

АНАЛИЗ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ ДИНАМИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ

© 2019 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, М. В. Дюбанов¹,
О. В. Шаповалова¹, А. А. Соловьянов¹, А. В. Роцин¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ivkump@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018;

после доработки 05.09.2018;

принята в печать 20.09.2018

Проведен сравнительный анализ математических моделей выходных кривых зависимости $C/C_0 = f(t)$, где C_0 и C – соответственно концентрации загрязняющего вещества во входящем в адсорбционную колонку и выходящем из нее водном потоке, а t – текущее время, описывающих удаление загрязняющих веществ из воды. Показано, что в рамках моделей Томаса и BDST (bed depth/service time) зависимость проскоковой концентрации C от времени описывается линейным уравнением $\ln(C_0/C - 1) = a_0 - a_1 t$, где a_0 и a_1 – коэффициенты, имеющие различный смысл для разных моделей. Аппроксимация экспериментальных зависимостей этой линейной теоретической зависимостью позволяет определить эти коэффициенты и затем рассчитать с их помощью параметры процесса адсорбции, в частности константу скорости адсорбции k и динамическую адсорбционную емкость q_m . Величины указанных параметров были определены для описанных в литературных источниках процессов динамической адсорбции Hg(II) на гранулированном активированном угле и активированной углеродной ткани, а также процесса динамической адсорбции нитрат ионов на коммерческом анионите РА408.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, неподвижный слой адсорбента, выходная кривая, константа скорости адсорбции, динамическая адсорбционная емкость, математические модели адсорбции.

DOI: 10.1134/S0207401X1903004X

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод динамической адсорбции в настоящее время широко используется для очистки промышленных отходящих газов, питьевых и сточных вод [1]. Динамическая адсорбция обычно протекает в открытых системах, когда поток газа или жидкости, содержащих загрязняющие вещества (ЗВ), проходит через колонку с адсорбентом, извлекая эти вещества из потока. Важнейшие характеристики колоночной динамической адсорбции можно получить из анализа выходных (проскоковых) кривых, описывающих зависимости концентрации веществ в подвижной фазе на выходе из колонки от времени или элюентного объема растворителя. Чаще всего под выходными кривыми подразумеваются кривые зависимости от времени отношения $C(t)/C_0$, где $C(t)$ – концентрация испытуемого вещества на выходе из сорбционной колонки в момент времени t , а C_0 – исходная концентрация этого вещества на входе в колонку.

Анализ выходной кривой может быть проведен на основе адекватной математической моде-

ли. В одной из наших предыдущих статей [1] мы на основе предварительного анализа форм полученных нами экспериментальных выходных кривых показали, что для описания процесса динамической адсорбции из воздушного потока простейших неорганических соединений типа оксидов азота на цеолитах более всего подходит модель Уилера–Джонаса [2–5].

В настоящей статье представлено исследование динамической адсорбции в неподвижном слое адсорбента некоторых ЗВ, растворенных в воде. Исследование проводилось путем сравнения различных математических моделей [6–10], используемых для описания экспериментальных выходных кривых, взятых из литературных источников.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИНАМИЧЕСКОЙ КОЛОНОЧНОЙ АДСОРБЦИИ

Выбор модели, описывающей динамическую адсорбцию ЗВ в неподвижном слое адсорбента из

