

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 66.061.708

МАРТИНЯК Олег-Роман Володимирович

МАССОВІН ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ ФЕРОЦЕНА В УМОВАХ
ЕКРАНУВАННЯ ЙОГО РЕАКЦІЙНОЮ МАСОЮ

06.17.08 - процеси і апарати хімічної
технології

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1994



00778919 (+)

Дисертація

Робота виконана в Державному
на кафедрі хімічної інженерії

- Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Семеняшин Євген Михайлович
- Науковий консультант - заслужений діяч науки і техніки
України,
доктор технічних наук, професор
Аксельруд Григорій Абрамівич
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Малежик Іван Федорович
- кандидат технічних наук, доцент
Волошкевич Петро Павлович

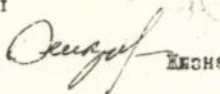
Провідна організація - Науково-дослідний і проектний інститут
Сірка, міністерство промисловості України,
м. Львів

Захист відбудеться "11" лютого 1994 р. о 15 годині на за-
сіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.35.03 при Державному
університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290046, Львів-13, пл. Св.Юра 3/4, корп. 8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державного універ-
ситету "Львівська політехніка" за адресою:
Львів - 13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий "6" січня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д.068.35.03
доктор хімічних наук, професор


Лисневський В.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Вилугування розчинних речовин з твердих пористих матеріалів відноситься до найбільш розповсюджених процесів в різних галузях промисловості (хімічній, фармацевтичній, гідрометалургійній, харчовій та ін.). Існуючі методи вилугування володіють рядом недоліків, до яких відносяться: використання типового обладнання без врахування таких факторів як механізму екстрагування, структури інертного пористого скелету і стану цільового компонента; велика тривалість процесів; низькі ступені вилучення та ін.

Велика різноманітність структурних характеристик твердої інертної фази, умов та мети проведення процесів вилугування цільових компонентів не дозволяють поки що створити універсальні конструкції екстракторів, які забезпечували б високу ефективність їх роботи. Для того, щоб досить повно і точно оцінити вплив найважливіших факторів на окремі стадії процесу вилугування і їх сукупну дію в цілому, необхідно виразити ці залежності кількісно за допомогою відповідних математичних моделей, які дозволяють поєднувати аналітичні методи з експериментальними і знаходити оптимальні режими проведення процесу з врахуванням будови сировини і зміни її в процесі вилугування, визначити тип апарату найбільш придатного для даного виду сировини і умов проведення процесу, а також розрахувати його параметри.

Процеси вилугування цільових компонентів з металоорганічних реакційних мас в промисловості, до числа яких відноситься фероцен, здійснюються в низькоєфективних шарових апаратах (дифузорах), які не забезпечують високої ступені вилугування (не більше 70%). В зв'язку з чим виникає необхідність в розробці більш прогресивної технології з використанням ефективною екстракційною апаратури, при розрекунку якої були б використані кінетичні закономірності процесу. Тому дослідження гідродинамічних і масообмінних характеристик процесу вилугування фероцена з метою розробки ефективною екстракційною апаратури і технологічної схеми стадії вилугування для її втілення в промисловість є актуальним.

Робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної інженерії та промислової екології Державного університету "Львівська політехніка" з проблем "Розробка безвідхідних технологій хімічних виробництв" і виконана у відповідності з науково-технічною програмою Міністерства України (№ держ. реєстр. 01860037289; 01890010418; 01910012651 та ін.).

Мета роботи. Створення наукових основ вилугування фероцена з металоорганічних реакційних мас на базі дослідження масообмінних і гідродинамічних характеристик процесу, визначення кінетичних кон-

тант та оптимальних параметрів процесу і розробка нового типу екстракційного апарату безперервної дії та технологічної схеми стадії екстрагування.

Наукова новизна. Встановлені: залежності ступеня вилугування від інтенсивності перемішування;

- закономірності проведення процесу вилугування;

- визначені кінетичні константи процесу екстрагування фероцена з реакційних мас;

- розроблені математичні моделі процесів розчинення твердих частин, екранованих пористим інертним наповнювачем і вилугування цільового компонента з металоорганічних реакційних мас, а також екстрактора ідеального змішування, які дозволяють прогнозувати процес екстрагування фероцена в безперервних умовах.

Практична значущість. На основі розроблених математичних моделей і експериментальних досліджень процесу вилугування фероцена з металоорганічних реакційних мас розроблений екстрактор змішувачо-відстійного типу безперервної дії і визначені оптимальні параметри процесу вилугування, які забезпечують високу ступінь вилугування (до 96%).

Розроблена методика розрахунку ступеня вилугування фероцена за двоступеневою протічнійною схемою з врахуванням матеріальних потоків.

Розроблена і впроваджена на спеціальному дослідному заводі (м. Редкіно, Тверської обл., Росія) дослідно-промислова двоступенева протічнійна екстракційна установка для вилугування фероцена.

Розроблена технологічна схема стадії вилугування фероцена.

