{\frac{dc_t}{dt}}{(c_p - c_t) \left(\frac{S}{V} \right)}, \quad (4)$$

где c_p – концентрация переносимого электролита, например, кислоты, в водной фазе в состоянии равновесия; c_t – концентрация того же вещества в водной фазе в момент времени t ; S – величина межфазной поверхности; V – объем водной фазы, равный объему органической; отношение S/V есть величина удельной поверхности контакта фаз – a .

Нами проведены исследования кинетики реэкстракции нитрата меди из растворов его сольватов с три-н-бутилfosфатом (ТБФ).

На рисунке 2 приведено динамическое поведение эффективных коэффициентов массоотдачи, полученных обработкой кинетических кривых, при перемешивании только лопастными мешалками в фазах, и при организации двух типов перемешивания, когда наряду с работающими в ядрах мешалками, на границу раздела фаз воздействует лента, совершающая возвратно-поступательные движения сквозь границу.

Из приводимых здесь результатов ясно, что скорость реэкстракции $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в случае проведения процесса с механическим возмущением границы раздела фаз существенно выше, чем без возмущения.

На рисунке 2 можно видеть также влияние частоты возвратно-поступательных перемещений ленты-побудителя поверхностных возмущений на интенсивность реэкстракции.

Влияние возмущения границы можно отразить через факторы ускорения Φ_y , которые представляют собой отношение коэффициентов массоотдачи при наличии возмущения и отсутствии такого. На больших временах коэффициенты массоотдачи стабилизируются на уровне $20 \times 10^{-6} \text{ м/с}$ (практически при всех изученных интенсивностях возбуждения). Однако в том же временном диапазоне их величина при переносе через «спокойную» границу в 2,5-4 раза меньше. Различия коэффициентов массоотдачи на малых величинах времени намного выше и зависят от интенсивности возбуждения границы.

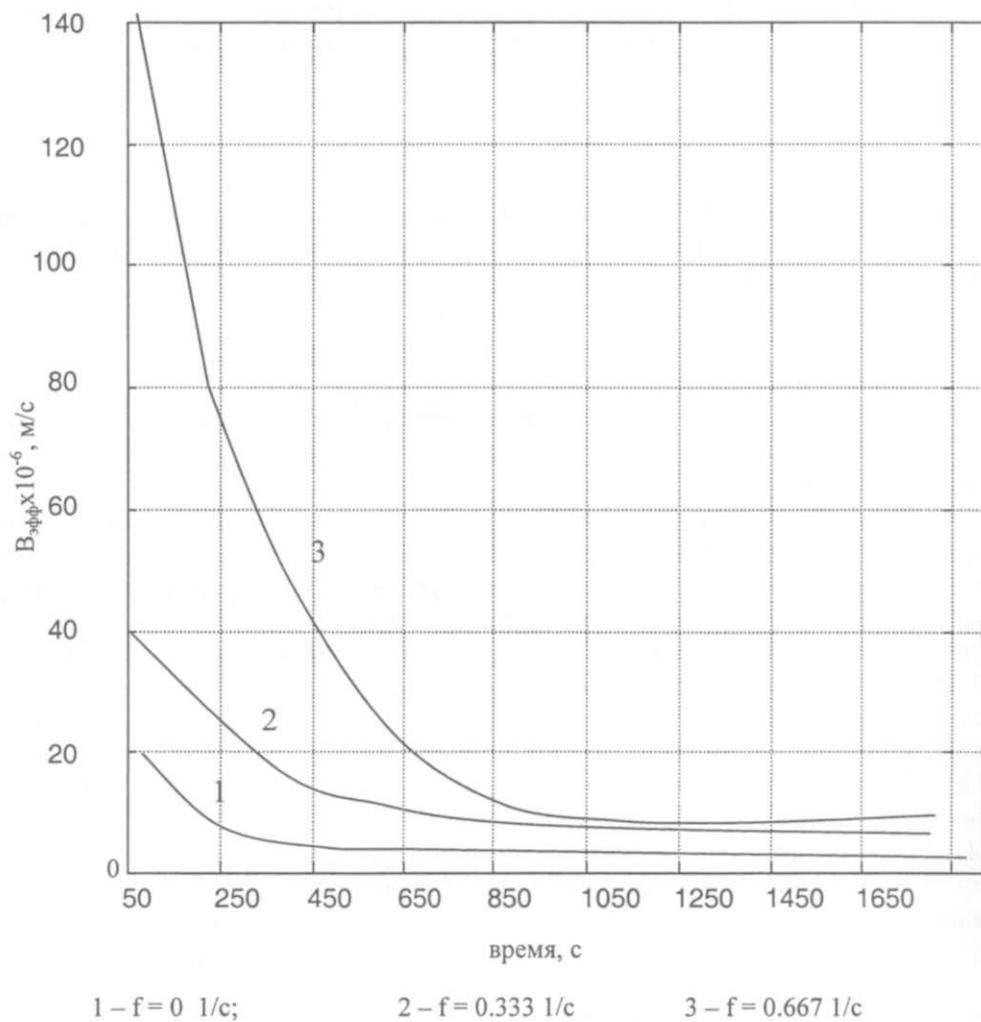


Рисунок 2 – Динамическое поведение коэффициентов массоотдачи в системе:
 $\text{CCl}_4\text{-ТБФ(30%)-Cu(NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$

Қорытынды

Заттарды алмастыру кинетикасын фазааралык шекаралар аркылы зерттеулер жасалған. Арапастырғыш құрылғылары бар экспериментальді кондырғы екі сұйықтық бөлімі шекарасында тербелістер жасауға және бөлгіш кабықшага әр түрлі жиіліктегі әсер ету барысында масса алмасу шамасын өлшеуге мүмкіндік береді. Экспериментальді түрде алынған кисықтар жүйеде масса алмасудың тиімді коэффициентін есептеуге мүмкіндік берді: төрт хлорлы көміртек – үш-н-бутилфосфат мыс нитраты// H_2O . Бұл мыс нитраты резкстракция процесін интенсификациялау жолдарын анықтауға көмектесті.

Summary

The studies of kinetics of the carrying material through phase of the border are organized. The experimental equipment with mixing device allows creating the fluctuations on border of the section two liquids and measuring the value mass of transfer under different frequency of the influence on separating film. The experimental got curves have allowed calculate efficient factor mass of transfer in system: $\text{CCl}_4\text{-ТБФ-Cu(NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$, that has allowed to define the way an intensification process re-extraction nitrate copper.