

В. В. Сабадаш, А. М. Гивлюд, Я. М. Гумницький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра екології та збалансованого природокористування

КІНЕТИКА ВНУТРІШНЬОДИFUЗІЙНОГО ПОГЛИНАННЯ ОКСІПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ ЦЕОЛІТОМ

О Сабадаш В. В., Гивлюд А. М., Гумницький Я. М., 2015

Наведено результати експериментальних досліджень кінетики сорбції та іонообмінного поглинання оксіпропіонової кислоти цеолітом у періодичних умовах. Було проаналізовано існуючий теоретичний апарат для опису процесів адсорбції. Було розроблено механізм адсорбції та методи для ідентифікації експериментальних даних за теоретичними моделями. Експериментально досліджено сорбційну ємність цеоліту щодо молочної кислоти в статичних умовах. Встановлено вплив кислотності на рівноваги і швидкості поглинання молочної кислоти. Визначено концентрацію протіюну натрію, що заміщується в зерні адсорбента. Встановлено адсорбційну ємність адсорбентів. Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити кінетичні коефіцієнти внутрішньодифузійного процесу.

Ключові слова: оксіпропіонова кислота, кінетика адсорбції, коефіцієнт масовіддачі.

The article focuses on the results of the experimental studies of the kinetics of sorption and ion-exchange adsorption of lactic acid by zeolite in the periodic conditions. The existing theoretical apparatus for the description of adsorption processes has been analyzed. The adsorption mechanism and methods of determination of experimental data for the theoretical models have been developed. The sorption capacity of zeolite for lactic acid in static conditions was experimentally investigated. The influence of acidity on equilibrium and speed of lactic acid adsorption has been determined. The concentration of sodium counterion replaced in the adsorbent grain has been determined. The adsorption capacity of adsorbents has been defined. The results of experimental studies make it possible to determine the kinetic coefficients of the internal diffusion process.

Key words: hydroxypropionic acid, adsorption kinetics, mass-transfer coefficient

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Необхідність пошуку та розроблення нових технологій очищення стічних вод молокозаводів обґрунтована низькою ефективністю роботи очисних споруд. 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 розробленні 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, пов'язана із зростанням попиту на кисломолочну продукцію та зменшенням обсягів виробництва пастеризованого молока, отже, зростає концентрація нерозчинених органічних часток порівняно із вмістом розчинених сполук [1, 3].

Запропонована нами технологія адсорбційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, має низьку енергоємність та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Порівняно адсорбційні властивості природного цеоліту та активованого вугілля. В результаті досліджень було встановлено, що активоване вугілля краще адсорбує молочну кислоту, ніж цеоліт. Доведено, що молекули молочної кислоти за рахунок вуглецевого радикала проявляють спорідненість до неполярних сорбентів, тобто до активованого вугілля. Мінеральні сорбенти адсорбують молочну кислоту за участю гідрофільних груп -ОН та -СООН, які взаємодіють за участю цеолітового каркасу. Це підтверджується збільшенням рН досліджуваних розчинів [1]. Встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування. Показано, що максимальний ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму [3].

Мета роботи. Дослідити внутрішньодифузійну кінетику іонообмінної адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом, визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Методика визначення. Дослідження проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 300–800 об/хв. Проби відбирали через певні проміжки часу і аналізували на вміст у розчині оксіпропіонової кислоти.

Кінетику процесу досліджували в умовах перемішування досліджуваного розчину з цеолітом за різної кількості обертів. Досліди проводили за температури 20 °С та початкової концентрації оксіпропіонової кислоти в стічній воді 25 мг/дм³. У всіх випадках у реактор з мішалкою завантажували 50 г сорбенту. Проби розчину відбирали через певні проміжки часу (1 хв, 3 хв, 5 хв, 7 хв, 10 хв, 15 хв, 30 хв). Значення рН досліджуваних розчинів та вміст вивільненого натрію у досліджуваних розчинах аналізували за допомогою іономіру ИМ-160.

