

В.І. Троцький, С.Г. Ягольник, Т.В. Вольвач
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної інженерії

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ПРЯМИХ БАРВНИКІВ АКТИВОВАНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

© Троцький В.І., Ягольник С.Г., Вольвач Т.В., 2012

Наведено дані експериментальних досліджень кінетики адсорбції в апараті з мішалкою і побудована математична модель цього процесу.

Ключові слова: адсорбція, кінетика адсорбції, цеоліт, клиноптилоліт, хімічна активація, стічні води, барвники.

In the articles resulted given experimental researches of kinetics of adsorption in a vehicle with a mixer and the mathematical model of this process is built.

Key words: adsorption, kinetics of adsorption, zeolite, clinoptilolite, chemical activating, flow water, dyes.

Постановка проблеми

Для очищення води все більше застосовують невуглцеві сорбенти природного походження (глинисті породи, цеоліти). Використання таких сорбентів зумовлене достатньо високою їх ємкістю, вибірковістю, катіонообмінними властивостями деяких з них, доступністю і порівняно низькою вартістю [1–4]. Природні цеоліти використовують для очищення води від ПАР, ароматичних і канцерогенних органічних сполук, барвників, пестицидів, колоїдних і бактерійних забруднень. Сорбційний метод очищення неконцентрованих стічних вод від прямих барвників природними сорбентами є одним із перспективних шляхів вирішення проблеми захисту навколишнього природного середовища від такого роду забруднень. Крім того, такий метод є економічно доцільним, оскільки його можна проводити без стадії регенерації сорбенту внаслідок низької вартості останнього.

У адсорбційні порожнини цеолитів сорбуються лише молекули речовин, критичний розмір яких менший від ефективного розміру вхідних вікон, чим пояснюється їх друга назва – молекулярні сита. Тому для ефективно адсорбції цеолітами високомолекулярних речовин, до яких належать барвники, цеоліти спочатку піддають термічній і хімічній активації [5, 6, 7].

Мета роботи

Метою роботи була перевірка математичної моделі сорбції в апараті з мішалкою та визначення коефіцієнтів дифузії, які дозволяють прогнозувати кінетику процесу сорбції барвників активованим клиноптилолітом.

Об'єкти дослідження

Для досліджень використано природний цеоліт – клиноптилоліт, видобутий з родовища Сокирниця [8] (південно-західна частина Закарпатського внутрішнього прогину). Мінеральний склад породи такий:

клиноптилоліт – 60-90 %, кварц і польовий шпат – 6–7 %, глинисті мінерали – 2–6 %, плагіоклаз – до 2 %, смектит – 7 %, решта – рентгеноаморфна фаза.

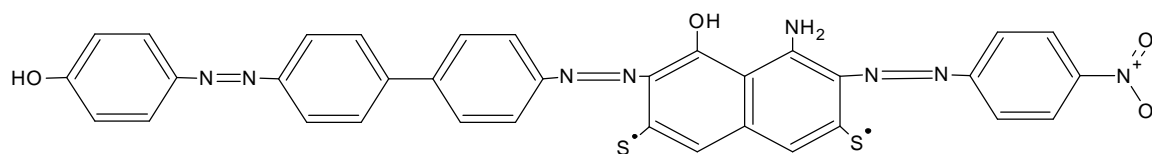
Хімічний склад цеоліту (масова частка, %): SiO₂ -70,21; Al₂O₃ -12,27; Fe₂O₃ -1,2; FeO -0,55; TiO₂ -0,14; MnO -0,073; P₂O₅ -0,033; K₂O -3,05; Na₂O -1,77; SO₃ -0,10; CaO+MgO -10,604.

Склад клиноптилоліту відповідає формулі:



Мікроелементний склад такий: Fe-0,03 %; Cd-0,0099 %; Zn-0,0016 %; Pb-0,00115 %; As-0,00025 %

Для проведення дослідження адсорбційної здатності клиноптилоліту використовували як адсорбтив барвник – прямий зелений.



Опис дослідної установки. Хімічну активацію зразків клиноптилоліту та процесу очищення стічних вод від прямих барвників проводили в апараті з мішалкою (рис. 1). Для здійснення хімічної активації в ємкість **4** поміщали розчин мінеральної кислоти ($W=0,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) та додавали певні наважки сорбенту ($M=0,040 \text{ кг}$). Перемішування розчинів здійснювали лопатевою мішалкою ЛМ–18 **5**. Кількість обертів мішалки регулюють регулятором **1** (120, 180 та 240 об/хв). Обертання мішалки здійснювали електродвигуном **2** марки НІІІ – 627.

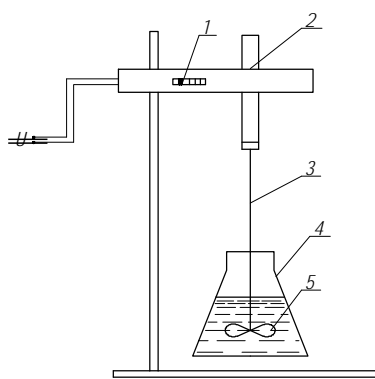


Рис. 1. Схема експериментальної установки:
1 – регулятор кількості обертів мішалки;
2 – електродвигун; 3 – вал мішалки; 4 – колба з реагентним середовищем; 5 – мішалка

Методика досліджень адсорбції барвників з розчинів була така: в колбу вносили різні наважки природного або комплексно активованого клиноптилоліту. При постійній температурі 20°C додавали попередньо приготовлений розчин заданої концентрації барвника. Вмикали мішалку, вал якої обертався з фіксованою частотою, що встановлювалась за допомогою регулятора. Через певний час брали проби і розчин аналізували на фотоелектроколориметрі.

Результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції

Результати досліджень подано у вигляді залежності $C_{\text{бар}} = f(\tau)$ для різного фракційного складу і за різних кількостей обертів мішалки з метою встановлення механізму процесу (рис. 2, 3).

Як бачимо з наведених результатів, кількість обертів несуттєво впливає на положення кінетичних кривих, що свідчить про внутрішньодифузійний механізм процесу адсорбції. Перемішування розчину мало впливає на швидкість досягнення рівноваги, бо вона визначається передовсім швидкістю дифузії розчиненої речовини в пори сорбенту.

Наступна серія дослідів проведена для встановлення впливу розмірів частинок адсорбенту на кінетику процесу. Результати досліджень подають у вигляді залежності $C_{\text{бар}} = f(\tau)$ для різних за розміром фракцій сорбенту (0,25, 0,31, 0,63 мм). Очевидним є факт, що за рахунок зменшення розміру частинок збільшується зовнішня поверхня адсорбенту та зменшується дифузійний опір в об'ємі частинок сорбенту, через що пришвидшується адсорбція.

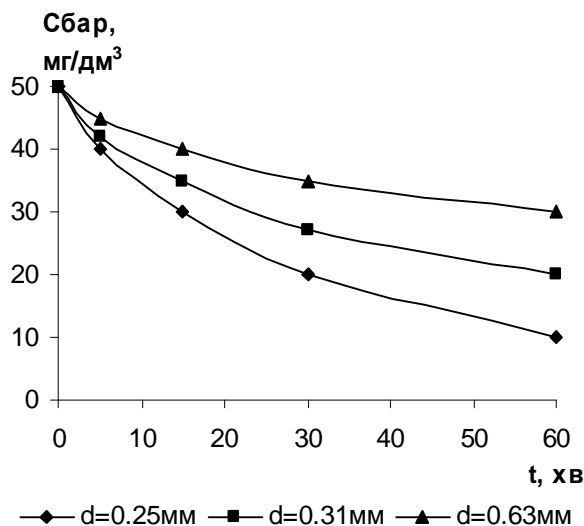


Рис. 2. Залежність $C_{\text{бар}} = f(t)$ від d частинок

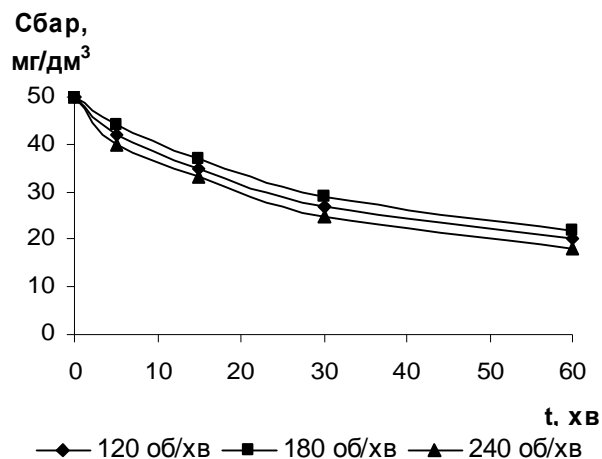


Рис. 3. Залежність $C_{\text{бар}} = f(t)$ від кількості обертів мішалки

Для математичного опису процесу адсорбції в апараті з мішалкою використано рішення, що отримав Г.А. Аксельруд [9]. Розглянемо область, при якій відповідно $C_{\text{поч}} < C_{\text{кр}}$. Для частинок сферичної форми аналітичний розв'язок має вигляд:

$$1 - \frac{\bar{C}}{C_p^*} = \frac{C_{\text{поч}}}{C_p^*} \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-m_n^2 t} \quad (1)$$

складовим елементом якого є величина концентрації рівноваги, яка в кінці кожного досліді відома.