Апробація роботи. Матеріали дисертації обговорювались на: Всесоюзній конференції з екстракції та екстрагування, м. Рига, 1982 р.; У-й Всесоюзній конференції з теорії та практики перемішування в рідких середовищах, м. Москва, 1986 р.; УП-й Республіканській конференції "ПАХТ-88", м. Львів, 1988 р.; XIV-й Всесоюзній конференції з технології неорганічних речовин і мінеральних добрив, м. Львів, 1988 р.; Республіканській конференції "Нові процеси, обладнання та апарати хімічної технології", м. Дніпропетровськ, 1989 р.; Уш-й Республіканській конференції "Підвищення ефективності, удосконалення процесів та апаратів хімічних виробництв", м. Дніпропетровськ, 1991 р.; Всесоюзній конференції "Інтенсивні та безвідхідні технології та обладнання", м. Волгоград, 1991 р., а також на морічних наукових семінарах і наукових конференціях Держ. у-ту "Львівська політехніка" з 1980 по 1993 рр.

Публікації. По темі роботи опубліковано 19 наукових праць, з них

В тез доповідей на наукових конференціях, 2 А.с. на винаходи.

Автор захищає:

- математичну модель процесу розчинення твердих частинок екранованих пористим інертним наповнювачем;
- математичну модель процесу вилуговування фероцена з металоорганічних реакційних мас;
- методику визначення кінетичних констант в процесі розчинення і вилуговування;
- методику встановлення механізму вилуговування фероцена;
- методику розрахунку ступені вилуговування фероцена за двоступеневою протитечійною схемою з врахуванням матеріальних потоків;
- математичну модель екстрактора ідеального змішування безперервної дії;
- нову конструкцію змішувачо-відстійного екстрактора безперервної дії і технологічну схему стадії вилуговування фероцена.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, основних висновків, списку використаної літератури і додатків. Матеріали викладені на 138 сторінках машинописного тексту, ілюструється 33 рисунками і 22 таблицями. Список літератури містить III найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована доцільність і актуальність проблеми, викладена мета роботи, її значущість для науки і техніки, суть виконаних досліджень.

У першому розділі викладений огляд літератури, в якому розглянуті основні закони процесів розчинення і вилуговування, вплив масообмінних і гідродинамічних факторів на закономірності процесів вилуговування. Приведений огляд патентної літератури, а також стан екстракційної техніки і апаратурне оформлення процесів вилуговування, зроблені висновки про можливість використання її для певних технологічних процесів, сформульовані мета і задачі досліджень.

У другому розділі приведена характеристика досліджуваної металоорганічної реакційної маси, яка є напівпродуктом органічного синтезу фероцена. Вона містить фероцен у твердому вигляді, який екранований пористим інертним масом, здатним в процесі транспортування під час вилуговування, грудкуватися. Фероцен ($Fe(C_5H_5)_2$) є небезпідною ароматичною системою. Використовується, наприклад, для одержання поліфероценів, які застосовуються як каталізатори спалювання твердих ракетних палив, процесів дегідратації спиртів, а також як інгібітори термоокислювальної деструкції каучуків та ін.

Подана фотографія структури реакційної маси, зробленої за допомо-

гою електронного мікроскопа типу ГЕММА, яка являє собою суміш цільового компонента у вигляді оранжевих, голкуватої форми кристалів, розміром $0,5 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^{-4} \mu$, розташованих в чорній інертній масі.

Подані розроблені математичні моделі і методики проведення експериментів.

Для прогнозування процесу виділювання цільових компонентів розроблена математична модель процесу розчинення твердих частинок, екранованих пористим інертним наповнювачем, розрахункова схема і розподіл концентрації в пористій структурі наповнювача якої зображена на рис. 1.

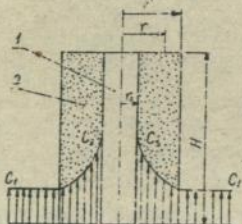


Рис. 1. Розрахункова схема і розподіл концентрацій в пористій структурі наповнювача

1 - кристал; 2 - наповнювач.

Прийнято, що кристал має форму нескінченного циліндра, екранованого масою інертної речовини циліндричної форми.

Теоретичні основи виділювання цільового компонента для такого випадку, коли поверхня частинок екранована і процес екстрагування пов'язаний з дифузійю розчиненої речовини через пористу структуру наповнювача, можуть бути одержані на основі припущення про квазістационарне розподілення концентрацій в межах пористої структури.

Шляхом інтегрування диференційного рівняння дифузії в циліндричних координатах знайдено розподіл концентрацій в межах пористої структури, яка покриває кристал

$$C = \frac{C_s \ln \frac{R}{r} + C_1 \ln \frac{r}{r_0}}{\ln \frac{R}{r_0}} \quad (1)$$

Одержано рівняння

$$\frac{dr_c}{dt} = -D \frac{(C_s - C_1)}{r_c r_0 \ln \frac{r}{r_0}} \quad (2)$$

наступне інтегрування якого дає залежність відносного радіуса кристала, що розчиняється, від часу

$$\frac{t}{T} = 1 - \psi_0^2 \frac{\frac{1}{2} - \ln \frac{\psi_0}{\psi}}{\frac{1}{2} - \ln \frac{1}{\psi}} = \phi \quad (3)$$

$$\text{де } \psi_0 = \frac{r_c}{r_{0n}}; \psi = \frac{r}{r_{0n}}$$

Рівняння (3) справедливе для випадку $C_1 = 0$ (рушійна сила стала), а для випадку, коли рушійна сила змінюється згідно балансового рівняння

$$C_S - C_1 = C_S - C_n - \beta (1 - \varphi^2); \quad (4)$$

після введення безрозмірного параметра $a = \frac{C_S - C_n}{\beta}$, отримуємо рівняння, яке легко інтегрується в умовах $a = 0$, одержуючи кінцеве рівняння виду

$$\left(\ln \frac{\varphi_0}{\varphi}\right)^2 = \left(\ln \frac{1}{\varphi}\right)^2 + 2\tau, \quad (5)$$

де $\tau = \frac{\beta D t}{\rho_T r_0 n^2}; \beta = \frac{M_0}{W}$.