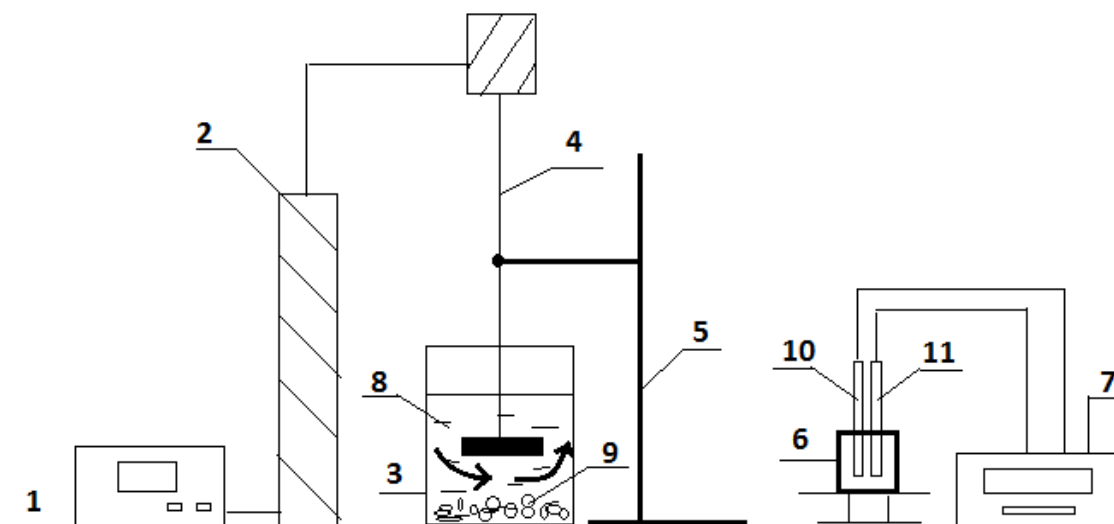


Рис. 1. Експериментальна установка:

1 – цифровий контролер мішалки; 2 – двигун мішалки; 3 – ємність з розчином молочної кислоти і цеоліту; 4 – пропелерна мішалка; 5 – штатив; 6 – пробірка; 7 – іономір ИМ-160; 8 – розчин молочної кислоти; 9 – цеоліт; 10 – іоноселективний електрод; 11 – електрод порівняння (хлорсрібний)

Експериментальні дослідження. Досліджували процес сорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом в апараті з мішалкою пропелерного типу. Кінетичні криві показано на рис. 2. Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну область.

Збільшення кількості обертів понад 600 об/хв не призводить до суттєвого збільшення швидкості поглинання оксіпропіонової кислоти. Це означає, що процес адсорбції проходить у внутрішньодифузійній області, коли зовнішній вплив не впливає на кінетику сорбції.

Очевидно, що чисто зовнішньодифузійний процес виникає тільки в початкові проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація оксіпропіонової кислоти дорівнює 0, а в розчині дорівнює початковій.

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

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

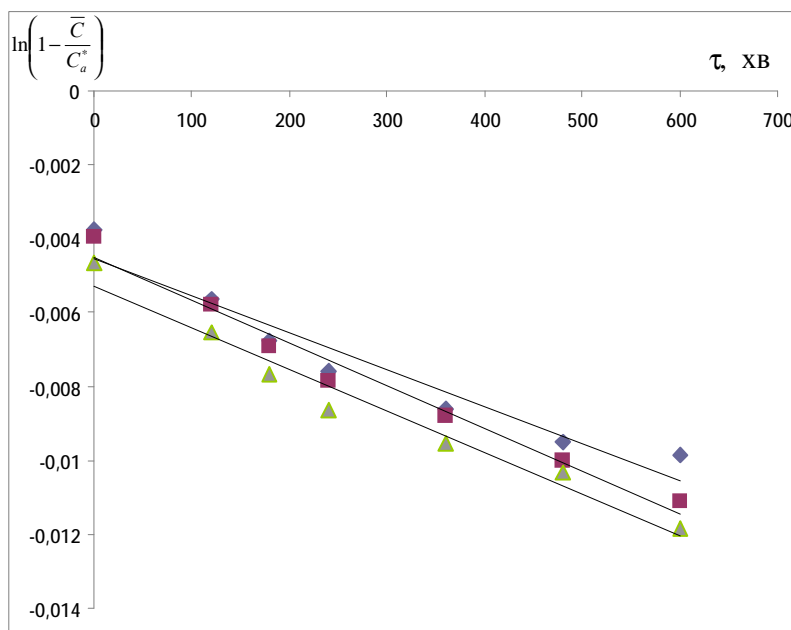


Рис. 2. Кінетика сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом у кінетичних умовах, де " - 300 об/хв.; ■ - 500 об/хв.; ▲ - 800 об/хв.

