

УДК 504.064+628.316.12

ВИКОРИСТАННЯ ГЕЛЕВОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ПРЯМИХ БАРВНИКІВ ІЗ СТІЧНИХ ВОД ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

І. М. Петрушка, М. С. Мальований, К. І. Петрушка

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна. E-mail: petim@mail.ru; mmal@polynet.lviv.ua; kipet@gmail.com

Досліджено кінетику внутрішньої дифузії процесу адсорбції барвників природними дисперсними сорбентами на основі гелевої моделі. Виділено внутрішньодифузійну область процесу та визначено коефіцієнти внутрішньої дифузії. Встановлена залежність коефіцієнта заповнення пор адсорбенту від інтенсивності перемішування. Для визначення лімітуючої стадії процесу та з метою прогнозування перебігу внутрішньодифузійного процесу сорбції використана лінійна залежність ізотерми адсорбції за початкових та граничних умов першого роду за припущенням, що саме внутрішньодифузійний механізм контролює процес. Використання методу «кінетичної пам'яті» та розрахункових параметрів кінетики процесу на основі гелевої моделі можуть бути застосовані для прогнозування внутрішньодифузійного процесу адсорбції прямих барвників зі стічних вод природними дисперсними сорбентами.

Ключові слова: внутрішня дифузія, гелева модель, адсорбція, кінетична пам'ять.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕЛЕВОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ СО СТОЧНЫХ ВОД ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

І. М. Петрушка, М. С. Малеваний, К. І. Петрушка

Національний університет «Львівська політехніка»

ул. С. Бандери, 12, 79013, г. Львов, Украина. E-mail: petim@mail.ru; mmal@polynet.lviv.ua; kipet@gmail.com

Исследовано кинетику внутренней диффузии в процессе сорбции красителей природными дисперсными сорбентами на основе гелевой модели. Выделено внутридиффузионную область процесса и определены коэффициенты внутренней диффузии. Установлена зависимость коэффициента заполнения пор адсорбента от интенсивности перемешивания. Для определения лимитирующей стадии процесса и с целью прогнозирования прохождения внутридиффузионного процесса сорбции использована линейная зависимость изотермы сорбции при начальных и граничных условиях первого рода и при допущении, что собственно внутридиффузионный механизм контролирует процесс. Использование метода «кинетической памяти» и расчетных параметров кинетики процесса на основании гелевой модели могут быть использованы для прогнозирования внутридиффузионного процесса адсорбции прямых красителей со сточных вод природными дисперсными сорбентами.

Ключевые слова: внутренняя диффузия, гелевая модель, адсорбция, кинетическая память.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Сорбційні процеси створюють специфічні проблеми для моделювання та проектування, тому важливу а в деякій мірі і основну роль відіграє кінетика цих процесів. Якщо час циклу адсорбції є значно коротшим від часу дифузії в частинках адсорбенту, проблематичним стає використання відомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір у частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

Експлуатаційні властивості неорганічних сорбентів значною мірою залежать не тільки від форми їх кристалічної решітки, але і від форми елементарної частинки. Дослідження кінетики сорбційних процесів базується на стадіях, які розділені між собою в часі та просторі.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У сорбційних процесах основне значення мають три види дифузії: конвективна дифузія, зовнішня дифузія та дифузія внутрішня. Для пористих сорбентів розрізняють два види дифузії в порах:

– дифузія типу „кнудсенівської“, яка проходить тоді, коли діаметри пор є меншим від довжини вільного пробігу в частинках;

– дифузія типу „вольмерівської“ – дифузія вздовж стінок пор.

Промислові адсорбційні процеси протікають найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними багатьом діаметрам зерен адсорбенту. Швидкість процесу визначається швидкістю насичення окремих частинок. Етапом, який лімітує швидкість насичення, у більшості випадків є дифузія. Більшість гіпотез, які використовуються для побудови математичної моделі масообміну в процесі адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для рідини границі фаз рідина–тверде тіло. Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична характеристика сорбенту пов'язана з пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість багатоступеневого процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії (так званої лімітуючої стадії).

