

УДК 504.064+628.316.12

**КІНЕТИКА ВНУТРІШНЬОДИФУЗІЙНОЇ СОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ  
ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ****І. М. Петрушка, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький**

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: petim@mail.ru, mmal@polynet.lviv.ua

Досліджено кінетику процесу адсорбції гексану природними дисперсними сорбентами. Виділено внутрішньо дифузійну область сорбції, та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії. Вважаючи форму частинок сферичною, для математичного опису сорбції компоненту в умовах перемішування для внутрішньо дифузійного процесу використано рівняння, яке дає можливість визначити зміну концентрації компоненту у рідкій фазі з часом. Отримано кінетичні криві залежності впливу перемішування на інтенсивність сорбції гексану глауконітом, палигорськітом та бентонітом.

**Ключові слова:** адсорбент, гексан, кінетика, коефіцієнт внутрішньої дифузії.**КИНЕТИКА ВНУТРИДИФУЗИОННОЇ СОРБЦІЇ ОРГАНІЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ****И. М. Петрушка, М. С. Малеванный, Я. М. Гумницкий**

Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львів, 79013, Украина. E-mail: petim@mail.ru, mmal@polynet.lviv.ua

Исследована кинетика процесса адсорбции гексана природными сорбентами. Выделено внутридиффузионную область протекания процесса сорбции, и определены эффективные коэффициенты внутренней диффузии. Принимая форму частиц сферической, для математического описания сорбции компонента в условиях перемешивания для внутридиффузионного процесса использовано уравнение, дающее возможность определить изменение концентрации компонента в жидкой фазе со временем. Получены кинетические кривые зависимости влияния перемешивания на интенсивность сорбции гексана глауконитом, палигорскитом и бентонитом.

**Ключевые слова:** адсорбент, растворитель, кинетика, коэффициент внутренней диффузии.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** Кількість стічних вод, у тому числі і тих, що містять шкідливі органічні речовини, зростає з року в рік. Для попередження збільшення кількості забруднених вод в промисловості найбільш перспективним є створення безвідходних технологічних процесів, розроблення та поетапне впровадження замкнених систем водокористування [1]. Тому на сьогоднішній день широко досліджуються комплексні технології очищення стоків окремих виробництв та об'єктів: хлорних виробництв [2], машинобудівних підприємств [3], підприємств хіміко-фармацевтичної промисловості [4], водних ресурсів шахт та розрізів [5], стічних та поверхневих вод населених пунктів [6, 7] і т.д.

В різних галузях промисловості як розчинники використовуються гексан, бензол, толуол, етилацетат, ізопропанол, циклопентанол. Зокрема в фармацевтичній, харчовій та нафтовидобувній промисловості найчастіше використовують гексан. Тому питання очищення рідинних середовищ від органічних розчинників є достатньо актуальним.

Зменшити концентрацію органічних речовин у стічних водах до гранично допустимих, можливо адсорбцією, зворотнім осмосом, ультрафільтрацією, електродіалізом, іонним обміном [8]. З стічних вод легко адсорбуються активованим вугіллям акрилонітрин, анілін, бензин, хлорбензол, циклогексан, крезол, фенол та інші органічні речовини [9, 10]. Але найбільш поширеним розчинником є гексан, адсорбція якого із стічних вод природними дисперсними сорбентами і описана нижче.

Використання природних дисперсних сорбентів для очищення стічних вод забруднених органічними розчинниками дозволяє суттєво зменшити енергетичні затрати адсорбційних процесів.

Палигорськіт ефективний для очищення питної води від колоїдів та інших забруднюючих речовин. До забруднюючих домішок, які можна видалити із рідинних середовищ, належать сполуки миш'яку, азоту, сірки, ефіри сильних кислот, кислотні та основні сполуки, смолисті речовини, селективні розчинники та полімери.

У процесах адсорбції важливу роль відіграє внутрішня поверхня палигорськіту, яка в значній мірі визначається характером мікропор та каналів. Адсорбційна здатність сорбенту пов'язана не тільки з великою площею поверхні, але і з її енергетичним станом, тобто насиченістю активними центрами. Активна поверхня палигорськітових глин, на яку можуть адсорбуватися молекули, визначається в основному розірваними зв'язками на ребрах та торцевих частинах кристалів, що не утворюють суцільних двовимірних кисневих шарів. В Україні інтерес до палигорськітових глин різко посилюється після відкриття Черкаського родовища [11]. Було доведена можливість широкого використання глин у буровій, нафтохімічній та газовій промисловості для очищення й осушення нафти і природних газів, виготовлення солестійких глинистих розчинів та ін.

