

## РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Ю.А. Тепляков<sup>1</sup>, С.П. Рудобашта<sup>2</sup>, В.М. Нечаев<sup>3</sup>, А.М. Климов<sup>4</sup>

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); кафедра «Теплотехника и энергообеспечение предприятий», ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина» (2); кафедры: «Химическая инженерия» (3), «Технологическое оборудование и пищевые технологии» (4), ГОУ ВПО «ТГТУ»; mmf@nnn.tstu.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** внутренний массоперенос; капиллярно-пористые материалы; коэффициент массопроводности; непористые материалы; расчет кинетики экстрагирования.

**Аннотация:** Рассмотрены варианты расчета кинетики процессов экстрагирования из разных материалов при постоянных значениях коэффициента массопроводности  $k$ . Показана необходимость учета зависимости  $k$  от концентрации для непористых полимерных материалов.

---

Скорость извлечения целевых компонентов экстрагированием определяется большим числом параметров [1], трудно поддающихся обобщению и анализу. В работе [2] систематизированы и обобщены аналитические и экспериментальные расчетные зависимости и методики расчета основных типов действующих экстракционных аппаратов. Однако содержащиеся в ней сведения о процессах гидродинамики, массо- и теплообмена, имеющих место в экстракционных аппаратах, и расчетные уравнения, недостаточно учитывают закономерности кинетики внутреннего массопереноса, являющегося лимитирующей стадией процесса экстрагирования. Извлекаемый компонент может находиться в твердом материале в жидком или твердом состоянии; твердый материал может быть инертным носителем целевого компонента либо взаимодействовать с ним, удерживать его за счет адсорбционных, электрических или других сил; растворитель может иметь различную селективность по отношению к компонентам, содержащимся в твердой фазе, и, наконец, структура твердого материала может оказывать различное сопротивление процессу извлечения. Кроме того, на процесс экстрагирования оказывают влияние условия равновесия.

Целью расчета кинетики экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость» является определение изменения во времени массосодержания (по извлекаемому веществу) твердой фазы или изменения концентрации извлекаемого вещества в жидкости, используемой в качестве экстрагента. Основная задача при разработке метода расчета заключается в установлении закономерности изменения во времени суммарного диффузионного потока извлекаемого компонента через поверхность отдельной частицы (образца) твердой фазы и обобщения этой закономерности для множества частиц, участвующих в процессе массобмена в реальных условиях.

Кинетика процессов экстрагирования в системе «твердое тело – жидкость» характеризуется, главным образом, условиями внутреннего массопереноса, поэтому целесообразно рассмотреть методы расчета внутридиффузионной кинетики отдельных типов элементарных массообменных процессов, считая в частном случае, что твердое тело контактирует со средой, имеющей постоянную температуру и концентрацию ( $c_c = c_{II} = \text{const}$ ), внешнедиффузионное сопротивление отсутствует ( $Bi_m \rightarrow \infty$ ).

**Капиллярно-пористые материалы, в порах растворенное вещество.** Перенос растворенного вещества в порах капиллярно-пористых тел при экстрагировании осуществляется путем молекулярной диффузии, поэтому плотность потока массы описывается уравнением массопроводности.

Расчет внутридиффузионной кинетики можно выполнить двумя методами: первым – на основании полученного приближенного решения нелинейного дифференциального уравнения массопроводности при постоянных граничных условиях и зависящем от концентрации и коэффициенте массопроводности  $k = f(c)_t$  [3]. Решения для тел правильной геометрической формы приведены в виде графических зависимостей  $\bar{E} = f(Fo_m, \chi)$  (расчетных диаграмм). Расчет модельных кинетических кривых экстрагирования раствора NaCl из образцов поропласта (пористость  $\varepsilon_M = 0,375 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , определяющий радиус пор  $r_k \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ) проводили по формуле

$$\tau_i = \frac{Fo_m R^2}{k_i}, \quad (1)$$

где  $Fo_m$  – число Фурье массообменное;  $R$  – характерный размер тела (половина толщины пластины, радиус цилиндра или шара), м.