Вивчення процесу кінетики адсорбції прямих барвників зі стічних вод дозволяє встановити швидкість досягнення рівноваги, максимальну сорбційну ємність адсорбенту для певного складу розчину, механізм сорбційного процесу та розрахувати коефіцієнти дифузії внутрішнього та зов-

нішнього масоперенесення. Для встановлення значень коефіцієнтів дифузії досить часто використовують так звану «гелеву модель» [1] – проводять дослідження адсорбції в обмеженому об'ємі реактора, а для інтерпретації експериментальних результатів використовують відоме рівняння, яке описує дифузію із обмеженого об'єму в тіло, що має кулеподібну форму.

Метою роботи є дослідження внутрішньодифузійної кінетики адсорбції барвників на природних сорбентах із використанням методу обмеженого об'єму та визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії на основі гелевої моделі.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Для вивчення кінетики сорбції прямих барвників із стічних вод природними сорбентами у цій роботі використаний метод обмеженого об'єму, дослідження проводили в реакторі з мішалкою.

Концентрацію сорбату у всіх точках розчину та безпосередньо на поверхні сорбенту для досліджуваних числах обертів лопатевої мішалки приймали постійною, тобто розглядали дифузію з погляду ідеального перемішування. У реактор поміщали приготовлений розчин з концентрацією барвника 10 мг/л. Аналіз усіх розчинів проводився фотоелектроколориметричним методом.

Вибраний метод дозволяє з високою точністю визначити транспорт маси речовини з розчину до поверхні сорбенту за відсутності або незначного впливу дифузійного пограничного шару на дифузію [1].

Відомо, що гідродинамічні характеристики незначно впливають на інтенсивність внутрішньодифузійних процесів адсорбції, які відбуваються у поровому просторі адсорбенту.

Нами проведені теоретичні розрахунки коефіцієнта заповнення пор у природних сорбентах прямими барвниками (рис. 1) залежно від числа обертів мішалки на основі розробленої математичної моделі з врахуванням ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії [2–4]. Гранулометричний склад сорбентів і розподіл за фракціями однаковий.

Для визначення лімітуючої стадії процесу та з метою прогнозування перебігу внутрішньодифузійного процесу сорбції нами використана лінійна залежність ізотерми адсорбції за початкових ($\phi=0$; $C_0=0$) та граничних умов першого роду, та припущенням, що саме внутрішньодифузійний механізм контролює процес, критерій Ві прямує до безмежності.

У результаті отримане рівняння для визначення ефективного коефіцієнту дифузії з урахуванням модифікованого критерію Фур'є, яке дає можливість перевірити експериментальні результати та спрогнозувати ступінь поглинання барвників зі стічних вод.

Вважаючи форму частинок сферичною, для сорбції компоненту в апараті з мішалкою в умовах внутрішньодифузійного процесу одержане рівняння, яке визначає зміну концентрації компоненту у рідкій фазі з часом [3, 4]:

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

де μ_n – додатні корені характеристичного рівняння.

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

$$\frac{C_{кр}}{C_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (2)$$

де α – коефіцієнт заповнення пор адсорбенту; C_0 – початкова концентрація барвника в розчині, г/дм³; $C_{кр}$ – концентрація насичення адсорбенту, г/дм³.

Визначивши за ізотермою адсорбції значення концентрації насичення із залежності (2) можемо розрахувати коефіцієнт заповнення пор адсорбенту та побудувати графік функції $\alpha=f(n^{-1})$ (рис. 1). З представленої графічної залежності видно, що максимальний коефіцієнт заповнення пор прямими барвниками для природних адсорбентів досягається за $n=5 \text{ с}^{-1}$.