Завдяки будові кристалічних ґраток смектити (а отже, і складені ними глини – бентоніти) мають багато специфічних властивостей, найважливіша з яких – іонообмінна здатність. Сорбційна активність бентонітів по-різному виявляється в бентонітах різних родовищ, оскільки вони різні за мінеральним складом.

Глауконіту властиві високі катіонообмінні властивості (до 50 мг–екв / 100 г), утворюється в процесі діагенезу осадових порід, а також у ґрунтах та корі вивітрювання, є характерним для всіх геологічних систем, починаючи з докембрію. Є одним з основних мінералів, що використовуються для визначення віку осадових порід. Глауконіт застосовують для виготовлення мінеральних масел та фарб, відбілюючих речовин, як сорбент, для виробництва декоративного бетону та цементу, в скляній промисловості.

Для опису кінетики процесу адсорбції в системі «рідина - сорбент» з природними дисперсними сорбентами найчастіше використовується ізотерма рівноваги Ленгмюра, для якої характерні три стадії перебігу процесу.

Ефективність процесу сорбції окремих компонентів з рідинних середовищ сорбентами в динамічних умовах значною мірою визначається режимом перемішування (швидкістю обертів мішалки). Важливим завданням досліджень є встановлення такого режиму перемішування сорбційних матеріалів в рідкому середовищі, який би забезпечив максимальний ступінь очищення від забруднювача.

Перенесення маси речовини з об'єму розчину до поверхні сорбенту в умовах перемішування буде залежати від гідродинамічного режиму руху рідини поблизу частинки сорбенту, що значно впливає на інтенсивність процесу сорбції. За незначних обертів мішалки градієнт концентрацій максимально наближений до умов процесу сорбції в статичних умовах. Збільшення швидкості потоку викликає більш інтенсивне перемішування всієї маси рідини з сорбентом. У цьому випадку градієнт концентрації прямує до нуля і у всьому об'ємі концентрація розчиненого компонента є практично однаковою. Разом з тим, товщина приграничного шару на поверхні частинки сорбенту зменшується, зі збільшенням числа Рейнольдса [12, 13], що відповідно інтенсифікує процес сорбції.

Мета роботи – дослідити внутрішньодифузійну кінетику адсорбції розчинника (гексану) на природних сорбентах, визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** Дослідження процесу сорбції гексану природними дисперсними сорбентами (палигорськітом, бентонітом та глауконітом) проводились в апараті з мішалкою пропелерного типу. Досліди проводили за температури 20°C та початкової концентрації гексану в стічній воді 30 г/дм<sup>3</sup>. У всіх випадках в реактор з мішалкою завантажували 150 г сорбенту. Кінетичні криві показано на рис. 1, 2 та 3.

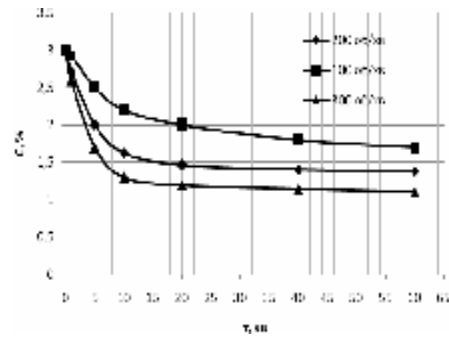


Рисунок 1 – Вплив перемішування на інтенсивність сорбції гексану глауконітом

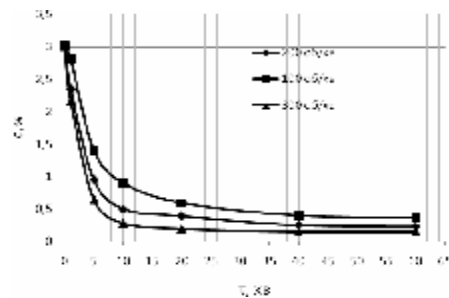


Рисунок 2 – Вплив перемішування на інтенсивність сорбції гексану палигорськітом

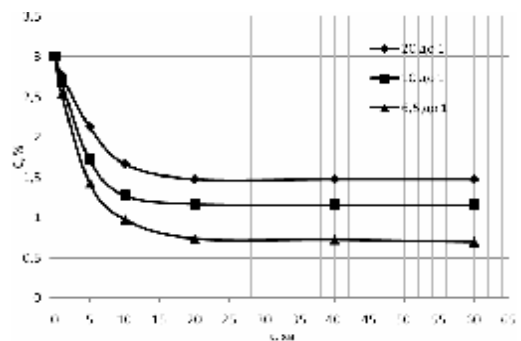


Рисунок 3 – Вплив перемішування на інтенсивність сорбції гексану бентонітом

З приведених даних видно, що для початкової концентрації гексану  $C_0=30$  г/ дм<sup>3</sup> характер кінетичних кривих різний, причому зі зростанням інтенсивності перемішування досягається більш значна швидкість поглинання. Це є свідченням того, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, за якого число Біо прямує до  $\infty$ . Причому найбільша його інтенсивність спостерігається у діапазоні початкової концентрації. Вважаючи форму частинок сферичною, для математичного опису сорбції компонента в умовах перемішування для внутрішньодифузійного процесу використовуємо рівняння, яке дає можливість визначити зміну концентрації компонента у рідкій фазі з часом [14].

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1+a} \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6a(1+a) \exp\left(-\frac{m_n^2 t}{R^2}\right)}{9+9a+a^2 m_n^2} \right] \quad (1)$$

де  $m_n$  – додатні корені характеристичного рівняння, які визначаються із залежності

$$\frac{\text{tg } m_n R}{m_n} = \frac{3}{3+a m_n^2} \quad (2)$$

Якщо процес прямує до рівноваги, то кінцеве значення концентрації буде дорівнювати:

$$\frac{c_{кр}}{c_0} = \frac{a}{1+a} \quad (3)$$

де  $\tau$  – безрозмірний час, який є аналогом числа Фур'є. Цей час визначається:

$$t = \frac{D_{вн} \cdot \tau}{R^2} \cdot \frac{e_p}{1-e_p} \cdot \frac{C_0}{r_s \cdot q_0} \quad (4)$$

де  $t$  – час сорбції, с;

$D_{вн}$  – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, м<sup>2</sup>/с;

$R$  – радіус частинки, м;

$r_s$  – густина твердої пористої фази, кг/м<sup>3</sup>;

$e_p$  – пористість частинки.

Очевидно, що великим значенням часу відповідають низькі значення експоненти, тому починаючи з деякого часу, можемо знехтувати коренями характеристичного рівняння  $m_n$ . Представляючи рівняння (1) у вигляді :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{a}{1+a}\right) = \ln B - m \cdot t \quad (5)$$

одержимо лінійну залежність:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{a}{1+a}\right) = f(t) \quad (6)$$

За тангенсом кута нахилу прямої визначаємо ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D_{вн}$  :

$$D_{вн} = \frac{\text{tg } \alpha \cdot R^2}{m_n^2} \cdot \frac{e_p}{1-e_p} \cdot \frac{C_0}{r_s \cdot q_0} \quad (7)$$

Результати розрахунків підтверджують ефективність сорбційного процесу в апаратах з мішалкою. Найкраща сорбційна здатність відносно гексану властива палигорськіту та бентоніту. Результати розрахунків приведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики сорбентів

Активованій бентоніт	Палигорскіт	Глауконіт
$\mu_1=3,621$ $\text{tg } \alpha = 0,02332$ $D_{вн}=4,5228 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$\mu_1=3,714$ $\text{tg } \alpha = 0,01837$ $D_{вн}=5,9618 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$\mu_1=9,642$ $\text{tg } \alpha = 0,02183$ $D_{вн}= 1,07934 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$

**ВИСНОВКИ.** Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити корені характеристичного рівняння та ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії процесу сорбції гексану природними сорбентами.

#### ЛІТЕРАТУРА

- Беличенко Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. – М.: Химия, 1989. – 206 с.
- Киевский М.И., Лерман Е.А. Очистка сточных вод хлорных производств. – Киев: Техника, 1970. – 159 с.
- Костюк В.И., Карнаух Г.С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. – Киев: Техника, 1990. – 120 с.
- Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина, С.А. Рыбаков и др. – М.: Стройиздат, 1985. – 250 с.
- Парахонский Э.В. Охрана водных ресурсов на шахтах и разрезах. – М.: Недра, 1992. – 191 с.
- Мочалов И.П., Родзиллер И.Д., Жук Е.Г. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест. – Л.: Стройиздат, 1991. – 160 с.
- Отведение и очистка поверхностных сточных вод / В.С. Дикаревский, А.М. Курганов, А.П. Нечаев, М.И. Алексеев. – Л.: Стройиздат, 1990. – 224 с.

