**РАЗДЕЛ VI. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ.
СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 02.00.00.****НЕКОТОРЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОСТНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ****SOME ASSUMPTIONS ABOUT THE MECHANISM OF LIQUID EXTRACTION****ГАСАНОВ А.А.
ГАСАНОВ Г.С.****GASANOV.A.A.
GASANOV.G.S.***Азербайджанский Государственный
Университет Нефти и
Промышленности**Azerbaijan Oil and Industry University**alakbar48-48@mail.ru**alakbar48-48@mail.ru**doi: 10.18411/pivsn-21**idsp: pivsn-21***АННОТАЦИЯ**

В работе изучен процесс массопередачи в системе жидкость-жидкость. Обнаружено, что в таких системах массопередача может происходить не только путем диффузии, но и благодаря перемещений, называемых спонтанной поверхностной конвекцией (СПК). Обнаружено, что объяснение СПК с привлечением эффектов Марангони и неустойчивости не соответствует опыту и требует иных физико-химических предпосылок. В связи с этим нами высказаны следующие гипотезы:

— в момент возникновения СПК, определяющим сопротивлением является свободная энергия межфазной поверхности, при этом диффузионное сопротивление в фазах практически не сказываются;

— СПК проявляются в условиях превышения свободной энергии молекул экстракта над свободной энергией поверхности.

Ключевые слова: массопередача, диффузия, параметр, конвекция, турбулентность, концентрация, эффект.

ABSTRACT

The process of mass transfer in a liquid-liquid system has been studied in the work. Discovered that in such systems, mass transfer can occur not only by diffusion, but also through displacements, called spontaneous surface convection (SPC). It was found that the explanation of the SEC with the involvement of Marangoni effects and instability does not correspond to experience and requires other physicochemical preconditions.

Keywords: mass transfer, diffusion, parameter, convection, turbulence, concentration, effect.

ВВЕДЕНИЕ

При экстракции в системе жидкость-жидкость массопередача может происходить не только путем диффузии, но и путем спонтанно проходящих перемещений [1-4], называемых спонтанной поверхностной конвекцией (СПК).

В проводимых исследованиях, посвященных межфазной турбулентности, основной идеей является учет макрокинетических параметров [5]. Наибольшее

распространение при этом получили две теоретические концепции, объясняющие возникновение СПК неравномерностью массопередачи в различных точках поверхности [6-8].

Согласно первой концепции причина возникновения СПК заключается в том, что локальные изменения межфазного натяжения σ , вызванные концентрационными или температурными градиентами, порождают силы, распространяющиеся на лежащие рядом слои жидкости, приводя их в движение (благодаря эффекту Марангони). Согласно второй концепции, причина возникновения СПК связана с флуктуациями плотности, изменения которой могут быть вызваны как изменением концентрации, так и тепловыми эффектами массопередачи.

Рассмотрим последовательно каждую из предлагаемых концепций. Льюис и Пратт [6], впервые сообщившие о спонтанной поверхностной конвекции, объяснили ее наличие выделением тепла при переходе растворенного вещества (экстракта) из капли (рафината) в окружающую жидкость (экстрагент). Выделение тепла, по мнению авторов, приводит к локальным изменениям σ и к дебалансу сил в капле. Это объяснение базировалось на опытах с уранилнитратом, переход которого из органического растворителя в воду не вызывал СПК. При переходе же в обратном направлении возникала СПК.

Однако, если бы подобное объяснение было достаточным, то согласно ему СПК возникала бы лишь при массопередаче в одном направлении. Описываемое же явление может наблюдаться при массопередаче в обоих направлениях. Появление СПК при массопередаче из органической фазы в водную и в противоположном направлении обнаружено в экстракционных системах уксусная кислота - этилацетат - вода, ацетон - этилацетат - вода [10], и муравьиная кислота - бутилацетат - вода [11].

В отличие от Льюиса и Пратта, мы предполагаем, что СПК связана с локальными различиями σ в результате местных изменений концентрации на границе фаз. Согласно этой гипотезе СПК наступает лишь там, где σ достаточно сильно понижается экстрактом. Однако известны такие экстракционные системы, СПК в которых обнаружена, несмотря на то, что экстракт имеет небольшую поверхностную активность. Известны также системы, где СПК отсутствует, хотя экстракт существенно изменяет σ .