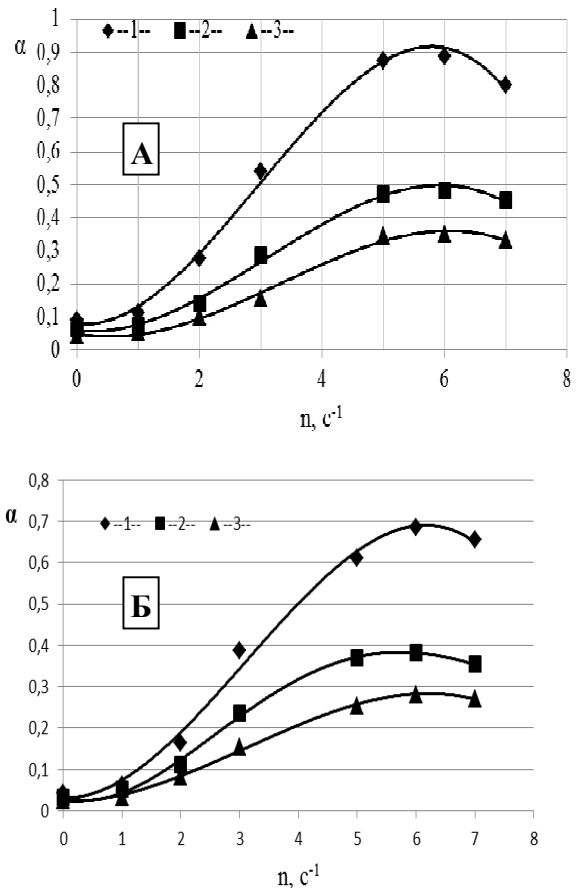


Рисунок 1 – Вплив числа обертів мішалки на коефіцієнт заповнення пор адсорбенту (1 – глауконіт; 2 – палигорський; 3 – активований бентоніт) прямими барвниками відповідно: А – аніонним червоним 8С; Б – активним червоним 4ЖТ

Встановлення механізму кінетики сорбції є складним завданням і вимагає обліку всіх чинників, що впливають на швидкість масообміну,

зокрема діаметру зерна адсорбенту, швидкості перемішування та ін.

Попередньо визначений оптимальний безперервний режим перемішування дозволяє досягнути ступені сорбції до 94 % прямих барвників зі стічних вод природними сорбентами (рис. 2) [3].

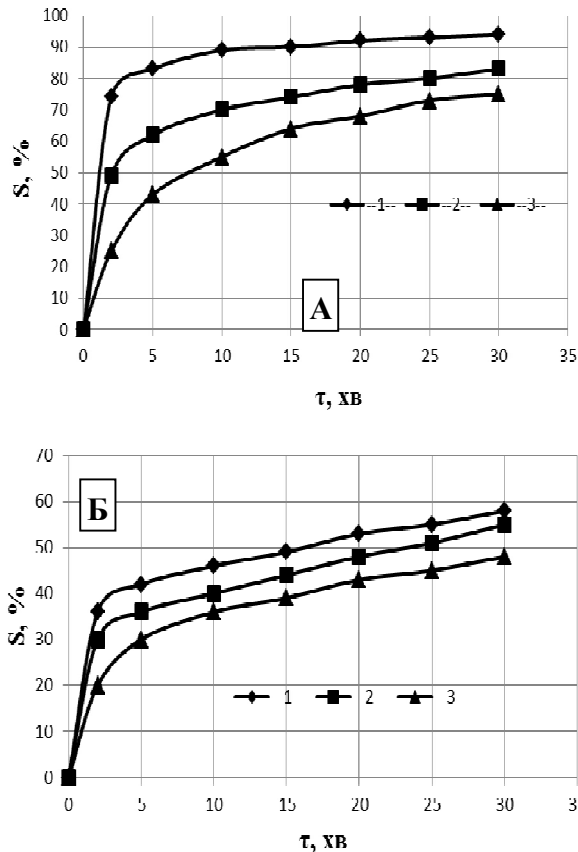


Рисунок 2 – Кінетика сорбції прямих барвників (А – аніонного червоного 8С; Б – активного червоного 4ЖТ) природними сорбентами: 1 – глауконіт; 2 – палигорськіт; 3 – активований бентоніт

На основі графічних залежностей, розрахункових ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії та форми кінетичних кривих можна стверджувати, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо ($Bi \rightarrow \infty$).

Проте надійні відомості про механізм дифузії дає метод переривання або "кінетичної пам'яті" [1, 5].

На рис. 3 представлені кінетичні криві сорбції барвників на прикладі активованого бентоніту в дослідях із перериванням перемішування через 5 хв. тривалістю в 10 хв. ($Dt=10xv$).

