

ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 644.6

В. В. Сабадаш¹
А. М. Гивлюд¹
Я. М. Гумницький¹

ДОСЛІДЖЕННЯ ВНУТРІШНЬОДИFUЗІЙНОЇ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ α -ОКСІПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ЦЕОЛІТОМ

¹Національний університет «Львівська політехніка»

Подано результати експериментальних досліджень кінетики іонообмінного поглинання α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом у періодичних умовах. Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії цього процесу.

Ключові слова: природний цеоліт, α -оксіпропіонова кислота, стічні води, внутрішня дифузія.

Вступ

Необхідність пошуку та розробки нових технологій очищення стічних вод молокозаводів обґрунтована низькою ефективністю роботи наявних очисних споруд. Стічні води молокозаводів належать до висококонцентрованих за вмістом мікробіологічних забруднень, крім того, рН їх стічних вод може становити близько 3 одиниць через вміст органічних кислот (переважно молочної), що утворюються в процесі скисання молока та виробництва кисломолочних продуктів. Використання класичної технології біологічного очищення, що характеризується наявністю рециркуляційних потоків, пов'язано із порівняно високими витратами електроенергії на обробку стічних вод та утворенням значної кількості надлишкової біомаси [1, 2]. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових витрат. Потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод молокозаводів. За останні 10 років спостерігається зміна фазово-дисперсного складу стічних вод молокозаводів, що пов'язано зі зростанням попиту на кисломолочну продукцію та зменшенням обсягів виробництва пастеризованого молока [1, 3]. Запропонована авторами технологія адсорбційного очищення стічних вод молокозаводів природним цеолітом дає змогу вирішити проблему зменшення кислотності стічних вод, знизити енергоємність процесів очищення. Відпрацьований цеоліт містить низку мікроелементів, необхідних для росту рослинних і тваринних організмів. Застосування його у аграрній галузі забезпечить можливості екологічно чистого, у тому числі поливного землеробства, дасть змогу підвищити родючість ґрунтів, поліпшити їх структуру, що зафіксовано авторами експериментально на прикладі очищення стічних вод м'ясокомплексів природним цеолітом, та вирішити проблему використання відпрацьованого сорбенту як добрива [4].

У [5] одним з авторів досліджено зовнішньодифузійний процес сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом і визначено коефіцієнт масовіддачі у рідинному середовищі до зовнішньої поверхні зерен сорбенту. Після концентрування кислоти на зовнішній поверхні відбувається її дифузія всередину зерен, причому внутрішня дифузія є найповільнішою стадією [6], що визначає швидкість всього процесу сорбції.

Метою роботи є дослідження внутрішньодифузійної кінетики іонообмінної адсорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом та визначення ефективного коефіцієнту внутрішньої дифузії.

Експериментальні дослідження

Дослідження процесу сорбції α -оксіпропіонової кислоти природним цеолітом Сокирницького родовища, основну частину якого (~85 %) складає клиноптилоліт [5], проводили в апараті з мішал-

кою пропелерного типу, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 300...800 об/хв. Кінетика процесу досліджувалась в умовах перемішування досліджуваного розчину з природним цеолітом за різної кількості обертів. Вимірювання частоти обертів проводилось тахометром. Готувались модельні розчини α -оксіпропіонової кислоти у дистильованій воді початкової концентрації $C_0 = 25 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає значенню концентрації цієї кислоти у стічній воді молокозаводів. Досліди проводили за температури $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. У всіх випадках у реактор з мішалкою завантажували 50 г природного цеоліту. Проби розчину відбирали через певні проміжки часу з метою визначення концентрації кислоти та вивільненого протийону натрію. Значення рН досліджуваних розчинів та вміст вивільненого катіону натрію у досліджуваних розчинах аналізували за допомогою іономіру ИМ-160. Кінетичні криві зміни концентрації кислоти показано на рис. 1.

Наведені на рис. 1 дані дозволяють зробити якісні висновки щодо характеру цього процесу. На початкових стадіях поглинання до часу $t \approx 100 \text{ с}$ спостерігається значне зниження концентрації α -оксіпропіонової кислоти у рідинній фазі, що свідчить про зовнішньодифузійний процес, розглянутий авторами у [6]. Відбувається транспорт α -оксіпропіонової кислоти до зовнішньої поверхні зерен сорбенту та їх сорбція на цій поверхні. У наступній стадії ($t \approx 100...200 \text{ с}$) можна стверджувати про наявність проміжної області, коли процес сорбції визначається і зовнішньою, і внутрішньою дифузією, яка спричинена наявністю градієнта концентрації α -оксіпропіонової кислоти у границях: зовнішня поверхня зерна-внутрішня область зерна. На цій стадії всередині зерна концентрація α -оксіпропіонової кислоти є незначною. Для часу $t > 200 \text{ с}$ можна вважати процес внутрішньо-дифузійним. Одним із підтверджень процесу є практична незалежність зміни концентрації $C_{\text{ОПК}}$ від кількості обертів. Метод перемішування використовується для визначення області перебігу процесу [6]. Критерієм визначення області перебігу процесу також служить число Біо $Bi = \frac{\beta R}{D_{\text{еф}}}$, у якому β — коефіцієнт масовіддачі у зовнішньому середовищі; R — радіус

