

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 541.186

ОЦЕНКА УДЕЛЬНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ¹

© В. И. Вигдорович^{2,3}, Л. Е. Цыганкова², Н. В. Шель³,
М. Н. Есина², А. А. Урядников², Н. Г. Ануфриев⁴

Статья поступила 27 декабря 2016 г.

Предложен способ расчета удельной динамической емкости сорбентов в условиях сорбционной очистки проточных растворов в любой момент времени. Метод основан на том, что изотерма сорбции включает три характеристических участка. На начальном участке (может отсутствовать, если адсорбент не способен извлечь весь адсорбат при заданных условиях процесса) экотоксикант сорбируется полностью (коэффициент сорбции равен 1). На следующем участке коэффициент сорбции — функция продолжительности процесса, причем зависимость носит линейный характер. Параметры линейного уравнения определяли, используя координаты двух характеристических точек. На третьем участке коэффициент сорбции равен 0, так как к тому времени вся динамическая емкость сорбента исчерпана. Предложенный подход позволяет оценивать удельную динамическую емкость с точностью, не уступающей экспериментальным измерениям, и существенно упрощает практику непрерывной сорбционной очистки питьевых, технологических и сточных вод. Приведены примеры экспериментально наблюдаемых участков изотерм сорбции и особенности расчета величины динамической емкости сорбента на каждом из них.

Ключевые слова: сорбент; сорбат; динамическая емкость; раствор; поток.

Оценка удельной динамической емкости Q_i — необходимое условие разработки технологии непрерывной сорбционной очистки вод различного назначения. На сегодняшний день универсального способа определения Q_i не существует, хотя предложены многочисленные методы сорбционной очистки вод от самых разных загрязнителей [1 – 13]. Однако они, как правило, относятся к случаю непроточных растворов и могут быть основой технологий, использующих только периодические процессы, что, по понятным причинам, не находит широкого практического применения.

Существующие методы сорбционной очистки проточных растворов [14 – 17] не позволяют оцени-

вать расчетными методами удельную динамическую емкость и ее изменения во времени по мере насыщения активных центров сорбента. Это существенно затрудняет технологические расчеты, необходимые для последующих конструкторских разработок.

Присутствуют и специфические сложности очистки проточных сред, обусловленные тем, что Q_i — функция линейной скорости потока и высоты слоя сорбента, а сам процесс требует при прочих постоянных условиях учета экологических нормативных требований (НТ).

Следует также учитывать, что проскок высокотоксичных сорбатов в пределах разрешенных НТ концентраций на выходе из адсорбера допустим. Такие НТ основаны на предельно-допустимых концентрациях (ПДК) сорбентов, и поэтому необходимо знать концентрацию высокотоксичных поллютантов, выходящих из адсорбера, в любой момент времени τ , от начала процесса. Эта величина на начальных стадиях сорбции часто равна нулю (проскок отсутствует в пределах чувствительности анализа). Затем с ростом продолжительности процесса она оказывается линейной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента РФ № НШ 9730.2016.11

² Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия; e-mail: vits21@mail.ru

³ Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия; e-mail: vits21@mail.ru

⁴ Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия; e-mail: vits21@mail.ru
⁴ Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.

функцией τ , так как сказывается насыщение активных центров сорбента. Соответственно, Q_i также становится функцией τ .

Зависимости, которые в координатах Q_i , τ описывают вид кинетических кривых сорбции, следующие [16, 17]:

$$Q_{\text{до проскока}} = \frac{C_0 V}{m} \int_0^{\tau_{\text{проск}}} \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) d\tau, \quad (1)$$

$$Q_{\text{полного насыщения}} = \frac{C_0 V}{m} \int_0^{\tau_\Sigma} \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) d\tau, \quad (2)$$

где C_0 , V и m — исходная концентрация сорбата, объем раствора, вытекающего из адсорбера, и масса сорбента; C_τ — концентрация сорбата к моменту времени τ_i . При этом

$$\rho = C_\tau / C_0 \quad (3)$$

коэффициент сорбции.

По физическому смыслу ρ — доля сорбированного из раствора загрязнителя к моменту времени τ_i . Таким образом, уравнение (1) описывает начальный этап сорбции, а выражение (2) — общее уравнение кинетической кривой сорбции.

Недостаток метода [16, 17] — необходимость экспериментальной оценки C_τ на всех стадиях процесса.