Значение коэффициента массопроводности  $k_i$  при  $t$ ,  $\varepsilon_M$  и  $c''$  определяли по формуле [5]

$$k = (\varepsilon_M - 0,325) k_{\infty} e^{-\frac{E_k}{R^* T}}, \quad (2)$$

где  $k_{\infty} = \frac{1,9 \cdot 10^{-6}}{1 - 0,002 c''}$ ;  $E_k = 19 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}$ .

Для расчета вторым методом, при допущении постоянства коэффициента  $k = \text{const}$ , в условиях процесса, лимитируемого только внутренней диффузией, могут быть использованы зависимости, полученные при простейших краевых условиях для тел правильной геометрической формы [4], когда, начиная с некоторого момента времени (регулярный режим), процесс с достаточной точностью описывается первым членом ряда

$$\frac{c''_H - c''_P}{c''_K - c''_P} = B_1 e^{-\mu_1^2 \frac{k \tau}{R^2}}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) время процесса экстрагирования

$$\tau = \frac{R^2}{k \mu_1^2} \ln \frac{B_1}{\frac{c''_H - c''_P}{c''_K - c''_P}}. \quad (4)$$

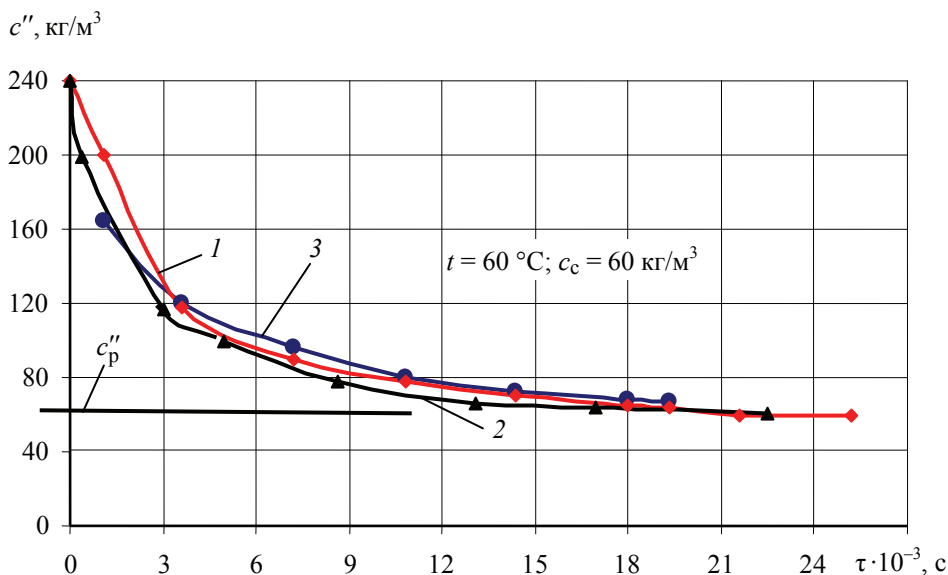


Рис. 1. Сравнение экспериментальной (1) и расчетных кривых экстрагирования раствора NaCl из поропласта водой: 2 – с использованием расчетных диаграмм; 3 – по формуле (4)

Расчет по формуле (4) проводим, принимая для шара  $B_1 = 6/\pi^2$ ,  $\mu_1 = \pi$ , а значение коэффициента массопроводности  $k = \text{const}$  определяем по формуле [5]

$$k = 0,9D_c \varepsilon_M^{3,3}, \quad (5)$$

где  $D_c$  – коэффициент свободной диффузии в растворе,  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Сравнение опытной и расчетных кривых экстрагирования (рис. 1) показывает, что применение диаграмм  $\bar{E} = f(\text{Fo}_m, \chi)$  позволяет рассчитать кинетику при  $k = f(c)_t$  во всем интервале концентраций от  $c''_н$  до  $c''_к$  с погрешностью 12 %, а применение формулы (4) при  $k = \text{const}$  позволяет рассчитать только область регулярного режима с погрешностью 15 %. Следует отметить, что для процесса экстрагирования растворимых веществ, период, предшествующий регулярному режиму, составляет примерно четвертую часть всей длительности процесса, и за это время обычно извлекается значительная масса экстрагируемого вещества [6].