зерна; $D_{\text{еф}}$ — ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії. Для чисел $Bi > 50$ можна вважати процес внутрішньодифузійним. Кінетичні дані, подані на рис. 1, можуть служити для визначення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії $D_{\text{еф}}$ [8, 9].

Результати досліджень та їх аналіз

За результатами експериментального дослідження кінетики поглинання молекул α -оксіпропіонової кислоти можна виконати якісні та кількісні висновки щодо внутрішньо-дифузійної кінетики.

Враховуючи значні лінійні розміри молекул α -оксіпропіонової кислоти, авторами проведено розрахунок її лінійних розмірів за допомогою квантово-хімічних розрахунків та візуалізації молекули в програмному середовищі «ChemOffice/Chem3D» [10]. Розрахунок дозволяє спрогнозувати характеристики структури молекул. Візуалізація молекули кислоти наведена на рис. 2. Для дослідження вибрані ті характеристики структури молекул, за якими можна спрогнозувати можливість перебігу процесу адсорбції молочної кислоти у внутрішньодифузійній області. Зокрема розраховані величини зарядів на окремих атомах.

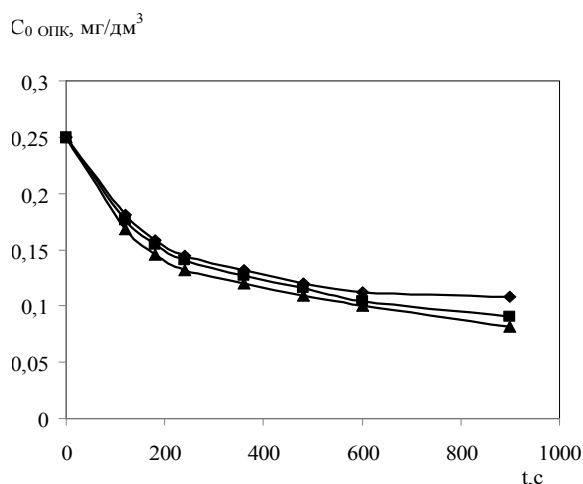


Рис. 1. Залежність концентрації α -оксіпропіонової кислоти (ОПК) у рідинній фазі $C_{\text{ОПК}}$ під час адсорбції природним цеолітом від часу за чисел обертів мішалки n :
◆ — 300 об/хв; ■ — 500 об/хв; ▲ — 800 об/хв

