

Очищення цукровмісних розчинів від барвних речовин природними сорбентами

І.М. Петрушка, доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри екологічної безпеки та природоохоронної діяльності, Національний університет «Львівська політехніка», інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола, Львів.

К.І. Петрушка, аспірант кафедри екології та збалансованого природокористування, Національний університет «Львівська політехніка», інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола, Львів

Досліджено процес адсорбції барвних речовин цукрового виробництва природними сорбентами. Визначено значення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії та коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від гідродинамічних умов процесу, що дає змогу описати механізм процесу адсорбції. Підібрано найбільш ефективні мінеральні сорбенти та встановлено їх оптимальні витрати при очищенні розчинів сахарози. Приведено порівняння значень β з теоретичними, визначених на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності. Отримані значення узагальнені критеріальною залежністю.

Ключові слова: адсорбент, барвник, кінетика, внутрішня дифузія, масовіддача.

Исследован процесс адсорбции красящих веществ сахарного производства природными сорбентами. Определены значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии и коэффициентов массоотдачи β в зависимости от гидродинамических условий процесса, которые дают возможность описать механизм процесса адсорбции. Подобрано наиболее эффективные минеральные сорбенты и установлены их оптимальные количества при очистке растворов сахарозы. Приведены сравнения значений β с теоретическими, определенными на основании теории локальной изотропной турбулентности. Полученные значения обобщены критериальной зависимостью.

Ключевые слова: адсорбент, краситель, кинетика, внутренняя диффузия, массоотдача.

The process of adsorption of dyestuffs sugar production of natural sorbents. Determined values of effective diffusion coefficients and internal mass transfer coefficient β depending on the hydrodynamic conditions of the process that allows to describe the mechanism of adsorption process. Selected the most effective mineral sorbents and set their optimum costs in cleaning solutions of sucrose. Powered comparison with theoretical values of β , defined on the basis of the theory of local isotropic turbulence. The obtained values of generalized criteria addition.

Keywords: adsorbent, dye, kinetics, internal diffusion, mass transfer

Вступ

Цукрова промисловість України на даний час знаходиться на стадії структурної та технологічної реорганізації, пов'язаної з процесами адаптації в світовий ринок цукрової промисловості. В зв'язку з цим виконання вимог чистоти цукру-піску (не нижче 99,75%) та забарвленості (не вище 0,8 ум. од.) може бути вирішено двома шляхами: за рахунок багатократної перекристалізації цукру та поглибленого фізико-хімічного очищення цукровмісних розчинів [1].

Перший шлях вимагає значних енергозатрат та збільшення витрат інших ресурсів. Найбільш оптимальним та доцільним є спосіб підвищення ефективності очищення цукрових розчинів. Фактично з всього арсеналу методів, які дозволяють збільшити ефект очищення цукровмісних розчинів, можна виділити два основних способи: пере-

ведення цукровмісних розчинів в тверду фазу та адсорбція розчинених домішок на границі розділу фаз [2, 3-6].

Перший спосіб в цукровій промисловості використовується на етапі переддефікації вивчений і удосконалений в достатньо повній мірі такими науковцями як А.А. Славянського, Г.А. Вовк, А.М. Гаврилова, С.П. Олянської, Л.М. Хомічака, Р.С. Решетової.

Другий шлях вдосконалення очищення цукровмісних розчинів пов'язаний з використанням сорбційної технології характеризується значними резервами та базується на теорії сорбції таких вчених як Н.А. Шилов, М.М. Дубінін, В.В. Радущкевич. Теоретична основа теорії сорбційних процесів дозволяє розвивати даний напрямок в технології очищення цукровмісних розчинів.