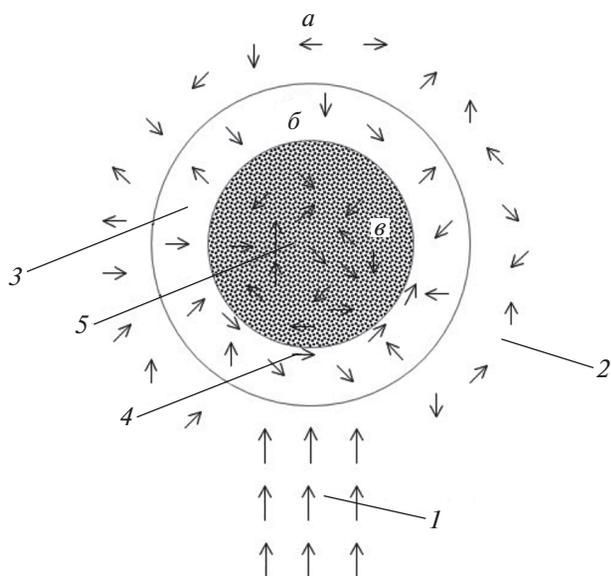


Рис. 1. Схема четырехступенчатой адсорбции ЗВ из жидкой фазы на грануле адсорбента: *a* – жидкая фаза, *б* – область (пленка) раздела жидкость–поверхность адсорбента, *в* – гранула адсорбента; 1 – конвективное перемещение, 2 – молекулярная диффузия, 3 – диффузия в области раздела жидкость–поверхность адсорбента, 4 – поверхностная диффузия, 5 – диффузия в порах адсорбента.

жидкой фазы, основывался на качестве аппроксимации с ее помощью экспериментальных выходных кривых теоретическими. В отличие от адсорбции в системе газ–твердое тело, теоретическое описание динамической адсорбции в системе жидкость–твердое тело затруднено из-за того, что в жидком растворе наблюдается более сложная картина взаимодействий между частицами, участвующими в процессе, большое влияние на который оказывает эффект сольватации.

В общих чертах механизм колоночной динамической адсорбции ЗВ из жидкой фазы в неподвижном слое адсорбента состоит из следующих четырех ступеней (рис. 1):

- массоперенос молекул ЗВ в жидкой фазе, включающий конвективное перемещение (область 1) и молекулярную диффузию (2);
- диффузия в области раздела жидкость–поверхность адсорбента (3);
- массоперенос внутри гранулы, включая поверхностную диффузию (4) и диффузию в порах адсорбента (5);
- реакции адсорбции–десорбции на поверхности гранул и пор.

При выборе модели динамической адсорбции определяющую роль играют уравнение материального баланса (макроскопический закон сохранения массы), уравнение скорости адсорбции и изотерма адсорбции. При этом следует учитывать

особенности адсорбционной системы: адсорбтив, адсорбент, растворитель, условия протекания процесса. Важным аспектом также является общность выбранной модели, так как во многих случаях применимость модели ограничена интервалами изменения времени, концентрации, толщины слоя адсорбента и т.п.

Существенную роль играет механизм диффузии по поверхности гранул адсорбента и в порах. На основе предположения о том, что внутригранулярная диффузия протекает в соответствии с законами Фика, были предложены несколько моделей для описания скорости массопереноса: модель диффузии в порах [11], модель гомогенной поверхностной диффузии [12], смешанная модель диффузии в порах и на поверхности [13]. Здесь можно также отметить модель линейной движущей силы [14], которой соответствует линейная форма уравнения для скорости внутригранулярной диффузии, и модель теории распространения волны [15].

Теоретические выходные кривые для перечисленных моделей рассчитываются в общем случае в численном виде путем решения дифференциальных уравнений в частных производных с начальными и граничными условиями, что затрудняет анализ экспериментальных выходных кривых. Вместе с тем существует несколько приведенных ниже моделей, в которых выходные кривые описываются простыми аналитическими выражениями.

Модель Бохарта–Адамса [16–18]

Данная модель вначале была получена в процессе изучения адсорбции ЗВ в воздушном потоке. Бохарт и Адамс представили на рассмотрение эту модель в ходе исследований по адсорбции хлора на древесном угле [16]. Они предположили, что скорость адсорбции хлора в сорбционной колонке пропорциональна его концентрации в воздухе и в остаточной адсорбционной емкости древесного угля. Следуя этим предположениям, можно показать, что процесс адсорбции ЗВ из потока воздуха на поверхность адсорбента описывается следующей системой уравнений [19]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial z} &= -\frac{k_{BA} q \rho C}{u}, \\ \frac{\partial q}{\partial t} &= -k_{BA} q C, \end{aligned} \tag{1}$$

где *C* (мг/мл) – концентрация ЗВ в воздушном потоке, *z* (см) – расстояние от начала сорбционного слоя до рассматриваемой точки вдоль его оси, *t* (мин) – текущее время, *q* (мг/г) – остаточная сорбционная емкость адсорбента в момент времени *t*, *ρ* (г/см³) – удельный вес (объемная плотность) адсорбента, *u* (см/мин) – линейная скорость потока, *k_{BA}* (мл · мг⁻¹ · мин⁻¹) – константа скорости адсорбции Бохарта–Адамса.