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучен процесс массопередачи в системе жидкость-жидкость. Обнаружено, что в таких системах массопередача может происходить не только путем диффузии, но и благодаря перемещений, называемых спонтанной поверхностной конвекцией (СПК). Обнаружено, что объяснение СПК с привлечением эффектов Марангони и неустойчивости не соответствует опыту и требует иных физико-химических предпосылок. В связи с этим нами высказаны следующие гипотезы:

- в момент возникновения СПК, определяющим сопротивлением является свободная энергия межфазной поверхности, при этом диффузионное сопротивление в фазах практически не сказывается;
- СПК проявляются в условиях превышения свободной энергии молекул экстракта над свободной энергией поверхности.

Методика эксперимента

Нами проводились жидкость в системе бутилгликоль-вода-изопропиловый эфир, уксусная кислота-вода-изопропиловый эфир, ацетон-вода-изопропиловый эфир.

Полученные нами экспериментальные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что изменение $\frac{d\sigma}{dc}$ при одинаковых C_0 или изменение $C_0 \frac{d\sigma}{dc}$ не связаны с возникновением СПК. Считаем также, что возникновение СПК может быть обусловлено местными изменениями σ , вызванными локальными изменениями концентрации и температуры. Однако подобный взгляд противоречит опыту.

Таблица 1.

Роли эффекта Марангони в процессе возникновения СПК

Экстракционная система	C_0 , моль/л	$\frac{d\sigma}{dC}$	$C_0 \frac{d\sigma}{dC}$, эрг/см ²	Наличие или отсутствие СПК
Бутилглицероль из воды в изопропиловый эфир	0,22	7,7	2,34	-
	0,49	6,28	3,75	-
	0,88	4,81	4,53	+
Уксусная кислота из воды в изопропиловый эфир	0,30	5,2	1,6	-
	0,95	3,7	3,5	-
	1,30	3,3	4,3	+
Ацетон из воды в изопропиловый эфир	0,10	77	7,7	-
	0,20	29	5,8	+
	0,40	22	8,8	+

В табл.2 далее нами приводились опыты с поверхностно инактивным веществом. Опыты показывают, что появление СПК может быть отнесено лишь за счет выделения тепла (ΔE) при экстракции. Однако, в системе с ацетоном, где наблюдается СПК, величина ΔE меньше, чем, например, в системе с уксусной кислотой, где СПК не обнаружена.

Таким образом, эффект локального изменения σ при массопередаче не может быть единственной причиной вод СПК. Об этом свидетельствуют опыты, в которых СПК была замечена при растворении одной жидкости в другой.

Несмотря на то, что использование эффекта Марангони как первопричины СПК является некорректным, получила распространение основанная на указанном эффекте теория Стерлинга и Скривена [8], в которой для количественного описания механизма СПК были использованы законы динамики границы (эффект Марангони), гидродинамики (уравнение Навье - Стокса) и диффузионного переноса (законы Фика).

Таблица 2

Нестабильность плотности и СПК

Экстракционная	Плотность кг/м ³			Направ- ление перенос а	Наличие или отсутств ие СПК
	Рафи- ната	Экстра- гента	Экст- ракта		
Бутилликоль-вода-изопропиловый эфир	1000,0	725,0	820	↓	+
Уксусная кислота – вода – изопропиловый эфир	1000,0	725,0	890	↓	+
Ацетон – вода – изопропиловый эфир	1000,0	725,0	740	↓	+

Надо отметить, что теория гидродинамической неустойчивости в ряде случаев не выдерживает даже качественной проверки. Так в работе [9] описан отдельный и одновременный перенос фенола и пропионовой кислоты между четыреххлористым углеродом и водой. В соответствии с работой [8] исследуемая система должна быть неустойчива только при переносе из водной фазы в органическую. В действительности же при переносе в обратном направлении система не только является неустойчивой, но интенсивность СПК даже увеличена. Многочисленные опытные факты, находящиеся в противоречии с теорией [8], приведены также в работах [10, 11].

Несоответствие, что коэффициенты массопередачи в области СПК не зависят от интенсивности перемешивания фаз, т. е. от «внешних» гидродинамических условий теории [8] опытным данным, по нашему мнению, заключается в том, что основные предпосылки теории физически неоправданы. Например, авторы теории [6, 8]

помимо привлечения эффекта Марангони для описания СПК используют законы «внешней» гидродинамики. Однако приводимые опыты показали.