З графіка одержано такі рівняння:

$$y_{300} = -0,0000100695x - 0,0045297969.$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9329098363$.

$$y_{500} = -0,0000115752x - 0,0045048990$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9759909189$.

$$y_{800} = -0,0000112916x - 0,0052655507$$

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації $R^2 = 0,9666975641$.

З наведених даних видно, що для початкової концентрації оксіпропіонової кислоти $C_0 = 25 \text{ мг/дм}^3$ характер кінетичних кривих різний, причому зі зростанням інтенсивності перемішування досягають більшої швидкості поглинання. Це є свідченням того, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, за якого число Біо прямує до ∞ . Причому найбільшою його інтенсивність є у початкові моменти часу, де переважає зовнішньодифузійна кінетика. Вважаючи форму частинок сферичною, для математичного опису сорбції компоненту в умовах перемішування для внутрішньодифузійного процесу використовуємо рівняння, яке дає можливість визначити зміну концентрації компонента у рідкій фазі з часом [2, 4].

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

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

$$a = \frac{VC_0}{mC_a^*};$$

де μ_n – додатні корені характеристичного рівняння

$$\frac{tg \mu_n}{\mu_n} = \frac{3}{3 + a\mu_n^2};$$

Fo – критерій Фур'є

$$Fo = \frac{D_{ef}t}{R^2} \quad (2)$$

За великих значень кореня μ_n та великого часу t значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння μ_n (область регулярного режиму), а рівняння (1) може бути приведене до вигляду:

$$\frac{\frac{C}{C_0} + \frac{a}{a+1}}{\frac{1}{a+1}} = A_1 e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (3)$$

яке в напівлогарифмічній системі координат дає пряму лінію

$$\ln \frac{\frac{C}{C_0} + \frac{a}{a+1}}{\frac{1}{a+1}} = f(t)$$

Провівши деякі перетворення виразу (3), введемо до нього значення середньої концентрації оксіпропіонової кислоти $\bar{C} = C_0 - C_i$ та концентрації адсорбату в сорбенті $C_a^* = C_0 - C_0^*$, де C_0^* відповідає значенню рівноважної концентрації вихідного розчину при сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом в статичних умовах [4], одержимо: $\ln \left(1 - \frac{\bar{C}}{C_a^*} \right) = f(t)$:

$$tga = \mu_n^2 \frac{D_{ef}}{R^2} \quad (4)$$

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

При адсорбції молочної кислоти на цеоліті спостерігалось вивільнення в розчин іонів натрію (рис. 3).

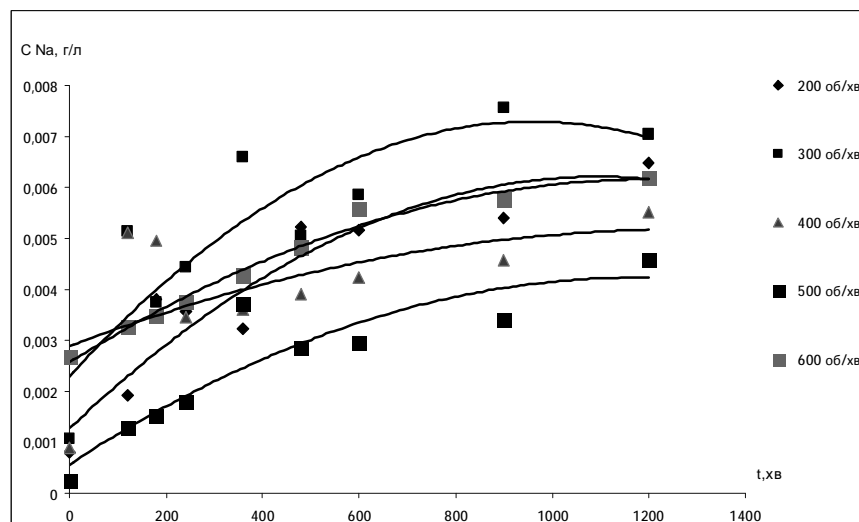
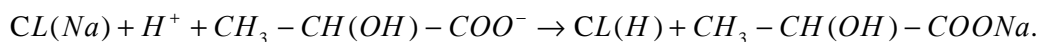


Рис. 3. Кінетика вивільнення натрію з цеолітового каркасу при адсорбції оксіпропіонової кислоти в апараті з мішалкою

Як видно з графіка, інтенсивність перемішування розчину мало впливає на обсяги вивільненого натрію, а залежить виключно від вмісту його в сорбенті.