Якщо час досліді є достатньо великим, то можна знехтувати всіма членами виразу $\sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-m_n^2 t}$,

крім першого. У цьому випадку вираз (1) матиме вигляд:

$$1 - \frac{\bar{C}}{C_p^*} = \frac{C_{\text{поч}}}{C_p^*} A_1 e^{-m^2 t} \quad (2)$$

Для перевірки адекватності рівняння (2), що описує кінетику адсорбції з розчинів в умовах періодичного процесу, проведено експериментальні дослідження. Як адсорбтив використано розчин барвника прямого зеленого $C_{\text{поч}}=50$ мг/дм³, а як адсорбент – частинки активованого клиноптилоліту з такими діаметрами $d_1=0,25$ мм, $d_2=0,31$ мм, $d_3=0,63$ мм. Для серії проведених дослідів наважка адсорбенту $M = 0,040$ кг, об'єм розчину $W=0,25 \cdot 10^{-3}$ м³ $\beta= 160$ кг/м³, $a^* = 0,042$ кг/кг. Експеримент вважався закінченим, коли досягнуто стану рівноваги $C_1=\text{const}$.

Опрацювання результатів зводилось до перерахунку середньої концентрації в адсорбенті \bar{C} залежно від концентрації барвника в розчині C_1 , відображеної на рис. 2, 3, і кількісного опрацювання експериментальних результатів за допомогою запропонованої методики.

Оскільки рівняння (1) має вигляд степеневі залежності, то, обмежуючись у правій частині рівняння першим членом ряду, отримаємо після логарифмування (2) рівняння, подане у вигляді (3,4)

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_p^*}\right) = \ln \frac{C_{\text{поч}}}{C_p^*} A_1 - m^2 \cdot \frac{D}{D^2} t \quad (3)$$

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_p^*}\right) = \ln B - m^2 \cdot \frac{D}{R^2} t \quad \text{або} \quad y = a_0 + a_1 \cdot t \quad (4)$$

Для ідентифікації дослідних даних з кінетики адсорбції слід встановити константи процесу β , m , D . Зіставляючи дослідні й теоретичні дані, для кожної дослідно визначеної концентрації встановлюють точку з координатами $(\ln(1 - \bar{C}_i/C_p^*), t)$. Сукупність таких точок визначає пряму, тангенс кута нахилу якої з віссю абсцис дорівнює D/R^2 . Отримана залежність дає можливість визначити значення D/R^2 для всіх дослідів. Після визначення величини D/R^2 експериментально знайдені результати переносяться на графіки залежності \bar{C} від t .

Щоб підтвердити можливість застосування рівняння (2) для об'єкта дослідження та визначення коефіцієнтів дифузії результати експериментів в апараті з мішалкою для різних фракцій адсорбенту перераховано у залежність $\bar{C} = f(t)$. На рис. 4 наведено результати експериментів у вигляді функції $\bar{C} = f(t)$, отриманих за відповідних умов адсорбції.