Учитывая начальные и граничные условия, т.е. $q = q_m$ при $t = 0$ и $C = C_0$ при $z = 0$, где q_m (мг/г) – динамическая адсорбционная емкость (ДАЕ) адсорбента (максимальная возможная концентрация ЗВ в адсорбенте), C_0 (мг/мл) – начальная (исходная) концентрация ЗВ в воздухе, и решая систему уравнений (1), получим соотношение, описывающее зависимость величины C/C_0 от времени t , наблюдаемую для процесса динамической адсорбции ЗВ согласно модели Бохарта–Адамса:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \ln\left[\exp\left(k_{BA}q_m \frac{H\rho}{u}\right) - 1\right] - k_{BA}C_0t; \quad (2)$$

здесь H (см) – толщина слоя адсорбента в колонке.

Отметим, что уравнение Бохарта–Адамса справедливо для зависимости C/C_0 от t на начальном участке выходной кривой, т.е. для малых значений t [17].

Модель BDST [20]

Если $\exp(k_{BA}q_m H\rho/u) \gg 1$, уравнение (2) значительно упрощается и принимает вид

$$t = \frac{q_m H\rho}{C_0 u} - \frac{1}{k_{BA}C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right). \quad (3)$$

Эта модель часто обозначается в литературе словосочетанием “толщина слоя/срок службы” (“bed depth/service time” (BDST)) [17, 18] и характеризуется линейной зависимостью между толщиной H слоя адсорбента в колонке и временем t его действия до проскока ЗВ. Часто формула зависимости проскоковой концентрации от времени (выходная кривая) для модели BDST представляется в виде

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA}q_m H\rho}{u} - k_{BA}C_0t. \quad (4)$$

Как уже отмечалось выше, эта модель основана на предположении, что скорость сорбции контролируется реакцией на поверхности между адсорбатом и оставшейся частью непрореагировавшего адсорбента.

Модель Юна–Нельсона [8, 21–23]

Юн и Нельсон [21] разработали эту относительно простую модель для описания процесса динамической адсорбции и проскока адсорбтива в сорбционном слое активированного угля. Для этой модели справедлива следующая формула:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_{YN}t_{1/2} - k_{YN}t, \quad (5)$$

где k_{YN} (мин⁻¹) – константа скорости адсорбции Юна–Нельсона, $t_{1/2}$ (мин) – время, когда концентрация адсорбтива в потоке достигает значения в $0.5C_0$.

Модель Юна–Нельсона является одной из наиболее простых из существующих моделей, и для ее применения не требуется никаких дополнительных данных относительно характеристик адсорбтива, типа адсорбента и физических свойств сорбционного слоя. Хотя уравнения Бохарта–Адамса (2) и Юна–Нельсона (5) были вначале получены для описания адсорбции вещества из воздушного потока [16, 21], в дальнейшем было показано, что они хорошо описывают динамическую адсорбцию из водной среды [8, 17, 18, 22].