Для инженерных расчетов процесса экстрагирования растворимых веществ из капиллярно-пористых тел, не обладающих сорбционной активностью и имеющих изотропную структуру с определяющим радиусом пор  $r_k \geq 2 \cdot 10^6$  м можно принять коэффициент массопроводности постоянным  $k = \text{const}$ . Объясняется это тем, что коэффициент массопроводности с концентрацией изменяется незначительно, а механизм внутреннего массопереноса является чисто диффузионным.

**Капиллярно-пористые материалы, в порах твердые включения.** Процесс экстрагирования вещества, содержащегося в порах частицы в виде твердых включений (наполнителя), протекает вследствие физического растворения наполнителя и удаления раствора из твердого тела в результате контакта с внешней фазой.

Кинетика извлечения из пористых тел сферической формы с изотропной структурой и равномерным распределением по объему частицы твердого растворимого вещества рассмотрена в работах [4, 7]. Распределение концентраций в твердой частице, где уже нет растворимого твердого наполнителя, может быть принято гиперболическим и, следовательно, аппроксимировано зависимостью

$$\frac{c_{\text{нас}} - c}{c_{\text{нас}} - c_c} = \frac{1 - (y_0/y)}{1 - y_0}, \quad (6)$$

удовлетворяющей граничным условиям  $c|_{r=r_0} = c_{\text{нас}}$ ;  $c|_{r=R} = c_c$ .

Приближенное решение, полученное с помощью интегральных соотношений [4] и анализ, проведенный методом приближенного баланса [7], позволяет учитывать интегрально количество компонента в растворе в пределах отработанной зоны и при  $c_c = 0$  определить:

– среднюю концентрацию распределенного вещества в пористом теле, в зависимости от положения фронта растворения,

$$\bar{c} = \frac{\varepsilon_M}{\rho_0} \left[ \rho_T y_0^3 + c_{\text{нас}} (1 - y_0^3) - c_{\text{нас}} \left( 1 + y_0 + y_0^2 - \frac{3}{2} (y_0 + y_0^2) \right) \right]; \quad (7)$$

– время, необходимое для достижения определенного фронта растворения,

$$\tau = \frac{R^2}{k c_{\text{нас}}} (\rho_T - c_{\text{нас}}) \left( \frac{1}{6} - \frac{y_0^2}{2} + \frac{y_0^3}{3} \right) - \frac{c_{\text{нас}}}{6} (\ln y_0 + y_0 - y_0^2). \quad (8)$$

Применим обсуждаемую методику для расчета кинетики экстрагирования наполнителя (хлористого натрия), находящегося в виде твердых включений внутри пористой структуры порошката ( $\varepsilon_M = 0,375 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ,  $r_k \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ) и проведем расчет по уравнениям (7), (8) при коэффициенте  $k = \text{const}$ . Коэффициент массопроводности, равный  $k = 0,28 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , рассчитан при средней концентрации в полностью «отработанной зоне» по формуле (2), полученной для процесса экстрагирования раствора NaCl из порошката.