Градієнти концентрації в зерні адсорбенту вирівнюються протягом часу переривання контакту сорбенту і розчину, тобто, коли процес дифузії сповільнюється. Тому після відновлення контакту швидкість обміну виявляється більшою порівняно зі швидкістю, котра була до переривання.

Зростання швидкості, таким чином, слугує доказом внутрішньодифузійної кінетики процесу, що підтверджують дані на рис. 3.

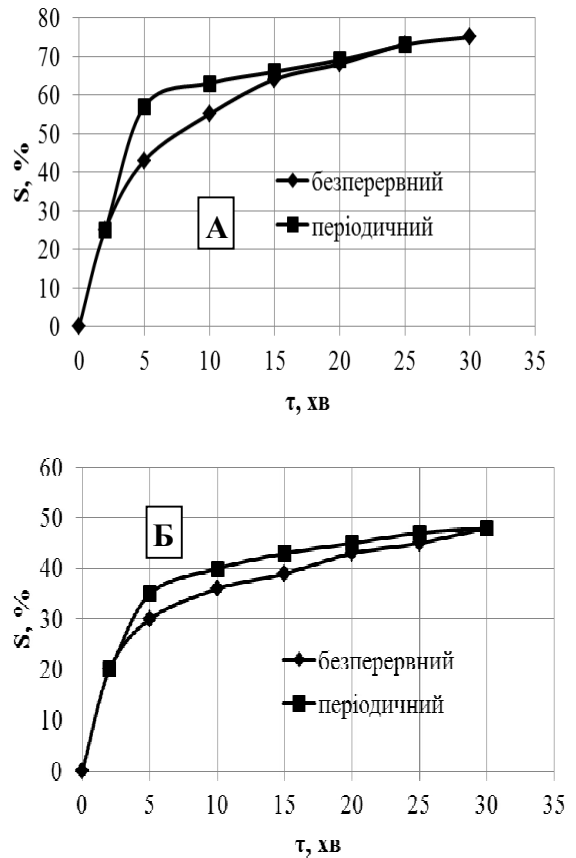


Рисунок 3 – Кінетичні криві сорбції барвників (А – аніонного червоного 8С; Б – активного червоного 4ЖТ) активованим бентонітом за змінних режимів перемішування

Для розрахунку величини досягнення сорбційної рівноваги згідно із гелевою моделлю дифузії використовували розраховані раніше коефіцієнти внутрішньої дифузії D [3]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}, \quad (3)$$

де D – коефіцієнт внутрішньої дифузії, m^2/s ; t – час сорбції, хв.; R^2 – радіус зерна адсорбенту, м.

Характер кінетичних кривих на рис. 4, а також величини дифузійного критерію Біо, значення якого для всіх розглянутих випадків більше 50, підтверджують домінуючий механізм внутрішньої дифузії в процесі адсорбції прямих барвників зі стічних вод природними дисперсними сорбентами.

Високі кінетичні характеристики для досліджуваних природних сорбентів вказують на перспективність їх використання в технологічних процесах очищення стічних вод від прямих барвників.