Це свідчить про те, що в процесі адсорбції молочної кислоти поглинається не лише вуглецевий радикал, але й протон водню, який утворюється при дисоціації кислоти. Якщо розглядати процес адсорбції молочної кислоти на цеоліті, справедливим може бути твердження, що протон може сорбуватися за механізмом іонного обміну, в результаті якого в розчин надходять обмінні катіони. В такому процесі задіяні активні бренстедовські центри.



Аналізуючи результати експериментальних досліджень, можна зробити висновок про те, що адсорбційна здатність сорбентів щодо молочної кислоти корелюється зі зниженням кислотності модельних стічних вод (рис. 4).

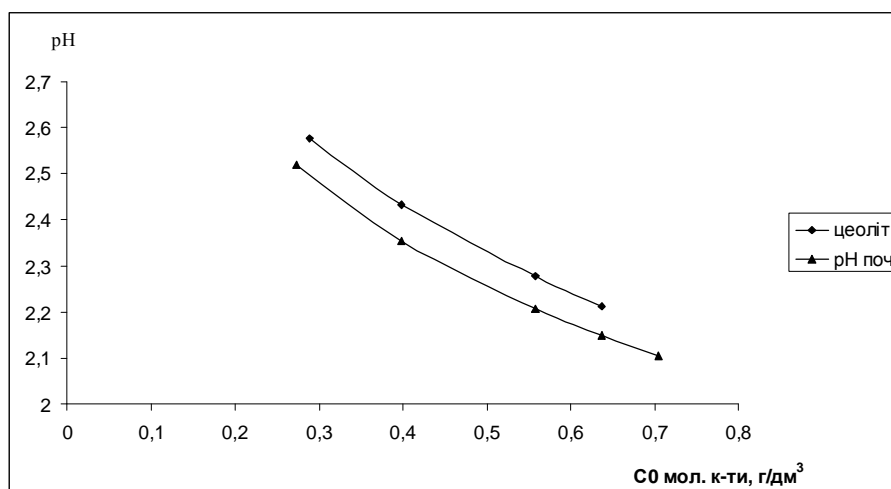


Рис. 4. Експериментальні дослідження зміни pH модельної стічної води після адсорбції в статичних умовах

Проте клиноптилоліт Сокирницького родовища, який застосовували в цих дослідженнях, містить кальцій та магній, що мають здатність також вивільнятися в результаті іонного обміну. Під час експерименту катіонів кальцію та магнію не було виявлено, що свідчить про утворення нерозчинних лактатів кальцію та магнію на поверхні та в порах сорбенту. Ці сполуки можуть збільшувати дифузійний опір сорбенту і зменшувати його сорбційну здатність.

Висновок. Досліджено статику та кінетику адсорбції молочної кислоти клиноптилотітом Сокирницького родовища. Перевірено сорбційні властивості природного цеоліту щодо оксіпропіонової кислоти. Встановлено, що застосування природного цеоліту Сокирницького родовища як вискоєфективного сорбенту є доцільним при очищенні промислових стічних вод підприємств молокопереробної промисловості від оксіпропіонової кислоти. Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити корені характеристичного рівняння та ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії процесу іонообмінної сорбції оксіпропіонової кислоти цеолітом.

1. Сабадаш В. В. Сорбційне очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної кислоти // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2013). – Вінниця, 25–27 вересня, 2013: Збірник наукових статей. – Вінниця: видавництво-друкарня ДІЛО, 2013 / Вінницький НТУ МОН України. – С. 67–70. 2. Гивлюд А. М. Кінетика адсорбції оксіпропіонової кислоти природним цеолітом / А. М. Гивлюд, В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький //