

О. В. Люта<sup>1</sup>, Д. М. Симак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та збалансованого природокористування,

<sup>2</sup>Сумський державний університет,  
кафедра процесів та обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв

## ЕКСТРАГУВАННЯ РОЗЧИННОЇ ТВЕРДОЇ ФАЗИ З ШАРУ ПОРИСТОГО ІНЕРТНОГО СЕРЕДОВИЩА

*О Люта О. В., Симак Д. М., 2018*

Теоретично та експериментально досліджено процес екстрагування розчинної твердої фази на прикладі розчинення міді сульфату з інертного шару зернистого матеріалу. Цей процес одночасно являє собою два масообмінні процеси – розчинення та екстрагування. Описано експериментальну колонну вертикальну установку, методику проведення дослідів та аналіз міді сульфату у рідині, що виходить з колонки. Експериментально визначено коефіцієнт масовіддачі та представлено його значення безрозмірними параметрами. Складено математичну модель цього процесу та представлено розв'язки, за допомогою яких можна визначити час екстрагування на заданій висоті шару.

Ключові слова: масообмін, розчинення, екстрагування, зернистий шар.

O. V. Liuta, D. M. Symak

## EXTRACTION OF SOLUBLE SOLID PHASE FROM THE POROUS INERT ENVIRONMENT

*О Liuta O. V., Symak D. M., 2018*

The process of extracting a soluble solid phase, on an example, of dissolving of copper sulfate from an inert layer of a grain material, was theoretically and experimentally investigated. This process simultaneously represents two mass-exchange processes – dissolution and extraction. The experimental vertical column equipment, the method of carrying out experiments and analysis of copper sulfate in the liquid that is coming from the column are described. The coefficient of mass deducing was experimentally determined and its value is represented by dimensionless parameters. A mathematical model of this process was made and solutions were presented, by which can be determined the extraction time at a given height of the layer.

Key words: mass exchange, dissolution, extraction, grain layer.

**Постановка проблеми.** Процеси екстрагування корисних компонентів з шару пористого інертного середовища застосовуються у хімічній, харчовій, фармацевтичній промисловостях, а також у кольоровій металургії. Проведення цих процесів дає змогу одержувати необхідні речовини, що є метою цього виробництва. Цей метод застосовується у природоохоронних технологіях з

метою очищення ґрунтового середовища від шкідливих твердих забруднень (важких металів, твердих пестицидів та інших речовин) [1]. Проектування цього процесу розчинення потребує визначення швидкості екстрагування, часу розчинення твердих включень, вихідних концентрацій.

**Аналіз останніх досягнень та постановка проблеми.** Цей процес поєднує два процеси: розчинення та екстрагування. Кожен із них розглядається у науковій літературі. Рівновага та кінетичні закономірності розчинення наведені у [2]. Основна увага у літературних джерелах приділяється конкретним технологічним процесам, де основною стадією є розчинення. Розглядаються процеси одержання калійних добрив [3–5]. Масообмін у системах з твердою фазою розглядається у [6]. Використання теорії локальної ізотропної турбуленції з метою теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі під час розчинення твердих тіл розглянуто у [7]. Математичне моделювання процесів розчинення і екстрагування розглянуто у [8]. Зовнішньодифузійну стадію процесу сорбції іонів купруму та визначення коефіцієнта масовіддачі, який є аналогом коефіцієнта масовіддачі під час розчинення твердої фази, проаналізовано та описано у [9]. Процес розчинення в апаратах періодичної дії належить до нестационарних процесів, тому що у часі змінюються поверхня розчинення і концентрація речовини у рідині [10, 11]. Розчинення полідисперсної твердої фази розглядається в [12]. Процеси екстрагування твердої фази вивчаються на прикладах проведення процесу екстрагування з внутрішньої структури твердих частинок [13–15]. Інтенсифікація процесів масообміну за участі твердої фази за допомогою інертної фази розглянута у [16]. Аналіз літератури показує, що дослідження масообміну у системах з твердою фазою вивчають окремі взаємодії розчинення та екстрагування.

**Мета роботи** – дослідити екстрагування компонентів, що знаходяться у шарі зернистого матеріалу. Цей процес стосується розчинення із зовнішньої поверхні твердих включень та екстрагування розчиненої речовини з шару інертного зернистого матеріалу. Процес екстрагування проводився у нерухомому шарі зернистого матеріалу.

**Експериментальні дослідження.** Експериментальні дослідження проводились на вертикальній установці колонного типу, виконаній із скла діаметром 1 см. У нижній частині установки знаходиться перфорована перегородка, на яку засипалась попередньо приготовлена суміш інертної твердої фази та частинок розчинної речовини.

У першій частині цього дослідження визначалось значення коефіцієнта масовіддачі під час розчинення частинок міді сульфату у дистильованій воді за різних розмірів частинок та за швидкості переміщення рідини, що відповідала швидкості під час екстрагування міді сульфату з нерухомого шару. За постійності фізичних параметрів проведення процесу (температури, розчинності, в'язкості, коефіцієнта молекулярної дифузії) основним параметром був розмір частинок. Проведено дослідження для трьох різних діаметрів частинок кулястої форми, а саме: 8, 6, 4 мм. Методика проведення досліду полягала ось у чому. Вертикальна колонка заповнювалась дистильованою водою і встановлювалась витрата води, що відповідала заданій швидкості. Попередньо зважена частинка заданого діаметра, закріплена на держаку, вносились у колонку та засікався час її розчинення. Після розчинення частинка висушувалась до постійної ваги та зважуванням визначалась її маса після процесу. Коефіцієнт масовіддачі визначали на основі зміни маси частинки згідно з рівнянням масовіддачі:

$$b = \frac{\Delta M}{F \cdot C_s \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

де  $b$  – коефіцієнт масовіддачі;  $F$  – площа поверхні розчинення;  $\Delta M$  – втрата маси під час розчинення;  $C_s$  – концентрація насичення;  $\Delta t$  – час розчинення.

Результати експериментального визначення коефіцієнта масовіддачі наведено у табл. 1.

Експериментальні результати щодо масообміну подають узагальненими змінними, які для процесів розчинення закріплених твердих частинок мають такий вигляд:

$$Sh = f(Re, Sc), \quad (2)$$

де  $Sh = \frac{b \cdot d}{D}$  – число Шервуда, що характеризує відношення конвективної до молекулярної дифузії;

$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$  – число Рейнольдса;  $Sc = \frac{\nu}{D}$  – число Шервуда;  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії;  $\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості;  $w$  – лінійна швидкість рідини;  $d$  – діаметр частинки кулястої форми.

Таблиця 1

Експериментальні дані визначення коефіцієнта масовіддачі

Діаметр частинки, $d \cdot 10^3$ , м	8			6			4		
Швидкість рідини, $w$ , м/с	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04
Коефіцієнт масовіддачі, $\beta \cdot 10^5$ , м/с	1,56	2,2	3,2	1,79	2,54	3,54	2,2	3,11	4,4
Число Рейнольдса, $Re$	80	160	320	60	120	240	40	80	160
Число Шервуда, $Sh$	54,2	76,5	108,5	46,7	66,2	93,65	38,26	54,1	76,2

У літературі для цього випадку розчинення у діапазоні чисел Рейнольдса  $1 < Re < 3 \cdot 10^3$  експериментальні дані узагальнено залежністю [1, 2]:

$$Sh = 0,8 \sqrt[3]{Sc \cdot Re}. \quad (3)$$

Проведені дослідження розчинення лежать у діапазоні чисел Рейнольдса  $Re = 40 - 320$  і ми провели їх ідентифікацію щодо залежності (3). З цією метою у логарифмічній системі координат побудовано рівняння (3) у вигляді  $\frac{Sh}{\sqrt[3]{Sc}} = f(Re)$  (лінія) та нанесено одержані експериментально визначені параметри (точки) (рис. 1). Задовільний збіг цих параметрів свідчить про можливість використання залежності (3) під час аналізу процесів у шарі зернистого матеріалу:

$$\frac{Sh}{\sqrt[3]{Sc}}$$

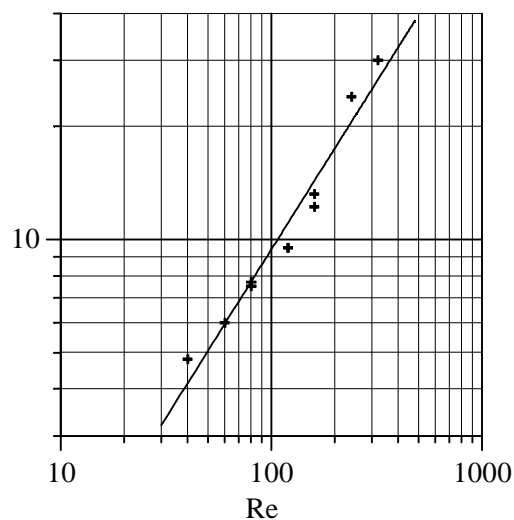


Рис. 1. Порівняння теоретичних (лінія) та експериментальних значень коефіцієнта масовіддачі, вираженого через безрозмірні комплекси (точки)

Хід експерименту у нерухомому шарі зернистого матеріалу полягав ось у чому. Попередньо готувалась суміш інертного матеріалу (пісок) та частинок міді сульфату з розрахунку концентрації розчинної речовини 0,3 об. часток. Суміш засипалась у колонку діаметром 1 см на висоту 4 см. Дистильовану воду подавали зверху колонки з заданою швидкістю. Розрахунок гідравлічного опору шару зернистого матеріалу показав його низькі значення та відсутність впливу на рух рідини через шар. З початком руху рідини включався секундомір та проводився відлік часу. Проби рідини на аналіз у ній міді сульфату на виході з колонки відбирались протягом 30 с з метою одержання

об'єму рідини, необхідного для аналітичного визначення концентрації міді сульфату. Методика визначення полягала у такому. У колбу з аналізованим розчином  $\text{Cu}^{2+}$  додають 10 мл 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 мл суміші  $\text{KI} + \text{KCSN}$  і негайно титрують розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення у ясно-жовте. Потім додають 5 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення у бузкове (рожево-білий колір осаду  $\text{SiCSN}$ ). Записують об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховують кількість міді (II) у рідині, що виходить з колонки після розчинення.

Одержані експериментально дані щодо концентрації міді сульфату порівнювались з теоретично визначеними концентраціями з метою підтвердження справедливості математичної моделі цього процесу екстрагування.

**Теоретичний аналіз процесу екстрагування з шару зернистого матеріалу.** Теоретичний розгляд цього процесу вказує на існування двох окремих стадій його проведення. У першій стадії розглядається процес розчинення верхнього шару частинок, коли висота шару  $z = 0$ . У цьому випадку концентрація розчиненої речовини є тільки функцією часу і не залежить від лінійних розмірів. До того ж це дає змогу визначити розподілення концентрацій по висоті, яке може бути використане для подальшого аналізу. Друга стадія розглядає процес екстрагування після розчинення верхнього шару та переміщення границі розчинення.

Розглянемо першу стадію. Диференціальне рівняння для одновимірної конвективної дифузії з поверхневим джерелом маси може бути записане так:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + m, \quad (4)$$

де  $v$  – швидкість потоку у напрямку осі  $z$ ;  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії;  $m$  – інтенсивність джерела маси речовини, що вноситься у систему внаслідок дії інших процесів, зокрема розчинення. Згідно з рівнянням (4), розмірність  $m$  [ $\text{кг}/(\text{м}^3\text{с})$ ]. Ця величина являє собою кількість речовини, зарахована до одиниці об'єму за одиницю часу.

Нехтуючи нестационарністю процесу та молекулярною дифузією, які є нескінченно меншими порівняно з конвективною дифузією, рівняння (4) запишемо у вигляді

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = m. \quad (5)$$

Значення  $m$  може бути визначене з рівняння масовіддачі (1), увівши у нього поверхню розчинення, зараховану до одиниці об'єму  $\omega$  [ $\text{м}^2/\text{м}^3$ ].

Рівняння (5) з врахуванням об'ємної поверхні розчинення може бути записане, як

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = b \cdot w (C_s - C_1), \quad (6)$$

де  $C = C_1$  – концентрація в об'ємі рідини, яка підлягає визначенню.

Розділивши змінні та підставивши границі інтегрування, одержимо

$$\int_0^{C_1} \frac{dC_1}{C_s - C_1} = \frac{b \cdot w}{v} \int_0^z dz. \quad (7)$$

Інтегрування рівняння (7) у цих границях дає такий результат:

$$-\ln \frac{C_s - C_1}{C_s} = \frac{b \cdot w}{v} z. \quad (8)$$

Це рівняння може бути використане з метою теоретичного визначення безрозмірної концентрації по висоті шару за умови існування твердої фази, що підлягає розчиненню та екстрагуванню у поверхневому шарі. Це рівняння має такий вигляд:

$$\frac{C_1}{C_s} = 1 - e^{-\frac{bw}{v}z}. \quad (9)$$

Визначимо час розчинення верхнього шару зернистого матеріалу ( $z = 0$ ) з основного рівняння масообміну (1), записаного у диференціальній формі, та поточної концентрації  $C_1$  згідно з рівнянням (9):

$$-\frac{dM}{dt} = b \cdot w \cdot C_s \cdot e^{-\frac{bw}{v}z}. \quad (10)$$

З рівняння (10) одержимо два розв'язки для значення  $z = 0$ :

– час повного розчинення верхнього шару  $\tau_0$ :

$$\tau_0 = \frac{M_0}{b \cdot w \cdot C_s}; \quad (11)$$

– час розчинення твердої фази у границях  $0 < M < M_0$ :

$$1 - \frac{M}{M_0} = b \cdot w \cdot C_s \frac{t}{\tau_0}. \quad (12)$$

Друга стадія розчинення екстрагування розпочинається після завершення розчинення верхнього шару ( $z = 0$ ). Зона екстрагування переміщається вниз зі швидкістю  $\frac{dh}{dt}$ :

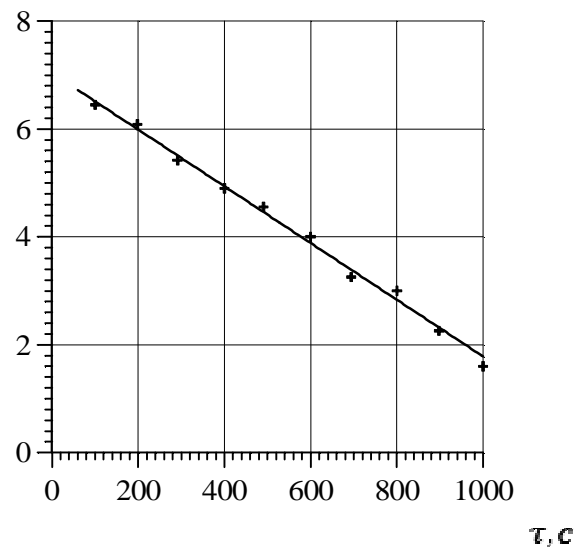
$$\frac{dh}{dt} = \frac{C_s}{\rho_s} v, \quad (13)$$

де  $\varepsilon$  – об'ємна частка твердої фази;  $\rho_s$  – густина твердої речовини.

Відповідно розподіл концентрацій відбуватиметься з врахуванням зони вільної від твердої розчинної речовини на висоті  $h$ :

$$\frac{C_1}{C_s} = 1 - e^{-\frac{bw}{v}(z-h)}. \quad (14)$$

Рис. 2. Порівняння розрахункових (суцільна лінія) та експериментальних даних (точки) для висоти шару 0,04 м (перша стадія процесу)



Основне рівняння масовіддачі може бути використане з метою визначення концентрацій екстрагованого компонента на заданій висоті з часом. У кінетичному рівнянні

$$-\frac{dM}{dt} = b \cdot w(C_s - C_1)$$

значення лінійного розміру  $d$ , що входить у величини  $\beta$  та  $\omega$ , можна замінити на масу  $M$  на основі рівняння матеріального балансу. Одержане рівняння після заміни має такий вигляд:

$$-\frac{dM}{\sqrt{M}} = A(C_s - C_1)dt, \quad (15)$$

де  $A$  – величина, стала для цього експерименту.

Інтегрування рівняння (15) дає такий результат:

$$2(\sqrt{M_0} - \sqrt{M}) = A(C_s - C_1) \cdot t. \quad (16)$$

Згідно з рівнянням (16), проведений розрахунок параметра  $\omega$  та згідно з залежністю (9), значення відносної концентрації  $\frac{C_1}{C_s}$ . Ці дані нанесено на рис. 2 (суцільна лінія) у вигляді

залежності  $\frac{C_1}{C_s}$  від часу  $t$  для шару заввишки 0,04 м. Точками нанесено експериментальні дані, одержані на експериментальній установці:

$$(C_1/C_s) \cdot 10^3.$$

Спостерігається задовільний збіг теоретичних та дослідних значень концентрацій.

**Висновки.** Експериментально досліджено екстрагування розчинної твердої фази з шару зернистого матеріалу та визначено вихідні концентрації міді сульфату на виході з колонного апарата. Для швидкостей рідинного потоку визначено коефіцієнти масовіддачі для цієї системи та узагальнено їх значення узагальненими змінними. Складено математичну модель цього процесу, яка дає змогу визначити концентрацію компонента у безрозмірній формі для певної висоти шару та часу екстрагування. Теоретичні значення зіставлені з експериментальними.

1. Гумницький Я. М., Петрушка І. М. *Інженерна екологія. Ч. II.* – Львів: Вид-во Львівської політехніки. – 216. – 348 с. 2. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. *Растворение твердых веществ.* – М.: Химия. – 1977. – 272 с. 3. Моргентитерн Л. А. *Процесс получения хлорида калия методом разложения карналита водой (холодной кристаллизации)* // *ТОХТ.* – 2014. – Т. 48, № 1 – С. 122–124. 4. Хацевич О. М., Артус М. І., Костів І. Ю. *Безхлорне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлормagneвому розчині* // *Хім. пром. України.* – 2015. № 3 (128). – С. 37–41. 5. Артус М. І., Костів І. Ю. *Полімінеральні калійно-магнеєві руди в оборотних шенітових розчинах* // *Хім. пром. України.* – 2015. № 6 (125) с. 39–43. 6. Натареєв С. В., Кокина Н. Р., Натареєв О. С., Дубкова Е. А. *Массоперенос в системе с твердым телом.* – 2015. Т. 49, № 1. – С. 74–78. 7. Symak, D., Atamaniuk, V., Gumnytsky, Ya. (2015). *Analysis of dissolution kinetics based on the lokal isotropic turbulence theory.* *Chemistry & Chemical Technology*, 9, 4, 493–497. 8. Кулов Н. Н., Гордеев Л. С. *Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии* // *ТОХТ.* – 2014. – Т. 48. – № 3. – С. 243–248. 9. 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. 10. Бабенко Ю. И., Иванов Е. В. *Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы* // *ТОХТ.* – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 624–629. 11. Symak D. M., Liuta O. V. (2015). *Nestatsionarnyi protses rozchynennia sharu zernystoho materialu.* *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*, 812, 308–312. 12. Мелихов И. В., Долгоносков Б. М., Еленин Г. Г., Соснин Н. В. *Растворение полидисперсной твердой фазы в плотном слое* // *Теор. основы хим. технологии.* – 1989. – Т. 23. – № 1. – С. 101–104. 13. Akselrud G. & Lysianski W. (1978). *Ekstrakcja w ukkladzie cialo stale – ciecz.* – Warszawa: Wydaw, Nauk. – Techn. 275 s. 14. Семенішин Є. М. *Особливості екстрагування цільових компонентів з пористих структур* / Є. М. Семенішин, В. І. Троцький, В. І. Федорчук-Мороз // *Наук. вісник Українського держ. лісотехн. університету.* – 2004. – Вип. 14.4. – С.317 – 321. 15. Гумницький Я. М. *Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок* / Я. М. Гумницький, В. М. Атаманюк, Д. М. Симак // *Інтегровані технології та енергозбереження.* – 2017. – № 4. – С.23 – 27. 16. Gumnytskyi, Ya. M., Symak, D. M. (2015). *Intensyfikatsiia masoobminnykh protsesiv u systemi tverde tilo–ridyna vvedenniam hazovoi fazy* // *Materialy XVIII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii*, 1. – 34–35.