

Я. Гумницький¹, В. Атаманюк², Д. Симак² (Львів, УКРАЇНА)

ЕКСТРАКЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ТВЕРДОЇ ФАЗИ ВІД ЗАБРУДНЕНЬ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

¹ Інститут сталого розвитку ім. В. Чорновола, ² Інститут хімії та хімічних технологій,
Національний університет «Львівська політехніка», 79013 Львів, вул. С.Бандери, 12,
електронна пошта: jgumnitsky@ukr.net

Екстрагування з твердої фази рідинним екстрагентом належить до дифузійних процесів і знаходить широке застосування у хімічній, харчовій, фармацевтичній галузях промисловості. Враховуючи забруднення літосфери різними речовинами-забруднювачами, до яких належать нафтопродукти, важкі метали, пестициди, органічні речовини, проблема очищення твердої фази навколишнього середовища є надзвичайно актуальною. Одним із методів очищення є використання екстрагування забруднювачів з твердої фази природного походження рідинним екстрагентом. Швидкість екстрагування в основному лімітується внутрішньою дифузією, яка характеризується низькими значеннями коефіцієнтів внутрішньої дифузійного перенесення. Значення цих коефіцієнтів визначається не лише фізичними характеристиками компоненту і розчинника, але і залежить від структури та будови скелету твердої фази, з якої відбувається екстрагування забруднювача. Визначення кінетичного коефіцієнту носить індивідуальний характер і вимагає проведення експериментальних досліджень, на основі яких визначається коефіцієнт внутрішньої дифузії, використовуючи при цьому теоретичні моделі даного процесу.

Дослідження процесу екстрагування з твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей, вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури [1,2]. Даний процес проводиться як періодично, так і неперервно. У природоохоронних технологіях більш розповсюджені періодичні процеси, що пов'язано з незначними концентраціями забруднювача у твердій фазі. Нами досліджувався процес екстрагування міді сульфату з твердої фази, що має властивості наближені до ґрунтового середовища. У попередньому дослідженні [3-6] встановлено закономірності екстрагування за умови значної кількості екстрагента, що дозволяло у математичній моделі даного процесу приймати концентрацію компонента у рідинній фазі незмінною, що відповідає у математичному описі задачі з граничними умовами першого роду.

Метою роботи є встановлення статичних та кінетичних закономірностей процесу екстрагування міді сульфату з твердої фази у періодичних умовах за максимальної інтенсифікації даного процесу механічним перемішуванням середовища.

Математично дана задача формулюється у виді диференціального рівняння молекулярної дифузії з початковими та граничними умовами, які наведено у [3]. Різниця полягає у граничній умові, яку представлено наступним рівнянням

$$-D^* \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta [C_S - \alpha (C_0 - \bar{C}_a)] \quad (1)$$

де C – поточна концентрація;

R - радіус частинок;

r - поточний радіус;

D^* - ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії;

β - коефіцієнт масовіддачі з поверхні частинок до рідини;

\bar{C}_a - середня концентрація компонента у твердій фазі у момент часу τ ;

C_s, C_0 - концентрація компонента на поверхні частинки та початкова концентрація у твердій фазі;

α - параметр, визначається умовами матеріального балансу

$$V(C_0 - \bar{C}_a) = W(C_1 - C_{1n}) \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{V}{W}. \quad (3)$$

У рівняннях (2) – (3):

V - об'єм пор у твердій фазі, які заповнені компонентом – забруднювачем;

W – об'єм рідинної фази;

C_1 – поточна концентрація компонента у рідинній фазі;

C_{1n} - початкова концентрація компонента у рідинній фазі; $C_{1n} = 0$.

Аналітичне рішення даної задачі за умови інтенсивного перемішування, при якому число Біо (Bi) є великим ($Bi > 50$), для частинок кулястої форми має вид

$$\frac{C_0 - \bar{C}_a}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2 + 9\alpha(1 + \alpha)} e^{-\mu_n^2 Fo}, \quad (4)$$

де $Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$ - число Фур'є ;

μ - корені характеристичного рівняння.

Залежність (4) описує процес екстрагування, який лімітується умовами внутрішньої дифузії.

В експериментальних дослідженнях визначалась не концентрація у твердій фазі, а концентрація визначалась у рідинній фазі, тому з врахуванням рівняння матеріального балансу залежність (4) трансформувалась у рівняння, яке встановлює теоретичну залежність між концентраціями у рідині та часом екстрагування. Дана залежність має вид

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha}{\mu_n^2 + 9\alpha(1 + \alpha)} e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (5)$$

У експериментальній частині досліджувався процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну. Розчинником служила дистильована вода. Екстрагування проводилось періодичним методом під час інтенсивного перемішування системи тверде тіло – рідина. У скляний реактор заливалась дистильована вода у кількості 1 дм³ нагріта до температури 25°С. За такої температури проводився процес екстрагування і вона підтримувалась термостатуванням. Тверді частинки за формою наближались до кулястих і їх середній діаметр становив $(8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованого розчину протягом 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині було встановлено, що концентрація купрум сульфату у поровому просторі твердої фази становить 80 кг/м³. Попередніми дослідями встановлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше об/хв., процес

екстрагування повністю визначається внутрішньо дифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо $Bi > 50$ [3].

Після заповнення реактора водою включалась лопатева мішалка і встановлювалось необхідне число обертів. Засипалась наважка твердої фази та включався секундомір, який визначав час екстрагування. В колбу з аналізованим розчином додавали 10 мл 1М розчину H_2SO_4 , 10 мл суміші $KJ + KSCN$ і негайно титрували розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення в ясно-жовте. Потім додавали 5 мл розчину крохмалю і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення у бузкове (рожево-білий колір осаду $CuCSN$).

Записували об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховували кількість міді (II) в розчині.

Визначені експериментально значення концентрацій міді сульфату у рідинній фазі C у залежності від часу проведення процесу екстрагування τ представлено на рис.1.

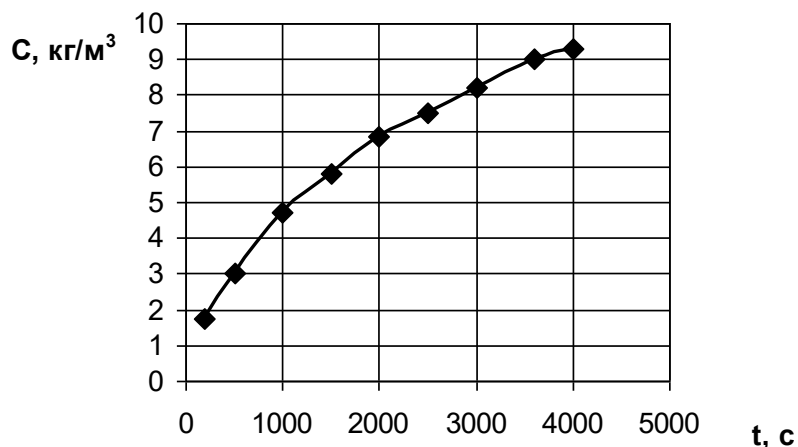


Рис.1. Зміна концентрації екстрагованої речовини C у рідинній фазі у залежності від часу екстрагування t .

Значення параметра α може бути визначене експериментально під час проведення процесу екстрагування. Якщо процес проводити безконечно довгий час, тоді концентрації купруму сульфату у рідинній фазі та у поровій фазі твердих частинок вирівнюються $C_{a p} = C_{lp}$. Нами значення α визначалось на основі попереднього насичення частинок купрум сульфатом. Значення $\alpha = 0,371$, а початкова концентрація компоненту у порах твердої фази складала 80 кг/м^3 .

Корені характеристичного рівняння μ з врахуванням умови великого числа Біо визначаються згідно наступного рівняння

$$ctg\mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\alpha} \quad (6)$$

Визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* можна методом, який використовується у кінетичних дослідженнях. З цією метою аналізується процес за великих чисел Фур'є, що відповідають значному часу екстрагування. Для цих умов

можна скористатись лише першим коренем характеристичного рівняння μ_1 . Рівняння (5) матиме вид

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{6\alpha}{\mu_1^2 + 9\alpha(1+\alpha)} e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (7)$$

Представивши рівняння (7) у напівлогарифмічній системі координат $\ln \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} - \frac{C_1}{C_0} \right) = f(\tau)$, нами визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії, значення якого рівні $D^* = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Висновок. Досліджено процес екстрагування купруму сульфату, що належить до групи важких металів, які становлять екологічну небезпеку, з твердої фази. Наведено дані експерименту, для яких складено математичну модель та визначено коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Література

1. Натареєв С.В. Массоперенос в системе с твердым телом/Н.С.Натареєв, Н.Р. Кокина, О.С. Натареєв, Е.А. Дубкова– Теор. основы хим. технологии.- 2015.- т.49, №1.- С. 74 - 78.
2. Семенишин Є.М. Особливості екстрагування цільових компонентів з пористих структур/ Є.М. Семенишин, В.І. Троцький, В.І. Федорчук-Мороз. – Наук. вісник Українського держ. лісотехн. університету.- 2004.- Вип.14.4.- С.317 – 321.
3. Гумницький Я.М. Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок / Я.М. Гумницький, В.М.Атаманюк, Д.М.Симака. - Інтегровані технології та енергозбереження.- 2017.- №4.- С.23 – 27.
4. Бандура В.М. Розробка технологічної схеми екстрагування олії з допомогою мікрохвильового інтенсифікатора/ В.М.Бандура, Л.М.Каменовська// Одеська Національна академія харчових технологій «Наукові праці».- Одеса. -2014.- Вип. 45.- Т.3.- С. 39-42.
5. Стадницька Н.С. Вибір оптимальних технологічних параметрів отримання антимікробної настоянки/ Н.С. Стадницька, І.В.Павлюк, В.П.Швець та ін. - Львів: Видав. Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2012. - №726.– С. 105 – 111.
6. Sabadash V. Kinenic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite/ V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsutska, J. Gumnytsky // Cheivistry & Chemical Technology – 2017.- Vol. 11, No. 4. – pp. 459 – 462.