

хом зменшення відстані між тарілками, які в свою чергу перешкоджають зворотньому переміщуванню, що негативно впливає на роботу апарату.

Література

1. Ісащенко А. Г. Екологічні проблеми/ А. Г. Бажанов – М., 1996. – 278с.
2. Сайт Chemie Mania <http://www.chemiemania.ru>.
3. Плановський А.Н.. Процессы и аппараты химической технологии/ Плановський А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. – М., 1968. – 847 с.
4. Дослідно-Механічний Завод «КАРПАТИ» Україна, Львів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.dmz-karpaty.com>.
5. «Екопласт Штанцл» Україна [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ekoplast.com.ua>

УДК : 644.6

ЗОВНІШНЬОДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ ФОСФАТІОНІВ НА ЦЕОЛІТІ В ПРИСУТНОСТІ СТОРОННІХ РЕЧОВИН

Сабадаш В.В. канд. техн. наук, ст. викладач

Гумницький Я.М. д.-р техн. наук, професор,

Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів

Мацуська О.В.

Львівський національний університет ветеринарної медицини і біотехнологій
імені С.З. Гжицького, м. Львів

Уточнено механізм адсорбції фосфатів в присутності сполук амонію, встановлено лімітуючу стадію та кінетичні закономірності процесу. Визначено кінетичні коефіцієнти процесу адсорбції, необхідні для прогнозування процесу адсорбції при сумісній присутності фосфатів та сполук амонію.

The mechanism of adsorption of phosphates in the presence of ammonium is defined, limiting stage and kinetic conformities to the law of process are set. The kinetic coefficients of process of adsorption, necessary for prognostication of adsorption process at the compatible presence of phosphates and ammonium were determined.

Ключові слова: фосфати, цеоліт, адсорбція, стічні води, зовнішня дифузія, кінетика.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Сучасний етап розвитку цивілізації в більшості країн світу призвів до різкого зростання кількості різних відходів антропогенного характеру і масового забруднення поверхневих і підземних вод. Щорічно річковий стік виносить в світовий океан до 6,5 млн. т фосфору. В останні 50-75 років загальна картина розподілу і міграції сполук фосфору порушена людиною внаслідок вилучення цього елемента з агроруд і шлаків, а також виробництва та застосування фосфорних добрив і численних фосфоромісних препаратів. Надходження сполук, що містять фосфор, на сушу становить 2,1-10 т, у гідросферу - 2,8-10 т [1,2]. До одних з найпоширеніших забруднюючих речовин водних об'єктів відносяться фосфатвмісні стічні води. Фосфати містяться в стічних водах промислових підприємств, що спеціалізуються на виробництві добрив, фосфорної кислоти і її солей, поверхнево-активних речовин, присутні в побутових стічних водах. Промислові синтетичні миючі засоби, зокрема, пральний порошок до 50% складається з триполіфосфату натрію, тому фосфати стають одним з факторів забруднення водних об'єктів при ненормативній роботі очисних споруд.

Експериментальні дослідження сорбційної ємності цеоліту щодо фосфатів присутності іонів амонію. Для реалізації процесу вилучення зі стічних вод фосфатів необхідно враховувати ряд факторів, зокрема присутність сторонніх речовин та пов'язану з цим конкуруючу адсорбцію. В реальних процесах найчастіше зустрічаються з проблемою очищення стічних вод, що одночасно містять фосфати та сполуки амонію[1,2]. Для дослідження закономірності процесу з'ясовували сорбційну ємність цеоліту щодо фосфатів в статичних умовах[1,3].

Оскільки дослідженю підлягали стічні води, у яких концентрації забруднюючих речовин є невисокими, то сорбційну ємність визначали для діапазону низьких концентрацій (рис. 1). Як видно з графічної залежності, між статичною рівноважною сорбційною ємністю a^* та концентрацією P_2O_5 $C_{P_2O_5}$

існує прямолінійна залежність, яку можна представити законом Генрі: $a^* = \Gamma C_{P_2O_5}$ (Γ - тангенс кута нахилу ізотерми)

$$\text{для (1)} a^* = 6,91C_{P_2O_5}$$

$$\text{для (2)} a^* = 5,15C_{P_2O_5}.$$

Положення ізотерм свідчить, що присутність амонійних сполук зменшує сорбційну ємність цеоліту щодо фосфатних сполук.