Для перевірки рівнянь (3) і (5) на адекватність було поставлено ряд експериментів. Методика досліджень полягала в наступному.

Попередньо підготовлені (пресуванням) таблетки бензойної кислоти діаметром $9 \cdot 10^{-2}$ м і висотою (0,9; 1,8; 2,7 і 3,1) $\cdot 10^{-2}$ м (в кожному окремому випадку) екранувались пористим матеріалом (поролоном) діаметром $2,7 \cdot 10^{-2}$ м і в кількості від 4 до 10 шт. розміщувались на диску, який опускався в апарат з мішалкою, заповнений розчинником (абсолютний етиловий спирт). Торці таблеток були покриті епоксидною смолою. Вмішувалась мішалка. Кількість обертів становила 50; 100 об/хв. Температура підтримувалась постійною і рівною 25°C . Через певні проміжки часу відбирались проби розчину, які аналізувались на вміст цільового компонента, методом титрування.

Перевірка показала задовільне співпадіння експериментальних даних з розрахунковими (рис. 2 і рис. 3).

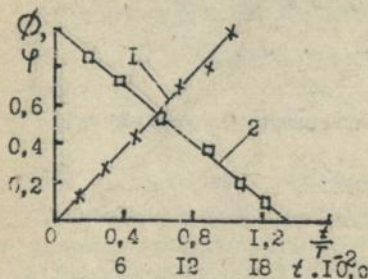


Рис. 2. Обробка експериментальних даних згідно рівняння (3): 1 - $\varphi = f\left(\frac{t}{T}\right)$; 2 - $\varphi = f(t)$.

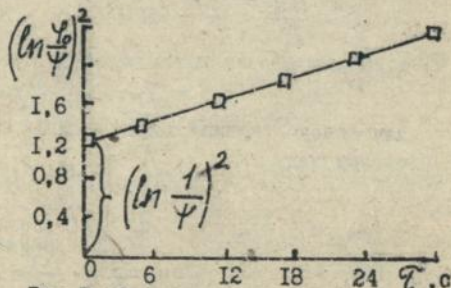


Рис. 3. Співставлені дослідних даних з теоретичними згідно рівняння (5).

Рівняння (5) дозволяє прогнозувати кінетику виділення цільових компонентів з реакційних мас. Разом з тим, з рівняння (3) визначений коефіцієнт внутрішньої дифузії за формулою

$$D = \frac{\phi \rho_T r_0 n^2}{t \Delta C}, \quad (6)$$

величина якого склала $D = 0,445 \cdot 10^{-8}$ м²/с при $\rho_T = 1320$ кг/м³ і $r_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ м.

Розроблена математична модель процесу вилугування фероцена з металоорганічної реакційної маси. Оскільки частина фероцена вилугується з реакційної маси, описаної вище структури, за зовнішньодифузійним механізмом, а друга за внутрішньодифузійним, то для опису кінетики сумісного екстрагування і розчинення, кожна стадія процесу розглядається окремо. Припускаючи, що в момент закінчення зовнішньодифузійного розчинення внутрішньодифузійний процес практично тільки починається, два процеси, які протікають одночасно, можна розглядати як сукупність процесів, що протікають послідовно.

Використано попередню модель, але вже стосовно до вилучення фероцена з реальної металоорганічної реакційної маси. Для цього результати (2) переписемо у вигляді

$$\omega_0 \ln \omega_0 d\omega_0 = \frac{C_s - C_1}{R} d\xi, \quad (7)$$

де $\omega_0 = \frac{r_0}{R}$; $\xi = \frac{Dt}{R^2}$.

Інтегрування (7) і рішення його сумісно з рівнянням матеріального балансу

$$W(C_1 - C_n) = M_0 - M, \quad (8)$$

дає наступний результат

$$\theta = \theta^* - \frac{C_s - C_1}{R} \xi, \quad (9)$$

де $\theta = \frac{\omega_0^{*2}}{2} \left[1 - \frac{WC_1}{M_0} \right] \left[\frac{1}{2} - \ln \omega_0^* - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{WC_1}{M_0} \right) \right];$

$$\theta^* = \frac{\omega_0^{*2}}{2} \left(\frac{1}{2} - \ln \omega_0^* \right); \quad \omega_0^* = \frac{r_{0n}}{R}$$

Рівняння (9) дозволяє визначити коефіцієнт дифузії

$$D = R^2 \frac{\theta}{t \alpha} \quad (10)$$

Для опису кінетики зовнішньодифузійного розчинення використано рівняння виду

$$-d(d) = 2 \frac{K}{R} (C_s - C_1) dt \quad (11)$$

Після ряду підстановок, перетворень і, використавши рівняння (8), одержимо

$$\Phi = \frac{2R}{R} \cdot \frac{Kt}{d_0} \quad (12)$$

Рівняння (12) дає можливість за тангенсом кута нахилу прямої визначити коефіцієнт масовіддачі

$$K = \frac{R}{2R} \frac{d_0}{t} \alpha \quad (13)$$

Для перевірки математичних моделей для випадку дифузійного вилугування (9) і розчинення (12) на адекватність, визначення кінетичних констант процесу і виявлення механізму вилугування фероцена був поставлений наступний експеримент.

Методика досліджень полягала в наступному. Навалка реакційної ма-

си і розчинник (бензин марки БР-1), попередньо підігріті до температури 70°C, у співвідношенні твердої (Т) і рідкої (Р) фаз Т:Р - 1:2; 1:4; 1:5 і 2:3 (у кожному окремому випадку) при увімкненні мішалці, завантажувались в реактор. Кількість обертів становила 500; 900 і 1400 об/хв. Через певні проміжки часу відбирались проби місцели, які аналізувались на вміст цільового компонента, ваговим методом.

Результати експериментів у виді залежностей $\phi = f(t)$ і $\theta = f(\Delta Ct)$ показані на рис. 4 і рис. 5. Степінь відхилення експериментальних даних від теоретичних складає 12%.

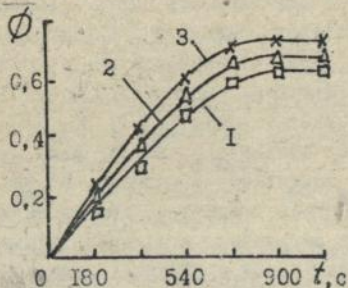


Рис. 4. Криві кінетики зовнішньодифузійного розчинення при перемішуванні: 1 - $n = 500$ об/хв.; 2 - $n = 900$ об/хв.; 3 - $n = 1400$ об/хв.

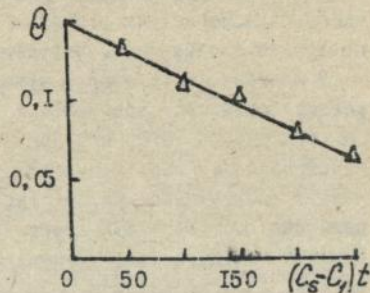


Рис. 5. Експериментальні дані кінетики внутрішньодифузійного вилугування фероцена з металоорганічної реакційної маси.

У відповідності з рівнянням (13) визначений коефіцієнт масовіддачі $K = 0,2 \cdot 10^{-6}$ м/с при $\beta = 72$ кг/м³ і $d_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м і (10) коефіцієнт дифузії $D = 0,168 \cdot 10^{-8}$ м²/с при $\beta_T = 1430$ кг/м³ і $R = 1,5 \cdot 10^{-5}$ м.

Для розрахунку безперервного екстракційного процесу розроблена математична модель екстрактора ідеального змішування. Для складання моделі прийнято, що вилугування цільового компонента здійснюється за зовнішньодифузійним механізмом. Також припущення прийнято на основі аналізу результатів з кінетики вилугування фероцена з металоорганічних реакційних мас (рис. 4). Основна маса фероцена вилугується за рахунок зовнішньої дифузії і лише незначна частина за внутрішньодифузійним механізмом. Така схема не претендує на високу точність, оскільки певна частина цільового компонента вилугується за рахунок внутрішньої дифузії. Однак таке припущення дозволить реалізувати найпростішу модель, яка пояснює дослідні дані.

У відповідності з схемою направлення матеріальних потоків (рис. 6) кількість вилугованої речовини може бути визначеною за за-

коном масовіддачі

$$-\frac{dM}{dt} = KF(C_s - C_i) \quad (14)$$

Ця ж кількість речовини може бути визначена з рівняння матеріального балансу (8). Сумісне рішення рівнянь (8) і (14) дає, з врахуванням початкових умов $t = 0$; $\varphi = 1$; $A = 1$ і введенням безрозмірного параметру $\xi = \frac{K}{d_0} t_{\text{exp}}$ (де $t_{\text{exp}} = \frac{M_0}{M_0}$ - середній час перебування твердої фази в апараті), рівняння вилу

$$(C_s - C_i) = \frac{\rho_r^2}{8C_s} \left[\left(\frac{4\xi}{\rho_r} + \frac{1}{\beta} \right) - \sqrt{\left(\frac{4\xi}{\rho_r} + \frac{1}{\beta} \right)^2 - \frac{16C_s^2 C_s}{\rho_r^2 \beta}} \right] \quad (15)$$

Рівняння (15) дозволяє визначити темп наростання концентрації з часом. Для перевірки рівняння (15) на адекватність був поставлений наступний експеримент. Методика досліджень полягала в наступному.

В екстрактор (апарат з мішалкою), при увімкненій мішалці, безперервно подавались розчинник і реакційна маса, попередньо підігріті до температури 70°C, при заданому співвідношенні Т:Р (1:3). Через певні проміжки часу відбирались проби суспензії, яка покидала апарат, і аналізувався вміст цільового компонента в розчині. Після досягнення постійної концентрації на виході з апарата, процес вилуговування закінчувався. Суспензія, яка залишилась в апараті, фільтрувалась, з осад висушувалась до постійної ваги в сумарці і зважувалась.

Перевірка показала задовільне співпадіння експериментальних даних з теоретичними (рис. 7), середнє квадратичне відхилення не перевищує 12%.

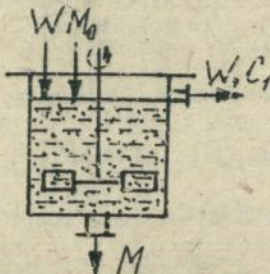


Рис. 6. Схема направлення матеріальних потоків в апараті ідеального змішування.

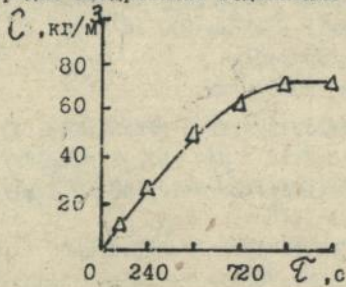


Рис. 7. Перевірка рівняння (15) на адекватність:

Δ - експериментальні точки.

У третьому розділі подані результати експериментальних досліджень процесу екстрагування фероцена з металоорганічних реакційних мас за процесів суцільних вилуговувань. Так як в якості розчинника використовувався низькокиплячий розчинник - бензен марки БР-І, температура вилуговування підтримувалась 70°C. Дальше підвищення температури приводить до значних втрат розчинника і погіршення умов праці.

Досліджено вплив гранулометричного складу реакційної маси і типу мішалки на кінетику вилугування. Визначено залежність ступені вилугування від інтенсивності перемішування.

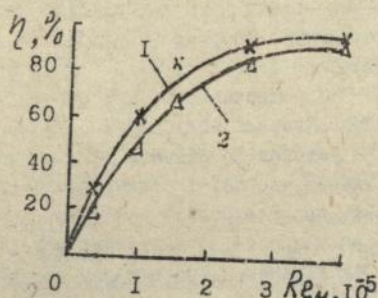


Рис. 8. Криві залежності ступеня вилугування фероцена від числа Рейнольдса Re_M при використанні мішалок:

- 1 - турбінної;
- 2 - пропелерної.

Як видно з рис. 8, з зростанням чисел Рейнольдса від $0,26 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$, ступінь вилугування зростає від 30% до 96,6% при використанні пропелерної мішалки і від 40% до 99,5% при використанні турбінної мішалки. Виявлено, що при числах Рейнольдса олівських до $4 \cdot 10^5$, грудки (агломерати) реакційної маси руйнуються позисть, відкриваючи доступ розчинника до цільового компонента. В подальшому при розробці екстрактора використано турбінну мішалку при числах Рейнольдса $4 \cdot 10^5$.

Для організації протитечійного безперервного процесу вилугування необхідно відокремлення відпрацьованої твердої маси від екстрагенту з наступною передачею її в зону більш низької концентрації. В зв'язку з чим: визначено швидкість осадження реакційної маси; в'яснено фільтраційну здатність шару реакційної маси, а також транспорт відпрацьованої реакційної маси в процесі екстрагування.

Як показали дослідження, осадження твердих частинок реакційної маси здійснювалось ефективно. Швидкість осадження складала $W_{ос} = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с, а 100%-не виділення твердої фази здійснювалось на протязі 10 секунд, що дає можливість використати даний метод для ефективного розділення при розробці змішувчо-відстійної апаратури.

Встановлено, що реакційна маса належить до класу стиснених осадів, які важко фільтруються. Виявлено, що в зв'язку з утілюванням осаду в процесі фільтрації, швидкість фільтрування поступово зменшується. Отже, використання для вилугування шарових екстракторів (дифузорів) не можливе.

У четвертому розділі подана розробка змішувчо-відстійної апаратури для вилугування фероцена з металоорганічних реакційних мас. Приведені результати випробувань ряду транспортуючих органів для розвантаження відпрацьованої твердої інертної фази з екстракційних

установою. Виявлено, що реакційна маса характеризується підвищеними адгезійними властивостями до металевих поверхней. Виявився не придатним одно- і двошнековий вид транспорту. Найбільш ефективним видом транспорту слід вважати скребачковий транспортер. Встановлено, що оптимальна швидкість руху транспортера $1 \cdot 10^{-3} + 1,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, а кут нахилу жолоба транспортера $30^{\circ} + 35^{\circ}$. Одночасно на цих експериментальних установках була досліджена кінетика вилуговування фєроцена в безперервних умовах. Екстракційна установка складалася: з апарата з турбінної мішалкою, камери розділення твердої і рідкої фаз і скребачкового розвантажувача. Дослідження проводились за методикою, описаною в другому розділі, поданій при розробці математичної моделі екстрактора ідеального змішування. Експерименти проводилися при співвідношенні Т:Р, різних І:2; І:3; І:4 і І:5.

На рис. 9 приведено залежність ступені вилуговування фєроцена від співвідношення твердої і рідкої фаз

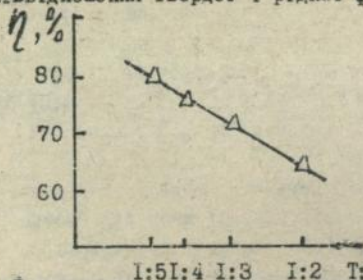


Рис. 9. Залежність ступені вилуговування фєроцена від співвідношення твердої і рідкої фаз.

Встановлено, що ступінь вилуговування залежить від співвідношення Т:Р і в описаних умовах складає 65 + 80%. Для одержання більш високої ступені вилуговування проведено двоступеневе екстрагування, після якого ступінь вилуговування склала $\eta = 96\%$.

На основі досліджень кінетики вилуговування фєроцена на експериментальних установках і математичної моделі екстрактора, описаної в розділі 2, розроблена конструктивна форма напівпромислової екстракційної установки. Установка складається з екстрактора і відстійника виконаних як одне ціле, і скребачкового розвантажувача відпрацьованої інертної фази.

Екстрактор виконаний у вигляді двох циліндро-конічних камер (змішувач і відстійник), встановлених одна в другій, а в середині змішувача розміщена турбінна мішалка у вигляді крильчатого ротора і статора.

Робота апарату (рис. 10) здійснюється таким чином. Спочатку змішувач І заповнюється розчинником. Після заповнення через патрубок 9 ободочки апарату 10 теплою водою, вмикається мішалка 3. По досягненні заданої температури вилуговування, через патрубки 14 і 18 подається

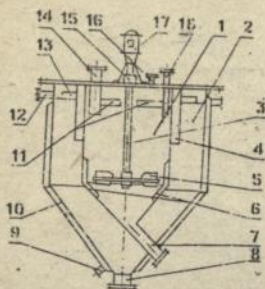


Рис. 10. Екстрактор-роздільвач
 1 - змішувач; 2 - відстійна камера;
 3 - турбінна мішалка; 4 - кільцевий
 відбивач; 5 - ребро; 6 - відбивачі
 переділки; 7, 8, 9, 12, 14, 16, 18 -
 патрубок; 10 - оболонка; 11 - злив-
 ні отвори; 13 - кільцевий жолоб;
 15 - торцеве ущільнення; 17 - елек-
 тродвигун-редуктор.

реакційна маса і розчинник у заданому співвідношенні. Турбінна мішалка 3, рухомі 5 і нерухомі ребра 6 забезпечують оптимальні гідродинамічні умови ефективного вилугування. Утворений екстракт, разом з реакційною масою, через зливні отвори II змішувача I витісняються у відстійну камеру 2. Проміжний кільцевий відбивач 4 направляє їх в нижню конічну частину відстійної камери 2, звідки осаджена інертна фаза через патрубок 8 відводиться з апарату. Освітлений екстракт надходить в кільцевий жолоб 13 і через патрубок 12 відводиться на кристалізацію. Для забезпечення герметичності апарат споряджений торцевим ущільненням 15. Через патрубок 16 в апарат подається інертний газ.

Розроблена методика розрахунку ступені вилугування цільового компонента при двоступеневій протічній схемі.

Розглянемо схему матеріальних потоків, показану на рис. II, яка складається з двох екстракторів-роздільвачів, працюючих безперервно.

Для кожного такого апарату запишемо рівняння матеріального балансу у воді

$$\text{для першої ступені} \quad G(C_0 - C') = W(C_1'' - C_1'); \quad (16)$$

$$\text{для другої ступені} \quad G(C' - C'') = W(C_1' - C_n); \quad (17)$$

$$\text{для всієї установки} \quad G(C_0 - C'') = W(C_1'' - C_n), \quad (18)$$

де C_0 ; C_1' ; C_1'' - вміст цільового компонента в реакційній масі; $C_n = 0$; C_1' ; C_1'' - концентрація цільового компонента на виході з екстрактора другої і першої ступені.

Система цих рівнянь містить чотири невідомих C_1' ; C_1'' ; C_1' ; C_1'' .

Додатково два рівняння одержані на основі припущення про рівновагу, якщо вона досягається в кожному апараті, тобто:

$$C'' = m C_1'; \quad (19)$$

$$C' = m C_1'' \quad (20)$$

В результаті рішення цієї системи одержано рівняння виду

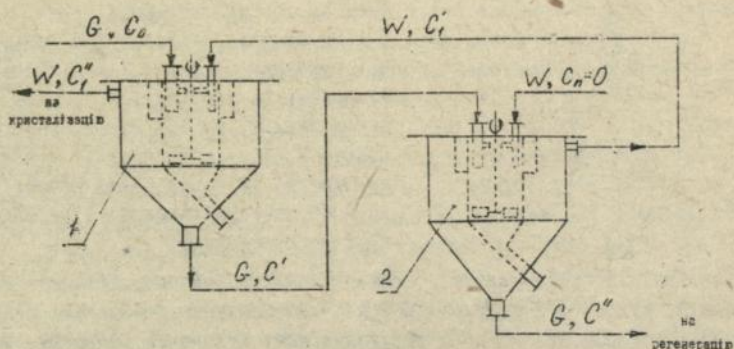


Рис. 11. Схема матеріальних потоків:
 1 - екстрактор-розділювач I ступені;
 2 - екстрактор-розділювач II ступені.

де $\beta = \frac{G}{W}$.

$$\eta = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta m} + \frac{1}{\beta^2 m^2}}, \quad (21)$$

Рівняння (21) дозволяє встановити залежність ступеня видуговування цільового компонента в екстракторах безперервної дії, які працюють за двоступеневою протитечівною схемою, від відомих співвідношень твердої і рідкої фаз і коефіцієнту розподілу цільового компонента в розчині. Аналіз експериментальних і розрахункових значень показує їх узгодження і відповідно адекватність методики для розрахунку ступеня видуговування. Ступінь видуговування, розрахована відповідно до рівняння (21), склала 96%, що відповідає дослідним даним одержаним на експериментальних установках.

