

УДК 541.18:519.8

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА БЕСПЕННОГО ПУЗЫРЬКОВОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОЛЬШИХ ПУЗЫРЕЙ ГАЗА

© 2001 г. К. В. Седнев, А. Р. Цыганов

Белорусская государственная сельскохозяйственная академия
213410 Беларусь, Могилевская обл., г. Горки, ул. Мичурина, 5

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

Исучен процесс пузырькового разделения веществ с использованием крупных пузырей газа, полностью перекрывающих сечение колонки, что, уменьшая продольное перемешивание, резко увеличивает эффективность разделения. Предложена математическая модель, описывающая данный процесс в периодическом и непрерывном режимах, и проведена ее экспериментальная проверка.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция на границе жидкость–газ широко применяется [1, 2] для концентрирования многих органических и неорганических веществ. Однако практически единственным способом реализации поверхностного разделения остается простое однократное вспенивание раствора, поверхностно-активные вещества при этом накапливаются в пене. Иногда практикуется частичное разрушение пены для “дефлегмации”, пропускание пены последовательно через несколько порций жидкости, медленная фильтрация жидкости через слой пены. Известен способ очень эффективного концентрирования поверхностно-активных веществ (ПАВ), основанный на противоточном движении газа и жидкости в центрифугируемых спиральных колонках [3]. Все эти методы имеют серьезное ограничение: растворы должны образовывать устойчивую пену. Это сужает возможности поверхностного разделения и ограничивает степень очистки воды от моющих средств.

Пузырьковое разделение (возникновение градиента концентрации при барботировании газа сквозь слой жидкости) позволяет использовать поверхностное разделение и для не пенящихся растворов. Однако степень разделения в этом процессе мала из-за перемешивания раствора при пропускании газа. Достигается пятикратное различие концентраций в верхней и нижней частях колонки [4] при использовании мелких пузырьков одинакового размера. Теоретический расчет такого процесса затруднен из-за сложного характера перемешивания жидкости [5].

Пузырьковое разделение применяется только в варианте флотоэкстракции (см., например, [6, стр. 126]), когда перенесенное пузырями вещество растворяется в слое органического растворителя, находящегося поверх водного раствора.

Данная работа исследует возможности процесса пузырькового разделения с использованием потока больших пузырей газа, полностью перекрывающих сечение колонки и принимающих вытянутую форму (см. рис. 1). Продольное перемешивание вдоль колонки при этом исключается из-за разбиения столба жидкости на изолированные отрезки. Скорость пузырей в такой схеме процесса не зависит от их размера [7]. Каждый из цепочки пузырей в трубке всплывает с одной и той же скоростью, и возможность их слияния сведена к минимуму.

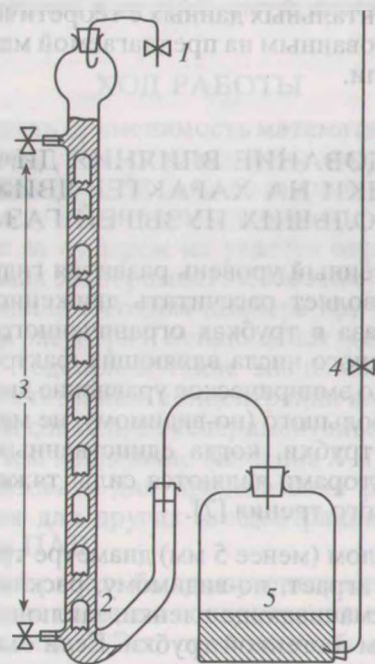


Рис. 1. Схема аппарата для пузырькового разделения. Пояснения даны в тексте статьи.



Рис. 2. Схема разбивки объема жидкости в колонке на теоретические ступени. Стрелки показывают движение жидкости в окрестности всплывающего пузыря. Пояснения даны в тексте статьи.

Идея такого процесса уже высказывалась авторами ранее [8]. В настоящей статье проведено подробное его рассмотрение и сопоставление экспериментальных данных с теоретическим расчетом, основанным на предлагаемой математической модели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА КОЛОНКИ НА ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ БОЛЬШИХ ПУЗЫРЕЙ ГАЗА

Современный уровень развития гидродинамики не позволяет рассчитать движение больших пузырей газа в трубках ограниченного диаметра из-за большого числа влияющих факторов. Известно только эмпирическое уравнение движения пузыря для большого (по-видимому, не менее 12 мм) диаметра трубки, когда единственными влияющими факторами являются силы тяжести, инерции и вязкого трения [7].

При малом (менее 5 мм) диаметре трубки главную роль играет, по-видимому, расклинивающее давление смачивающе пленки, заключенной между пузырем и стенкой трубки. Если оказываемое пузырем давление на смачивающую пленку превышает расклинивающее давление [9], отвечающее переходу толстой β -пленки в очень тонкую

α -пленку, то движение пузыря прекращается. Хотя медленно движущиеся в узкой трубке пузыри незначительно перемешивают раствор, трубки малого диаметра неприменимы из-за большой чувствительности процесса к составу раствора и состоянию стенок колонки, а также низкой скорости пузырей (15 мм/мин в трубке диаметром 4.3 мм).

Движение пузырей в трубках с внутренним диаметром 5–7 мм меньше зависит от состояния поверхности трубки и состава раствора. Проведенное исследование характера перемешивания жидкости путем заполнения нижней части колонки раствором красителя показало, что позади пузыря формируется движущаяся вместе с ним застойная зона. Возникновение застойной зоны равносильно продольному перемешиванию, и, следовательно, приводит к низкой эффективности колонки.

При движении пузырей в трубках диаметром более 7 мм их нижняя часть принимает плоскую форму, а позади пузыря возникает турбулентная зона интенсивного перемешивания. При диаметрах пузырей 7–11 мм эта зона представляет собой тороидальный вихрь с четкой границей (рис. 2). Перенос равновесного с окружающим раствором количества вещества на поверхности пузыря и полное перемешивание на участке определенной длины за пузырем позволяют создать простую математическую модель, допускающую машинный расчет для любых начальных условий.

При дальнейшем росте диаметра колонки скорость подъема пузырей и длина зоны перемешивания увеличиваются. Зона перемешивания уже не имеет четкой границы, и простую модель создать невозможно. Движение пузырей друг за другом с небольшими промежутками между ними также невозможно из-за более интенсивного процесса слияния пузырей.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПУЗЫРЬКОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Разобьем колонку, в которой передвигаются пузыри, по высоте на N теоретических ступеней, каждая объемом V (см. рис. 2). Объем ступени рассчитывается, исходя из общего их числа, длины и диаметра колонки, а также доли объема колонки, занятой пузырями. Пусть сквозь колонку снизу вверх всплывают пузыри с площадью поверхности A . Поверхностно-активные вещества переносятся пузырями вверх по колонке. Можно произвольно задать начальную концентрацию на каждой ступени C_i , где i – номер ступени, в частности, считать одинаковыми концентрации на всех ступенях.

Рассмотрим процессы, протекающие на i -ой ступени. Для соседних ступеней концентрации различаются незначительно. Оценим доли веществ $k_{\text{экстр}}$ в подвижной (на поверхности пузыря) и $k_{\text{раф}}$

в неподвижной (в жидкости) фазах на i -ой ступени, исходя из концентрации на предыдущей ступени. Используемая схема дает возможность моделировать процессы хроматографического типа, когда на i -ой ступени еще нет вещества (вещество введено в виде узкой зоны в начало колонки). Имеют место очевидные соотношения

$$\Gamma = F(C_{i-1}),$$

$$k_{\text{экстр}} = \frac{\Gamma A}{\Gamma A - VC_{i-1}},$$

$$k_{\text{раф}} = 1 - k_{\text{экстр}}.$$

Здесь Γ – адсорбция ПАВ на единицу поверхности пузыря. $F(C)$ – функция, определяющая зависимость адсорбции от объемной концентрации. На i -ую ступень с предыдущей пузырем переносится n_{i-1} моль вещества. Рассчитаем изменение концентрации на i -ой ступени и количество молей вещества n_i на поверхности пузыря при его уходе с i -ой ступени. Нетрудно установить равенства

$$n_{\Sigma} = n_{i-1} + VC_i,$$

$$C_i = \frac{k_{\text{раф}} n_{\Sigma}}{V},$$

$$n_i = k_{\text{экстр}} n_{\Sigma},$$

где n_{Σ} – полное количество вещества на i -ой ступени. Учет эффекта перемешивания за пузырем производится путем усреднения концентрации на i -ой и $N_{\text{смеш}}$ находящихся ниже ее ступеней:

$$C_i = \frac{C_i + C_{i-1} + \dots + C_{i-N_{\text{смеш}}}}{1 + N_{\text{смеш}}},$$

$$C_{i-1} = C_i,$$

$$\dots$$

$$C_{i-N_{\text{смеш}}} = C_i.$$

Эта последовательность действий легко программируется. Когда i изменяется в цикле от 1 до N , это эквивалентно моделированию всплывания одного пузыря. Еще в начале цикла изменения i от 1 до N следует предусмотреть, что на первую ступень пузырь попадает без адсорбированного вещества ($n_0 = 0$), верху колонки все адсорбированное пузырем вещество распределяется между верхними $N_{\text{смеш}}$ ступенями. Всю процедуру необходимо повторить столько раз, сколько пузырей пропущено через колонку. Затем следует рассчитать среднюю концентрацию в верхнем и нижнем ступенях, которые выводятся из системы после завершения процесса разделения. На основе данной модели можно моделировать и разделение в непрерывном режиме, когда исходный раствор вводится посередине колонки, а очищенный и скон-

центрированный непрерывно отводятся сверху и снизу, соответственно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения опытов выбрана стеклянная колонка с внутренним диаметром 8.3 мм и расстоянием между верхним и нижним отводными патрубками 1.815 м. Система представлена на рис. 1. Поток газа создается путем вытеснения воздуха водой из емкости объемом 0.01 м³ и регулируется краном 1 на выходе из системы. Пузыри образуются в нижнем перегибе 2 колонки. Объем верхнего и нижнего отводов 3 менее 0.2 см³.

Колонку заполняют раствором через верхний патрубок при закрытом нижнем отводе и открытом кране 1. При этом подается некоторое количество воды в емкость 5, чтобы раствор не проник в подводную трубку. Исследуемый раствор заливают до определенного уровня в колонке. Затем закрывают верхний отвод и кран 1. Снимают зажим 4. Краном 1 устанавливают расход воздуха, обеспечивающий подъем уровня раствора немного выше верхнего отвода. Подъем уровня обусловлен формированием пузырей воздуха, занимающих часть объема колонки. Двигая линейку вдоль колонки рядом с поднимающимся пузырем, измеряют длину пузыря. По длине пузыря и диаметру колонки подсчитывается его поверхность. Пузырь имеет полусферический верхний и плоский нижний сегменты. Определяют время подъема пузыря, используемое для расчета скорости его движения. После пропускания определенного объема воздуха отбирают пробы раствора в верхней и нижней частях системы.

ХОД РАБОТЫ

Проверить применимость математической модели можно, сравнив результаты моделирования с экспериментом. Но один из важнейших параметров – длину зоны перемешивания в турбулентном следе за пузырем не удастся определить из независимых экспериментов. Поэтому этот параметр находили методом подбора при одной концентрации раствора и меняющейся доле воздуха в колонке. Подбирали такие значения N и $N_{\text{смеш}}$, чтобы рассчитанные концентрации сверху и внизу колонки совпали с экспериментально полученными. Затем найденные значения N и $N_{\text{смеш}}$ можно использовать для предсказания результатов разделения для других концентраций или даже для других ПАВ.

В данной работе были изучены растворы додецилсульфата натрия с концентрациями 8×10^{-3} и 8×10^{-2} моль/м³. Это одно из наиболее хорошо изученных поверхностно-активных веществ. Известно, что поверхностное натяжение его растворов быстро (за время порядка 0.1 с) достигает

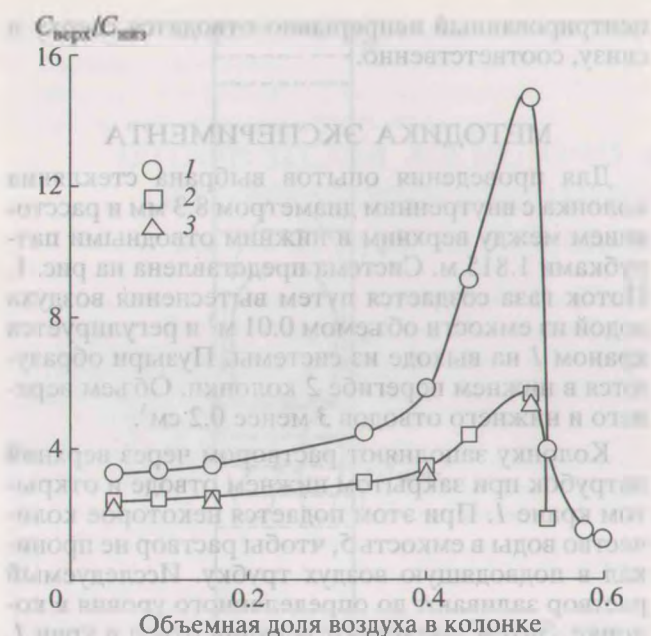


Рис. 3. Зависимости отношения установившихся концентраций сверху и снизу колонки от доли воздуха в ней. Исходная концентрация равна: 1 – 8×10^{-3} моль/м³, 2 – 8×10^{-2} моль/м³, 3 – расчет для исходной концентрации 8×10^{-2} моль/м³.

равновесного значения при изменении площади поверхности [10, 11]. Это позволяет исключить из рассмотрения кинетические факторы. Додецилсульфат натрия является хорошим пенообразователем, но при низких концентрациях его растворы не пенятся. Использовали додецилсульфат натрия фирмы "Lachema", Чехия, квалификации "ч. д. а.". Температура в ходе опытов, как показали измерения, изменялась в пределах 291–294 К.

Изотерма адсорбции додецилсульфата плохо описывается уравнением Ленгмюра, но в узком диапазоне концентраций аппроксимация этим уравнением вполне приемлема. Взяв из предыдущей работы [12] определенные нами значения адсорбции 9.35×10^{-8} и 6.71×10^7 моль/м² при объемных концентрациях 8×10^{-3} и 8×10^{-2} моль/м³, мы рассчитали коэффициенты уравнения Ленгмюра. При моделировании использовалось следующее уравнение

$$\Gamma = \frac{2.1388 \times 10^{-6} C}{0.175 + C}$$

Первоначально проводили серию опытов с исходной концентрацией $C_0 = 8 \times 10^{-3}$ моль/м³ и изменяющейся степенью заполнения колонки раствором (при этом изменялась доля колонки, занятая пузырями воздуха). Пропускали по 0.01 м³ воздуха до установления стационарного градиента концентрации ПАВ в колонке, что подтверждалось сходимостью результатов с аналогичным

опытом при пропускании 0.005 м³ воздуха. В конце опытов отводились через верхний отвод около 4 см³ раствора, через нижний около 8 см³ раствора. Определяли концентрацию полученных проб ($C_{\text{верх}}$ и $C_{\text{низ}}$) по описанному в предыдущей статье [12] методу, и рассчитывали отношение концентраций сверху и снизу колонки. Зависимость отношения концентраций от доли газа в колонке представлена на рис. 3 (кривая 1). При небольших долях газа в колонке, когда пузыри двигаются на значительных расстояниях друг за другом, отношение плавно увеличивается с ростом доли газа в колонке. При дальнейшем увеличении доли газа в колонке промежуток между пузырями становится меньше длины зоны перемешивания и наблюдается резкий рост отношения концентраций сверху и снизу колонки. Когда доля газа в колонке превышает 52%, пузыри во время подъема сливаются в один крупный пузырь уже в самом низу колонки, и весь объем жидкости подбрасывается до верха колонки, а затем резко падает вниз. Отношение концентраций сверху и снизу колонки резко уменьшается.

Нами написана программа на языке Turbo Pascal 5.5, реализующая приведенную выше математическую модель. Подбором значений N и $N_{\text{смеш}}$ подгоняли рассчитанные данные под экспериментальные отношения концентраций сверху и снизу колонки для нескольких выбранных долей газа. Экспериментальные и расчетные концентрации сверху и снизу колонки, а также отношения концентраций сверху и снизу колонки приведены в таблице. Там же даны значения подгоночных параметров N и $N_{\text{смеш}}$. По ним можно рассчитать и эффективную длину зоны перемешивания L за пузырем.

Аналогичным образом, как и при 8×10^{-3} моль/м³, проводили серию опытов с исходной концентрацией $C_0 = 8 \times 10^{-2}$ моль/м³ и при тех же долях газа в колонке. При возрастании концентрации ПАВ до 8×10^{-2} моль/м³ поверхностное натяжение и гидродинамические свойства раствора изменяются незначительно. Поэтому подобранные параметры N и $N_{\text{смеш}}$ можно использовать для предсказания результатов разделения для концентрации ПАВ 8×10^{-2} моль/м³. Экспериментальные и рассчитанные для нескольких значений доли газа в колонке концентрации в ее верхней и нижней частях также даны в таблице. Экспериментальные и расчетные значения отношения концентраций сверху и снизу колонки для этой концентрации ПАВ также приведены на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совпадение экспериментальных данных с расчетными является вполне удовлетворительным, что говорит о предложенной модели пузырьково-

Начальные условия, параметры и результаты пузырькового разделения растворов додецилсульфата натрия в колонке длиной 1.815 м и диаметром 8.3 мм

Объемная доля воздуха в колонке	0.05	0.16	0.40	0.52
$A \times 10^4, \text{ м}^2$	2.48	3.69	3.98	4.99
N	504	391	484	358
$N_{\text{смеш}}$	3	3	4	3
$V \times 10^7, \text{ м}^3$	1.84	2.11	1.22	1.30
$L \times 10^3, \text{ м}$	13.6	15.6	11.3	9.73
Скорость движения пузырей, м/с	0.051	0.051	0.073	0.113
$C_0 = 8 \times 10^{-3}$ моль/м ³ , эксперимент/расчет	$C_{\text{верх}} \times 10^3$, моль/м ³	11.2/13.3	12.4/13.7	16.3/16.1
	$C_{\text{низ}} \times 10^3$, моль/м ³	3.51/4.16	3.53/3.91	2.87/2.82
	$C_{\text{верх}}/C_{\text{низ}}$	3.20/3.19	3.51/3.51	5.70/5.70
$C_0 = 8 \times 10^{-2}$ моль/м ³ , эксперимент/расчет	$C_{\text{верх}} \times 10^2$, моль/м ³	10.1/11.7	10.7/12.0	11.9/13.5
	$C_{\text{низ}} \times 10^2$, моль/м ³	4.26/5.16	4.20/4.98	3.51/4.15
	$C_{\text{верх}}/C_{\text{низ}}$	2.37/2.26	2.54/2.40	3.39/3.25

го разделения. Рассчитанные длины зоны перемешивания также имеют разумную величину.

Моделирование показывает, что с ростом поверхностной активности веществ эффективность пузырькового разделения резко увеличивается. Из данных по поверхностному натяжению и критическим концентрациям мицеллообразования [13] можно сделать вывод, что все ионогенные ПАВ линейного строения с числом метиленовых групп более 12, а неионогенные с соответствующим числом более 8 будут хорошо концентрироваться описанным методом при отсутствии кинетических затруднений адсорбции. Таким образом, большинство применяемых на практике поверхностно-активных веществ можно удалять из очищаемых растворов данным методом.

Так, в экспериментах с раствором стеарата натрия ($C_{17}H_{35}COONa$) в присутствии 0.01 моль/л NaOH концентрация, установившаяся внизу колонки, оказалась ниже предела обнаружения экстракционно-спектрофотометрическим методом [14] с применением метиленовой сини, в то время как сверху колонки формировалась устойчивая пена.

ВЫВОДЫ

Предложен и экспериментально изучен метод пузырькового разделения веществ с использованием крупных пузырей газа. Предложена математическая модель, описывающая совокупность протекающих при реализации метода процессов в периодическом и непрерывном режимах. Модель проверена на растворах додецилсульфата натрия при периодическом режиме. Указан круг веществ, которые могут быть сконцентрированы и удалены данным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ. Л.: Химия, 1981.
2. Хаскова Т.Н., Кругляков П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 251.
3. Oka H., Harada K., Suzuki M. et al. // J. Chromatography. 1991. V. 538. № 1. P. 213.
4. Dorman B.D., Lemlich R. // Nature. 1965. V. 207. № 4993. P. 145.
5. Lemlich R. // AIChE J. 1966. V. 12. № 4. P. 802.
6. Абрамзон А.А., Зайченко А.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988.
7. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости. Пер. с англ. / Под ред. Степанова Г.Ю. М.: Мир, 1973.
8. Березкин В.Г., Емельянов С.Л., Седнев К.В., Цыганов А.Р. / Материалы международной конференции молодых ученых. Экологические проблемы XXI века. Минск: Международный экологический университет имени А.Д. Сахарова, 1999.
9. Шелудко А. Коллоидная химия: Пер. с болгарского / Под ред. Дерягина Б.В., Шукина Е.Д. М.: Мир, 1984.
10. Ракита Ю.М. Кинетика формирования адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на границах раздела жидкость-газ. Автореферат дис. канд. ... хим. наук. 02.00.11. Киев, 1988.
11. Файнерман В.Б. Кинетика адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела водный раствор-воздух. Автореферат дис. д-ра хим. наук. 02.00.11. М., 1987.
12. Седнев К.В., Цыганов А.Р. // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 3.
13. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Гаевого Г.М. Л.: Химия, 1979.
14. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975.