

Здійснено фракційний розподіл та визначено усереднений діаметр зерен клиноптилоліту. Досліджено кінетику адсорбції розчину купрум у апараті з мішалкою. Наведено залежності зміни концентрації іонів Cu^{2+} з часом при різному числі обертів та розмірі адсорбенту. Розраховано коефіцієнти масовіддачі для зовнішньодифузійної області даного процесу. Співставлено отримані величини коефіцієнтів відповідно до розмірів зерен цеоліту

Ключові слова: кінетика, адсорбція, купрум, цеолит, коефіцієнт масовіддачі

Осуществлено фракционное распределение и определен усредненный диаметр зерен клиноптилоліту. Исследована кинетика процесса адсорбции раствора купрума в аппарате с мешалкой. Приведены зависимости изменения концентрации ионов Cu^{2+} во времени при разном числе оборотов и размере адсорбента. Рассчитаны коэффициенты массоотдачи для внешнедифузионной области данного процесса. Сопоставлены полученные величины коэффициентов в соответствии с размерами зерен цеолита

Ключевые слова: кинетика, адсорбция, купрум, цеолит, коэффициент массоотдачи

ЗОВНІШНЬО-ДИFUZІЙНА ОБЛАСТЬ АДСОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗІ СТИЧНИХ ВОД

О. В. Сидорчук
Аспірант*

E-mail: sidorchuk.o@gmail.com

Я. М. Гумницький

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

*Кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування

Національний університет

«Львівська політехніка»

пл. Св. Юра, 3/4, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

У технології широко поширені і мають важливе значення процеси масопередачі, що характеризуються переходом одного або декількох речовин з однієї фази в іншу. На практиці одним із найбільш поширених видів масообмінних процесів є адсорбція. Сфера застосування адсорбційних процесів різноманітна, наприклад, очищення стічних вод та газових середовищ з метою охорони навколишнього середовища.

Важкі метали широко застосовуються в різноманітних промислових виробництвах та, попри очисні заходи, сполуки важких металів проникають у промислові стічні води. Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що вони активно поглинаються фітопланктоном, а після цього передаються людині по харчовому ланцюгу [1].

Для очищення виробничих стічних вод усе частіше застосовують природні цеоліти різних родовищ [2], які добре зарекомендували себе як іонообмінні матеріали та сорбенти.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Сорбція є одним з найбільш ефективних методів очистки промислових вод, які містять домішкирізного походження і яка дає змогу досягти глибокої очистки до норм ГДК.

Досить важливим, з практичної точки зору, при адсорбційному очищенні промислової стічної води є кінетика процесу або швидкість адсорбції. Процес ад-

сорбції за сучасними уявленнями незалежно від умов взаємодії і стану адсорбтива (газ, пара, рідина) включає три стадії: дифузію молекул сорбованої речовини з потоку до зовнішньої поверхні зерен сорбенту — зовнішня дифузія; дифузію молекул сорбованої речовини всередину зерен поглинача — внутрішня дифузія; утримання поглинутих молекул в полі адсорбційних сил [3].

Кінетику процесу адсорбції на твердих адсорбентах, із урахуванням впливу зовнішньо- і внутрішньодифузійної області досліджувало багато авторів. Деякі з них вважають, що швидкість адсорбції лімітується швидкістю дифузії речовини до місця адсорбції [4].

Останніми роками особливість природних цеолітів до поглинання різних компонентів використовують для очищення природних і стічних вод, утилізації різноманітних відходів, розроблення селективних методик концентрування, розділення та визначення токсичних речовин. Зокрема з'ясовано, що природні цеоліти є ефективними адсорбентами важких металів [5, 6], наприклад, іонів купруму.

Купрум є малотоксичний для людини, не має кумулятивних властивостей. Канцерогенні і мутагенні властивості не встановлені. Слабка токсичність купруму пояснюється його проміжним положенням між м'якими і сильними кислотами за характером утворення зв'язків.

Концентрація купруму в навколишньому середовищі може бути лімітуючим фактором розвитку багатьох організмів. Як нестача, так і надмірна кількість цього металу в організмі викликають захворювання у тварин та рослин. Наприклад, відомий факт захво-

рювання домашнього скоту на анемію через нестачу в ґрунті пасовищ з'єднань купруму. Ця ж причина викликає у рослин затримку утворення хлорофілу, знижує склад у них вітамінів.

Нестача іонів купруму в організмі здібна блокувати SH-групи білків, а також ферментів, чим порушує їх каталітичну функцію. Солі міді підвищують проникливу здатність мембран, руйнуючи еритроцити; викликають розлад нервової системи, нирок та печінки, знижують імунобіологічну реактивність, подразнюють зуби та слизову оболонку, викликають гастрити, язву шлунка.

Існуючі допустимі концентрації шкідливих речовин у воді водних об'єктів, обмежують вміст купруму для водоймищ господарсько-питного водопостачання на рівні 0,1 г/м³, а для водоймищ рибогосподарського призначення 0,005 г/м³ [7].

3. Особливості структури цеолітів

Клиноптилоліт відноситься до групи цеолітів, які є мікропористими алюмосилікатними мінералами, що зазвичай використовуються як адсорбенти [8, 9]. Хімічний склад Сокирицького клиноптилоліту представлений у табл.1. Структура клиноптилоліту шарувата (листоподібна). Залишаючись справжнім каркасним силікатом, де кожен кисень зв'язаний з іоном кремнію чи алюмінію (у співвідношенні [(Al+Si)/O = 1/2]), він має листоподібну структурну організацію. Листи зв'язані один з одним кількома зв'язками, які досить широко відділені один від одного. Листи містять відкриті кільця почергово із восьмима та десятима сторонами. Ці кільця складаються у стоси одне на інше від листа до листа, формуючи канали крізь кристалічну структуру [9].

Характерною особливістю цеолітів є однорідна структура міжкристалічного пористого простору з вікнами точно визначеного розміру. Наприклад, діаметр каналів для клиноптилоліту дорівнює 0,38÷0,62 нм, а вільний внутрішньо-кристалічний об'єм сорбенту становить 0,34 від загального об'єму цеоліту. Розмір каналів визначає розмір молекул чи іонів, що можуть пройти крізь ці канали, тому цеоліт може поводитись ніби хімічне сито, дозволяючи одним іонам проходити наскрізь, в той же час блокуючи інші.

Таблиця 1

Хімічний склад Сокирицького клиноптилоліту [10]

Вміст оксидів	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO + MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
Масова частка, %	70,21	12,27	1,2	0,55	10,604	3,05	1,77	0,14	0,073

Склад клиноптилоліту відповідає такій формулі: 0.2Na₂O*0.26K₂O*0.43CaO*0.2MgO*9.57SiO₂*Al₂O₃*0.09Fe₂O₃.

Питома поверхня клиноптилоліту, визначена за водою, становить 59 м²/г [10].

4. Фракційний розподіл та визначення усередненого діаметру зерен клиноптилоліту

Для ситового аналізу просіювання здійснювали через сита з діаметром отворів 0,63 мм, 1,25 мм і 2,5 мм. Час просіювання становив ~ 15±1 хв. Таким чином клиноптилоліт розділили на 4 фракції: I фракція - d₃<0,63 мм; II фракція - d₃=0,63-1,25 мм; III фракція - d₃=1,25-2,5 мм; IV фракція - d₃>2,5 мм.

У масовому співвідношенні m_к з d₃>2,5мм становить 0,5323; m_к з d₃=1,25-2,5 мм – 0,3210; m_к з d₃=0,63-1,25 мм – 0,1047 і m_к з d₃<0,63 мм – 0,0420 (рис. 1).

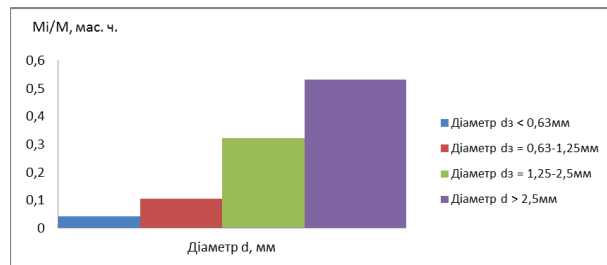


Рис. 1. Розподіл залежності масової частки клиноптилоліту Mi/M від діаметру зерен d

Усереднений діаметр частинок визначали з врахуванням масової частки кожної фракції [11]:

$$d_q = \sum_{i=1}^N x_i * d_i \tag{1}$$

Отримана величина усередненого діаметра для відібраних проб Сокирицького клиноптилоліту становить d_q = 2,06 мм.

5. Експериментальна частина та результати досліджень

Експерименти щодо встановлення кінетичних закономірностей поглинання іонів Cu²⁺ природним цеолітом проводили в апараті з мішалкою. Для здійснення процесу адсорбції у ємність (V=1 дм³) поміщали 0,5 дм³ досліджуваного розчину з початковою концентрацією іонів Cu²⁺ ~ 0,91 г/дм³ та 30 г клиноптилоліту. Перемішування розчину здійснювали лопатевою мішалкою (D=0,05 м, h=0,02 м). Кількість обертів мішалки встановлювалась регулятором. Обертання мішалки здійснювали електродвигуном, число обертів визначалось тахометром. Дане число обертів забезпечувало достатній контакт твердих частинок з рідиною.

Досліди проводились на цеоліті різного фракційного складу, а також з різною кількістю обертів.

При температурі ~ 20±0,5 °С приготований розчин і адсорбент поміщали у ємність, вмикали мішалку, вал якої обертався з фіксованою частотою, що встановлювалась за допомогою регулятора. Через певний час відбирали проби і розчин аналізували на вміст іонів Cu²⁺. Результати усереднювали трьома відібраними пробами. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації іонів Cu²⁺ у розчині з часом C= f(τ), які представлена на рис. 2.

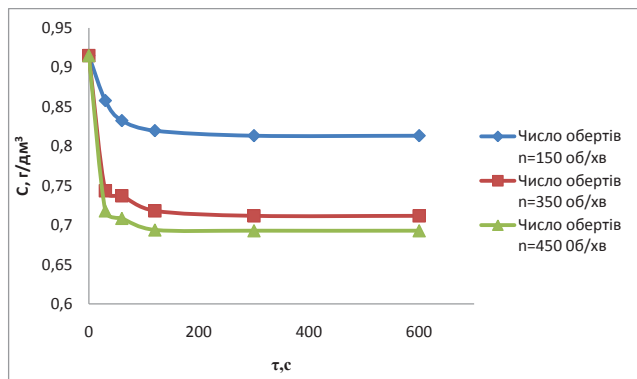


Рис. 2. Кінетична залежність зміни концентрації C іонів Cu^{2+} з часом τ та з різним числом обертів n

На рис. 2 приведено дані експериментальних досліджень кінетики адсорбції цеолітом за різних чисел обертів мішалки у вигляді залежності концентрації іонів купруму від часу. Як видно з наведеного рисунку, збільшення числа обертів n приводить до інтенсифікації процесу, тобто інтенсифікується зовнішньо дифузійний масоперенос. Разом з тим видно, що за чисел обертів $n > 350$ об/хв кінетичні криві знаходяться близько, що свідчить про перехід процесу до внутрішньодифузійної області.

Дані щодо інтенсифікації процесу підтверджуються і при розрахунках коефіцієнту масопередачі (табл. 2).

Для визначення коефіцієнта масовіддачі використовуємо рівняння масовіддачі:

$$\Delta M = \beta F(C - C_n)\Delta\tau, \quad (2)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, м/с; ΔM – маса речовини, що поглинається, кг; C_n – концентрація розчину на межі поділу фаз, кг/м³; C – фактична концентрація речовини в центрі потоку на даний момент часу, кг/м³; F – зовнішня площа міжфазової поверхні, м²; $\Delta\tau$ – інтервал часу досліджу, с.

Значення ΔM знаходили з балансового рівняння:

$$\Delta M = C_n V_n - C_{30} V_{30}. \quad (3)$$

Поверхню частинок визначаємо на основі середнього діаметра частинок цеоліту, яке для даних дослідів становило $F = \pi n d_n^2 = 0,0416 \text{ м}^2$ [12].

Вибираємо інтервал часу досліджу $\Delta\tau = 30$ с для початкового моменту часу, коли завідомо процес протікає у зовнішньодифузійній області. У рівняння (2) замість концентрації C підставляємо середньоарифметичне значення між початковою концентрацією купруму та концентрацією у часі, що дорівнює 30 с, так як концентрація купруму на цьому інтервалі змінюється за лінійною залежністю. Концентрацію на поверхні C_n приймаємо рівною нулю $C_n = 0$, тому що у початковий момент адсорбент не містить іонів Cu^{2+} .

Підставляємо експериментальні значення у формулу (2) та знаходимо β :

$$\beta = \frac{\Delta M}{F(C - C_n)\Delta\tau}. \quad (4)$$

Таблиця 2

Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n

Кількість обертів n , об/хв	Коефіцієнт масопередачі β , м/с
150	$3,33 \cdot 10^{-5}$
350	$9 \cdot 10^{-5}$
450	$1,03 \cdot 10^{-4}$

Проведені дослідження адсорбції іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу дозволили отримати наступні дані (рис. 3, табл. 3):

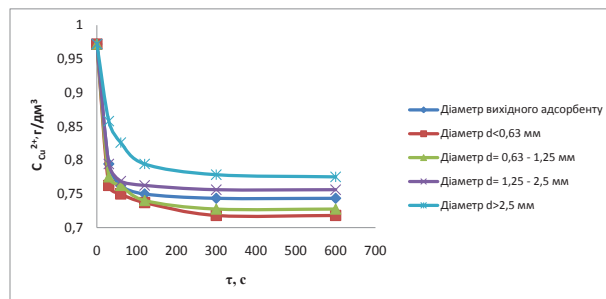


Рис. 3. Залежність концентрації C іонів Cu^{2+} з часом τ від розмірів адсорбенту d

Таблиця 3

Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від фракційного складу адсорбенту

Діаметр зерен адсорбенту d_z , мм	Кількість обертів n , об/хв	Коефіцієнт масопередачі β , м/с
1	2	3
Усереднений діаметр 2,06	300	$8,78 \cdot 10^{-5}$
<0,63		$3,48 \cdot 10^{-5}$
0,63-1,25		$4,88 \cdot 10^{-5}$
1,25-2,5		$8,76 \cdot 10^{-5}$
>2,5		$7,65 \cdot 10^{-5}$

З табл. 3 видно, що зменшення діаметру частинок приводить до менших значень коефіцієнта масовіддачі β . Очевидно, що у даному випадку має місце захоплення мілких частинок потоком рідини, що повертається, і відповідно, зменшенням відносної швидкості руху рідини та частинок. Як показує фракційний розклад (рис.1), найбільша частка цеоліту припадає на частинки $> 1,25$ мм, тому коефіцієнт масовіддачі не розсіяного цеоліту відповідає фракціям 1,25-2,5; $> 2,5$ мм.

Нами здійснено спробу теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі на основі теорії локальної ізотропної турбулентності [13], яка з успіхом використовується для визначення β під час розчинення твердих тіл. За цих умов коефіцієнт масовіддачі рівний

$$\beta = 0,267(\epsilon_0 \cdot \nu)^{0,25} Sc^{\frac{3}{4}}, \quad (5)$$

де ε_0 – питома енергія, що подається до рідини під час перемішування, Вт/кг; ν – кінетична в'язкість рідини, м²/с; Sc – число Шмідта.

Для умов досліді: питома енергія $\varepsilon_0 = 0,0234$ Вт/кг, а число Sc=1153.

Згідно теоретичної залежності (5) визначена нами величина коефіцієнта масовіддачі буде рівна:

$$\beta = 0,267(0,0234 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3})^{0,25} \cdot x(1153)^{-3/4} = 7,88 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.} \quad (6)$$

Порівняння результатів наведених в табл. 3 з (2) показує, що β має однаковий порядок і практично

експериментальні дані співпадають із теоретичним значенням, для частинок більшого діаметра.

6. Висновок

Визначено коефіцієнти масовіддачі при різному числі обертів та при різному фракційному складі адсорбенту. Наведено співставлення експериментальних та теоретичних значень коефіцієнту, визначених на основі локальної ізотропної турбулентності. Встановлено, що експериментальні та теоретичні значення найкраще корелюються для частинок цеоліту більших діаметрів зерен.

Література

1. Архіпова, Г. І. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини [Текст] / Г. І. Архіпова, Т. О. Мудрак, Д. В. Завертана // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 232-235.
2. Тарасевич, Ю. І. Адсорбція на глинистых мінералах [Текст] / Ю. І. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 351с.
3. Петрушка, И. М. Внешнедифузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8с на глауконите [Текст] / И. М. Петрушка, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Теоретические основы химической технологий. – 2013. – Т. 47, №2. – С. 191-195.
4. Матко, С. В. Кінетичні закономірності адсорбції пектинових речовин із яблучного соку [Текст] / С. В. Матко, Л. М. Мельник // Наук. пр. Нац. ун-ту харч. технологій. – 2011. – № 37/38. – С. 156-162.
5. Galarneau, A. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century [Текст] / A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine. – Elsevier Science, Surface Science and Catalysis. – 2001. – 443 p.
6. Gomonay, V. Preventing from ingress of radionuclides, heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms [Текст] / V. Gomonay, N. Golub, P. Gomonay, K. Szekeresh // Book of Proceedings of the International Regional Seminar "Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology". – 1997. – Vol.2. – P.9096.
7. Ваганов, І. І. Інженерна геологія [Текст]. Ч. 1. Мінералогія, петрографія, гідрогеологія: навч. посіб. для студ. будів. спец. / І. І. Ваганов, І. В. Маєвська, М. М. Попович. – В.: ВДТУ, 1997. – 101с.
8. Kuliyeva, T. Z. Natural zeolite – clinoptilolite identification [Текст] / T. Z. Kuliyeva, N. N Lebedeva, V. I. Orbuh, Ch. A. Sultanov // Fizika. – 2009. – №3. – P. 43–45.
9. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use [Текст] / D. W. Breck. – New York: John Wiley & Sons, 1974. – 771 p.
10. Vasylechko, V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite [Текст] / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, L. O. Lebedynets, Yu. V. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // Adsorp. Sci. Technol. – 1999. – Vol.17, №2. – P.125134.
11. Атаманюк, В. М. Наукові основи фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів [Текст]: монографія / В. М. Атаманюк, Я. М. Гумницький. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 276 с.
12. Сорбція іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу [Текст]: тез. доп. 2-ого міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (19-22 вересня 2012). – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2012. – 155 с.
13. Брагинский, Л. Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета [Текст] / Л. Н. Брагинский, В. И. Бегачев, В. М. Барабаш. – Ленинград: Химия, 1984. – 336 с.