

2. Колесник Н. Ф. Получение дисперсных металлоуглеродных композиций с использованием колошниковых газов закрытых ферросплавных печей [Текст] / Н. Ф. Колесник, Л. П. Соркин, О. В. Прилуцкий // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 39–41.

*Досліджено кінетику процесу адсорбції барвників активного алого 4Ж та аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами. Виділено внутрішньодифузійну область протікання та визначено ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.*

*Ключові слова:* адсорбент, барвник, кінетика, внутрішня дифузія.

*Исследована кинетика процесса адсорбции красителей алого 4Ж и анионного красного 8С природными сорбентами. Выделена внутреннедиффузионная область протекания процесса и определены эффективные коэффициенты внутренней диффузии.*

*Ключевые слова:* адсорбент, краситель, кинетика, внутренняя диффузия.

*The kinetics of adsorption process of dyes anionic 4G and red 8C natural dispersed sorbents. Highlighted internal diffusion region and the flow determined effective coefficients of internal diffusion.*

*Keywords:* adsorbent, dye kinetics, internal diffusion.

УДК 504.064+628.316.12

# ВНУТРІШНЬОДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ БАРВНИКІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

І. М. Петрушка

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

Національний університет «Львівська політехніка»

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

Контактний тел.: 067-671-28-25

E-mail: petim@mail.ru

## 1. Вступ

Використання природних дисперсних сорбентів для очищення стічних вод забруднених синтетичними барвниками в достатньо повній мірі обґрунтовано в багатьох наукових працях [1–3].

Як відомо, адсорбційні системи характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для багатьох адсорбційних систем притаманна форма ізотерм, яка відповідає типу I (за Глівесом та інша). Характерною рисою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що, розпочавши від певного значення концентрації в рідкому стані, концентрація рівноваги в твердій фазі досягає значення, яке можна вважати за практично встановлене ( $q_m$ ).

Кінетику процесу адсорбції на природних дисперсних сорбентах можна розглядати на прикладі трьох стадій перебігу ізотерми рівноваги Ленгмюра, яка, мабуть найчастіше використовується для опису адсорбційних процесів.

Відомо [209], що ефективність процесу сорбції в статичних умовах значною мірою визначається режимом перемішування, а саме швидкістю та періодичністю. Проте у літературних джерелах дані щодо впливу режимів перемішування практично відсутні. Метою даного етапу дослідження є встановлення режиму перемішування сорбційних матеріалів в рідкому середовищі, що забезпечує максимальний ступінь очищення від барвників.

Для цього нами досліджено процес сорбції барвника аніонного червоного 8С та активного алого 4Ж природними дисперсними (палигорськітом, бентонітом та глауконітом) сорбентами в статичних умовах.

Гідродинамічний режим руху рідини поблизу частинки сорбенту значно впливає на перенесення розчиненої речовини з об'єму розчину до поверхні сорбенту. У випадку ламінарного режиму перемішування при зменшенні концентрації розчиненої речовини внаслідок адсорбції концентрація вирівнюється в напрямку градієнта з невеликою швидкістю. Збільшення швидкості потоку викликає більш інтенсивне перемішування всієї маси рідини (турбулентний режим). При цьому, якщо виникає градієнт концентрації, він миттєво зникає, і у всьому об'ємі концентрація розчиненої речовини залишається практично однаковою. На межі частинки сорбенту швидкість потоку зменшується за рахунок тертя рідини, що призводить до утворення приграничного в'язкого шару. При цьому розчинена речовина досягає поверхні сорбенту через приграничний шар за рахунок молекулярної дифузії. Товщина приграничного шару біля межі частинки сорбенту швидко зменшується зі збільшенням числа Рейнольдса [209], тобто інтенсифікація перемішування збільшує ефективність процесу сорбції лише у випадку зменшення товщини приграничного шару рідини.

## 2. Мета роботи

Дослідити внутрішньодифузійну кінетику адсорбції барвників активного алого 4Ж і аніонного червоного 8С на природних сорбентах та визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії.

### 3. Результати дослідження та їх теоретична інтерпретація

Досліди проводили за температури 20 °С та початкової концентрації барвників 10 мг/дм<sup>3</sup>. У всіх випадках для очищення в реактор з мішалкою завантажували 50 г сорбенту та 1 дм<sup>3</sup> штучно забрудненого відповідним барвником розчину. Кінетичні криві показано на рис. 1 та 2.

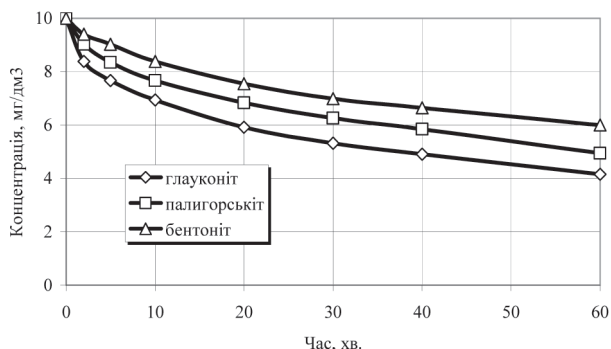


Рис. 1. Кінетика сорбції барвника активного алого 4ЖТ природними дисперсними сорбентами

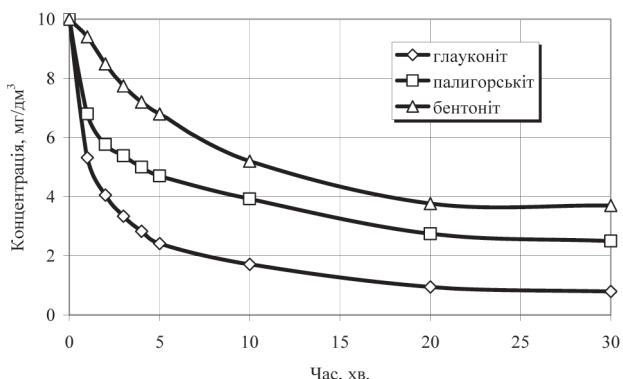


Рис. 2. Кінетика сорбції барвника аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами

Як бачимо із рис. 1 та 2, усі види сорбентів можна використовувати для очищення стоків від обох досліджуваних барвників. Метою досліджень на першому етапі було встановити барвники, очищення стоків від яких можна проводити сорбентами в нативній формі, без будь-якої активації. Як видно із результатів досліджень, поданих на рис. 2, таким барвником є аніонний червоний 8С. Для очищення ж стоків від барвника активного алого 4ЖТ необхідно проводити активацію чи модифікування сорбентів, оскільки, як видно із рис. 1, зі сорбентами в нативній формі цей процес відбувається надто повільно і малоефективно.

Як зображено на рис. 2, найефективніші для очищення стоків від барвника аніонного червоного 8С є глауконіт та палигорськіт. Тому для уточнення даного висновку необхідно провести дослідження впливу перемішування на інтенсивність сорбції барвників природними сорбентами.

Для інтенсифікації процесу сорбції барвників з стічних вод природними дисперсними сорбентами нами проведені дослідження впливу інтенсивності перемішування на ефективність сорбційного очищення від барвника активного алого 4Ж. Дані приведені на рис. 3, 4 та 5.

З наведених даних видно, що для початкової концентрації  $C_0 = 10 \text{ мг/дм}^3$  спостерігаються різні кінетичні кри-

ви, причому зі зростанням інтенсивності перемішування досягається більш значна швидкість поглинання. Це є свідченням того, що процес ззовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо  $Bi = \infty$ .

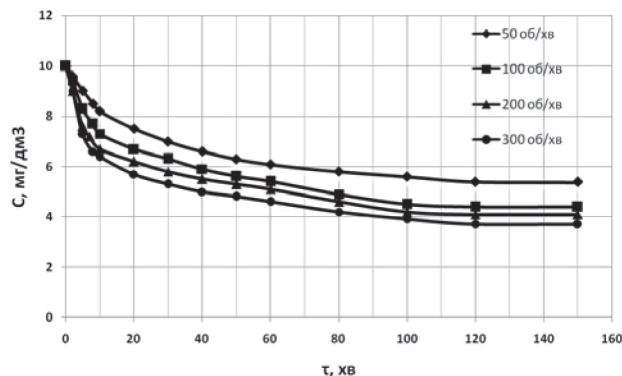


Рис. 3. Вплив перемішування на інтенсивність сорбції барвника активного алого 4Ж бентонітом

