

В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, А.В. Перекупко  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ФІЛЬТРУВАННЯ МАЛАХІТУ, ОСАДЖЕНОГО В РІЗНИХ ГІДРОДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

© Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В., 2007

**Визначено основні показники фільтрування малахіту, осадженого за різної інтенсивності перемішування реакційної маси в межах зміни відцентрового критерію Рейнольдса  $Re$  9900–35600.**

**The basic filtration indices of the malachite, precipitated at different intensity of mixing of the reactionary mass within the limits of the centrifugal Reynolds number variation  $Re$  from 9900 to 35600, are determined.**

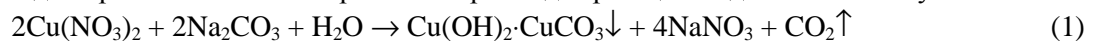
Одним з економічних та ефективних способів одержання малахіту з розчину міді (II) нітрату є осадження розчином кальцинованої соди, який, на відміну від інших способів, характеризується низькими енерговитратами та можливістю перероблення маточних розчинів у супутній товарний продукт – азотне добриво – натрію нітрат (натрієву селітру).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У попередніх роботах [1–2] ми вивчили кінетику хімічного осадження малахіту за різних температур. У дослідженнях використовували початковий розчин міді (II) нітрату, який містив (г/л):  $Cu(NO_3)_2$  756,10;  $HNO_3$  6,49;  $H_2O$  794,41, і 17%-й водний розчин кальцинованої соди. Показано, що оптимальними параметрами процесу для досягнення максимального ступеня вилучення  $Cu^{2+}$  з розчину є співвідношення між  $Na_2CO_3$  і  $Cu(NO_3)_2$  – 1,1; тривалість – 5–6 хв; температура – 313 К.

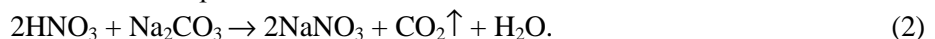
**Постановка проблеми.** Однією з головних стадій розробленої технології малахіту [3] є фільтрування його осаду, від ефективності якого залежить загальна тривалість процесу та чистота одержаного продукту. Оскільки відомо [1], що завершальний період хімічного осадження малахіту відбувається в дифузійній області, то гідродинамічні умови цього процесу впливатимуть як на швидкість утворення осаду, так і на швидкість його фільтрування.

**Мета роботи.** Метою роботи є визначення оптимальної інтенсивності перемішування реакційного середовища, яка забезпечує максимальну швидкість осадження малахіту та найкращі його фільтраційні характеристики.

**Експериментальна частина.** У досліді використовували початковий розчин нітрату міді, який містив (г/л):  $Cu(NO_3)_2$  626,50;  $HNO_3$  3,56;  $H_2O$ , і 17,7%-й водний розчин кальцинованої соди. Надлишок кальцинованої соди порівняно зі стехіометричною нормою для реакцій осадження малахіту



і нейтралізації вільної нітратної кислоти в розчині



дорівнював 10%.

Кінетику осадження вивчали в термостатованому скляному реакторі, устаткованому дволопатевую фаолітовою мішалкою, швидкість обертання якої регулювали лабораторним ЛАТРОм. Геометричні симплекси реактора відповідали промисловим. Розчин нітрату міді заливали в реактор, куди з ділильної лійки зі сталою швидкістю додавали приготований розчин кальцинованої соди. Температура в реакторі в усіх дослідіх була сталою і дорівнювала 313 К. Проби рідкої фази відбирали через певні проміжки часу пробовідбірником, оснащеним дрібнопористим фільтром Шотта і під'єднаним до вакуумної лінії. Вміст  $Cu^{2+}$  в розчині, а також в одержаному осаді малахіту

визначали відомим йодометричним методом [4]. Одержану суспензію розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі через фільтрувальний папір “синя стрічка”. Фільтрувальна колба Бунзена була оснащена градуйованим збірником, що давало можливість реєструвати об’єм фільтрату через певні проміжки часу. Фільтрування здійснювали за сталого вакууму ( $0,79 \cdot 10^5$  Па), який заміряли вакууметром з точністю  $\pm 0,2$  кгс/см<sup>2</sup>. Густина фільтрату визначали ареометричним методом, а його кінематичну в’язкість – віскозиметром типу ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-81) з діаметром капіляра 0,99 мм. Масу одержаного вологого осаду визначали зважуванням на технічній вазі з точністю  $\pm 0,01$  г.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Кінетичні криві осадження за різної інтенсивності перемішування суспензії показано на рис. 1, з якого видно, що з невеликим підвищенням кількості обертів мішалки в межах 125–200 об/хв ( $Re_{відц}$  9900–15800) процес осадження дещо прискорюється (крива 2 порівняно з кривою 1), проте з подальшим зростанням інтенсивності перемішування швидкість процесу знижується (криві 3 і 4). Це можна пояснити лише тим, що процес відбувається в дифузійній області, причому, найімовірніше, лімітуючою стадією є дифузія газоподібного CO<sub>2</sub> із зони реакції до поверхні рідини.

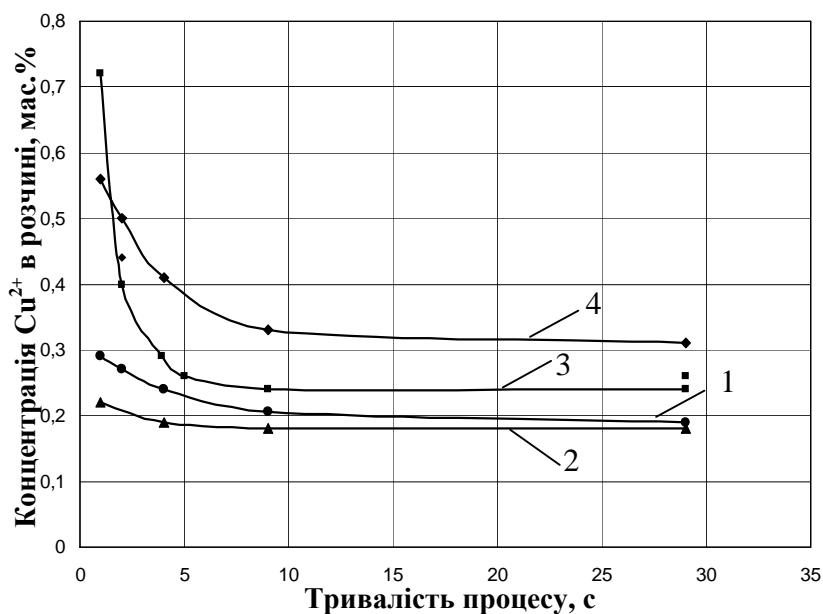


Рис. 1. Кінетичні криві осадження малахіту за різної інтенсивності перемішування  $Re_{відц}$  (об/хв):  
1 – 9900 (120); 2 – 15800 (200); 3 – 27600 (350); 4 – 35600 (450)

Невелика турбулізація середовища інтенсифікує цю стадію, тому загальна швидкість процесу зростає. Але досить інтенсивне перемішування призводить до розбивання утворених агрегатів частинок твердої фази. Унаслідок цього утворюється кашоподібна реакційна маса, в якій дифузія вуглекислого газу сповільнюється настільки, що це гальмує взаємодію між початковими реагентами, і рівноважна концентрація іонів Cu<sup>2+</sup> в розчині є значно більшою, ніж за малої інтенсивності перемішування.

Порядок процесу визначали за відомим інтегральним методом [5], який дає змогу оцінити величину сумарного порядку реакції. Як бачимо, характер графічних залежностей (рис.2) свідчить, що реакція осадження малахіту описується рівнянням швидкості першого порядку, яке, як відомо, відповідає дифузійній області перебігу процесу [6–7]

$$k = \frac{k'F}{V} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0 - C_s}{C - C_s}, \quad (3)$$

де  $k$  – умовна константа швидкості процесу, хв<sup>-1</sup>;  $k'$  – дійсна константа швидкості, м/хв;  $V$  – об’єм розчину, м<sup>3</sup>;  $F$  – поверхня контакту фаз, м<sup>2</sup>;  $C_0$ ,  $C$ ,  $C_s$  – початкова, поточна і рівноважна концентрації іонів Cu<sup>2+</sup> в розчині, мас.%.

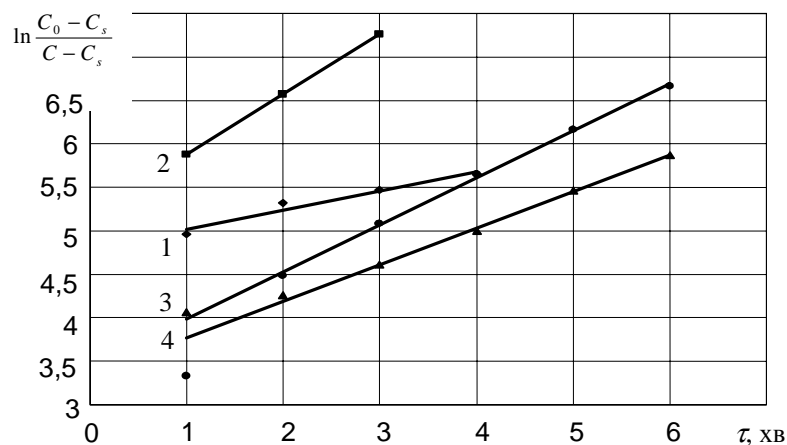


Рис. 2. Результати оброблення експериментальних даних з кінетики осадження малахіту за кінетичним рівнянням першого порядку в різних гідродинамічних умовах  $Re_{відц}$  (об/хв): 1 – 9900 (120); 2 – 15800(200); 3 – 27600 (350); 4 – 35600 (450)

Результати розрахунку значень  $k$  за різної інтенсивності перемішування наведено в табл.1. Як бачимо, з підвищенням кількості обертів мішалки до 200 об/хв ( $Re_{відц} = 15800$ ) константа швидкості зростає в більш ніж рази. Проте з подальшою турбулізацією середовища її значення зменшуються, хоча і залишаються вищими порівняно зі значенням, одержаним за 125 об/хв ( $Re_{відц} = 9900$ ). Отже, для забезпечення високої швидкості процесу інтенсивність перемішування повинна дорівнювати і не перевищувати 200 об/хв ( $Re_{відц} = 15800$ ).

Таблиця 1

**Результати розрахунку константи швидкості осадження малахіту в різних гідродинамічних умовах (початкова концентрація  $Cu^{2+}$  в розчині  $C_0 = 14,43$  мас.%)**

Кількість обертів мішалки, 1/хв	$Re_{відц}$	Тривалість осадження, хв	Поточна концентрація $Cu^{2+}$ в розчині $C$ , мас.%	Рівноважна концентрація $Cu^{2+}$ в розчині $C_s$ , мас.%	$\ln \frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$	$k$ , хв <sup>-1</sup>
125	9900	1	0,29	0,19	4,96	0,31
		2	0,26		5,32	0,335
		3	0,25		5,47	0,27
		4	0,24		5,65	0,25
Середнє					0,29	
200	15800	1	0,22	0,18	5,88	0,68
		2	0,20		6,57	0,685
		3	0,19		7,26	0,69
Середнє					0,685	
350	27600	2	0,40	0,24	4,49	0,57
		3	0,335		5,01	0,55
		4	0,29		5,65	0,575
		5	0,27		6,16	0,56
		6	0,255		6,85	0,58
Середнє					0,57	
450	35600	2	0,51	0,31	4,26	0,48
		3	0,45		4,61	0,44
		4	0,405		5,00	0,425
		5	0,37		5,46	0,43
		6	0,35		5,87	0,43
Середнє					0,44	

На користь твердження, що збільшення числа обертів мішалки спричинює зменшення розмірів одержаних частинок малахіту, свідчить також і те, що об'єм фільтрату, одержаний протягом однакового часу фільтрування, з підвищенням кількості обертів мішалки знижується (рис. 3), а вологість осаду, навпаки, зростає (табл.2). Це можна пояснити зменшенням геометричних розмірів агрегатів частинок осаду внаслідок їх розбивання мішалкою. Дрібнодисперсний осад під час його фільтрування затримує більшу масу розчину.

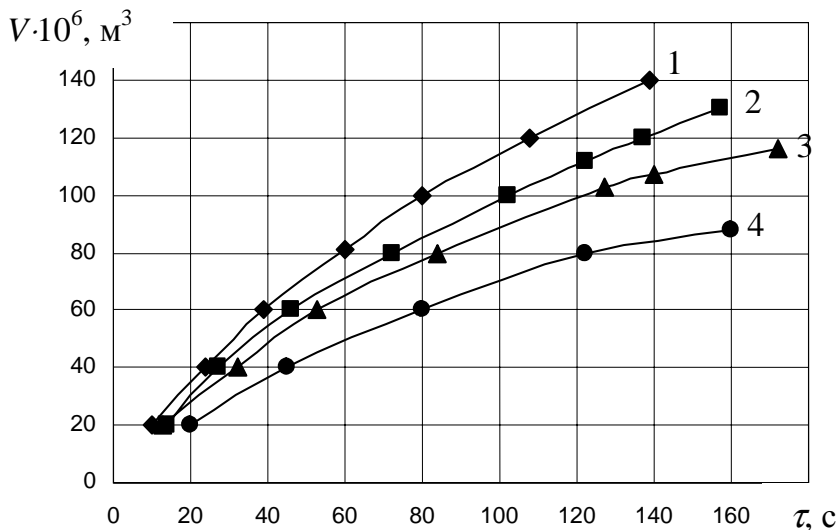


Рис. 3. Зміна об'єму фільтрату  $V, \text{ м}^3$  в часі  $\tau, \text{ с}$  за різної інтенсивності перемішування  $Re_{відц}$  (об/хв): 1 – 9900 (120); 2 – 15800 (200); 3 – 27600 (350); 4 – 35600 (450)

Для перевірки експериментальні дані з фільтрування осаду обробляли за методикою, наведеною в літературі [8].

Залежність відношення  $\Delta\tau/\Delta V$  від об'єму фільтрату  $V$ , одержаного з  $1 \text{ м}^2$  фільтрувальної поверхні за час  $\tau$ , за різної інтенсивності перемішування показано на рис. 4, за якою визначали

константи фільтрування  $K$  і  $C$  з рівнянь  $\text{tg}\beta = \frac{2}{K}$  і  $m = \frac{2C}{K}$ ,

де  $K$  – константа фільтрування, яка залежить від режиму фільтрування та фізико-хімічних властивостей осаду і фільтрату,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $C$  – константа фільтрування, яка характеризує гідравлічний опір фільтрувальної перегородки,  $\text{м}^3/\text{м}^2$ ;  $\beta$  – кут нахилу прямих фільтрування;  $m$  – відрізок на осі ординат, який відтинають прямі фільтрування (див.рис.4).

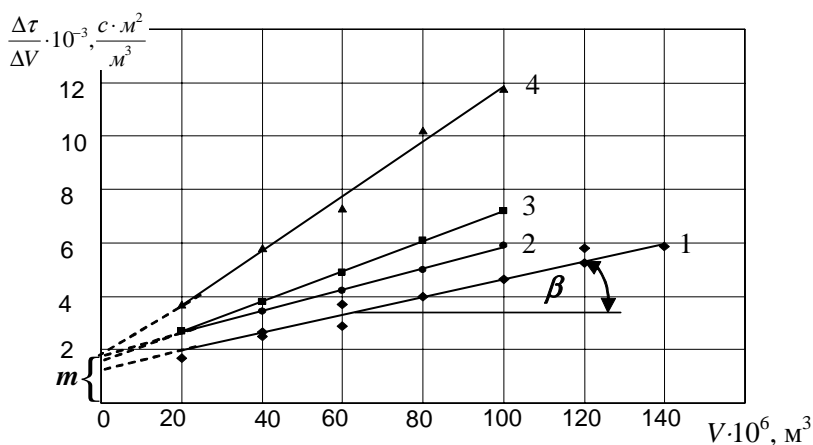


Рис. 4. Залежність  $\Delta\tau/\Delta V$  від  $V$  за різної інтенсивності перемішування  $Re_{відц}$  (об/хв): 1 – 9900 (120); 2 – 15800 (200); 3 – 27600 (350); 4 – 35600 (450)

Як бачимо, нахил прямих з підвищенням інтенсивності перемішування збільшується, отже, значення константи фільтрування  $K$  зменшується (див. табл. 2), що за однакового режиму фільтрування і практично однакових фізико-хімічних властивостях фільтрату (густина, в'язкість) може свідчити лише про зміну фізико-хімічних властивостей осаду, зокрема, зміну розмірів частинок і його питомого опору.

Питомий опір осаду  $r$  знаходили за відомим рівнянням [8]

$$r = \frac{2\Delta P}{K \cdot \mu \cdot c} \quad (4)$$

де  $\Delta P$  – різниця тисків на фільтрі, Па;  $\mu$  – динамічний коефіцієнт в'язкості фільтрату, Па·с;  $c$  – маса сухого малахіту, що відкладається на фільтрі під час проходження через фільтрувальну поверхню 1 м<sup>3</sup> фільтрату, кг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 2

**Залежність основних показників процесу фільтрування осаду малахіту, розрахованих за експериментальними даними, від інтенсивності перемішування**

Кількість обертів мішалки, 1/хв	Re <sub>відц</sub>	Вологість осаду, %	Константа фільтрування $K \cdot 10^5$ , м <sup>2</sup> /с	Константа фільтрування $C \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	Питомий опір осаду $r \cdot 10^{-10}$ , м/кг	Питомий опір фільтрувальної перегородки, $r_{пер} \cdot 10^{11}$ , м/м <sup>2</sup>	Швидкість фільтрування $\frac{dV}{d\tau} \cdot 10^4$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)
120	9900	66,71	1,50	1,05	6,0	0,94	2,40
200	15800	66,52	1,35	1,28	6,0	1,27	2,18
350	27600	68,38	0,95	0,71	8,9	1,21	1,97
450	35600	72,10	0,47	0,40	17,0	1,07	1,37

З даних, наведених в табл.2, випливає, що питомий опір осаду за значень відцентрового критерію Рейнольдса 9900–15800 є невеликим і сталим, а зі збільшенням інтенсивності перемішування різко зростає. Це свідчить, як і припускалося вище, про розбивання агрегованих частинок осаду мішалкою і зменшення їх розмірів.

Використовуючи знайдені значення константи фільтрування  $C$ , розраховували питомий опір фільтрувальної перегородки  $r_{пер}$  за відомим рівнянням [8]

$$r_{пер} = C \cdot r \cdot \epsilon \quad (5)$$

Середнє значення  $r_{пер}$  дорівнює  $1,1 \cdot 10^{11}$  м/м<sup>2</sup>.

За рівнянням 
$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{2(V + C)} \quad (6)$$

визначали швидкість фільтрування в конкретний момент часу ( $\tau = 60$  с). Наведені в табл.2 значення швидкості фільтрування показують, що процес фільтрування осаду зі збільшенням інтенсивності перемішування сповільнюється.

Щоб обгрунтовано вибрати оптимальну кількість обертів мішалки під час осадження малахіту, розраховували ступені вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину, використовуючи експериментально одержані кінетичні дані осадження. Зміну ступеня вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину за різних гідродинамічних умов осадження показано на рис.5.