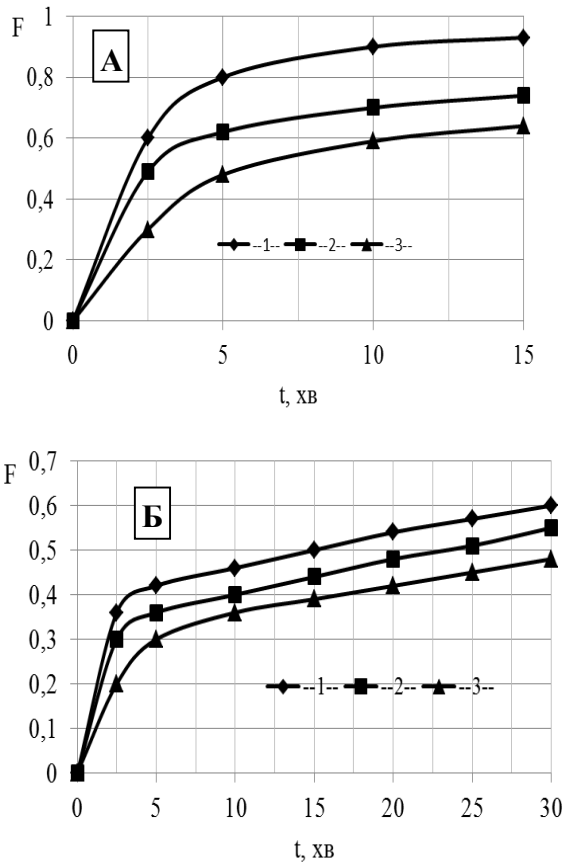


Рисунок 4 – Кінетичні криві сорбції прямих барвників (А – аніонного червоного 8С; Б – активного червоного 4ЖТ) природними сорбентами: 1 – глауконіт; 2 – палигорськіт; 3 – активований бентоніт

ВИСНОВКИ. Таким чином, встановлена залежність коефіцієнта заповнення пор адсорбенту від інтенсивності перемішування. Використання методу «кінетичної пам'яті» та розрахункових параметрів кінетики процесу на основі гелевої моделі можуть бути застосовані для прогнозування внутрішньодифузійного процесу адсорбції прямих барвників зі стічних вод природними дисперсними сорбентами.

ЛІТЕРАТУРА

1. Методы физико-химической кинетики / Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1972. – 198 с.
2. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами // Восточно-европейский журнал передових технологій – 2011. – № 4/б (52). – С. 15–17.
3. Petrus R., Wymianamasy w ukladzie „cialj stale-ciecz” /G. Akselrud, Y. Gumnicki, W. Piantkowski. – Rzeszow, 1998. – 365 p.
4. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів / М Мальований., Й. Варчол, З. Одноріг і ін. // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 2 (55). – С. 20–22.
5. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Ph2/ Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С. 24–28.

USE OF A GEL MODEL FOR THE RESEARCH OF KINETICS OF DIRECT COLORANTS ABSORPTION FROM SEWAGE BY NATURAL SORBENTS

I. Petrushka, M. Maliovaniy, K. Petrushka

National University «Lviv Polytechnics»

vul. S. Bandera, 12, Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: petim@mail.ru; mmal@polynet.lviv.ua; kipet@gmail.com

The kinetics of inner diffusion of colorants absorption process by natural dispersed sorbents was studied on the base of a gel model. The inner diffusion area of the process was defined and coefficients of the inner diffusion were determined. The dependency of coefficient of filling the absorption's pores from moving intensity was calculated. For determination of the limitation stage of the process and in order to predict the inner diffusion sorption process the linear dependency of absorption isotherm at starting and limiting conditions was used (assuming that the inner diffusion mechanism is controlling the process). Using the method of “kinetic memory” and parameters of kinetics of the process on base of the gel model can be applied for estimation the inner diffusion process of direct colorants absorption from sewage by natural dispersed sorbents.

Key words: inner diffusion, gel model, absorption, kinetic memory.

REFERENCES

1. Tunitskij, N.N., Kaminsky, V.A., Tymashev, S.F. (1972), *Metody fizicheskoi i khimicheskoi kinetiki* [Methods of physical and chemical kinetics], Chemistry, Moscow, Russia.
2. Petrushka, I.M. (2011), “Inner-diffusion kinetics of the process of colorants adsorption by natural sorbents”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, no. 4/b (52), pp.15–17.
3. Petrus, R., Akselrud, G. Gumnicki, Y., Piantkowski, W. (1998), *Wymianamasy w ukladzie „cialj stale-ciecz*, Rzeszow.
4. Petrus, R., Malovanyy, M., Varchol, J., Odnorig, Z., Petrushka, I., Leskiv, G. (2003), “Technologies of sewage purification with use of natural dispersed sorbents”, *Chemical industry of Ukraine*, no. 2 (55), pp. 20–22.
5. Pimnjeva, L.A., Neaterova, E.L. (2008), “Study of sorbtion cinetics and interaction mechanism between ions of cuprum, barium and yttrium in the phase of carboxyl cationit KB-4Ph2”, *Fundamental research*, no. 4, pp. 24–28.

Стаття надійшла 01.04.2013.