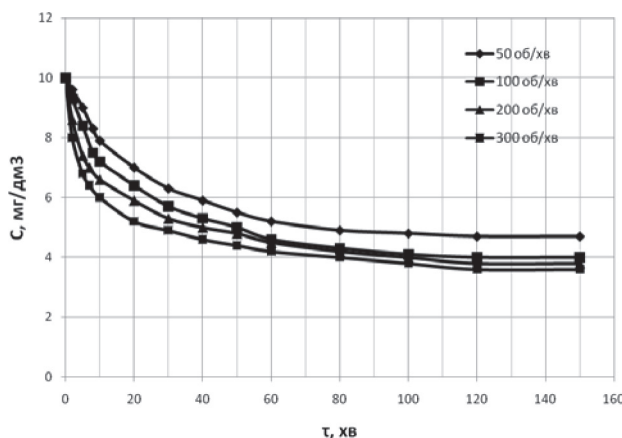


Рис. 4. Вплив перемішування на інтенсивність сорбції барвника активного алого 4Ж палигорськітом

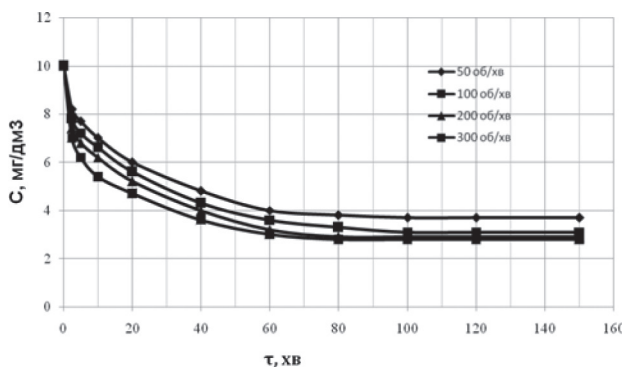


Рис. 5. Вплив перемішування на інтенсивність сорбції барвника активного алого 4Ж глауконітом

Цей процес буде найбільш інтенсивним для адсорбції у вказаному діапазоні початкової концентрації. Вважаючи форму частинок сферичною, для сорбції компоненту в апараті з мішалкою в умовах внутрішньодифузійного процесу одержимо рівняння, що визначає зміну концентрації компоненту у рідкій фазі з часом [ 1 ].

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \right], \quad (1)$$

де  $\mu_n$  — додатні корені характеристичного рівняння:

$$\frac{\operatorname{tg} \mu_n}{\mu_n} = \frac{3}{3 + \alpha \mu_n^2} \quad (2)$$

Якщо процес протікає до рівноваги, тоді кінцеве значення концентрації буде рівне:

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

Значить  $\tau$  представляє собою безрозмірний час і є аналогом числа Фур'є.

Цей час визначається:

$$\tau = \frac{D_{\text{вн}} * t}{R^2} * \frac{\epsilon_p}{1 - \epsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s * q_0} \quad (4)$$

де  $t$  — час сорбції, с;  $D_{\text{вн}}$  — коефіцієнт внутрішньої дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $R$  — радіус частинки, м;  $\rho_s$  — густина твердої пористої фази,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\epsilon_p$  — пористість частинки.

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

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} - \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) = \ln B - \mu * \tau \quad (5)$$

одержимо лінійну залежність:

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

З тангенса кута нахилу прямої визначаємо коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D_{\text{вн}}$ :

$$D_{\text{вн}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha * R^2}{\mu_n^2} * \frac{\epsilon_p}{1 - \epsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s * q_0} \quad (7)$$

Для випадку системи «глауконіт-барвник 4Ж»:

- величина першого кореня  $\mu_1 = 9,8412$ ,
- $\operatorname{tg} \alpha = 11,63 * 10^{-3}$ ,  
радіус частинки  $0,1 * 10^{-3}$  м,
- коефіцієнт внутрішньої дифузії —  
 $D_{\text{вн}} = 3,09122 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