Сопоставление опытной и расчетной кривых экстрагирования (рис. 2) показывает расхождение результатов до 20 % и подтверждает возможность примене-

$\bar{c}$ , кг в-ва/ кг тв. фазы

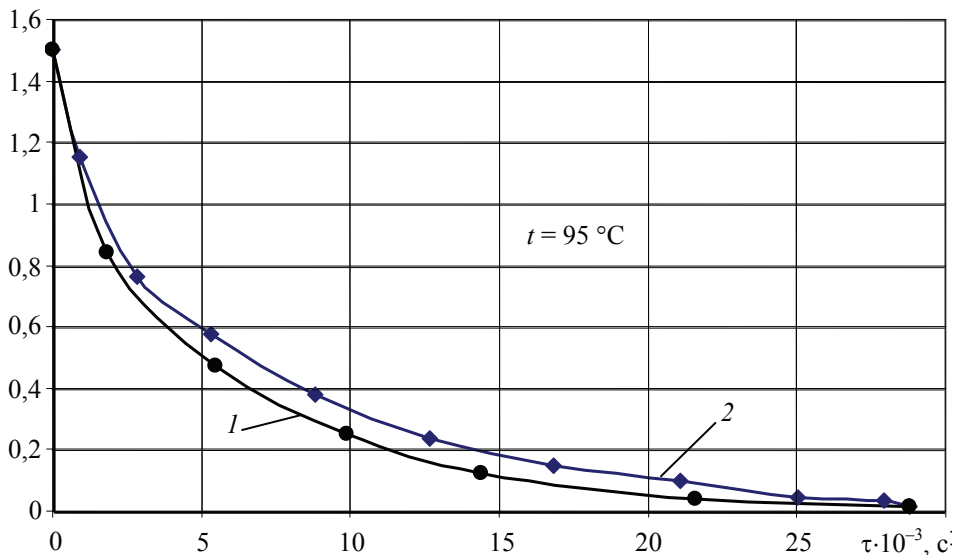


Рис. 2. Сравнение экспериментальной кривой (1) экстрагирования растворимых твердых включений NaCl из порошката водой и рассчитанной (2) по формулам (7) и (8)

ния приближенного решения, полученного с помощью интегральных соотношений [4], для инженерного расчета кинетики экстрагирования твердых включений из тел, не обладающих сорбционной активностью и имеющих изотропную структуру с определяющим радиусом пор  $r_k \geq 2 \cdot 10^{-6}$  м при  $k = \text{const}$ . Постоянство коэффициента массопроводности для данного случая объясняется тем, что в отработанной зоне материала не происходит значительного изменения концентрации извлекаемого вещества, поскольку растворитель в порах быстро насыщается извлекаемым веществом и вблизи подвижной границы концентрация постоянна и равна концентрации насыщения  $c_{\text{нас}}$ , а на поверхности частицы при отсутствии внешнедиффузионного сопротивления равняется концентрации в ядре потока.

**Непористые полимерные материалы (НПМ).** Непористый полимерный материал – поликапроамид, используется в производстве синтетических волокон [8]. Массоперенос в непористых полимерных материалах, состоящих, как правило, из аморфной и кристаллической фаз, имеет свои особенности. Диффузия распределяемого компонента происходит только в аморфной фазе, а кристаллическая считается по отношению к нему непроницаемой. При этом коэффициент массопроводности рассчитывается на всё сечение материала.

Процесс массопереноса веществ в непористых телах при экстрагировании подчиняется «фииковской» диффузии, и поэтому для описания процесса внутреннего массопереноса применимо уравнение массопроводности.

Коэффициент массопроводности для данного процесса имеет ярко выраженную концентрационную зависимость  $k = f(c)$ , и в основу расчета кинетики может быть положен зональный метод [9] или применены расчетные диаграммы  $\bar{E} = f(\text{Fo}_m \cdot \chi)$ .

Расчет кинетики процесса на основе аналитического решения линейного дифференциального уравнения массопроводности с использованием зонального метода заключается в том, что весь диапазон изменения концентраций распределенного в твердой фазе вещества разбивается на 4–6 интервалов (зон), для каждого из которых, при известной зависимости  $k = f(c)$ , определяется время изменения концентраций на интервале от  $\bar{c}_{\text{H}_i}$  до  $\bar{c}_{\text{K}_i}$  по формуле

$$\tau_i = \frac{1}{k_i \sum_{j=1}^s \frac{\mu_{j,i}^2}{R_j^2}} \ln \frac{1}{\bar{E}}. \quad (9)$$