- Когановский А.М. Очистка и использования сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 297 с.

- Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды. – Рига, 1991. – 101 с.

- Кульський Л.А., Когановський О.М. Методи очищення стічних вод хімічної промисловості. – Київ: Наукова думка, 1961. – 46 с.

- Елович С.Ю., Ларионов О.Г. К теории адсорбции из растворов электролитов на твердых адсорбентах // Изв. АН СССР, серия „Химия”. – 1962. – № 2. – С. 209–216.

- Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.

- Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. – Ленинград: Химик, 1984. – 336 с.

- Wymiana masy w układzie „cialj stale-ciecz” / Petrus R., Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. – Rzeszow, 1998. – 365 p.

**KINETICS OF PORE-DIFFUSION PERSORPTION OF ORGANIC SOLVENTS  
BY NATURAL SORBENTS**

**I. M. Petrushka, M. C. Malevannyi, Ya. M. Gumnitskyi**

National University «Lviv Polytechnic»

vul. S. Bandera, 12, Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: petim@mail.ru, mmal@polynet.lviv.ua

Adsorption kinetics of hexane natural sorbents is investigated. The pore-diffusion area of sorption flowing is selected, and the effective coefficients of internal diffusion are determined. Regarding that particles have spherical form, it is used the equation for mathematical description of component sorption in the conditions of interfusion for pore-diffusion enabling to define the component concentration varying in the liquid phase in time. The kinetic curves of influence of interfusion depending on the hexane sorption intensity by a glauconite, paligorskitem and bentonite are gain.

**Key words:** adsorbent, solvent, kinetics, coefficient of internal diffusion.

REFERENCES

1. Belichenko Yu. P. *Water supply closed systems at chemical manufactures.* – M.: Chemistry, 1989. – 206 p. [in Russian]
2. Kiyevskiy M. I., Lerman Ye. A. *Cleaning of sewages of chloric productions.* – Kiev: Technique, 1970. – 159 p. [in Russian]
3. Kostyuk V.I., Karnauh G.S. *Cleaning of sewages of machine-building enterprises.* – Kiev: Technique, 1990. – 120 p. [in Russian]
4. *Cleaning of sewages of enterprises of chemical and pharmaceutical industry / S.V. Yakovlev, T.A. Karyuhina, S.A. Ribakov et all.* – M.: Stroyizdat, 1985. – 250 p. [in Russian]
5. Parahonsriy E.V. *Water protection at mines and quarries.* – M.: Nedra, 1992. – 191 p. [in Russian]
6. Mochlov I. P., Rodziller I. D., Zhuk E. G. *Cleaning and disinfection of sewages of small populated areas.* – L.: Stroyizdat, 1991. – 160 p. [in Russian]
7. *Surface-water seawage treatment /V. S. Dikarevskiy, A. M. Kurganov, A. P. Nechayev, M. I. Alekseev.* – L.: Stroyizdat, 1990. – 224 p. [in Russian]
8. Koganovskiy A. M. *Sewages treatment in industrial water-supply.* – M.: Chemistry, 1983. – 297 p. [in Russian]
9. *Adsorption processes as a decision of environment protection problems.* – Riga, 1991. –101 p. [in Russian]
10. Kul's'kyi L.A., Koganovskiy O. M. *Methods of cleaning of flow waters in chemical industry.* – Kiev: Naukova dumka, 1961. – 46 p. [in Russian]
11. Yelovich S.Yu., Larionov O.G. To the theory of adsorption in electrolytes solutions on hard adsorbents // *News of the Academy of Science of the USSR. Chemistry.* – 1962. – № 2. – PP. 209–216. [in Russian]
12. Kasatkin A.G. *Basic processes and devices in chemical technology.* – M: Chemistry, 1971. – 784 p. [in Russian]
13. Braginskiy L.N., Begachov V.I., Barabash V.M. *Interfusion in liquid environments.* – Leningrad: Chemistry, 1984. – 336 p. [in Russian]
14. *Wymiana masy w ukladzie „cialj stale-ciecz”/ Petrus R., Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W.* – Rzeszow, 1998. – 365 p. [in Polish]

Стаття надійшла 30.03.2012.

Рекомендовано до друку  
к.х.н., доц. Козловською Т.Ф.