Дослідження процесів адсорбції барвних речо-

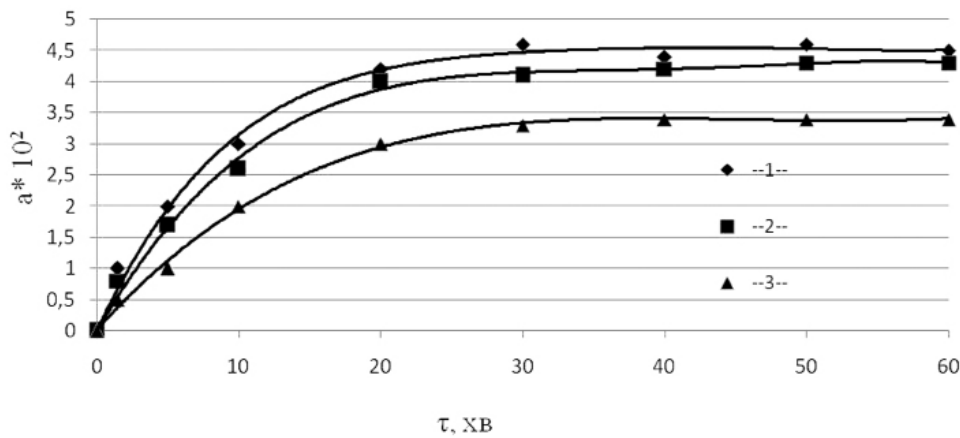


Рис. 1. Кінетика адсорбції барвних речовин на сорбентах: палигорськіт (1); активований бентоніт (2), глауконіт (3).

вин із цукрових розчинів та підбір ефективних вітчизняних природних сорбентів для їх видалення є актуальним, оскільки забарвленість цукру, який виробляється в Україні, досить висока і не відповідає нормам Міжнародних стандартів якості.

Мета роботи. З метою зниження забарвленості напівпродуктів цукрового виробництва та білого кристалічного цукру найбільш перспективно застосовувати для їх очищення природні дисперсні сорбенти, які є порівняно недорогими, а тому не потребують регенерації, широко розповсюджені в надрах України. Як такі потенційні сорбенти нами розглядалися активовані бентоніти, глауконіти та палигорськіти.

Експериментальна частина

У роботі для вивчення сорбційного видалення барвних речовин були використані природні дисперсні мінерали України – активований бентоніт, палигорськіт та глауконіт у природній формі, а також модельні розчини сахарози та напівпродукти цукрового виробництва.

Кінетика процесу адсорбції барвних речовин характеризується двома масообмінними процесами: зовнішньодифузійним та внутрішньодифузійним. Лімітуючу стадію процесу визначає характер адсорбції.

Кінетичні криві адсорбції барвних речовин активованим бентонітом, палигорськітом та глауконітом, представлені на рис. 1. Аналіз кривих показав, що за перші 20 хвилин контакту відбувається різке зростання величини адсорбції, що відповідає етапу заповнення зовнішньої легкодоступної поверхні мінеральних сорбентів. Після цього швидкість адсорбції зменшується на 7–7,5% відповідно для палигорськіту та активованого бентоніту і на 9% для глауконіту.

При високих концентраціях барвних речовин в модельному розчині кінетика процесу є внутрішньодифузійною (в нашому випадку при концентрації $C > 25$ мг/дм³). В області низьких концентрацій відповідних лінійному характеру ізотерм адсорбції кінетика є зовнішньодифузійною ($C < 5$

мг/дм³). У проміжному інтервалі концентрацій кінетика є змішаною. Дане припущення є приблизним і характер кінетики масообміну визначається величиною масообмінного числа Біо (Bi):

$$Bi = \frac{\beta \cdot R}{D_e} \quad (1)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі (м/с); R – радіус зерна адсорбенту (м), D_e – коефіцієнт молекулярної дифузії у рідині (м²/с).

Використання числа Бі для визначення механізму сорбції вимагає попередньої інформації про коефіцієнти β та D_e . При величині $Bi \rightarrow 0$ ($Bi < 0,1$) кінетика процесу має зовнішньодифузійний механізм, а при $Bi \rightarrow \infty$ (при $Bi > 50$) – внутрішньодифузійний [7, 8].