На рис. 12 подана апаратурно-технологічна схема стадії видуговування фероцена з металоорганічної реакційної маси, яка забезпечує високу ступінь видуговування (96%), і в якій використані одержані результати досліджень.

Згідно поданої схеми, реакційна маса шнековим живильником 3, безперервно подається в змішувач екстрактора-розділювача першої ступені 1, куди безперервно поступає слабкий екстракт з другої ступені і витісняється у відстійну камеру, осаджується і передається шнековим живильником 7 в змішувач екстрактора-розділювача 2 другої ступені. Звідки відпрацьована інертна маса витісняється у відстійну камеру, осаджується, розвантажується скребачковим транспортером 8 у проміжну сміть 9 і далі подається на регенерацію.

Розчинник (бензин) з мірника 4 поступає в змішувач екстрактора-розділювача 2 другої ступені, перемішується з реакційною масою і ра-

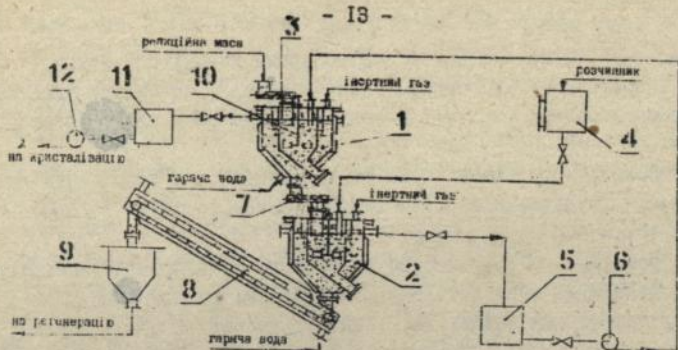


Рис. 12. Технологічна схема стадії виділення фероцену: 1 - екстрактор-роздільвач I ступені; 2 - екстрактор-роздільвач II ступені; 3, 7 - живильники; 4 - мірник; 5, 9, 11 - ємності; 6, 12 - насоси; 8 - скребачковий розвантажувач; 10 - турбінна мішалка.

зом з нею витісняється у відстійну камеру. Освітлений розчинник поступає в збірник 5 слабого екстракту і за допомогою насоса 6 передається в змішувач екстрактора-роздільвача I першої ступені. Переміщується з свіжою реакційною масою і витісняється у відстійну камеру. З відстійної камери освітлений екстракт самопливом поступає в збірник екстракту II і насосом 12 передається на кристалізацію. Для підтримання постійної температури процесу виділення 70°C , вся апаратура споряджена оболонками, а трубопроводи ізолювані совелітом.

Списана дослідно-промислова двоступенева протічечна екстракційна установка для виділення фероцену з металоорганічної реакційної маси була розрахована, запроектована, виготовлена і впроваджена на спеціальному дослідному заводі (м. Редкіно, Тверської обл., Росія).

В И С Н О В К И

1. На основі встановлених закономірностей масообміду при виділенні фероцену, в умовах екстрагування його шаром пористої реакційної маси, розроблений новий тип змішувачо-відстійного екстрактора безперервної дії.

2. Доведено, що шляхом збільшення турбулізації (числа Рейнольдса Re_n від $3 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$) можна зменшити шар реакційної маси, яка екранує кристали і тим самим значно інтенсифікувати процес.

3. Виявлений складний механізм виділення фероцену: встановлено існування внутрішньо- та зовнішньодифузійної стадії процесу.

4. Доведено, що розроблена математична модель, яка описує масообмін між фероценом і розчинником, адекватно відповідає кінетиці виді-

говування, а також є основою для розробки методу розрахунку.

5. Теоретично і експериментально доведено, що апарат ідеального змішування безперервної дії є придатним для реалізації процесу масо-віддачі.

6. На базі крупномасштабних експериментальних досліджень виявлена можливість збільшення ступеня вилуговування фероцена до 96%, порівняно з існуючими на виробництві 70%.

7. Досліджена і розрахована апаратна схема стадії екстрагування фероцена була запроєктована, виготовлена і введена на спеціальному дослідному заводі (м. Редкіно, Тверської обл., Росія).

Основний зміст дисертації викладений в наступних працях:

1. Аксельруд Г.А., Семенитин Е.М., Фиклистов В.Н., Мартыняк О.В. Аппарат для экстрагирования целевого компонента из комкующихся твердых материалов. Химическое машиностроение, 1982, вып. 85, с. 69-71.

2. Аксельруд Г.А., Семенитин Е.М., Рыбачок Б.Н., Мартыняк О.В. Методология выбора конструктивных форм аппаратов для экстракции в системе Т:Ж. Химическая технология, Київ, 1981, № 4, с. 50-51.

3. Семенитин Е.М., Мартыняк О.В. Кинетика экстрагирования твердой фазы из комкующихся масс. Тез. докл. Всесоюз. конференции по экстракции и экстрагирования. Рига, 1982, ч. 2, с. 21-28.

4. Мартыняк О.В. Транспортировка реологических масс в процессе экстрагирования. Вестник ЛПИ "Химия, технология веществ и их применение", Львів, 1982, № 163, с. 75-76.