Модель Томаса (Thomas)

Модель Томаса основана на предположении о том, что обратимая реакция адсорбции описывается кинетическим уравнением второго порядка и что зависимость количества адсорбированного ЗВ от его концентрации в подвижной фазе удовлетворяет уравнению изотермы Ленгмюра [9, 10]. Теоретически эта модель подходит для описания адсорбционного процесса, в котором внешнее и внутреннее диффузионное сопротивление чрезвычайно мало [8]. Отметим, что модель Томаса чаще всего используется для описания поведения выходных кривых динамической адсорбции веществ из водных растворов в неподвижном слое адсорбента. Согласно этой модели зависимость от времени t (мин) концентрации ЗВ на выходе из сорбционной колонки, C (мг/мл), описывается уравнением

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_{Th} \frac{q_m M}{Q} - k_{Th} C_0 t, \quad (6)$$

где k_{Th} (мл · мг⁻¹ · мин⁻¹) – константа скорости адсорбции Томаса, M (г) – масса адсорбента в колонке, Q (мл/мин) – объемная скорость потока очищаемого раствора.

Поскольку

$$\frac{H\rho}{u} = \frac{HS\rho}{uS} = \frac{M}{Q}, \quad (7)$$

где S (см²) – площадь поперечного сечения слоя адсорбента в колонке, уравнения (4) и (6) формально различаются между собой только константами скорости адсорбции k_{BA} и k_{Th} , и, следовательно, модели BDST и Томаса, несмотря на различные предположения и процедуры, используемые при их разработке, описываются одинаковыми уравнениями зависимости проскоковой концентрации ЗВ от времени. При этом надо учитывать, что модель Бохарта–Адамса и полученная на ее основе модель BDST хорошо описывают зависимость C/C_0 от t только на начальном участке выходной кривой [17], тогда как модель Томаса справедлива на всем интервале изменения t .

Таблица 1. Значения параметров a_0 и a_1 в уравнении (8) для различных моделей

Уравнение/модель	a_0	a_1
(4)/BDST	$\frac{k_{BA}q_m H \rho}{u}$	$k_{BA}C_0$
(5)/Юна–Нельсона	$k_{YN}t_{1/2}$	k_{YN}
(6)/Томаса	$k_{Th} \frac{q_m M}{Q}$	$k_{Th}C_0$

Примечание: $k_{BA} = k_{Th} = k$.

Отличительной чертой моделей BDST, Юна–Нельсона и Томаса является линейная зависимость величины $\ln(C_0/C - 1)$ от времени t (ср. уравнения (4), (5) и (6)). Заметим сразу, что в рамках этих же моделей линейная зависимость от времени наблюдается и для функции $\ln\{C/(C_0 - C)\}$, которая равна $-\ln(C_0/C - 1)$.

Из уравнений (4) или (6) видно, что, построив экспериментальные зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , можно определить величины $k_{BA}q_m H \rho / u$ или $k_{Th} q_m M / Q$ (отсечки на оси ординат) и $k_{BA}C_0$ или $k_{Th}C_0$ (тангенсы угла наклона).

Модель Юна–Нельсона существенно отличается от двух других моделей тем, что тангенс угла наклона прямой зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t в уравнении (5) равен строго константе скорости адсорбции Юна–Нельсона k_{YN} и не зависит от каких-либо других параметров процесса, тогда как соответствующие тангенсы угла наклона в моделях BDST и Томаса зависят еще (пропорциональны) и от исходной концентрации ЗВ в растворе, C_0 . Это обстоятельство дает возможность уста-

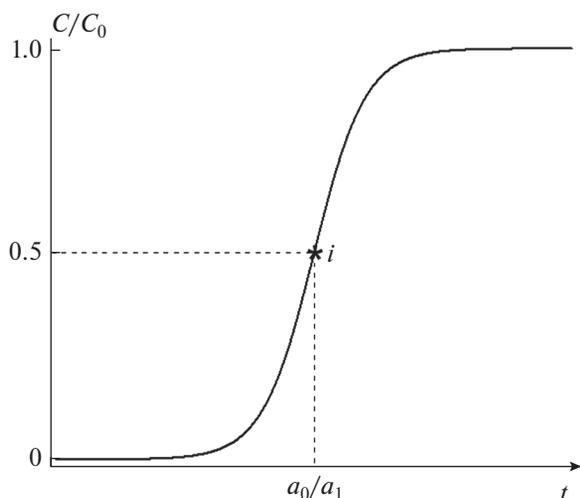


Рис. 2. Логистическая кривая, описываемая уравнением (9).