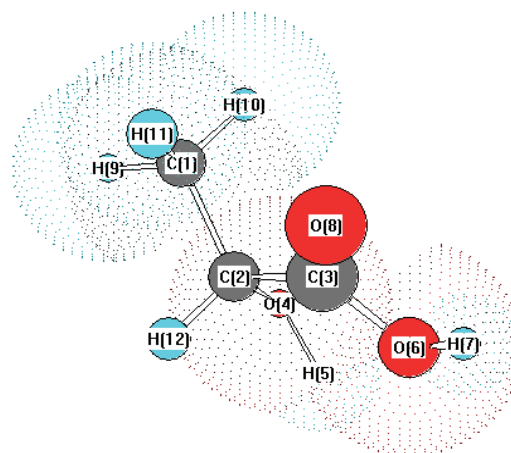


Рис. 2. Просторова структура α -оксіпропіонової кислоти

Відповідно до отриманих величин зарядів — ефективні заряди на атомах кисню досліджуваних сполук мають значення від $-0,217$ до $-0,406$. У просторовій моделі застосовувалася наскрізна нумерація атомів. Значення величини заряду на атомі O_8 карбоксильної групи становить $-0,39$, а на атомі кисню гідроксильної групи O_4 — $-0,35$. Заряди атомів вуглецю: групи C_1 становлять $-0,035$, а найбільше значення C_3 — $-0,31$. За величиною дипольного моменту α -оксіпропіонова кислота є полярною, причому дипольні моменти мають величину від $-0,356$ до $1,355$ D, магнітуда $1,402$ D. Можна зробити висновок, що внаслідок полярності молекули, α -оксіпропіонова кислота може сорбуватися цеолітом. Розраховано лінійні розміри молекули, а саме: довжини зв'язків, градусну міру кутів між атомами та двогранних кутів. Найбільший лінійний розмір молекули молочної кислоти становить $1,46$ нм, найменший — $0,89$ нм. Згідно літературних даних [2] розмір елементарної комірки клиноптилоліту у цеоліті Сокириницького родовища складає $1,761 \times 1,788 \times 0,738$ нм. Порівняння розмірів комірки клиноптилоліту та молекули α -оксіпропіонової кислоти дозволяє ствердити, що ця сполука може сорбуватися не лише зовнішньою поверхнею сорбенту, але і проникати у внутрішню структуру. Підтвердження внутрішньої дифузійної сорбції отримано авторами з використанням методу інфрачервоної спектроскопії, де засвідчено наявність вуглецевих кислотних груп у внутрішній структурі цеоліту.

Важливим параметром, що характеризує кінетику процесу, є кінетичні коефіцієнти, які використовуються під час розрахунку процесу сорбції. Для внутрішньодифузійної сорбції цим коефіцієнтом служить ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D_{\text{еф}}$. Для його визначення використовується диференціальне рівняння молекулярної дифузії з відповідними початковими та граничними умовами та матеріального балансу системи, що відповідає умовам досліду. Для процесу адсорбції в апараті з механічним перемішуванням в умовах низьких концентрацій, що відповідає лінійній ділянці ізотерми Ленгмюра, для частинок кулястої форми, коли $Bi = \infty$, розв'язок має вигляд [6]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp(-\mu_n^2 Fo) \right], \quad (1)$$

де A_n — коефіцієнт

$$A_n = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2};$$

$\alpha = \frac{VC_0}{m_{\text{ад}} \cdot a^*}$ — параметр системи; Fo — критерій Фур'є $Fo = \frac{D_{\text{еф}} \cdot t}{R^2}$; $D_{\text{еф}}$ — ефективний коефіцієнт

внутрішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; t — час, с; R — радіус зерна адсорбенту, м; C_0 — початкова концентрація кислоти у розчині, $\text{кг}/\text{м}^3$; C — концентрація в момент часу t ; V — об'єм рідини, м^3 ; $m_{\text{ад}}$ — маса адсорбенту, кг; a^* — рівноважна сорбційна здатність цеоліту $\text{кг}/\text{кг}$ адс.; μ_n — додатні корені характеристичного рівняння, які визначаються із залежності

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

За великих значень кореня μ_n та великому часі t величина експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння μ_1 (область регулярного режиму), а рівняння (1) може бути приведене до вигляду

$$\left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right) / \left(\frac{1}{\alpha + 1} \right) = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo}. \quad (3)$$

Логарифмування (3) показує, що у напівлогарифмічній системі координат $\ln \left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{\alpha + 1} \right) / \left(\frac{1}{\alpha + 1} \right) = f(t)$ дає пряму лінію.

З цієї логарифмічної залежності за тангенсом кута нахилу можна визначити коефіцієнт дифузії $D_{\text{еф}}$

$$\text{tg} \alpha = \mu_1^2 \frac{D_{\text{еф}}}{R^2}, \quad (4)$$

де μ_1 — перший корінь характеристичного рівняння.

За значенням кута нахилу кривих α (рис. 3) розраховуємо коефіцієнт внутрішньої дифузії α -оксіпропіонової кислоти у цеоліті $D_{\text{еф}} = 2,62 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

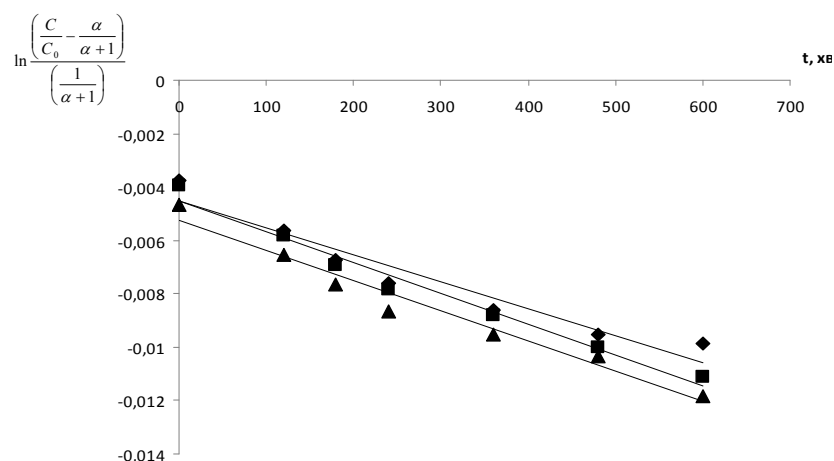
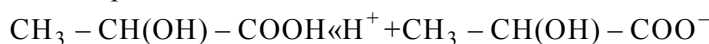


Рис. 3. Залежність $\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{\alpha + 1}\right) / \left(\frac{1}{\alpha + 1}\right) = f(t)$, де \blacklozenge — 300 об/хв.; \blacksquare — 500 об/хв.; \blacktriangle — 800 об/хв

Клиноптилоліт виявляє іонообмінні властивості [2], причому обмінними є катіони лужних металів. Нами виконувався аналіз розчину на наявність у ньому катіонів натрію і кальцію та магнію. Аналізом не виявлено у рідинному середовищі катіонів натрію і кальцію, що свідчить про утворення нерозчинних лактатів кальцію та магнію на поверхні та всередині зерен адсорбенту. Утворення лактатів відбувається через хімічну реакцію, що супроводжується їх осадженням. Ці сполуки можуть збільшувати дифузійний опір сорбенту і зменшувати його сорбційну здатність. Наявність у розчині катіонів натрію підтверджують дані, наведені на рис. 4. Внаслідок йонного обміну відбуваються процеси, що можна описати такою схемою:

– у водному розчині α -оксіпропіонова кислота дисоціює на йони



з константою дисоціації $K_d = 1,38 \cdot 10^{-4}$;

– йон гідрогену вступає у реакцію йонного обміну з протийоном Na^+



де CL — скелетна матриця клиноптилоліту.

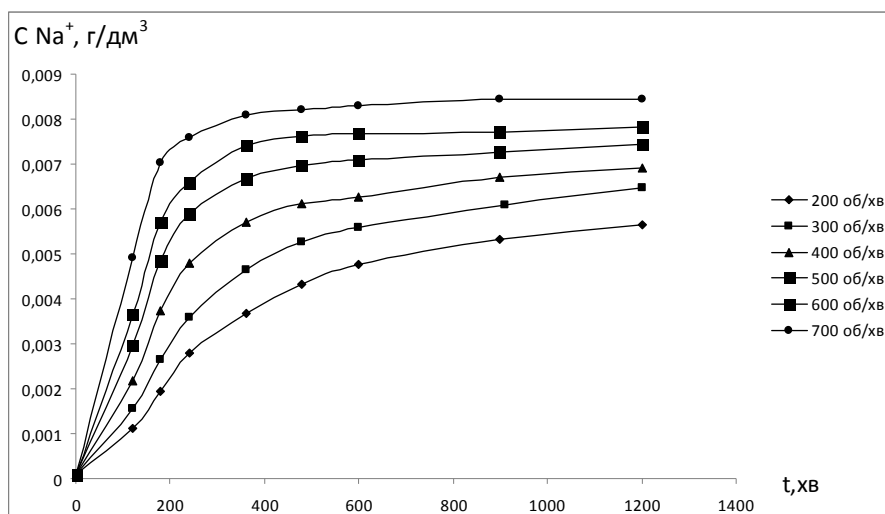


Рис. 4. Залежність концентрації вивільнених катіонів натрію C_{Na^+} від часу t , під час сорбції α -оксіпропіонової кислоти на природному цеоліті за різної кількості обертів мішалки n

Експериментальні дослідження кінетики вивільнення натрію збігаються з результатами дослідження кінетики адсорбції α -оксіпропіонової кислоти цеолітом, оскільки кількість вивільненого катіона натрію пропорційна кількості поглиненого протона за відповідної кількості обертів. Наведені на рис. 4 експериментальні дані щодо десорбції йонів Na^+ з природного цеоліту вказують на вплив зовнішнього перемішування на процес вивільнення йонів Na^+ у процесі йонного обміну.

Висновки

1. Досліджено внутрішньодифузійну кінетику сорбції α -оксіпропіонової кислоти на природно-цеоліті та визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії.

2. Квантово-механічним розрахунком визначено лінійні розміри α -оксіпропіонової кислоти та порівняно їх з розмірами елементарної комірки кліноптилоліту. Показано, що молекули α -оксіпропіонової кислоти можуть проникати в отвори сорбента, що підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії.

3. Підтверджено йонообмінний характер сорбції α -оксіпропіонової кислоти наявністю вивільнених катіонів натрію у вихідному розчині.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности / С. М. Шифрин, Г. В. Иванов, Б. Г. Мишуков, Ю. А. Феофанов. — М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 272 с.
2. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод. : моногр. / Л. А. Саблій. — Рівне : НУВГП, 2013. — 291 с.
3. Челищев Н. Ф. Цеолиты новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Т. Берштейн, В. Ф. Володин. — М. : Недра, 1987. — 176 с.
4. Мацуська О. В. Дослідження фізіологічних показників рослин під час їх удобрення сорбентом з компонентами стічних вод / О. В. Мацуська, Р. П. Параняк, Я. М. Гумницький // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького. — 2011. — Т. 13, № 4(4). — С. 291—296.
5. Сабадаш В. В. Сорбційне очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти / В. В. Сабадаш // Екологія/Ecology-2013 : IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. (25—27 вересня 2013, м. Вінниця) : зб. наук. статей / Вінницький НТУ МОН України. — Вінниця : вид-во друкарня ДІЛО, 2013. — С. 67—70.
6. Wymiana masy w układzie ciało stałe — ciecz. Podręcznik akademicki / R. Petrus, G. A. Aksielrud, J. M. Gumnicki, W. Piątkowski // Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. — Rzeszów, 1998. — 365 s.
7. Гивлюд А. М. Кінетика адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом / А. М. Гивлюд, В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. — Одеса, 2014. — Т. 2, Вип. 45. — С. 25—30.
8. Гумницький Я. М. Сорбційне вилучення амонію з рідкої фази / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш // Наукові праці ОНАХТ. — Одеса, 2012. — Т. 2, Вип. 41. — С. 197—200.
9. Петрушка І. М. Кінетика внутрішньодифузійної сорбції органічних розчинників природними сорбентами / І. М. Петрушка, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. — 2012. — № 3(74). — С. 131—134.
10. ChemDraw and ChemOffice 15.0 [Електронний ресурс] // Perkin Elmer' For the Better. — Режим доступу : https://www.cambridgesoft.com/software/overview.aspx?cid=3984&gclid=Cj0KEQiAv5-zBRCAzfWGu-2jo70BEiQAJ_F8oBzJKZBWPf6PTJemjvBLYbEPK93bCM0UvErGRpvm0aAjcD8P8HAQ.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 17.06.2015

Сабадаш Віра Василівна — канд. техн. наук, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: virasabadash@gmail.com;

Гивлюд Анна Миколаївна — аспірантка кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: anna91businka@gmail.com;

Гумницький Ярослав Михайлович — д-р техн. наук, професор кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: jgumnitsky@ukr.net

V. V. Sabadash¹
A. M. Gyvliud¹
Ya. M. Gumnytskyi¹

Internal Diffusive Sorption Kinetics Study of α -Hydroksipropionic ACID by Natural Zeolite

¹Lviv National Polytechnic University

This paper presents results of experimental studies of the kinetics of ion exchange absorption of α -hydroksypropionic acid by natural zeolite in periodic conditions. The results of experimental studies make it possible to determine the kinetic coefficients of the diffusion process.

Keywords: zeolite, α -hydroksypropionic acid, wastewater, internal diffusion.

Sabadash Vira V. — Assistant Professor of the Chair of Environment and Balanced Nature, e-mail: virasabadash@gmail.com;

Gyvliud Anna M. — Post-Graduate Student of the Chair of Environment and Balanced Nature, e-mail: anna91businka@gmail.com;

Gumnytskyi Yaroslav M. — Dr. Sc. (Eng.), Professor of the Chair of Environment and Balanced Nature, e-mail: jgumnitsky@ukr.net

В. В. Сабадаш¹
А. Н. Гывлюд¹
Я. М. Гумницкий¹

Исследование внутренидиффузионной кинетики сорбции α -оксипропионовой кислоты природным цеолитом

¹Национальный университет «Львовская политехника»

Представлены результаты экспериментальных исследований кинетики ионообменного поглощения α -оксипропионовой кислоты природным цеолитом в периодических условиях. Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют определить коэффициент внутренней диффузии процесса.

Ключевые слова: цеолит, α -оксипропионовая кислота, сточные воды, внутренняя диффузия.

Сабадаш Вера Васильевна — канд. техн. наук, доцент кафедры экологии и сбалансированного природопользования, e-mail: virasabadash@gmail.com;

Гывлюд Анна Николаевна — аспирант кафедры экологии и сбалансированного природопользования, e-mail: anna91businka@gmail.com;

Гумницкий Ярослав Михайлович — д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и сбалансированного природопользования, e-mail: jgumnitsky@ukr.net