

## Лекция 5

### Интенсификация гетерогенных процессов, протекающих в системах жидкость-жидкость и жидкость - твердое тело (Ж-Ж, Ж-ТТ).

#### 5.1. Общие положения

В современной химической технологии наиболее широко используются гетерогенные процессы, протекающие между двумя или несколькими неоднородными средами в системах Ж-Ж и Ж-ТТ. Они лежат в основе следующих процессов:

- получение синтетических и искусственных волокон и каучуков;
- минеральных удобрений и ядохимикатов;
- пластических масс;
- нефтехимических продуктов и т.п.

Скорость большинства гетерогенных процессов очень мала и поэтому важное значение имеет их интенсификация.

В большинстве случаев в гетерогенных системах процессы протекают на поверхности раздела фаз (межфазной поверхности), где молекулы той и другой фазы соприкасаются друг с другом. Поэтому скорость процесса зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих компонентов.

Таким образом, увеличение удельной межфазной поверхности обеспечивает увеличение скорости процессов.

Ультразвук способен обеспечивать сверхтонкое диспергирование, тем самым значительно увеличивая межфазную поверхность реагирующих компонентов. Это обуславливает УЗ интенсификацию процессов. Любой гетерогенный процесс можно представить в виде трех последовательных стадий:

1. Приближение молекул к поверхности раздела фаз и столкновение их.
2. Химический процесс.
3. Удаление продуктов реакции из граничного слоя.

В большинстве случаев химические реакции на поверхности раздела происходят очень быстро и нельзя объяснить интенсификацию самих реакций за счет УЗ. Поэтому УЗ интенсификация проявляется в ускорении первой и третьей стадий гетерогенных процессов.

Рассмотрим процессы, протекающие в системе Ж-ТТ.

По современным представлениям вблизи поверхности твердого тела образуется слой жидкости, называемый диффузионным граничным слоем Нерста, в котором сосредотачивается основное сопротивление переносу реагирующих молекул к межфазной границе или уносу продуктов реакции.

Из обычных законов молекулярной диффузии плотность диффузионного тока определяется следующим образом:

где  $D$  - коэффициент диффузии,  
 $c_0$  - концентрация вещества вне диффузионного слоя,

$$I = D \frac{c_0 - c_1}{\delta}$$

$c_1$  - концентрация вещества на границе раздела фаз,

$\delta$  - толщина диффузионного слоя.

Из приведенной формулы следует, что скорость процессов можно увеличить за счет уменьшения толщины диффузионного слоя.

При этом основное сопротивление оказывает диффузионный слой, непосредственно прилегающий к твердому телу. В этой области перенос осуществляется молекулярной диффузией.

При прохождении УЗ через жидкость в ней возникает кавитация и связанные с ней мощнейшие потоки звуковых давлений - звуковой ветер. Эти факторы воздействуют на пограничный слой и "смывают" его, интенсифицируя процесс.

Таким образом, основные факторы интенсификации гетерогенных процессов в системах Ж-Ж и Ж-ТТ - это увеличение межфазной поверхности реагирующих веществ и уменьшение толщины пограничного слоя.

## 5.2. УЗ эмульгирование и получение тонкодисперсных суспензий

Эмульгирование - это диспергирование жидких компонентов. Каковы особенности процесса в УЗ поле?

1. Существует пороговая интенсивность УЗ, ниже которой эмульгирование не ускоряется.

2. Концентрация эмульсий растет с увеличением интенсивности УЗ.

3. Предельные концентрации могут быть увеличены за счет применения ПАВ.

4. Процесс приводит к образованию мельчайших частиц и последующей коагуляции (укрупнению). Таким образом, существует оптимальное время УЗ воздействия.

5. На скорость эмульгирования влияют физико-химические свойства исходных веществ. Например, вязкость: чем больше вязкость масла, тем большая интенсивность УЗ необходима для образования эмульсии.

6. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости образования эмульсий.

7. Необходимое условие образования эмульсий - наличие в жидкости растворенных газов. В обезгаженной жидкости получить эмульсию очень сложно.

Диспергирование - получение тонкодисперсных суспензий, т.е. фактически растворение твердого вещества в жидкостях.

В настоящее время показано, что с применением УЗ сравнительно легко диспергируются слюда, гипс, стеатит, железный блеск, сера, графит. Проведены исследования по диспергированию цветных и благородных металлов.

Особенности процесса:

1. Проведенные многочисленные работы по диспергированию различных материалов (сталь, латунь, пластмассы) позволили установить, что скорость диспергирования зависит от твердости материала.

2. Скорость диспергирования зависит от хрупкости и спаянности для минералов и от правильности формы диспергируемых кристаллов.

3. Оптимальная температура диспергирования 40 - 60 °С. Далее скорость падает.

4. Чем выше чистота поверхности образцов, тем слабее их диспергирование (полированный материал не разрушается).

5. Введение ПАВ и стабилизаторов ускоряет процесс (снижается межфазное натяжение).

6. Повышение статического давления существенно ускоряет процесс диспергирования (при  $P \sim 2-5$  атм. в 10 раз быстрее).

Каков же механизм измельчения? Считается, что главная причина измельчения - взаимное трение частиц. Кроме того, в начальный период УЗ воздействия происходит диффузия воды в поры ТТ (трещины). Во второй стадии по этим трещинам идет ударная УЗ волна и колет образцы.

По этой причине перед УЗ диспергированием выгодно создавать в частицах трещины, например, механическим путем (оптимальным является объединение механического и УЗ дробления).

### 5.3. УЗ интенсификация процессов массообмена

Упругие колебания УЗ диапазона ускоряют процессы массообмена. В системах Ж-Ж и Ж-ТТ это наблюдается даже в тех случаях, когда интенсивное механическое перемешивание не дает ощутимых результатов. Ускорение процесса массообмена ~ частоте и амплитуде колебаний и зависит от свойств среды.

Поясним механизм процесса на примере диффузионного проникновения  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  из геля желатина, в массу которого введен сернокислый хром с мечеными атомами хрома, в гель чистого желатина, а также при диффузионном проникновении раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с меченым хромом в гель чистого желатина. В первом случае межфазный слой не создается, а во втором на границе раствор - гель образуется межфазный граничный слой.

Каждый опыт сопровождался контрольным опытом с тщательным перемешиванием растворов без воздействия УЗ.

Результаты.

1. При отсутствии межфазного пограничного слоя результаты опытов практически постоянны (гель в гель).

2. Когда межфазный пограничный слой формируется (из водного раствора в гель), скорость процесса под действием УЗ значительно выше.

Расстояние от границ фаз в мм	Интенсивность		Диффузии	
	Из раствора в гель		Из геля в гель	
	Опыт	Контроль	Опыт	Контроль
1.5	539	265	201	196
3.0	468	204	146	152
6.0	262	133	80	76
9.0	98	36	28	30

УЗ интенсификация процесса массообмена исследовалась на различных процессах экстрагирования: на извлечении ценных хим. продуктов из отходов производства, масла - сырца, сульфатного мыла, целлюлозы, извлечении искусственных веществ из природного сырья и т.п.

Во всех случаях было показано, что коэффициент экстракции под действием УЗ выше, чем при механическом перемешивании.

Примеры:

- экстракция масла Н-гексаном в 2,76 раза быстрее,
- экстракция канифоли из осмоли 94 % этиловым спиртом в 4 - 5 раз быстрее,

- экстракция облепихового масла подсолнечным в 10 раз быстрее.

Проведенные исследования позволили выявить причины ускорения процессов экстрагирования. Это:

1. Уменьшение величины граничного наружного слоя,
2. Увеличение удельной поверхности взаимодействия.

Процесс экстрагирования оптимально вести в два этапа.

1. На первой стадии НЧ УЗ колебания для увеличения удельной поверхности наиболее эффективна.

2. Для разделения компонентов необходимо использовать ВЧ УЗ колебания.

#### 5.4. УЗ разделение многокомпонентных систем

УЗ используется, также, для разделения систем Ж - Ж, Ж - ТТ, Ж - газ. Примеры:

- деэмульгирование - разделение систем Ж - Ж,
- коагуляция гидрозолей - разделение систем Ж - ТТ.

Напомню, что гидрозоль - это система, состоящая из высокодисперсного твердого или жидкого материала, равномерно распределенного в некотором объеме жидкости (воде).

Коагуляция гидрозолей - обычно очень трудоемкий и дорогой процесс. Сегодня его начинают осуществлять с помощью УЗ. На процесс влияют параметры УЗ. Так было показано, что эмульсия керосин - вода образовывалась на частотах 150 - 395 кГц, а расслаивалась в УЗ поле с частотой более 2 МГц.

Растворы глицерина с водой и гексана с парафином на  $f = 1$  МГц и  $I = 2 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> расслаивались и не размывались 27 часов после действия УЗ в поле стоячей волны.

Воздействие УЗ при  $f = 1$  МГц на водную суспензию  $Al_2O_3$  за несколько секунд обеспечивает разделение веществ.

Кроме того, под действием УЗ происходит значительное ускорение осаждения \*\*\* частиц в воде. Размеры частиц меньше 10 мкм. Частицы угля, масла, ртути, взвешенные в воде, под действием УЗ коагулируют и оседают. Из растворов яичного белка белок выпадает белыми хлопьями, в которых находятся пузырьки воздуха.

Механизм коагуляции пытались выяснить многие авторы. Есть несколько гипотез.

1. Причина коагуляции - дифракция УЗ энергии и образование стоячих волн.

2. Электрические силы. Под действием УЗ волн нарушается симметрия двойного электрического слоя вокруг отдельных частиц и появляется дипольный момент. Вследствие появления заряда частицы приклеиваются друг к другу.

3. Кавитационные процессы разрушают защитный слой поверхностно активного вещества и частицы объединяются.

Особенности УЗ коагуляции.

1. На низких частотах (4, 8, 18 кГц) лучшие результаты наблюдаются для системы Ж - ТТ.

2. На ВЧ (400 - 800 кГц) лучше коагулируют системы Ж - Ж.

3. Увеличение  $I$  способствует коагуляции.

4. Оптимальное время - 1..3 минуты.

В промышленных установках сегодня для разделения гидрозолей используются центрифугирование и фильтрация. Очень перспективные результаты получены при одновременном применении фильтрации и центрифугирования с УЗ.

При этом используются два варианта реализации этих процессов:

1. УЗ излучатель помещают в ротор центрифуги и воздействуют и разделяют одновременно.
2. Вещество предварительно коагулируют УЗ, а затем центрифугируют.

Сравнение результатов этих двух процессов:

1. В обоих случаях коагуляция зависит от начальной концентрации твердой фазы, размеров и структуры частиц.
2. Для ряда тонкодисперсных систем (суспензии гидроксида железа, концентрата медной руды) при начальной концентрации  $>8,5$  % масс. предварительная УЗ коагуляция с последующим центрифугированием наиболее эффективны.
3. Для некоторых систем достаточно только УЗ коагуляции.

Использование УЗ позволяет повысить эффективность процесса фильтрации. Как известно, продолжительность работы фильтрующего элемента определяется интенсивностью закупорки пор твердыми частицами. Поэтому первые работы по использованию УЗ были направлены на увеличение срока службы фильтра путем удаления частиц из его пор. Исследования показали, что процесс разделения суспензий с использованием вибрирующего фильтрующего элемента протекает без закупорки ячеек фильтра. Кроме того, твердые частицы у фильтра образуют дополнительный фильтрующий слой. Наиболее характерным примером разделения систем жидкость - газ является УЗ обезгаживание жидкости (или дегазация).

Проблема удаления газов из жидкостей возникает в химической технологии при необходимости удалить вредные примеси или использовать ценные газообразные продукты, уносимые с жидкостью. В обоих случаях это громоздкие установки, связанные с вакуумированием и длительным отсосом. УЗ дает очень большой эффект при проведении обезгаживания.

Особенности УЗ процесса обезгаживания:

1. Степень обезгаживания увеличивается с увеличением времени.
2. Степень обезгаживания увеличивается при увеличении акустической мощности.

### **5.5. УЗ кристаллизация.**

УЗ применяют для воздействия на процессы кристаллизации. Зачем это делается? Обычно методы кристаллизации не удовлетворяют требованиям производства из-за малой скорости, а также потому, что не удается получить желаемый выход и кристаллы нужных размеров.

Для устранения этих недостатков используют УЗ. При этом:

- скорость кристаллизации возросла более чем в 2 раза,
- получены более крупные и однородные кристаллы,
- в зависимости от  $f$  следования импульсов можно получить разные размеры и форму кристаллов.

### **5.6. УЗ предотвращение кристаллизации.**

При получении некоторых солей охлаждением или выпариванием их растворов на теплопередающих поверхностях кристаллизаторов откладывается слой кристаллов и происходит так называемая инкрустация. Этот слой ухудшает теплопередачу, вследствие

чего снижается производительность аппаратов. Осадок удаляется только механическим или химическим путем.

Применение УЗ позволило:

1. Предотвратить осаждение кристаллов на новые теплообменные поверхности.
2. При наличии старых - разрыхлить их и легко смыть.

Особенности реализации:

1. Возможно применение непрерывных и импульсных колебаний. Эффект одинаков, но энергетические затраты импульсного метода гораздо меньше.
2. Возможно воздействие как на стенки аппаратов, так и на жидкость.

Физическая сущность данных процессов в настоящее время до конца не ясна.

### 5.7. Действие УЗ на химические реакции.

Большой интерес представляют исследования воздействия УЗ на химические реакции. Ускорение химических реакций с помощью УЗ проявляется лишь при наличии кавитации. Разрыв химических связей и ионизация молекул происходят в слое жидкости, прилегающем к кавитационному пузырьку вследствие возникновения ударных волн при захлопывании пузырьков. Кроме того, оказывают влияние резонансные пульсации пузырьков, перепады давления, электрические пробои.

Рассмотрим действие УЗ на различные реакции:

1. Окислительно - восстановительные реакции.

При длительном действии УЗ может происходить окисление восстановление.

Примеры:

- Сернистый углерод  $CS_2$  в водном растворе восстанавливается до углерода.
- Двухвалентная ртуть в соединении  $HgCl_2$  переходит в одновалентную  $HgCl$ .
- Бензол распадается с раскрытием бензольного кольца.

2. Деполимеризация.

Под действием УЗ могут распадаться многие полимеры, такие как полистирол, поливинилацетат, гуммиарабик, агар - агар, желатина, поликрилаты, каучук, белки, нитроцеллюлоза.

Особенности.

1. Деполимеризующий эффект возрастает с увеличением молекулярного веса полимера.

2. Скорость деполимеризации зависит от времени озвучивания, его интенсивности, внешнего давления и частоты акустических колебаний.

3. Без кавитации деполимеризации нет.

3. Полимеризация.

Под действием УЗ возникают свободные радикалы, которые инициируют полимеризацию присутствующих мономеров. Полимеризация эмульсии, применяемой для изготовления синтетического каучука, значительно ускоряется в УЗ поле.

4. Электрохимическое получение некоторых веществ.

### 5.8. Основные требования к аппаратуре для работы в жидкостях

Во всех случаях при выборе УЗ аппаратуры необходимо учитывать следующее:

1. Интенсивность, необходимую для достижения желаемого эффекта.
2. Оптимальную частоту.
3. Необходимое время воздействия.
4. Необходимую производительность.
5. Рабочую температуру и другие условия.

При монтаже аппаратуры необходимо учитывать следующие рекомендации:

1. При работе с малопоглощающими средами средняя высота столба жидкости над или под излучателем кратна  $L/2$ .
2. С сильно поглощающими жидкостями размер определяется поглощением.
3. При длительном воздействии УЗ необходимо принудительное барботирование.
4. Необходимо дополнительное перемешивание материала.