Нами досліджено процес поглинання барвних речовин при концентрації $C = 10$ мг/дм³, яка лежить за попередньою оцінкою на основі аналізу ізотерм адсорбції у проміжній області. Відомо, що зовнішньодифузійний опір може бути зменшено за рахунок активізації гідродинамічного режиму в апараті.

З цією метою нами досліджено процес сорбції барвних речовин природним дисперсним сорбентом активованим бентонітом в динамічних умовах.

Для проведення експериментів готувався модельний розчин з концентрацією барвних речовин 10 мг/дм³ і оптимальною кількістю сорбенту (активованого бентоніту) 50 г на 1 дм³ розчину. Вивчення гідродинамічних характеристик проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 50-300 об/хв. Пробі відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст у розчині даного барвника.

На рис. 2 представлені результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції барвних речовин на активованому бентоніті у вигляді залежності зміни концентрації барвника в розчині C від часу при різних числах обертів n . Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну

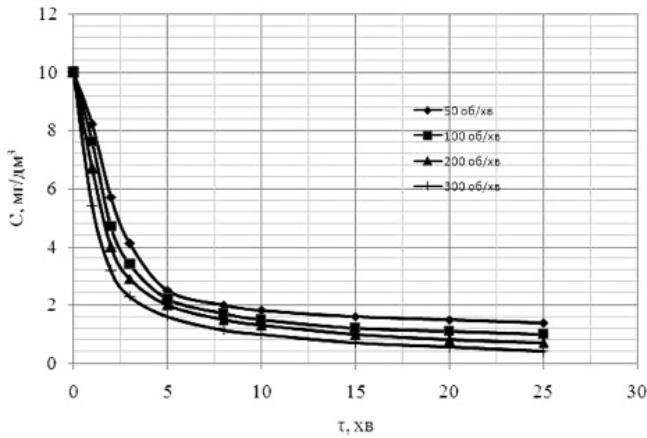


Рис. 2. Вплив перемішування на інтенсифікацію процесу сорбції барвних речовин активованим бентонітом.

область. Підвищення числа обертів понад 300 об/хв не призводить до збільшення швидкості поглинання барвника. Це означає, що процес адсорбції протікає в внутрішньодифузійній області, при якій зовнішній вплив перемішування змінює кінетику сорбції.

Очевидно, що домінування зовнішньодифузійного процесу спостерігається тільки в початковій проміжці часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул барвника дорівнює 0, а в розчині - дорівнює початковій концентрації $C_n = 10 \text{ мг/дм}^3$. Для цих умов нами визначено коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [7]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_n - \theta) \cdot \Delta \tau} \quad (2)$$

де ΔM - маса поглинутих барвних речовин, $\sum F$ - сумарна площа поверхні адсорбенту (м^2); C_n - початкова концентрація (мг/дм^3); $\Delta \tau$ - тривалість процесу поглинання (с).

Масу поглинутих барвних речовин з розчину визначали згідно рівняння матеріального балансу:

$$\Delta M = V \cdot (C_n - C_1) \quad (3)$$

Про зовнішньодифузійну область на початку процесу адсорбції свідчить той факт, що зміна концентрації барвних речовин носить лінійний характер, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 секунд (рис. 2).

