

Гумницький Я.М., д.техн.н., професор, Симак Д.М., д.техн.н., професор,
Сабадаш В.В., д.техн.н., доцент, Атаманюк В.М., д.техн.н., професор

ЗОВНІШНЬО ДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА МАСООБМІНУ. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ

Національний університет «Львівська політехніка»

Ключові слова: масообмін, зовнішньо дифузійна кінетика, адсорбція, рушійна сила.

Постановка проблеми. Масообмін у системах з твердою фазою займає важливе місце у хімічній та суміжних з нею технологіях. До цих процесів належать розчинення, екстрагування з твердої фази, кристалізація, адсорбція, іонний обмін, сушіння [1,2].

Зовнішньодифузійна кінетика мікропроцесів у системі тверде тіло–рідина визначає їх швидкість емпіричним рівнянням масовіддачі, яке для процесів масообміну у системах з твердою фазою може бути записане у формі [1]

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot F(C_n - C); \quad \frac{dM}{d\tau} = \beta \cdot F(C - C_n). \quad (1)$$

Рівняння (1) описують цілий ряд масообмінних процесів, у тому числі і процесів адсорбції. Перше рівняння описує транспорт маси з об'єму рідини до поверхні твердої фази, друге – з твердої поверхні до середовища. Під терміном рідина слід розуміти газ і краплинну рідину. У дане рівняння входять наступні параметри:

M – маса компонента, який у випадку адсорбції транспортується до поверхні твердого адсорбента; F – зовнішня поверхня адсорбенту; C – концентрація компонента у середовищі, з якого або до якого відбувається адсорбція; C_n – концентрація компонента у приповерхневому шарі твердого тіла (у тому числі адсорбента); τ – час; β – коефіцієнт масовіддачі, який визначає інтенсивність проведення процесу. Коефіцієнт β визначається гідродинамікою, яку найбільш часто представляють числом Рейнольдса.

Коефіцієнт масовіддачі β визначається експериментально, використовуючи при цьому рівняння (1), у які входить як концентрація в об'ємі розчину C , так і приповерхнева концентрація C_n . Перше з рівнянь (1) використовується у системах з твердою фазою, коли маса речовини передається з твердої поверхні до рідини. До цих процесів належить розчинення, екстрагування, сушіння, десорбція. До другого випадку належить кристалізація, адсорбція, іонний обмін [1]. В усіх випадках маса компонента, що переходить з твердої фази або до твердої фази, є прямо пропорційна різниці концентрацій, відповідно, коефіцієнт масовіддачі буде визначатись також цією різницею концентрацій. Ця різниця концентрацій становить рушійну силу процесу і для кожної масообмінної взаємодії характеризується своїми особливостями.

Особливості визначення рушійної сили масообміну. У процесах розчинення твердих тіл рушійною силою різниця концентрацій насичення C_s та концентрації у рідкій фазі C [3–5]. Концентрація насичення для даної температури є найвищою і знаходиться у мономолекулярному шарі біля поверхні твердої фази. Для даних умов хіміч-

ний потенціал твердого тіла та хімічний потенціал цієї речовини у приповерхневому розчині є однакові. Для багатьох твердих тіл концентрація насичення є відомою, тому для розчинення знаходження рушійної сили не становить труднощів.

У процесах *сушіння*, що відбувається у так званому першому періоді, рушійна сила визначається різницею вологовмістів на поверхні твердих частинок та у газовому середовищі. Вологовміст на поверхні твердої фази представляє собою стан насичення вологою поверхні і визначається температурою та тиском, його значення відоме [6,7].

Екстрагування з твердої фази відзначається складністю через наявність внутрішньо та зовнішньо дифузійних процесів[9,10]. Масовіддача спостерігається лише у зовнішньодифузійних процесах. Концентрація речовини у рідкій фазі підлягає зростанню завдяки внутрішньо дифузійній стадії. Процес внутрішньої дифузії описується рівнянням молекулярної дифузії з крайовими умовами та дозволяє визначити концентрацію компонента на зовнішній поверхні твердої частинки. Для частинок кулястої форми в умовах інтенсивного перемішування рідкого середовища, коли числа Біо є більшими 50, концентрація екстрагованої речовини на зовнішній поверхні C_{2n} визначається із залежності

$$\frac{C_{20} - C_{2n}}{C_{20} - C_1} = \frac{1}{1 + \sigma} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\sigma}{9\sigma^2 + \mu_n^2 + 9\sigma} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}, \quad (2)$$

де C_{20} – початкова концентрація екстрагованого компонента у твердій фазі, $кг/м^3$; C_{2n} – концентрація екстрагованого компонента на зовнішній поверхні частинки, $кг/м^3$; C_1 – концентрація екстрагованого компонента у рідкій фазі, $кг/м^3$; σ – відношення об'єму пор у твердій фазі до об'єму рідини; Fo – число Фур'є; D^* – коефіцієнт внутрішньої дифузії компонента, $м^2/с$; R – радіус частинки, $м$; t – час, $с$; μ_n – корені характеристичного рівняння.

Використовуючи залежність (2), визначається рушійна сила $(C_{2n}-C_1)$, тому що концентрація у рідині визначається експериментально.

До другої групи процесів, що описуються рівнянням (2), належать кристалізація, адсорбція, іонний обмін.

Процес *кристалізації* належить до процесів обернених до розчинення. Частилки речовини у іонному виді з розчину дифундують до поверхні твердого тіла, на якому вони вбудовуються у кристал [11]. Рушійною силою кристалізації є різниця концентрацій компонента у рідині C та насичення у поверхневому шарі кристалічної речовини C_s . Концентрація у рідині повинна перевищувати концентрацію насичення $C > C_s$. Мо-ва йде про пересичення розчину, за якого можлива кристалізація. Пересичення розчину визначається аналітично, тому визначення рушійної сили не становить труднощів. Найбільш трудним є визначення рушійної сили під час дослідження зовнішньо дифузійного процесу адсорбції[12, 13].

Метою роботи було визначення рушійної сили зовнішньо дифузійного процесу адсорбції, експериментальне встановлення коефіцієнта масовіддачі та представлення кінетики адсорбції критеріальною залежністю.

Експериментальна частина та аналіз результатів. Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму проводили на експериментальній установці з механічним перемішуванням розчину з твердим сорбентом. Через певні проміжки часу відбирались проби рідини та аналізувались на вміст іонів купруму. Кінетика адсорбції

іонів Cu^{2+} у розчині $C = f(\tau)$ в залежності від інтенсивності перемішування, представлена у [13].

Одержані кінетичні криві адсорбції міді природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням дозволили візуально виділити три характерні для масообміну з твердою фазою області [13]. Зовнішньодифузійна область, яку можна визначити на початку процесу від часу 0 до приблизно 30–40 с. Внутрішньодифузійна область, яка лежить в інтервалі часу більше 150–200 с. Перехідна область, у якій зовнішньодифузійний та внутрішньодифузійний механізм є порівняльним та знаходиться у часовому інтервалі 30–150 с.

Предметом даного дослідження була перша зовнішньодифузійна область та експериментальне визначення коефіцієнта масовіддачі β . Його визначення відбувається у перший період часу адсорбції. Відбувається заповнення зовнішньої поверхні адсорбента. Між концентрацією компонента на поверхні (адсорбата) та його концентрацією у мономолекулярному поверхневому шарі рідини (адсорбтива) $C_{\text{зп}}$ встановлюється рівновага, що визначається рівновагою. Для адсорбції міді природним цеолітом рівновага описується рівнянням Ленгмюра [13]

$$a^* = 0,315 \frac{0,04C}{1 + 0,04C}, \quad (3)$$

де a^* – адсорбційна здатність цеоліту, *г/г адс*.

Метою дослідження було визначення рушійної сили адсорбції. Згідно рівняння (1) рушійна сила є змінною величиною, тому що з часом зменшується концентрація у компонента у рідині та зростає на зовнішній поверхні адсорбента. Середня концентрація компонента у рідині \bar{C} за початковий проміжок часу від 0 до часу τ_1 дорівнює

$$\bar{C} = \int_0^{\tau_1} C \cdot d\tau / \tau_1. \quad (4)$$

Якщо прийняти зміну концентрації у рідині на початковій ділянці часу прямолінійною, то середня концентрація буде рівною

$$\bar{C} = C_0 - \frac{b}{2} \tau. \quad (5)$$

В області низьких концентрацій взаємодія між молекулами адсорбтива незначна, тому спостерігається лінійна залежність між концентрацією адсорбтива у об'ємній рідкій фазі C та концентрацією у рідкій фазі на поверхні адсорбента $C_{\text{зп}}$ і її описує рівняння ізотерми Генрі. Адсорбційна здатність сорбента може бути представлена залежністю $a^* = f(C)$:

$$a^* = \Gamma \cdot C_{\text{зп}}. \quad (6)$$

Виразивши рівняння (1) через середню концентрацію (5) та концентрацію на поверхні (6), одержимо:

$$\Delta M = \beta F_3 (\bar{C} - C_{3n}) = \beta F_3 \left(\bar{C} - \frac{a_3^*}{\Gamma} \right). \quad (7)$$

Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму проводили на експериментальній установці в апараті з механічним перемішуванням. Зміна концентрації іонів Cu^{2+} у розчині $C = f(\tau)$ у залежності від інтенсивності перемішування, представлена у [13].

Експериментальні результати представлено узагальненими перемінними – критеріями подібності. Коефіцієнт масовіддачі у безрозмірній формі представляється числом Шервуда (Sh), а гідродинаміка – числом Рейнольдса (Re_M). Їхня залежність відповідає критеріальній залежності, яка справедлива у діапазоні чисел Рейнольдса 6000 – 20000.

$$\text{Sh} = 0,015 \text{Re}_M. \quad (8)$$

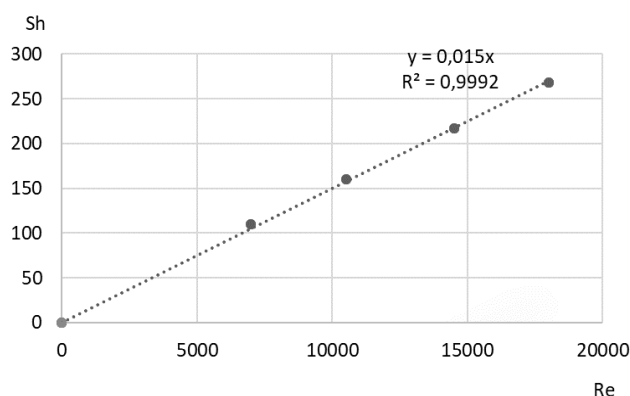


Рисунок 1 – Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

Одержана прямолінійна залежність з високим ступенем достовірності ($R^2=0,9992$) описує процес і показує, що коефіцієнт масовіддачі прямо пропорційний для даного діапазону чисел Рейнольдса числу обертів перемішуючого пристрою.

Висновки

Проаналізовано методики визначення рушійної сили масообмінних процесів з твердою фазою. На прикладі адсорбції показано методику визначення рушійної сили у зовнішньодифузійній стадії адсорбції.

Література

1. Романков П.Г. Массообменные процессы химической технологи / П.Г. Романков, В.Ф.Фролов – Л.: Химия, 1990.– 384 с.
2. Натареєв С.В. Массоперенос в системе с твердым телом / С.В. Натареєв, Н.Р. Кокина, О.С. Натареєв // Теор. основы хим.технол. – 2015– т.49, №1. С. 74– 78.
3. Patil V.K. Solid – liquid mass transfer coefficients in bubble columns up to one metre diametr./ V.K. Patil, M.M. Sharma // Chem.Eng.Res.and Des.–1983.– V.61,N1. – P. 21–28.
4. Куликов Б.А. Кинетический анализ механизма растворения твердых веществ в жидкостях/ Б.А.Куликов, Е.Б.Лось, Н.В. Куликова // Вост.-Европ. журн. передовых технол.– 2005.– Т. 13.– С. 15–17.
5. Бабенко Ю.И. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы / Бабенко Ю.И., Иванов Е.В./ Теор. основы хим. технологии. – 2013.– т.47, №6.– С. 624–629.

6. Matkivska I. Basic regularities of the filtration drying of wheat grain / I. Matkivska, V. Atamanyuk, D. Symak // East.-Europ. J. of Ent. Techn. – 2014. –Vol. 5, № 5(71). – P. 14–18.
7. Атаманюк В.М. Наукові основи фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів/ В.М. Атаманюк, Я.М. Гумницький.–2013.– Львів: Вид. Львів. політ.– 276 с.
8. Zhen W. Ultrasonic extraction optimization of *L. Macranthoides* polysaccharides and its physicochemical properties / Wu Zhen, Li Hong, Yang Yong, Tan Hongjun. // Int. J. Biol. Macromol. – 2015.V.74, с. 224–231.
9. Wolski T. Natural products extraction with supercritical gases/ T/Wolski, A. Ludwiczuk// Przem. Chem. – 2001. – V.80,N7. – P. 286–289.
10. Гумницький Я.М. Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок / Я.М. Гумницький, В. М. Атаманюк, Д. М. Симак // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017. – Т.4. – С. 23–28.
11. Дьяконов С.Г. Оптимизация процессов растворения и кристаллизации мелкодисперсной твердой фазы в аппаратах с перемешиванием/ Дьяконов С.Г., Елизаров В.В., Елизаров Д.В., Кириллов Д.А./ – Теор. основы хим. технологии. – 2011.– т.45, №5.– С. 529–540.
12. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, A. Hyvlyud, Ya. Gumnitsky // Chem. & Chem. Technol. –2016. – V.10, №2.– P. 235–240.
13. Sabadash V. Kinetic appropriateness of copper ions adsorption on natural zeolite. / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnitsky // Chem. & Chem. Technol. – 2017. – V. 11, №4. – P. 435–440.

Bibliography (transliterated)

1. Romankov P.G. Massoobmennyye protsessyi himicheskoy tehnologi / P.G. Romanov, V.F.Frolov – L.: Himiya, 1990.– 384 p.
2. Natareev S.V., Massoperenos v sisteme s tverdym telom / S.V. Natareev, N.R. Kokina, O.S. Natareev, //Teor. osnovyi him.tehnol. – 2015– т.49, #1. P. 74– 78.
3. Patil V.K. Solid – liquid mass transfer coefficients in bubble columns up to one metre diametr./ V.K. Patil, M.M. Sharma // Chem.Eng.Res.and Des.–1983.– V.61,N1. – P. 21–28.
4. Kulikov B.A. Kineticheskiy analiz mehanizma rastvoreniya tverdyih veschestv v zhidkostyah/ B.A. Kulikov, E.B. Los, N.V. Kulikova // Vost.-Evrop. zhurn. peredovyih tehnol.– 2005.– Т. 13.– P. 15–17.
5. Babenko Yu.I. Vliyanie nestatsionarnyih effektov na skorost rastvoreniya odinochnoy chastitsyi / Babenko Yu.I., Ivanov E.V./ Teor. osnovyi him. tehnologii. – 2013.– т.47, #6.– P. 624–629.
6. Matkivska I. Basic regularities of the filtration drying of wheat grain / I. Matkivska, V. Atamanyuk, D. Symak // East.-Europ. J. of Ent. Techn. – 2014. –Vol. 5, # 5(71). – P. 14–18.
7. Atamanyuk V.M. Naukovi osnovi filtratsiynogo sushinnya dispersnih materialiv/ V.M. Atamanyuk, Ya.M. Gumnitskiy.–2013.–Lviv: Vid. Lviv. polit.– 276 p.

8. Zhen W. Ultrasonic extraction optimization of *L. Macranthoides* polysaccharides and its physicochemical properties / Wu Zhen, Li Hong, Yang Yong, Tan Hongjun. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2015. V.74, p. 224–231.
9. Wolski T. Natural products extraction with supercritical gases/ T/Wolski, A. Ludwiczuk// *Przem. Chem.* – 2001. – V.80,N7. – P. 286–289.
10. Gumnitskiy Ya.M. Kinetika ekstraguвання mIdI sulfatu z poristih chastinok / Ya.M. Gumnitskiy, V. M. Atamanyuk, D. M. Simak // *Integrovani tehnologiyi ta energozberezheniya.* – 2017. – T.4. – P. 23–28.
11. Dyakonov S.G. Optimizatsiya protsessov rastvoreniya i kristallizatsii melkodispersnoy tverdoy fazyi v apparatah s peremeshivaniem/ Dyakonov S.G., Elizarov V.V., Elizarov D.V., Kirillov D.A./ – *Teor. osnovyi him. tehnologii.* – 2011. – t.45, #5. – P. 529–540.
12. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. / V. Sabadash, A. Hyvlyud, Ya. Gumnitsky // *Chem. & Chem. Technol.* – 2016. – V.10, #2. – P. 235–240.
13. Sabadash V. Kinetic appropriateness of copper ions adsorption on natural zeolite. / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnitsky // *Chem. & Chem. Technol.* – 2017. – V. 11, #4. – P. 435–440.

УДК 66.061

Гумницький Я.М., Симак Д.М., Сабадаш В.В., Атаманюк В.М.

ЗОВНІШНЬО ДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА МАСООБМІНУ. ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ

Проаналізовано зовнішньодифузійну стадію масообміну у системах з твердою фазою. Наведено рівняння зовнішньодифузійної кінетики для транспорту маси з об'єму рідини до поверхні твердої фази (кристалізація, адсорбція, іонний об'єм) та з поверхні твердої речовини до рідини (розчинення, екстрагування, сушіння, десорбція). У кожному випадку масовий потік визначається різницею концентрацій на поверхні твердої фази та у рідині, що становить рушійні сили для проаналізованих процесів. Показано, що рушійні сили є змінними у процесі масообміну. Досліджено зовнішньодифузійну кінетику адсорбції іонів купруму природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням. Одержано криві кінетики адсорбції за різних чисел обертів мішалки. Представлено рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та визначено адсорбційну здатність для області низьких концентрацій лінійним рівнянням Генрі. Рушійна сила адсорбції визначається різницею концентрацій у рідкій фазі та у приповерхневому шарі адсорбента, які є змінними у часі величинами. Трудність визначення приповерхневої концентрації полягає у тому, що ця концентрація визначається адсорбційною здатністю адсорбенту, а також залежить від проникнення іонів купруму у внутрішню структуру адсорбенту. Подано експериментально одержані зміни концентрації іонів купруму у рідині та на їх основі визначено коефіцієнти масовіддачі. Експериментальні результати узагальнено за допомогою безрозмірних комплексів критеріїв подібності Рейнольдса та Шервуда та

представлено графічну інтерпретацію експериментальних результатів. Одержана прямолінійна залежність $Sh = 0,015 Re_m$ з високим ступенем достовірності ($R^2 = 0,9992$) описує процес зовнішньодифузійної стадії адсорбції і показує, що коефіцієнт масовіддачі прямо пропорційний для діапазону чисел Рейнольдса 6000–20000 числу обертів перемішуючого пристрою. Одержана критеріальна залежність корелюється з аналогічними залежностями для зовнішньодифузійних процесів розчинення, яка проводиться в апаратах з механічними перемішувачами.

Ключові слова: масообмін, іони купруму, зовнішньодифузійна кінетика, адсорбція, ізотерма адсорбції, рушійна сила.

Гумницький Я.М., Сымак Д.М., Сабадаш В.В., Атаманюк В.М.

ВНЕШНЕДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА МАССООБМЕНА. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ

Проанализировано внешнедиффузионную стадию массообмена в системах с твердой фазой. Представлено уравнения внешнедиффузионной кинетики для транспорта массы с объема жидкости к поверхности твердой фазы (кристаллизация, адсорбция, ионный обмен) и с поверхности твердого вещества к жидкости (растворение, экстрагирование, сушка, десорбция). В каждом случае массовой поток определяется разностью концентраций на поверхности твердой фазы и у жидкости, что является движущими силами для проанализированных процессов. Показано, что движущие силы являются переменными в процессе массообмена. Исследовано внешнедиффузионную кинетику адсорбции ионов купруму природным цеолитом в аппарате с механическим перемешиванием. Получены кривые кинетики адсорбции при разных числах оборотов мешалки. Представлено уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и определено адсорбционную способность для области низких концентраций купруму линейным уравнением Генри. Движущая сила адсорбции определяется разностью концентраций купруму в жидкой фазе и в поверхностном слое адсорбента, которые являются изменяющимися во времени величинами. Трудность определения поверхностной концентрации заключается в том, что концентрация определяется адсорбционной способностью адсорбента, а также зависит от проникновения ионов купруму во внутреннюю структуру адсорбента. Представлено экспериментально полученные изменения концентрации ионов купруму в жидкости и на этой основе определены коэффициенты массоотдачи. Опытные результаты обобщены при помощи безразмерных комплексов – критериев подобия Рейнольдса и Шервуда. Представлено графическую интерпретацию опытных результатов. Получено линейную зависимость $Sh = 0,015 Re_m$ с высокой достоверностью ($R^2 = 0,9992$), которая описывает процесс внешнедиффузионной стадии адсорбции пропорционален числу оборотов механического перемешивающего устройства в диапазоне чисел Рейнольдса 6000–20000. Полученная критеріальна залежність корелюється з аналогічними залежностями для внешнедиффузионных процессов растворения, которые осуществляются в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами.

Ключовые слова: массообмен, ионы купрума, внешнедиффузионная кинетика, адсорбция, изотерма адсорбции, движущая сила.

Gumnitsky Y.M., Symak D.M., Sabadash V.V., Atamanyuk V.M.

EXTERNAL DIFFUSION KINETICS OF MASS TRANSFER. FEATURES OF KINETICS OF ADSORPTION

The external diffusion stage of mass transfer in systems with a solid phase was analyzed. The equations of external diffusion kinetics are presented for mass transport from the volume of a liquid to the surface of a solid phase (crystallization, adsorption, ion exchange) and from the surface of a solid to a liquid (dissolution, extraction, drying, desorption). In each case, the mass flow is determined by the difference in concentrations on the surface of the solid phase and the liquid, which is the driving force for the analyzed processes. It is shown that the driving forces are variable in the process of mass transfer. The external diffusion kinetics of the adsorption of cuprum ions by natural zeolite in an apparatus with mechanical stirring was studied. The curves of the kinetics of adsorption at different numbers of revolutions of the mixer were obtained. The Langmuir adsorption isotherm equation was presented and the adsorption capacity for the low concentration region of cuprum is determined by the linear Henry equation. The driving force of adsorption was determined by the difference in the concentration of cuprum in the liquid phase and in the surface layer of the adsorbent, which were time-varying quantities. The difficulty in determining the surface concentration lies in the fact that the concentration was determined by the adsorption capacity of the adsorbent, and also depends on the penetration of cuprum ions into the internal structure of the adsorbent. Experimentally obtained changes in the concentration of cuprum ions in a liquid were presented, and mass transfer coefficients are determined on this basis. The experimental results were summarized using dimensionless complexes – criteria for the similarity of Reynolds and Sherwood. A graphical interpretation of the experimental results was presented. A linear dependence $Sh = 0.015 Re_m$ was obtained with high reliability ($R^2 = 0.9992$), which describes the process of the external diffusion adsorption stage was proportional to the number of revolutions of the mechanical mixing device in the range of Reynolds numbers 6000–20000. The obtained criterial dependence correlates with similar dependences for external diffusion dissolution processes, which were carried out in devices with mechanical mixing devices.

Keywords: mass transfer, cuprum ions, external diffusion kinetics, adsorption, adsorption isotherm, driving force.