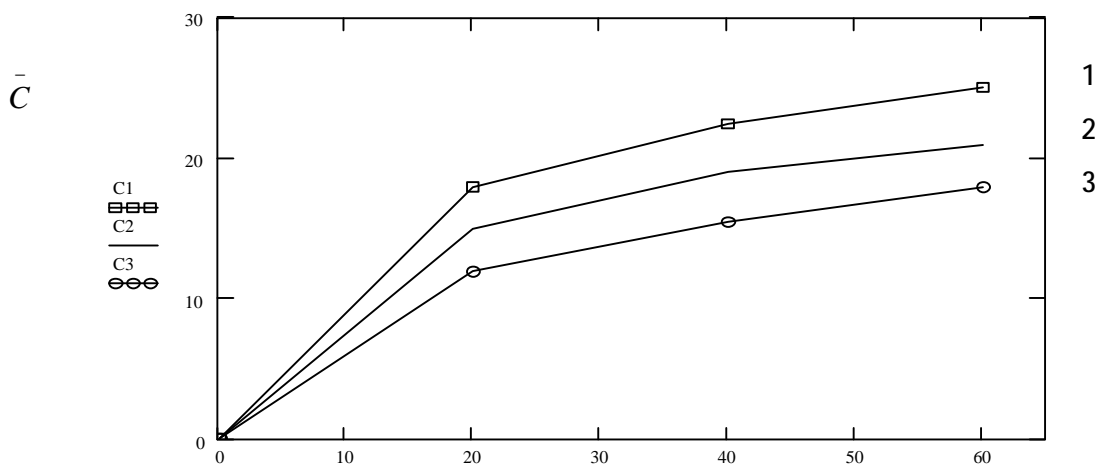


Рис. 4. Залежність $\bar{C} = f(t)$: 1 – 0,25 мм; 2 – 0,31 мм; 3 – 0,63 мм

На рис. 5 наведено дослідні дані у вигляді функції (4). З рис. 5 видно, що при $t \geq t_{кр} = 20$ хв всі криві мають лінійний характер, тобто згідно з теоретичними уявленнями спостерігаємо регулярний режим.

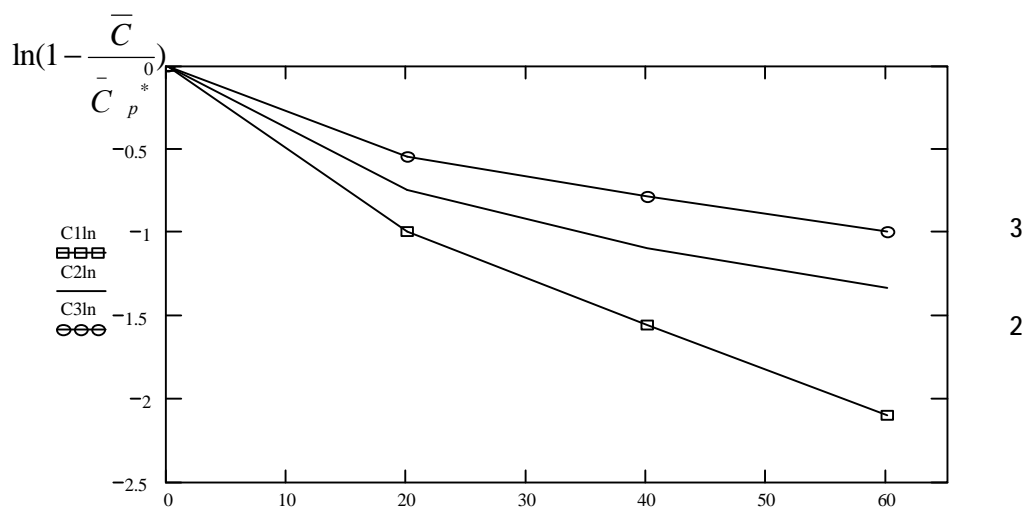


Рис. 5. Залежність $\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_p^*}\right) = f(t)$: 1 – 0,25 мм; 2 – 0,31 мм; 3 – 0,63 мм

Для визначення невідомих коефіцієнтів a_0 і a_1 , що входять у рівняння (4), використовуємо універсальну математичну систему MathCAD. Дослідні дані в області регулярного режиму апроксимуємо лінійною залежністю за допомогою функцій $\text{slope}(VX, VY)$ та $\text{intercept}(VX, VY)$. Отримані числові значення коефіцієнтів a_0 і a_1 для досліджених фракцій зведені в табл. 1.

Повертаючись до рівняння (4), одержимо

$$B = e^{a_0}; \quad D = -a_1 \frac{R^2}{m^2}. \quad (5)$$

Якщо $Bi = \infty$ (внутрішньодифузійний режим), для частинок сферичної форми m – корінь характеристичного рівняння

$$\text{ctg}(m) = \frac{1}{m} + \frac{m}{3b}. \quad (6)$$

Значення коефіцієнтів A_{1np} та D розраховано за рівнянням (3), (5), (6) і наведено в табл. 2.

Одержані у такий спосіб коефіцієнти дифузії використано для встановлення відповідності кінетичних залежностей зіставленням дослідних та розрахункових даних, поданих у табл. 2.