Для визначення коефіцієнтів масовіддачі на поверхні частинок адсорбенту необхідно визначити загальну поверхню з врахуванням гранулометричного складу і середній діаметр частинок активованого бентоніту. Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок дорівнює $d_{cp} = 0,253 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. На рис.3 представлені експериментальні значення коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від числа обертів n . З представлених результатів слідує, що збільшення чис-

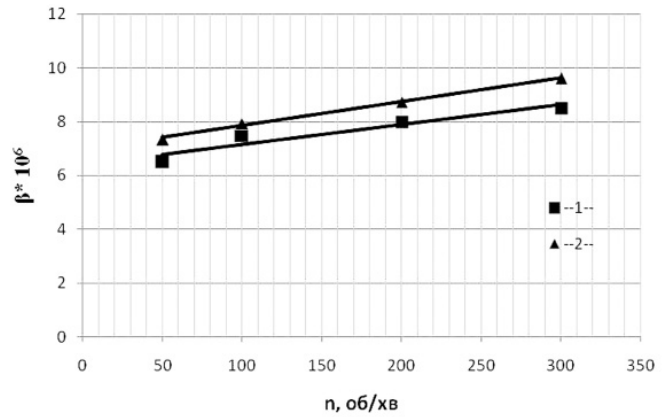


Рис. 3. Вплив числа обертів на коефіцієнт масовіддачі: 1- експериментальні результати; 2 – результати розрахунків за рівнянням (4)

ла обертів (до 30 об/хв) сприяє збільшенню коефіцієнтів масовіддачі, а значення β визначені експериментально і теоретично мають однаковий кут нахилу, що підтверджує мінімальну похибку експерименту.

З метою прогнозування інтенсивності сорбційних процесів нами використана методика розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару, яка наведена в [10]. Відповідно до цієї теорії коефіцієнт масовіддачі β_p дорівнює [9]:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{\frac{3}{4}} \quad (4)$$

де ε_0 - питома енергія дисипації;
 ν - кінематична в'язкість рідини, $\text{м}^2/\text{с}$;

$Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмідта;

D - коефіцієнт дифузії барвника в розчині, $\text{м}^2/\text{с}$;

Результати розрахунків наведених на рис. 3 (пряма 2), відповідають теоретичним значенням β , розрахованим за формулою (4).

Як видно з рис. 3, отримані значення мають один порядок. У той же час теоретично розраховані результати коефіцієнта β , згідно з літературними даними для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок, (це відповідає лабораторній установці), внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим згідно рівнянню (4). З цієї метою автори [10] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k_{β} , значення якого > 1 і його визначення пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток в динамічних умовах. Коефіцієнт k_{β} визначається в залежності від співвідношення концентрації частинок біля стінок апарату до середньої концентрації твердої дисперсії в розчині. Авторами роботи доведено, що з зменшенням розміру значення

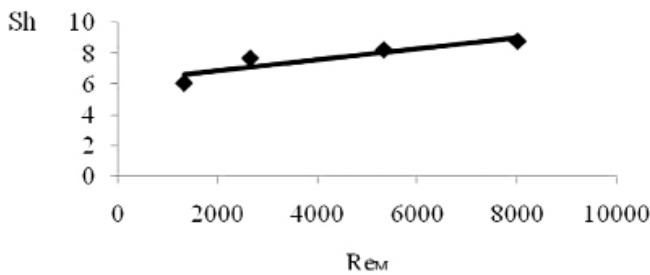


Рис. 4. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

коефіцієнта k_β зростає. Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт k_β значення експериментального і теоретичного коефіцієнта масовіддачі значно наблизяться.

Отже, метод теоретичного визначення β може бути рекомендований для оцінки коефіцієнта масовіддачі в разі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

Результати експериментального дослідження представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh = f(Re_m)$ (рис. 4). Отримані значення апроксимуються прямою лінією, що відповідає рівнянню:

$$Sh = 6,12 + 3,47 \cdot 10^{-4} \cdot Re_m \quad (5)$$

У діапазоні чисел Рейнольдса модифікованого $1000 < Re < 8000$.

В залежності (5) не враховано число Шмідта (Sc) оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів.

Нами попередньо, на підставі ізотерми адсорбції зроблено припущення про проміжний характер кінетики процесу. Визначення коефіцієнта масовіддачі β дозволяє точно оцінити кількість Bi . Так, для $\beta = 6 \cdot 10^{-6}$ м/с число Bi рівне 40,5. Величина Bi знаходиться в межах: $0,2 < 40,5 < 50$, тобто у проміжній області, що підтверджує наші припущення. На підставі експериментальних досліджень адсорбції барвних речовин на активованому бентоніті при його низьких концентраціях процес визначається, як зовнішньою, так і внутрішньою дифузиею в залежності від числа обертів при перемішуванні. При числі обертів $n \geq 300$ об/хвс процес лімітується внутрішньою дифузиею, що відповідає максимальному ступеню інтенсифікації процесу. Попередню оцінку коефіцієнта масовіддачі β можна проводити на підставі рівняння (5), отриманого на основі теорії локальної ізотропної турбулентності.

Таким чином, встановлена залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування. Показано, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму. Певне значення коефіцієнта β згідно теоретичної залежності (4) може бути рекомендовано для попередньої оцінки коефіцієнта масовіддачі.

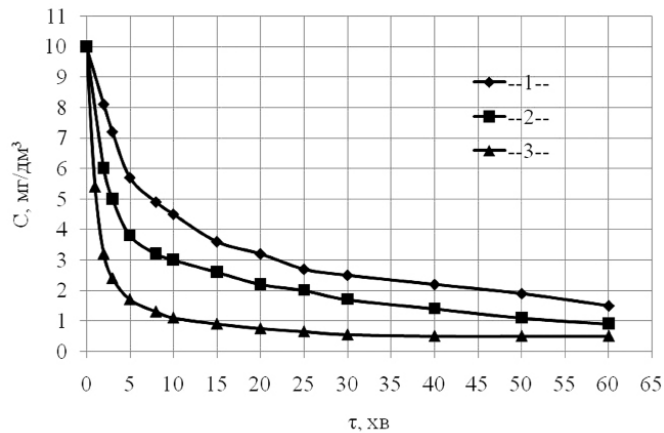


Рис. 5. Кінетика сорбції барвних речовин природними дисперсними сорбентами: 1- глауконіт; 2- активований бентоніт; 3- палигорськіт

Дослідження внутрішньодифузійної кінетики адсорбції барвних речовин на природних сорбентах та визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії дозволить повністю описати механізм процесу адсорбції.

Досліди проводили за температури 20°C та початкової концентрації барвників 10 мг/дм³. У всіх випадках для очищення в реактор з мішалкою завантажували 50 г сорбенту та 1 дм³ штучно забрудненого відповідним барвником розчину. Оптимальне число обертів мішалки - 300 об/хв. Кінетичні криві для різних адсорбентів показано на рисунку 5.

Як зображено на рисунку 5, найефективніші для очищення стоків від барвних речовин є палигорськіт та активований бентоніт.

Цей процес буде найбільш інтенсивним для адсорбції у вказаному діапазоні початкової концентрації. Вважаючи форму частинок сферичною, для сорбції компоненту в апараті з мішалкою в умовах внутрішньодифузійного процесу одержимо рівняння, що визначає зміну концентрації компоненту у рідкій фазі з часом [11]:

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \right) \quad (6)$$

де μ_n – додатні корені характеристичного рівняння:

$$\frac{\text{tg} \mu_n}{\mu_n} = \frac{3}{3 + \alpha \mu_n^2}, \quad (7)$$

де α – коефіцієнт заповнення пор.

Якщо процес протікає до рівноваги, тоді кінцеве значення концентрації буде рівне:

$$\frac{c_{кр}}{c_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (8)$$

При цьому τ представляє собою безрозмірний час і є аналогом числа Фур'є, який визначається залежністю:

$$\tau = \frac{D_{eff} * t}{R^2} * \frac{\epsilon_p}{1 - \epsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s * q_0} \quad (9)$$

де t – час сорбції, с;
 $D_{вн}$ – коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с;
 R – радіус частинки, м;
 ρ_s – густина твердої пористої фази, кг/м³;
 ε_p – пористість частинки.

Очевидно, що великим значенням часу відповідають низькі значення експоненти, тому починаючи з деякого часу, можемо знехтувати коренями характеристичного рівняння μ_n . Представляючи рівняння (9) у вигляді:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) = \ln B - \mu^* \tau \quad (10)$$

одержимо лінійну залежність:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) = f(\tau) \quad (11)$$

З тангенса кута нахилу прямої визначаємо коефіцієнт внутрішньої дифузії $D_{вн}$:

$$D_{вн} = \frac{tg\alpha * R^2}{\mu_n^2} * \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s * q_0} \quad (12)$$

Результати експериментальних розрахунків приведені в табл.1.

Таблиця 1

Палигорськіт	Глауконіт
Барвник аніонний червоний 8С	
$\mu_1 = 2,42$	$\mu_1 = 2,12$
$tg\alpha = 1,93 * 10^{-3}$	$tg\alpha = 0,57 * 10^{-3}$
$D_{вн} = 5,7764 * 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{вн} = 5,5882 * 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$

Висновки

Таким чином інтенсифікація внутрішньодифузійних процесів сорбції барвних речовин активованим бентонітом покращується за рахунок зміни гідродинамічних умов, що сприяє зменшенню товщини пограничного шару на поверхні сорбенту внаслідок турбулізації потоку. Запропонована методика дає можливість встановити домінуючий механізм сорбційного процесу та теоретично спрогнозувати швидкість поглинання барвних речовин природними дисперсними сорбентами. ■

Список використаних джерел

1. Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве / Бобровник Л. Д. – К. : Вища школа, 1994. – 255 с. : ил. – ISBN5-11-004024-9.
2. Когановский А.М. Зависимость стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции от типа поверхностных углеродистых адсорбентов / А. М. Когановский, Т.М. Раввинская. – М. : Наука, 1986. – 350 с. : (В книге «Иониты и ионный обмен»). – Библиогр. : с. 177–181.
3. Стеценко Н.О. Перспективи використання природних адсорбентів України в технологіях харчових продуктів / Н. О. Стеценко, О.М. Мірошников, В. В. Манк, О. В. Подобій // «Věda a technologie: krok do budoucnosti –2008»: IV mezinarodni vědecko – praktickb conference: materially, Praha. Dil. 15 / Šifredactor: Prof. JUDr Zdeněk Cernbċk. – Praha. : Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2008. – 104 stran. – ISBN 978-966-8736-05-6.
4. Яковлев С.В. Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности/ С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина, С.А. Рыбаков и др. – М. : Стройиздат, 1985.-250с.
5. Солодовник Т.В. Сорбция растворимых красителей на хитинсодержащих материалов / Т.В. Солодовник, В.И. Унрод // Химия и технология воды. - 2003. - Т.25.- №4. - С.342 -350.
6. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Н.Г. Рода. – Ленинград : Химия. - 1990. - 256 с.
7. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе «твердое тело-жидкость». – Львов : изд. Львовского унта. – 1970. – 187 с.
8. Романков П.Г., Фролов Ф.М. Массообменные процессы химической технологии. - Л. : Химия. – 1990 г. - 384с.
9. Петрушка И.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами// Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011 р. №4/6(52). С. 15.
10. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. Ленинград : Химия : 1984 г.
11. Petrus R., Wymiana masy w ukladzie «cialj stale-ciecz» / Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. – Rzeszow, 1998. - 365 p.

ЦІКАВІ НОВИНИ

Відмова від цукру може впливати на серце

Багато людей, в гонитві за стрункою фігурою повністю відмовляються від вживання цукру і роблять дуже неправильно, адже нещодавно стало відомо, що вчені США провели ряд експериментів і довели, що відмова від солодкого може привести до проблем з роботою серця. Дослідники просять усіх, хто стежить за своєю фігурою, людей більш дбайливо ставитися до свого здоров'я та все ж вживати солодке, хоч і в невеликих кількостях.