Общая продолжительность процесса экстрагирования должна удовлетворять неравенству

$$\tau \geq \sum_{i=1}^m \Delta \tau_i. \quad (10)$$

Коэффициент массопроводности рассчитывали по формуле [10]

$$k = \frac{d_{\text{H}_2\text{O}}^2}{d_{\text{диф. в-ва}}^2} k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_k}{R^* T}\right), \quad (11)$$

где  $k_{\infty} = \exp\left(-11\varepsilon_{\text{ам}} - 0,92 \frac{c}{c_{\text{м.г}}}\right)$ ;  $E_k = 78 \cdot 10^{-3} (1 - 0,475 \varepsilon_{\text{ам}}) \left(1 - 0,16 \frac{c}{c_{\text{м.г}}}\right)$ .

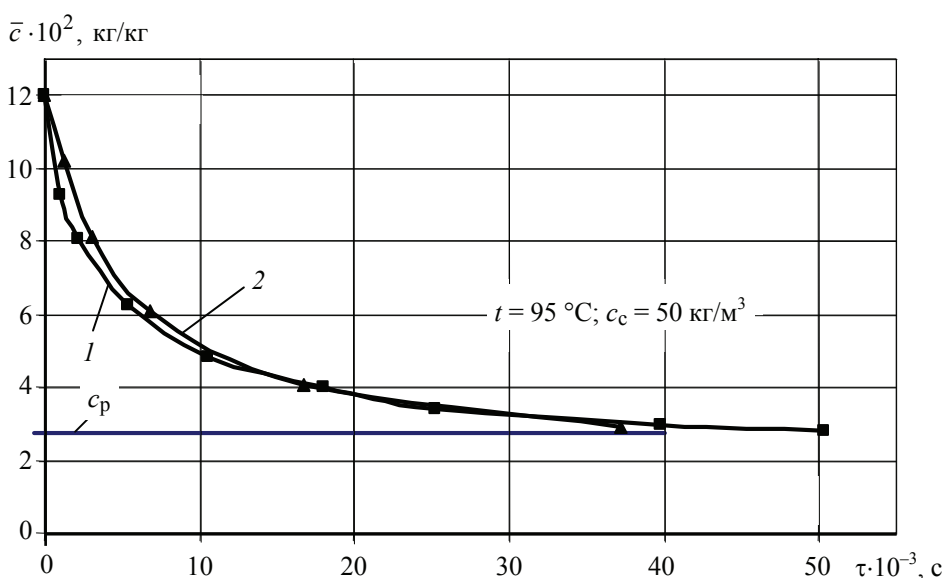


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) кинетических кривых экстрагирования НМС из поликапроамида водой

Как следует из сопоставления (рис. 3) опытной кривой и расчетных зависимостей  $\bar{c} = f(\tau)$ , полученных зональным методом по формуле (9) и с применением расчетных диаграмм  $\bar{E} = f(For_m, \chi)$ , оба метода обеспечивают вполне достаточную для инженерных целей точность расчетов: максимальная ошибка по времени не превышает 11%. Однако для расчета кинетики экстрагирования из непористых материалов при учете нелинейности коэффициента массопроводности предпочтительным является зональный метод, не требующий применения графических зависимостей и позволяющий с той же точностью рассчитать кинетику по формуле (9).

### Заключение

Морфологическая структура материалов, подвергающихся экстрагированию, оказывает преобладающее влияние на внутренний массоперенос, в большинстве случаев лимитирующее процесс массопередачи, а выявленные основные закономерности внутреннего массопереноса при экстрагировании позволяют разработать методику расчета массообменного аппарата.

В работе рассмотрены особенности расчета внутридиффузионной кинетики процессов экстрагирования, отличающихся структурой твердых материалов и агрегатным состоянием извлекаемого вещества. Экспериментально подтверждена возможность расчета процессов экстрагирования растворенного вещества и растворимых твердых включений из капиллярно-пористых тел при постоянных значениях коэффициента массопроводности  $k = \text{const}$ , не зависящего от концентрации распределяемого вещества. Показана необходимость учета зависимости коэффициента массопроводности от концентрации  $k = f(c)$  для расчета кинетики процесса экстрагирования из непористых полимерных материалов.

### Список литературы

1. Аксельруд, Г.А. Экстрагирование (система «твердое тело – жидкость») / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. – Л. : Химия, 1974. – 256 с.
2. Белоглазов, И.Н. Твердофазные экстракторы : инженерные методы расчета / И.Н. Белоглазов. – Л. : Химия, 1985. – 240 с.
3. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
4. Аксельруд, Г.А. Массообмен в системе «твердое тело – жидкость» / Г.А. Аксельруд. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1970. – 186 с.
5. Обобщенные зависимости для определения коэффициента диффузии в твердых материалах / Ю.А. Тепляков [и др.] // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 1999. – Т. 4, вып. 3. – С. 385–387.
6. Лысянский, В.М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет / В.М. Лысянский. – М. : Пищевая пром-ть, 1973. – 224 с.
7. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. – Л. : Химия, 1975. – 336 с.
8. Вольф, Л.А. Производство поликапроамида / Л.А. Вольф, Б.Ш. Хайтин. – М. : Химия, 1977. – 207 с.
9. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – М. : Химия, 1993. – 238 с.
10. Тепляков, Ю.А. Обобщенная зависимость для расчета эффективного коэффициента молекулярной диффузии в полимерных материалах / Ю.А. Тепляков, С.П. Рудобашта, А.Н. Плановский // Теорет. основы хим. технологии. – 1985. – Т. 19, № 2. – С. 248–251.

---

## Calculation of Extraction Kinetics of Solid Materials with Different Structure

Yu.A. Teplyakov<sup>1</sup>, S.P. Rudobashta<sup>2</sup>, V.M. Nechayev<sup>3</sup>, A.M. Klimov<sup>4</sup>

*Department “Applied Geometry and Computer Graphics”, TSTU (1);  
Department “Heat Engineering and Industrial Power Supply”,  
Moscow State Agro-Engineering University named after V.P. Goryachkin (2);  
Department “Chemical Engineering” (3), “Technological Equipment and  
Food Production Technologies” (4), TSTU; mmf@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** calculation of extraction kinetics; capillary-porous materials; internal mass transfer; mass transfer coefficient; non-porous materials.

**Abstract:** The paper studies the options for the calculation of extraction kinetics of various materials under fixed values of mass transfer coefficient  $k$ ; the need for consideration of the dependence of  $k$  on the concentration for non-porous polymer materials is shown.

---

## Berechnung der Kinetik der Prozesse des Extrahierens aus den Hartstoffen mit der verschiedenen Struktur

**Zusammenfassung:** Es werden die Variante der Berechnung der Kinetik der Prozesse des Extrahierens aus den verschiedenen Stoffen bei den ständigen Werten des Koeffizientes der Massenleitfähigkeit  $k$  betrachtet. Es wird die Notwendigkeit der

Berücksichtigung der Abhängigkeit von  $k$  von der Konzentration für die unporösen Polymerstoffe gezeigt.

---

### **Calcul de la cinétique des processus d'extraction à partir des matériaux solides avec une structure différente**

**Résumé:** Sont examinés les variants du calcul de la cinétique des processus d'extraction à partir des matériaux différents avec des valeurs constantes du coefficient de la conductibilité de la masse  $k$  et est montrée la nécessité du calcul de la dépendance  $k$  de la concentration pour les matériaux polymères non poreux.

---

**Авторы:** *Тепляков Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Рудобахта Станислав Павлович* – доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, заведующий кафедрой «Теплотехника и энергообеспечение предприятий» ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина»; *Нечаев Василий Михайлович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая инженерия»; *Климов Анатолий Михайлович* – кандидат технических наук, профессор, декан факультета «Химическая и биологическая безопасность», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

---