новить, какой именно моделью может быть описан рассматриваемый процесс динамической адсорбции.

Уравнения (4)–(6) можно условно представить в идентичном виде:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a_0 - a_1 t, \quad (8)$$

где параметры a_0 и a_1 в разных уравнениях имеют различные значения, указанные в табл. 1.

Отметим, что все приведенные в табл. 1 параметры положительны: $k_{BA}, q_m, H, \rho, u, k_{YN}, t_{1/2}, M, k_{Th}, Q, C_0 > 0$, а следовательно, a_0 и $a_1 > 0$.

Преобразовав (8), получим выражение для выходной кривой:

$$y = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}. \quad (9)$$

Формула (9) при $a_0, a_1 > 0$ описывает логистическую кривую возрастающего вида [6, 24, 25] (рис. 2). Отличительными особенностями таких кривых являются:

- асимптота $y = 1$ при $t \rightarrow +\infty$;
- асимптота $y = 0$ при $t \rightarrow -\infty$;
- точка перегиба с координатами $t = a_0/a_1, y = 0.5$;
- выпуклость вниз при $t < a_0/a_1$ и выпуклость вверх при $t > a_0/a_1$;
- угол наклона функции $y = y(t)$ стремится к нулю только при $t \rightarrow \pm\infty$;
- функция $y = y(t)$ непрерывна на всем интервале $-\infty < t < +\infty$.

Кроме того, для логистических кривых, описываемых уравнением типа (9), характерна симметрия, элементом которой является центр инверсии i , показанный на рис. 2 и расположенный в точке перегиба с координатами $t = a_0/a_1, y = 0.5$. Подчеркнем, что имеется в виду симметрия не отдельно взятой кривой, а симметрия кривой, находящейся в системе координат.

Чтобы показать, что при операции инверсии логистическая кривая переходит в точно такую же кривую, рассмотрим преобразование уравнения (9) в ходе операции инверсии координат. Инверсию координат $t \rightarrow t'$ и $y \rightarrow y'$ относительно точки i можно представить в виде: $y = 1 - y', t = 2a_0/a_1 - t'$. При таком преобразовании координат выражение (9) примет вид

$$1 - y' = \left[1 + \exp\left\{ a_0 - a_1 \left(\frac{2a_0}{a_1} - t' \right) \right\} \right]^{-1}. \quad (10)$$

Дальнейшие преобразования показывают, что выражение (10) может быть приведено к виду, идентичному (9):

$$y' = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t')}. \quad (11)$$

Полученный результат подтверждает наличие инверсионной симметрии у логистической кривой, показанной на рис. 2. Отметим, что к аналогичному результату приводят также операция поворота кривой вокруг оси C_2 , проходящей через точку i и перпендикулярной плоскости (y, t) , на угол 180° , и последовательные две операции отражения в плоскостях σ_v , перпендикулярных плоскости (y, t) , проходящих через точку i и показанных на рис. 2 штриховыми линиями.

Следует подчеркнуть, что данная симметрия свойственна выходным кривым динамической адсорбции, описываемой моделями BDST, Юна–Нельсона и Томаса, для которых характерна линейная зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от t , описываемая в обобщенном виде уравнением (8). Однако эксперимент часто демонстрирует отклонение этой зависимости от линейности.

Некоторые исследователи [6, 19] подметили математическую аналогичность логистического вида зависимостей от времени проскоковых концентраций в условиях динамической адсорбции вещества на адсорбентах с конечной адсорбционной способностью и роста народонаселения в различных странах [26, 27]. По аналогии с теоретическим анализом роста народонаселения было предложено в случае отклонения хода экспериментальной зависимости $\ln(C_0/C - 1) = f(t)$ от прямой линии использовать ее обобщенную версию в виде степенного ряда [28]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \sum_{i=0}^N b_i t^i. \quad (12)$$

Сравнивая выражения (8) и (12), получим, что $b_0 = a_0$ и $b_1 = -a_1$.