По второй концепции причин возникновения СПК часто указывают [12, 13, 14] на возникновение при массопередаче флуктуаций плотности, приводящих к отклонению движения жидкости. Такое объяснение критикуется в работах [15, 16]. Так, Оландер и Редди [15], изучавшие экстракцию HNO_3 в системе вода-растворы трибутилфосфата в н-гексане и CCl_4 , приходят к выводу, что нестабильность плотности не может быть причиной возникновения СПК. В этой системе водная фаза находится над органической и при переходе HNO_3 из воды в органическую фазу плотность последней на поверхности раздела фаз была бы выше, чем в остальном объеме фазы. Так как органическая фаза расположена под поверхностью раздела, то коэффициент массопередачи водной фазы в органическую увеличился бы, если бы причиной возникновения СПК являлась нестабильность плотности, что не согласуется с опытом. Анализ рассмотренного случая, а также других многочисленных примеров (табл.2) свидетельствует о невозможности объяснения экспериментальных фактов с позиций данной гипотезы.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Таким образом, объяснение СПК с привлечением эффектов Марангони и нестабильности плотности не соответствует опыту и требует введения иных физико-химических предпосылок.

В связи с изложенным нами высказаны следующие гипотезы:

- в момент возникновения СПК определяющим сопротивлением является свободная энергия межфазной поверхности, при этом диффузионные сопротивления в фазах практически не сказываются;
- СПК будет проявляться в условиях превышения свободной энергии молекул экстракта M над свободной энергией межфазной поверхности, занятой 1 моль экстракта N , т. е. при условии $M/N \geq 1$.

В явном виде выражение для M/N можно представить следующим образом:

$$\frac{M}{N} = \frac{(1 - \frac{C_2}{C_1 K_p})RT}{\sigma S_0} \geq 1$$

где C_1 , C_2 - концентрации экстракта соответственно в фазах рафината и экстрагента в момент прекращения СПК; K_p - коэффициент распределения; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; S_0 - поверхность, занимаемая в конденсированном мономолекулярном слое 1 моль экстракта.

Отмечая особенности предлагаемого критерия, укажем, что:

- неравенство $M/N \geq 1$ позволяет на основании физико-химических параметров экстракционных систем (σ, S_0, T, K_p) рассчитать условия возникновения в них СПК;
- в отличие от рассмотренных теоретических концепций возникновения СПК приведенное выше неравенство выведено без учета эффектов Марангони; это имеет принципиальное значение, так как позволяет предсказать **возникновение** СПК даже при экстракции поверхностно-инактивных веществ;
- критерий $M/N \geq 1$ позволяет с единых позиций объяснить возникновение СПК не только при «чисто» экстракционном массо-перепосе, но и при экстракции, осложненной химической реакцией;
- критерий $M/N \geq 1$ позволяет для практически важных случаев предсказать концентрации экстракта, способные вызвать СПК при наличии в системе поверхностно-активных веществ.

В заключение отметим, что справедливость предлагаемого критерия подтверждена на большом опытном материале; 1) при экстракции в присутствии

поверхностно-активных веществ; 2) при экстракции, осложненной химической реакцией.

1. R.Treybal. liquid extraction, Publishing house "Chemistry", 1966
 2. Z.Zulkovsky. Liquid extraction in chemical industry. State chem. Publication 1963, p56
 3. V.I.Kononov, P.Q.Pamannov. Journal of applied chemistry 3,4 issue 10, 2217 (1961)
 4. H. Linde, Mber. DtAkad. Wiss., Bd.4, Hf. 6, 30 (1962); Bd.3, Hf. 10, 554 (1961).
 5. V.V.Kafarov. base of mass transfer. Issue "High school", 1962, p321
 6. J.B. Lewis, H.R.C. Pratt, Nature, 171, 1155 (1953).
 7. K.Sigwart, M.Nassenstein, Naturwiss., 42, 458 (1955).
 8. C.V.Sterling, L.E. Schriren, A. I. Ch. E. Journal, 5, 514 (1959).
 9. M.Ch.Kishinevsky, T.S.Kornienko Journal of applied chemistry, 36 1008 (1963)
 10. D. R. Olander, L.B. Reddy, Chem. Eng. Sci., 19, №1, 67 (1964).
 11. D. R. Olander, M. Benedict, Nucl. Sci., Eng., 15, 354 (1963).
 12. W. W. Maysfield, Austr. J. Sci. Res., 5(A), 331 (1952).
 13. L.J. Austin, W.E. Yinig, H.Sawistowski, Chem. Eng. Sci., 21, 1109, (1966).
 14. Orell, W. Westwater, Chem. Eng. Sci., 16, 127 (1961).
 15. N.G. Maroudas, H.Sawistowski, Chem. Eng. Sci., 19, 919 (1964).
 16. L.J. Austin, W.E. Yinig, H.Sawistowski, Chem. Eng. Sci., 21, 1109, (1966).
-