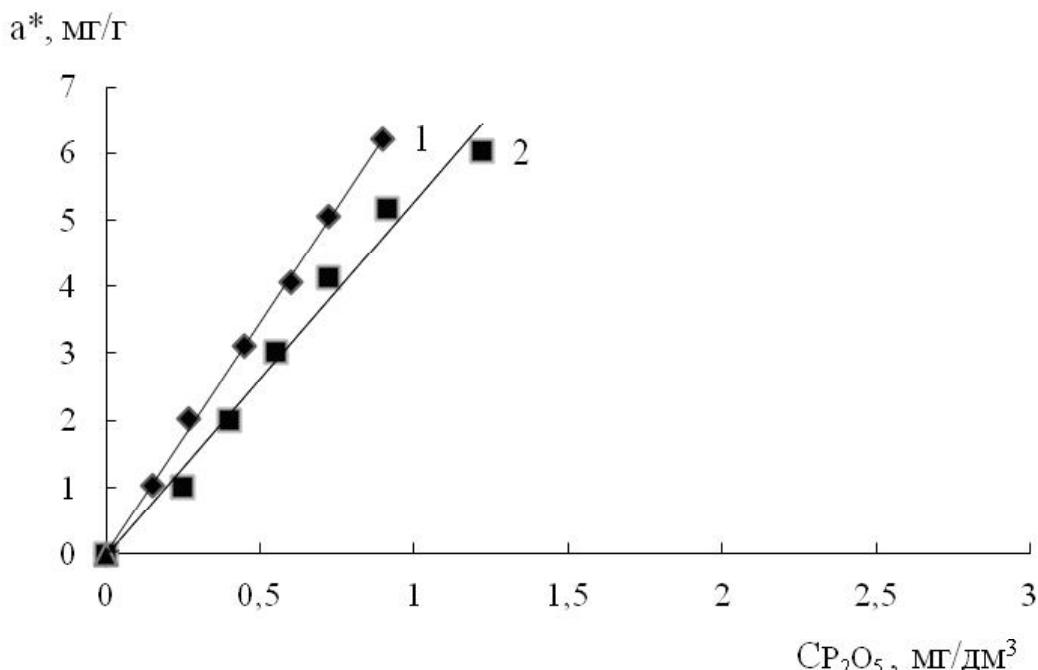


Рис. 1 – Ізотерма сорбції фосфатів: на природному цеоліті (1),
та у присутності амонійного азоту (2)

Експериментальне дослідження кінетики адсорбції P_2O_5 в присутності іонів амонію

Методика визначення. Експериментальне дослідження кінетики адсорбції P_2O_5 проводили в динамічних умовах у реакторі з мішалкою. Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у скляний контейнер об'ємом 2дм^3 поміщали 200 см^3 розчину KH_2PO_4 , приготованого в дистильованій воді, з початковою концентрацією $C = 25\text{ мг/дм}^3$, і додавали однакові наважки цеоліту ($\sim 1\text{ г}$). Діапазон концентрацій відповідав концентрації фосфатів у реальних стічних водах.

Експерименти проводили при частоті обертання мішалки $n = 200$ об/хв. Через кожні 5 хв з реактора відбирали пробу розчину, який аналізували на вміст іонів P_2O_5 та амонію на фотоелектроколориметрі за відомими методиками згідно [4,5].

Масоперенос при адсорбції незалежно від умов контакту адсорбенту з речовиною, що адсорбується, складається з наступних стадій: зовнішнього переносу молекул сорбованої речовини з потоку до поверхні частинки (масовіддача), внутрішньої дифузії молекул речовини від поверхні в середину зерна по порах різного перерізу (масопровідність) і стадії встановлення адсорбційної рівноваги.

Рівновага при адсорбції встановлюється практично миттєво. Тому загальна швидкість масопереносу при адсорбції залежить від швидкостей зовнішнього і внутрішнього переносів маси і лімітується найповільнішою з цих стадій. Для технологічних розрахунків важливо встановити лімітуючу стадію і оцінити її кількісно.

Масовіддача під час адсорбції з розчинів є процесом переносу речовини з об'єму розчину в напрямку зовнішньої поверхні частинки, пов'язана з нерівномірністю розподілу концентрації речовини в шарі рідини, прилеглому до поверхні твердого тіла (пограничний дифузійний шар). Механізм зовнішнього переносу маси речовини пов'язаний з молекулярним і конвективним переносом [6].

Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції фосфат-іонів наведено на рис. 2. Кінетична крива, що стосується адсорбції лише фосфатів розміщується нижче від аналогічної кривої, що відповідає

швидкості сорбції фосфатів у присутності сполук амонію. Вихід на плато при $\tau > 15\text{ хв}$ сорбції вказує на меншу динамічну ємність сорбенту щодо фосфатів у присутності амонійних сполук.

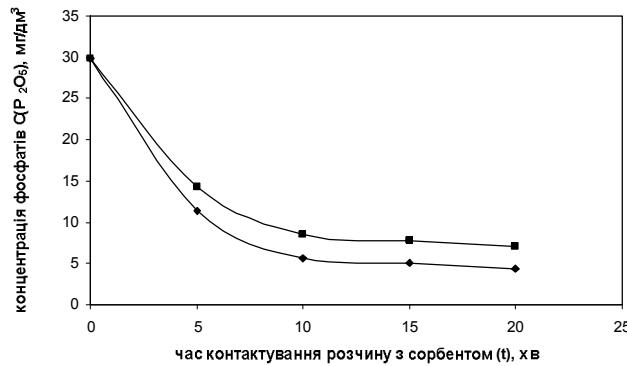


Рис. 2 – Кінетика сорбції фосфатів, де ■ – P_2O_5 ; ♦ – $P_2O_5 + NH_4^+$

Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції описується рівнянням:

$$\frac{\Delta M}{\Delta \tau} = \beta F (\bar{C} - C_n), \quad (1)$$

де $\frac{\Delta M}{\Delta \tau}$ – кількість поглинутого компоненту за одиницю часу, кг/с;

β – коефіцієнт масовіддачі, м/с;

F – площа зовнішньої поверхні сорбенту, м²;

\bar{C} – середня концентрація адсорбтиву у рідині кг/м³;

C_n – поверхнева концентрація адсорбтиву, кг/м³.

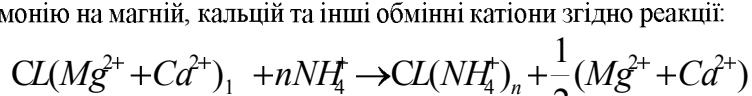
Ідентифікувати зовнішньодифузійну масовіддачу від ядра рідини до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту є можливим лише у початковий момент часу. Тому нами ці значення визначались лише для початкового періоду сорбції, коли поверхня сорбенту є вільною від сорбованої речовини. При цьому приймалося $C_n=0$.

При поглинанні фосфатів з однокомпонентного розчину $\beta = 2,01 \cdot 10^{-4} \frac{M}{c}$, при поглинанні

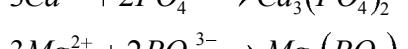
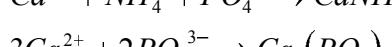
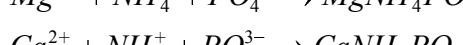
фосфатів за присутності в розчині іонів амонію $\beta = 1,59 \cdot 10^{-4} \frac{M}{c}$. Одержані величини коефіцієнту масовіддачі корелюються з аналогічними значеннями β для процесів масообміну з твердою фазою.

Аналізуючи рис. 1 та 2 можна припустити, що зменшення сорбційної здатності цеоліту за умови сумісної присутності амонію та фосфатів пояснюється наступними механізмами. Має місце

1) Іонний обмін амонію на магній, кальцій та інші обмінні катіони згідно реакції:



2) Утворення нерозчинних фосфатів кальцію та магнію, а також подвійних солей ($MgNH_4PO_4$, $CaNH_4PO_4$) тощо, при взаємодії фосфатів з іонами амонію та обмінними катіонами магнію та кальцію, що є в розчині, згідно реакцій:



Зазвичай реакції осадження проходять при наявності центрів кристалізації. Проте в даному випадку ми маємо справу з гетерогенною системою адсорбент-адсорбат і утворення нерозчинних сполук проходить на поверхні сорбенту. Проходження гетерогенних хімічних процесів є причиною зменшення сорбційної ємності цеоліту, оскільки фосфати і амоній є різноіменними іонами, які не можуть конкурувати між собою за адсорбційні центри.

Висновки.

На процес адсорбції фосфатів на цеолітах, а також при сумісній присутності фосфатів та амонію у стічних водах може впливати проходження процесу осадження. При цьому, за наявності аморфних чи кристалічних структур нерозчинних фосфатів, утворених в процесі хемосорбції фосфат іонів та амонію, відбувається зменшення перерізу пор сорбенту, їх cementaція, утворення кристалічного осаду на поверхні сорбенту, що сприяє переходу процесу у внутрішньодифузійну область.

Література

1. Мацуська О.В. Адсорбция компонентов сточных вод природными сорбентами /О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницкий //Химия и технология воды.-2009.-т.32, №4.-с.-399-407
2. Мацуська О.В. Очищення стічних вод природними сорбентами від сполук фосфору. /О.В. Мацуська, Я.М. Гумницкий, Р.П. Параняк// Водне господарство України. -№2. –Київ, 2011.- с. 71-77
3. Гумницкий Я.М. Сорбційне вилучення фосфатів з рідкої фази. /Я.М. Гумницкий, В.В. Сабадаш, Г.А. Тижбр //Наукові праці Одеської академії харчових технологій.-2011.-Вип.39,т.2-С.-82-85
4. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Несслера в стічних водах. – введ. 25 квітня 1995.
5. ГОСТ 22567.7-87 Метод определения массовой доли фосфорокислых солей.
6. Петрушка И. М. Внешнедиффузационная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите. /И. М. Петрушка, Я. М. Гумницкий, М. С. Мальованый// Теор. основы химической технологии.-Т.47, №2.-2013.-С.191-195.

УДК 66.047

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СУШКИ ЕДИНИЧНЫХ КАПЕЛЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

**Малецкая К. Д., д-р техн. наук, вед. науч. сотр., Гоженко Л. П., аспирант
Институт технической теплофизики Национальной академии наук Украины, г. Киев**

Представлены результаты исследования теплофизических основ процесса сушки единичных капель полимерных продуктов применительно к условиям распылительных сушильных установок.

The results of the research of thermophysical basic in the process of drying of single drops of polymer products for the conditions of spray drying plants are presented.

Ключевые слова: сушка распылением, теплофизические основы, формо- и структурообразование.

В целом ряде отраслей промышленности возрастают масштабы использования полимерных материалов в виде мелкодисперсных порошков. Важное значение приобретают проблемы обезвоживания водных дисперсий термоэластопластов при их диспергировании в камере распылительной сушилки и кинетические особенности изменения температуры, геометрических размеров и формы капель (частиц) при контактных взаимодействиях с потоком нагретого воздуха. Таким образом, исследования теплофизических основ переработки таких продуктов и особенно на стадии термического обезвоживания позволяют научнообоснованно решать теплотехнологические задачи получения их с определенными физико-химическими свойствами: удельная насыпная плотность, степень монолитности отдельных высушенных частиц, степень возможного термического разложения или изменения компонентов в сложных композиционных продуктах.

Нами исследовались особенности процесса сушки капель водных дисперсий бутадиен-стирольных каучуков (латексов) трех модификаций со следующими характеристиками, табл. 1.