Розрахунок поточної середньої концентрації $\bar{C} = \varphi(t)$ проводили за формулою (7), одержаною з (2) за допомогою деяких перетворень

$$\bar{C} = C^*_p (1 - A_{1np} \cdot e^{-\frac{m^2 D \cdot t}{R^2}}). \quad (7)$$

Таблиця 1

Значення параметрів a_0 і a_1 , необхідні для визначення D

№	Фракція d_{cp} , мм	a_0	a_1	A_{1np}	$D \cdot 10^{11} \text{ м}^2/\text{хв}$
1	0,25	-0,453	-0,027	0,635	2,76
2	0,31	-0,472	-0,015	0,623	2,94
3	0,63	-0,325	-0,011	0,723	1,37

Таблиця 2

Експериментальні та розрахункові значення концентрації барвника в сорбенті

Час, хв	0,25 мм		0,31 мм		0,63 мм	
	$C_{\text{екс}}$	$C_{\text{розр}}$	$C_{\text{екс}}$	$C_{\text{розр}}$	$C_{\text{екс}}$	$C_{\text{розр}}$
20	18.0	18.036	15.0	15.256	12.0	13.147
40	22.5	22.459	19.0	18.629	15.5	17.056
60	25.0	25.012	21.0	21.142	18.0	19.97

Висновки

Наведено дані досліджень процесу адсорбції барвників активованим клиноптилолітом в апараті з мішалкою. Перевірена математична модель адсорбції та визначені коефіцієнти дифузії, за якими можна прогнозувати кінетику процесу в апараті з мішалкою. Визначені адсорбційні характеристики на комплексно активованих зразках клиноптилоліту дають змогу стверджувати про ефективність його використання у природоохоронних цілях.

1. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Киров Г.Н., Л.Д. Филазова. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 223 с. 2. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 175 с. 3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филитова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с. 4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 700 с. 5. Ягольник С. Г., Кочубей В.В., Троцький В.І., Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційну здатність закарпатського клиноптилоліту //

Журнал агробіології та екології. – 2005. – № 1–2. – С. 173–176. 6. Yabolnyk S.H., Kotchubey V.V., Hanyk Ya.M., Trotsky V.I. Derivatographic study of complexly activated samples of clinoptilolite. // Proceeding of X Ukrainian – Polish Symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, part 2. – P. 226–229. 7. Василечко В.О., Грищук Г.В., Кузьма Ю.Б., Загородонський В.О., Василечко Л.О., Лебединець Л.О. Адсорбційні особливості кислотного модифікованого закарпатського клиноптилоліту // Збірник праць 3-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. – Львів: СПОЛОМ, 2003. – С. 62–67. 8. Спринський М.І. Мінеральні ресурси цеолітів України// Праці 2-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. – Львів, 2000. – С. 221–224. 9. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость. – Львов: Издательство университета, 1970. – 187 с.

УДК 532.517.4:532.135:532.55

В. В.Чернюк¹, А.П. Кононенко²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра гідравліки та сантехніки,

²Донецький національний технічний університет,
кафедра енергомеханічних систем

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ГІДРОДИНАМІЧНО АКТИВНИХ ДОДАТКІВ

© Чернюк В. В., Кононенко А. П., 2012

Розглянуто вплив окремих фізико-хімічних факторів на ефективність гідродинамічно активних додатків при послабленні ними турбулентного тертя.

Ключові слова: ефект Томса, послаблення турбулентного тертя, гідродинамічно активні добавки.

The influence of some physico-chemical factors on the efficiency of hydrodynamically active additives in reducing turbulent friction is considered.

Key words: Toms' effect, turbulent friction reduction, hydrodynamically active additives.

Вступ

Зростання обсягу виробництва і збільшення промислових потужностей призвело до нестачі енергії та спонукало людство до пошуку енергоощадних технологій. Істотним джерелом економії енергії є зменшення гідродинамічного опору [1, 2]. Порівняння ефективності різних методів послаблення турбулентного тертя, таких як ріблети, піддатливі стінки, полімерні покриття, гідрофобні плівки, мікробульбашки, імплантація волокон, розчини поверхнево-активних речовин, добавки полімерів, показало перевагу трьох останніх (тобто гідродинамічно активних додатків), за яких досягається відносно зменшення гідродинамічного опору на 50–80 % [3]. Гідродинамічно активні добавки (ГДАД) застосовують у багатьох галузях [4] і за різних фізико-хімічних умов. Послаблення турбулентного тертя за допомогою ГДАД відоме під назвою ефекту Томса.

Мета роботи – встановити закономірності впливу різних фізико-хімічних факторів на ефективність гідродинамічно активних додатків.

Фізична суть ефекту Томса

Послаблюють турбулентне тертя малі анізотричні частинки. Унаслідок великого градієнта швидкостей у в'язкому підшарі та буферному поясі видовжені частинки орієнтуються більшими