Як бачимо, зі збільшенням швидкості обертання мішалки в межах 125–200 об/хв (Re<sub>відц</sub> 9900–15800) ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  незначно збільшується, а з подальшою турбулізацією середовища – зменшується.

Беручи до уваги значення визначених технологічних показників осадження і фільтрування малахіту, можемо стверджувати, що оптимальна інтенсивність перемішування під час осадження повинна відповідати зміні відцентрового критерію Рейнольдса в межах 9900–15800.

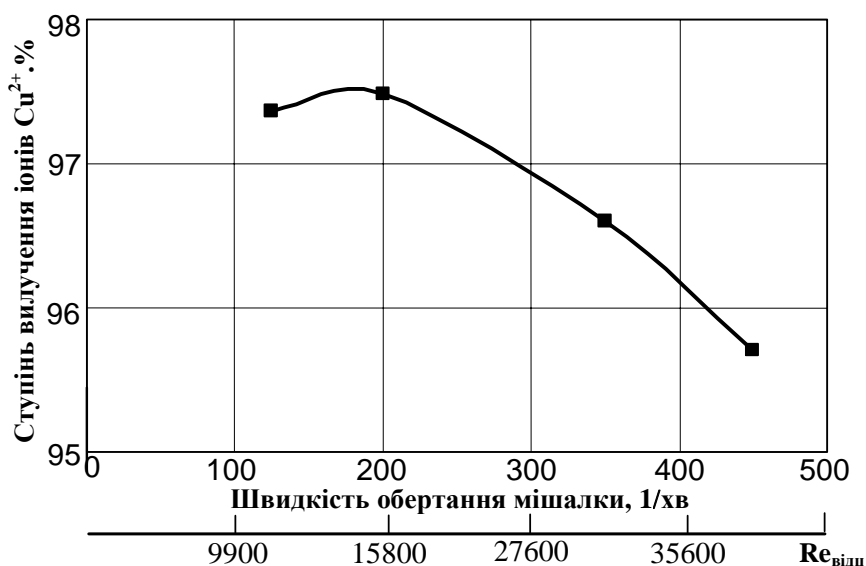


Рис. 6. Зміна ступеня вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину залежно від інтенсивності перемішування

На підставі одержаних експериментальних даних процесів осадження і фільтрування малахіту можна зробити такі висновки:

1. Процес осадження відбувається у дифузійній області, причому лімітуючою стадією процесу є дифузія газоподібного вуглецю (IV) оксиду до поверхні рідкої фази.

2. Висока інтенсивність перемішування, яка відповідає значенню відцентрового критерію Рейнольдса понад 15800, призводить до розбивання агрегованого осаду малахіту, що збільшує вологість відфільтрованого продукту, питомий опір осаду і зменшує швидкість фільтрування.

3. В умовах інтенсивного перемішування ( $\text{Re}_{\text{відц}} > 15800$ ) осадження гальмується, рівноважна концентрація іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині збільшується, внаслідок чого ступінь вилучення міді з розчину знижується.

4. Оптимальна інтенсивність перемішування середовища в процесі осадження, яка забезпечує максимальний ступінь осадження іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину (понад 97%) і високу швидкість фільтрування [ $2,18\text{--}2,40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ], відповідає зміні відцентрового критерію Рейнольдса в межах 9900–15800.

1. Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В. Одержання малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – №488. – С. 29–31. 2. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. До питання одержання малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди // Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" з міжнародною участю. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 98–99. 3. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В. Нова технологія малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – №516. – С. 28–31. 4. Медь (II) углекислая основная для катализаторов / Технические условия ТУ 113-00-00203815-76-93. 5. Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин. – К.: Вища школа, 1992. – С. 255–259. 6. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Хамский Е.В., Подозерская Е.А., Фрейдин Б.М. и др. – Л.: Наука, 1969. – 135 с. 7. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с. 8. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.