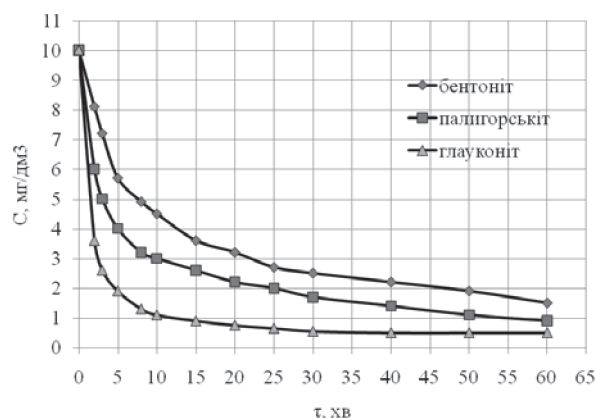
Для випадку системи «бентоніт-барвник 4Ж»:

- величина першого кореня  $\mu_1 = 10,0151$ ,
- $\operatorname{tg} \alpha = 6,81 * 10^{-3}$ , радіус частинки  $0,1 * 10^{-3}$  м,
- коефіцієнт внутрішньої дифузії —  
 $D_{\text{вн}} = 1,73177 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Для випадку системи «палигорскіт-барвник 4Ж»:

- величина першого кореня  $\mu_1 = 9,9552$ ,
- $\operatorname{tg} \alpha = 8,49 * 10^{-3}$ , радіус частинки  $0,1 * 10^{-3}$  м,
- коефіцієнт внутрішньої дифузії —  
 $D_{\text{вн}} = 2,20611 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

З отриманих результатів видно, що при перемішуванні в 300 об/хв внутрішньодифузійний процес інтенсифікується, тому за даною методикою нами проведені дослідження інтенсивності сорбції барвника аніонного червоного 8С природними сорбентами.



**Рис. 6.** Вплив перемішування на інтенсивність сорбції барвника аніонного червоного 8С природними сорбентами

З результатів слідуює, що крім зменшення майже вдвічі тривалості процесу, покращується ступінь сорбції барвника аніонного червоного 8С. Результати експериментальних розрахунків приведені в табл. 1.

**Таблиця 1**

Бентоніт	Палигорскіт	Глауконіт
Барвник аніонний червоний 8С		
$\mu_1 = 4,425$	$\mu_1 = 4,342$	$\mu_1 = 4,251$
$\operatorname{tg} \alpha = 0,87 * 10^{-3}$	$\operatorname{tg} \alpha = 1,93 * 10^{-3}$	$\operatorname{tg} \alpha = 3,08 * 10^{-3}$
$D_{\text{вн}} = 1,95411 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{вн}} = 2,64832 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{вн}} = 6,10918 * 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити корені характеристичного рівняння та ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії процесу сорбції барвників активного алого 4Ж та аніонного червоного 8С природними сорбентами.

## Література

1. Венгржановський В. А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників) [Текст] : навчальний посібник / В. А. Венгржановський. — Хмельницький, 2004. — 147 с.
2. Бородин В. Ф. Хімія красителів [Текст] / В. Ф. Бородин. — М. : Хімія, 1981. — 246 с.
3. Венкатараман К. Аналітична хімія синтетических красителів [Текст] / К. Венкатараман. — Л. : Хімія, 1979. — 574 с.
4. Мальований М. Очищення стічних вод від синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами [Текст] / Р. Петрусь, І. Петрушка, Г. Леськів // Міжнар. наук. конференція «Мембранні та сорбційні процеси і технології» : тези доповідей 5–7 березня. — Київ, 2007. — С. 68.
5. Петрусь Р. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів [Текст] / М. Мальований, Й. Варчол, З. Одноріг, І. Петрушка, Г. Леськів // Хімічна промисловість України. — 2003. — № 2(55). — С. 20–22.
6. Petrus R. Wymiana masy w układzie «ciał stale-ciecz» [Текст] / G. Akselrud, Y. Gumnicki, W. Piantkowski. — Rzeszow, 1998. — 365 р.