Цель работы — разработка расчетного метода оценки удельной динамической емкости сорбентов, существенно снижающего объем необходимых экспериментальных исследований при сохранении точности результатов.

Преодолеть вышеотмеченный недостаток можно следующим образом. Запишем аналитическое выражение для участка, на котором величина коэффициента сорбции ρ — линейная функция τ и рассчитывается из зависимости

$$\rho_\tau = (C_0 - C_\tau) / C_0. \quad (4)$$

В этом случае по физическому смыслу ρ_τ характеризует долю сорбированного загрязнителя. Так, при $\rho = 1$ загрязнитель сорбируется полностью (проскок отсутствует), при $\rho_\tau = 0$ сорбция прекращается (динамическая емкость сорбента насыщена).

Очевидно, что величины ρ_τ , получаемые по уравнениям (3) и (4), связаны между собой, и использование той или иной зависимости не влечет за собой каких-либо преимуществ. Принципиальное достоинство предлагаемого подхода — использование линейной зависимости $\rho_\tau = f(\tau)$ на соответствующем участке кинетической кривой, для получения которой достаточно знание координат только двух точек.

На рис. 1 схематически показан чаще всего наблюдаемый экспериментально вид кинетической кривой сорбции ($ABCD$). На кривой выделяются три участка:

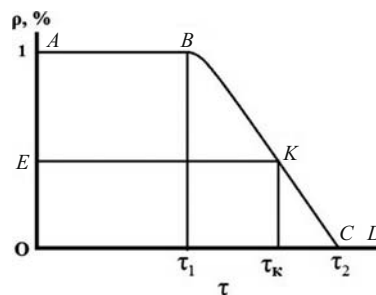


Рис. 1. Схематическая кривая (изотерма) сорбции поллютанта (v и h — const)

AB , BC и CD . На участке AB , соответствующем $\rho(\tau) = 1$, наблюдается полное (в пределах чувствительности анализа) сорбционное удаление сорбата и, следовательно, его проскок отсутствует ($\rho = 1$). На участке BC величина ρ снижается с ростом τ в соответствии с линейной (или близкой к ней) зависимостью (в пределах ошибки эксперимента). В точке C динамическая емкость сорбента полностью насыщается. В связи с этим на конечном участке CD процесс сорбции прекращается ($\rho = 0$). Точка E характеризует предельно-допустимую для конкретного загрязнителя, согласно НТ, ρ_E . Следовательно, в области выше линии EK ($EABK$) концентрация загрязнителя в растворе, выходящем из адсорбера, допустима в соответствии с действующей нормативной базой. При ее изменении (вода питьевая, рыбохозяйственного назначения и др.) соответственно меняется и положение линии EK , которая, тем не менее, всегда остается параллельной оси абсцисс.

Таким образом, динамическая сорбционная емкость — функция τ_i . Обозначим ее на участках AB и BC как $Q_{\text{сорб, AB}}$ и $Q_{\text{сорб, BC}}$. Тогда для полной динамической емкости $Q_{\text{сорб, } \Sigma}$ можно записать

$$Q_{\text{сорб, } \Sigma} = Q_{\text{сорб, AB}} + Q_{\text{сорб, BC}}.$$

Важное значение имеет величина динамической емкости сорбента, характеризующая нормативно разрешенный проскок ($\rho_\tau \geq \rho_E$). Назовем такую величину экологически допустимой и обозначим $Q_{\text{сорб, эд}}$. Для нее имеем

$$Q_{\text{сорб, эд}} = Q_{\text{сорб, AB}} + Q_{\text{сорб, BK}}.$$

Величины Q_i в условиях сорбционной очистки проточных растворов — функция линейной скорости потока (v) и высоты слоя сорбента (h), так как от них зависит время контакта сорбата с сорбентом в адсорбере. Следовательно, при постоянстве природы сорбента и сорбата вид кинетической кривой (протяженность участков AB и BK , а также тангенс угла наклона BC , см. рис. 1) зависит от величин v и h , и в каждом конкретном случае они должны определяться экспериментально.

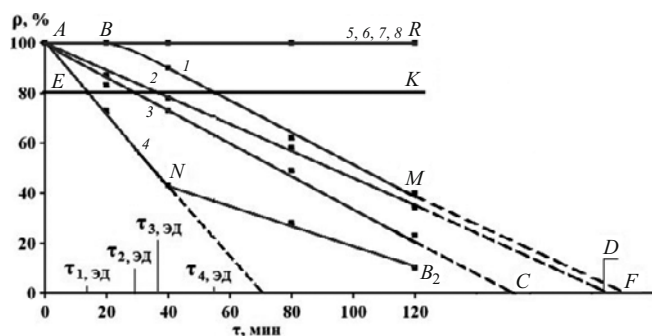


Рис. 2. Зависимость коэффициента сорбции катионов Ni^{2+} 95 %-м концентратом глауконита (1–4) и его композицией с SiO_2 (5–8) от линейной скорости потока v (1 и 5 — 0,1, 2 и 6 — 0,2, 3 и 7 — 0,4, 4 и 8 — 0,5 м/ч), высоты слоя сорбента h (1–4 — 0,5, 5–8 — 1,0 см) и продолжительности сорбции (исходная концентрация сорбата — 0,25 ммоль/л)

Зададим уравнение прямой на участке $\rho = f(\tau)$. Для этого используем точки с координатами $\rho_1 = 1$, $\tau_i = \tau_1$ (точка B) и $\rho_2 = 0$, $\tau = \tau_2$ (точка C, см. рис. 1). Такой подход существенно уменьшает объем необходимых дополнительных экспериментальных данных и временные затраты при сохранении точности получаемых результатов.

Рассмотрим вывод уравнений для расчетов Q_i .

Величину $Q_{\text{сорб, AB}}$ находим из уравнения

$$Q_{\text{сорб, AB}} = q\tau C_0/m, \quad (5)$$

где $q = V_p/\tau_0$ (V_p — объем раствора, вытекающего из адсорбера за фиксированное время τ_0 при заданных v и h сорбента); C_0 и m — начальная концентрация и масса сорбента.

Величина ρ_i на участке AB принята равной 1. Количество вещества N , сорбированное на участке BC к любому моменту времени τ_i , составит

$$N(\tau) = \int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{dN}{d\tau} d\tau.$$

Откуда

$$N(\tau) = V_{\tau,2} \int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{d[C_0(1-\rho)]}{d\tau} d\tau, \quad N(\tau) = C_0 V_{\tau,2} \int_{\tau_1}^{\tau_i} \frac{d(1-\rho)}{d\tau} d\tau.$$

Можно показать, что на линейном участке BC кинетической кривой выполняется зависимость

$$\rho(\tau) = \frac{\tau_2 - \tau_i}{\tau_2 - \tau_1} \quad \text{при} \quad \tau_1 \leq \tau_i \leq \tau_2. \quad (6)$$

Это вытекает из следующих соображений. Для участка BC справедливы уравнения

$$\rho_1 = a\tau_1 + b, \quad (7)$$

$$\rho_2 = a\tau_2 + b. \quad (8)$$

Решение системы уравнений (7) и (8) и приводит к выражению (6).

Учитывая, что при τ_1 $\rho_1 = \rho_B = 1$, а при τ_2 $\rho_2 = \rho_C = 0$, преобразуем зависимость (6) к виду:

$$\rho = A - \tau/B,$$

где $A = \tau_2/(\tau_2 - \tau_1)$, $B = \tau_2 - \tau_1$.

Тогда имеем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{d(A - \tau/B)}{d\tau} \quad \text{и} \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{1}{B}.$$

Следовательно, для $N(\tau)$ участка BC можно записать:

$$N(\tau) = C_0 V_i \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{d\tau}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (9)$$

где V_i — объем раствора, вытекающего из адсорбера в интервале времени от τ_1 до τ_i . С учетом уравнения (9) получаем:

$$N(\tau) = C_0 V_i \frac{\tau_i - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

И окончательно для удельной динамической емкости имеем:

$$Q_{\Sigma} = \frac{C_0}{m} \left[q\tau_1 + \frac{V(\tau_i - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1} \right]. \quad (10)$$

Уравнение для расчета динамической емкости (концентрация раствора по загрязнителю не превышает допустимую НТ) имеет вид

$$Q_{\text{сорб, ЭД}} = \frac{C_0}{m} \left[q\tau_1 + \frac{V_i(\tau_k - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1} \right]. \quad (11)$$

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента сорбции катионов Ni^{2+} 95 %-м концентратом глауконита и его композицией с SiO_2 . Видно, что характер и относительное положение кинетических кривых сорбции зависят от величин v и h и природы сорбента.

Для кривых 1–3 τ_2 находим из пересечения их продолжений (пунктир) с осью абсцисс. В случае кривой 4 предлагаемый подход можно использовать только для продолжительности сорбции (участок AN). Для кривых 2–4 $\tau_1 = 0$.

Величину Q_i на участке AB, а также для процессов сорбции, описываемых кривыми 5–8 (AR), рассчитываем с помощью уравнения (5) (q в этом случае характеризует объем раствора, вытекающего из адсорбера за единицу времени, например, за 1 мин). Необходимо также учитывать, что продолжительность сорбции, начальная концентрация и масса сорбента могут меняться в условиях проводимых экспериментов.

Величину Q_i для процессов, описываемых кинетической кривой 1 при $\tau_i > \tau_B$, определяем по уравнению

(10). При этом τ_1 соответствует времени точки *B*. Аналогично и в случае кривых 2–4, но величина τ_1 принимается равной нулю.

Для расчета $Q_{\text{сорб,эд}}$ используем уравнение (11), соответствующее процессам, описываемым кинетическими кривыми 1–4 (τ_i принимаются равными соответственно $\tau_{1,эд}$, $\tau_{2,эд}$, $\tau_{3,эд}$, $\tau_{4,эд}$) (см. рис. 2).

Таким образом, предложенный способ позволяет рассчитывать удельную динамическую емкость сорбента Q на всех участках кинетической кривой сорбции. В основу метода положена линейная зависимость $Q = f(\tau)$ на участке кривой после начала проскока поллютанта и до полного насыщения сорбционной емкости сорбента. Уравнение зависимости легко устанавливается по координатам двух реперных точек: $\rho = 1$ при τ начала проскока и $\rho = 0$ при τ в момент полного насыщения Q .

ЛИТЕРАТУРА

1. Чиркст Д. Э., Литвинова Т. Е., Черемисина О. В. и др. Изотерма сорбции катионов стронция на глине / Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 755–758.
2. Голдовская-Перистая Л. Ф., Воловичева Н. А., Везенцев А. И. и др. Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидрофлюидными глинами / Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 165–171.
3. Дударева Г. Н., Петухова Г. Н., Нгуен А. Т. Н. и др. Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах / Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–396.
4. Помазкина О. И., Филатова Е. Г., Пожидаев Ю. Н. Адсорбция ионов меди (II) гейландитом кальция / Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 370–374.
5. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К., Свешникова Д. А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит-

- содержащей глине / Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 672–682.
6. Gonzalez A. G., Pokrovsky O. S. Metal adsorption on mosses: Toward a universal absorption model / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 415. P. 169–178.
 7. Srivastava P., Singh B., Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 290. N 1. P. 28–38.
 8. Singh K., Rastogi R., Hasan S. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 290. N 1. P. 61–68.
 9. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319–325.
 10. Lacin O., Bayrak B., Korkut P. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 292. N 2. P. 330–335.
 11. Zhao J., Zhy Y., Wu J. Chitosan-coated mesoporous microspheres of Calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 208–215.
 12. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V. Comparison of aluminium modified natural materials in the removal of fluoride ions / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 254–260.
 13. Liu B., Lu J., Xie Yu. Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan Original Research Article / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 208–215.
 14. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. и др. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области / Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930–937.
 15. Вигдорович В. И., Есина М. Н., Шель Н. В. и др. Сорбция катионов кальция и магния глауконитом из проточных хлоридных растворов / Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 533–543.
 16. Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Grimenes M. I. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed / Hazardous Materials. 2010. Vol. 176. N 2. P. 109–118.
 17. Almedia Neto A. F., Vieira M. G. A., Silva M. G. K. Adsorption and desorption processes for Cooper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent / J. Water Process Engineering. 2014. Vol. 3. N 1. P. 90–97.

Structure and properties investigation

Physical methods of investigation and monitoring

UDC 541.186

EVALUATION OF THE SPECIFIC DYNAMIC CAPACITY OF SORBENTS IN THE PROCESSES OF SORPTION PURIFICATION OF FLOWING (SPILLING) SOLUTIONS OF DIFFERENT ORIGIN AND PURPOSE

© V. I. Vigdorovich, L. E. Tsygankova, N. V. Shel, M. N. Esina,
A. A. Uryadnikov, and N. G. Anufriev

Submitted December 27, 2016.

A method for calculation of the specific dynamic capacity Q_i of sorbents upon sorption purification of flowing solutions at any time is presented. The method is based on the assumption that any isotherm of sorption from flowing solutions includes three characteristic sections: i) initial section of complete sorp-

tion of the ecotoxicant (the sorption coefficient ρ is equal to 1) which can be absent on the isotherm if the adsorbent is incapable of complete extracting of the adsorbate under given process conditions; ii) on the next time interval of the sorption isotherm ρ is a linear function of the process duration $\rho = f(\tau)$, which is observed rather often; iii) on the third time interval of the sorption isotherm $\rho = 0$, since the entire dynamic capacity of the sorbent is depleted to the onset of the interval. This approach allows us to obtain the equation of the sorption process on the second interval using the coordinates of two characteristic points. The developed provides estimation of the Q value with the accuracy not inferior to the experimental data, and substantially simplifies the practice of continuous sorption purification of drinking, technological and waste waters. Examples of experimentally observed sections of sorption isotherms and the specific features of calculating the dynamic capacity of the sorbent on each of them are presented.

Keywords: sorbent; sorbate; dynamic capacity; solution; flow.

REFERENCES

1. Chirkst D. É., Litvinova T. E., Cheremisina O. V. i dr. Sorption isotherm of cations of strontium on clay / Zh. Prikl. Khimii. 2003. Vol. 76. N 5. P. 755 – 758 [in Russian].
2. Goldovskaya-Peristaya L. F., Volovicheva N. A., Vezentsev A. I., et al. Sorption isotherm of ions of strontium on montmorillonite-hydromica clays / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2011. Vol. 11. N 2. P. 165 – 171 [in Russian].
3. Dudareva G. N., Petukhova G. N., Nguen A. T. N., et al. Study of the sorption of nickel (II) ions on carbon sorbents / Fizikokhim. Poverkhn. Zashch. Mater. 2013. Vol. 49. N 4. P. 389 – 396 [in Russian].
4. Pomazkina O. I., Filatova E. G., Pozhidaev Yu. N. Adsorption of copper ions (II) on calcium heulandite / Fizikokhim. Poverkhn. Zashch. Mater. 2015. Vol. 51. N 4. P. 370 – 374 [in Russian].
5. Ramazanov A. Sh., Esmail G. K., Sveshnikova D. A. Kinetics and thermodynamics of sorption of heavy metal ions on montmorillonite-containing clay / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2015. Vol. 15. N 5. P. 672 – 682 [in Russian].
6. Gonzalez A. G., Pokrovsky O. S. Metal adsorption on mosses: Toward a universal absorption model / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 415. P. 169 – 178.
7. Srivastava P., Singh B., Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 290. N 1. P. 28 – 38.
8. Singh K., Rastogi R., Hasan S. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 290. N 1. P. 61 – 68.
9. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319 – 325.
10. Lacin O., Bayrak B., Korkut P. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 292. N 2. P. 330 – 335.
11. Zhao J., Zhy Y., Wu J. Chitosan-coated mesoporous microspheres of Calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 208 – 215.
12. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V. Comparison of aluminium modified natural materials in the removal of fluoride ions / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 254 – 260.
13. Liu B., Lu J., Xie Yu. Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan Original Research Article / J. Coll. Interface Sci. 2014. Vol. 418. N 1. P. 208 – 215.
14. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Nikolenko D. V., et al. Extraction of copper (II) ions and phenol in a flowing solution by glauconite of the Bondar district of the Tambov region / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2010. Vol. 10. N 6. P. 930 – 937 [in Russian].
15. Vigdorovich V. I., Esina M. N., Shel' N. V., et al. Sorption of calcium and magnesium cations by glauconite from flowing chloride solutions / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2016. Vol. 16. N 4. P. 533 – 543.
16. Vieira M. G. A., Almeida Neto A. F., Grimenes M. I. Removal of nickel on Bofé bentonite calcined clay in porous bed / Hazardous Materials. 2010. Vol. 176. N 2. P. 109 – 118.
17. Almedia Neto A. F., Vieira M. G. A., Silva M. G. K. Adsorption and desorption processes for Cooper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent / J. Water Process Engineering. 2014. Vol. 3. N 1. P. 90 – 97.