5. Аксельруд Г.А., Мартыняк О.В. Кинетика растворения твердых частиц экранированной реакционной массой. Химическая технология, 1984, Київ, № 4, с. 45-46.

6. Семенитин Е.М., Мартыняк О.В. Интенсификация массообмена в системе твердое тело - жидкость путем эффективного перемешивания. Тез. докл. У Всесоюз. конф. по теории и практике перемешивания в жидких средах. м., 1986, с. 124-125.

7. Семенитин Е.М., Мартыняк О.В., Гайдин А.М. Выщелачивание серы из серосодержащего сырья. Тез. докл. Всесоюз. 5-й конф. "Новые формы, виды, модификации серы и серной продукции", Львів, 1988, с. 92.

8. Семенитин Е.М., Мартыняк О.В. Математическая модель экстрактора идеального смешения. Тез. докл. УР Республиканской конференции "ПАХТ-88", Львів, 1988, ч. 2, с. 83.

9. Мотв И.В., Мартыняк О.В., Бороховский В.А. Исследование процессов экстракционного разделения растворимой и полимерной серы. Тез. докл. УР Республ. конф. "ПАХТ-88", ч. 2, 1988, с. 93.

10. Семенишин Е.М., Мартыняк О.В., Копыт С.Я. Организация безотходного процесса переработки хвостов флотации. Тез. докл. XIV Всесоюз. н-т. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Львів, 1988, с. 126.

11. Семенишин Е.М., Мартыняк О.В. Интенсификация массообмена в системе твердое тело - жидкость. Вестник ЛПИ "Химия, технология веществ и их применение". Львів, 1988, с. 74-75.

12. Семенишин Е.М., Рыбачок Б.Н., Мартыняк О.В. Способ извлечения серы из серосодержащих материалов. А.с. 1682986, Б.И., 1991, №9.

13. Семенишин Е.М., Мартыняк О.В., Рыбачок Б.Н., Троцкий В.И. Экстрактор для извлечения озокерита из озокеритосодержащих руд. Положит. реш. по заявке 4643016/26 от 30.01.89 г.

14. Семенишин Е.М., Троцкий В.И., Мартыняк О.В., Аль-Джохарь Х. Исследование процесса совместного экстрагирования и разрушения пористых твердых частиц. Тез. докл. Республ. конф. "Новые процессы, оборудование и аппараты хим. технологии", Днепропетровськ, 1989, с. 88.

15. Садовой Г.Т., Мартыняк О.В., Аль-Джохари Х. Исследование регенерации растворителя при извлечении озокерита экстракционным способом. Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин і їх застосування". Львів, 1991, с. 68.

16. Мартыняк О.В., Аль-Джохари Х., Вафай Рафик. Проблема получения осветленного озокерита. Тез. докл. УШ Респуб. конф. "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. технологии". Днепропетровськ, 1991, с. 91.

17. Мартыняк О.В., Малик Ю.А., Вафай Рафик. Интенсификация процесса получения щелочной фосфатазы. Тез. докл. УШ Респуб. конф. "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. технологии", Днепропетровськ, 1991, с. 86.

18. Семенишин Е.М., Троцкий В.И., Мартыняк О.В., Вафай Рафик. Интенсификация процессов экстракционного извлечения озокерита. Тез. докл. Всесоюз. конф. "Интенсивные и безотходные технологии и оборудование". Волгоград, 1991, ч. I, с. 4.

19. Семенишин Е.М., Мартыняк О.В., Вафай Рафик, Аль-Джохари Х. Дослідження кінетики сумісного виділювання і розчинення озокериту з руди. Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин і їх застосування", 1992, с. 62.

Умовні позначення

D - коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; r_0 - радіус кристала, м ; R - радіус екстракційної фази, м ; r - біжучий радіус, м ;
 C_0 - початкова концентрація, $\text{кг}/\text{м}^3$; C - біжуча концентрація, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_t - концентрація розчину, яка відповідає часу t ;
 C_S - концентрація насичення, $\text{кг}/\text{м}^3$; $r_{0п}$ - початковий радіус циліндричного кристала, м ; T - час повного розчинення, с ; M_0 - маса кристала, кг ; M - маса кристала до моменту t , кг ; W - витрата розчинника, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ - питома вага цільового компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 K - коефіцієнт масовиддачі, $\text{м}/\text{с}$; t_{cp} - середній час перебування твердої фази в апараті, с ; M_A - маса цільового компонента в апараті, кг ; $W_{ос}$ - швидкість осадження твердої фази, $\text{м}/\text{с}$; η - ступінь вилуговування, %; G - витрата реакційної маси, $\text{кг}/\text{с}$; C_0, C' і C'' - вміст цільового компонента в реакційній масі, $\text{кг}/\text{кг}$; C'_1 і C''_1 - концентрації цільового компонента на виході з екстрактора другої і першої ступені, $\text{кг}/\text{м}^3$; m - коефіцієнт розподілу.

Підп. до друку 24.12.93. Формат 60x84¹/16
Папір друк. №2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1
Умовн. фарб.-відб. Умовн. видав. арк. с. 93
Тираж 100 прим. Зам. 475. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Ділянка оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 286

4591961

AB 29.160

AB 29.160