Выражение для выходной кривой в таком случае примет вид

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\sum_{i=0}^N b_i t^i\right)}. \quad (13)$$

В следующем разделе статьи некоторые экспериментальные зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , взятые из литературных источников, будут аппроксимированы с помощью уравнений (8) или (12). Для простоты изложения в дальнейшем мы не будем различать модели BDST и Томаса и будем называть их моделью BDST. Константу скорости адсорбции для этих модели обозначим как k ($\text{мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПРОСКОКОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АДСОРБТИВА ОТ ВРЕМЕНИ

Экспериментальные выходные кривые для различных систем адсорбтив–адсорбент могут

Таблица 2. Условия экспериментов

H , см	u , см/мин	C_0 , мг/мл
8	10.167	0.05
10	7.167	0.10
15	5	0.15

более или менее отклоняться от “идеального” вида симметричной логистической кривой, показанной на рис. 2. Этот факт однозначно связан с возможностью (или невозможностью) описать экспериментальную зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от времени прямой линией: чем более “идеальна” логистическая кривая, тем больше вероятность линеаризации данной зависимости. Рассмотрим несколько примеров описания экспериментальных зависимостей, взятых из научной литературы, в линейных (см. (8)) или/и нелинейных (см. (12)) координатах и последующих расчетов параметров адсорбционных процессов.

Динамическая адсорбция ионов Hg(II) на неподвижном слое активированного угля

В работе [29] представлено исследование адсорбции ионов Hg(II) на активированной углеродной ткани (АУТ) фирмы “HEG” (Bhopal, India) и гранулированном активированном угле марки I-50 (ГАУ) фирмы “Carbons Private Limited” (Ankleshwar, India) в динамическом режиме в колонном реакторе непрерывного действия в процессе очистки воды. Условия экспериментов, описанных в этой работе, в пересчете на используемые в нашей статье единицы измерений, приведены в табл. 2. Отметим, что наборы фиксированных значений параметров одинаковы во всех экспериментах с участием различных адсорбентов.

Во всех описанных в статье [29] опытах первичные данные представлялись в виде выходных кривых, т.е. зависимостей C/C_0 от t . Математическая обработка результатов эксперимента проводилась в рамках модели BDST с использованием уравнения (3). В частности, в работе [29] были построены и аппроксимировались прямыми линиями зависимости t от H . В настоящей статье обработка первичных данных, взятых из статьи [29], также была проведена в соответствии с моделью BDST, однако с использованием уравнения (4) или обобщенной формулы (8). Конкретно строились зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , в результате аппроксимации которых прямыми линиями определялись параметры, представленные в табл. 1.

На наш взгляд, такой подход дает более наглядное представление о процессе адсорбции и облегчает математическую обработку. С учетом выражения (7) полученные при таком рассмотрении выводы соответствуют также модели Томаса.

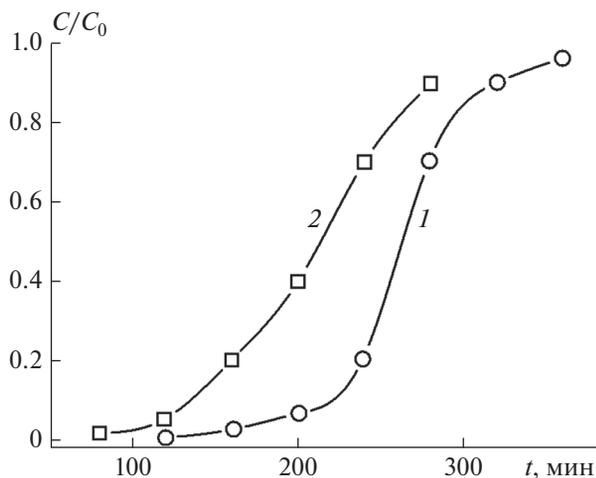


Рис. 3. Выходные кривые для динамической адсорбции Hg(II) на адсорбентах АУТ (1) и ГАУ (2); $H = 10$ см, $C_0 = 0.05$ мг/мл, $u = 7.167$ см/мин [28].

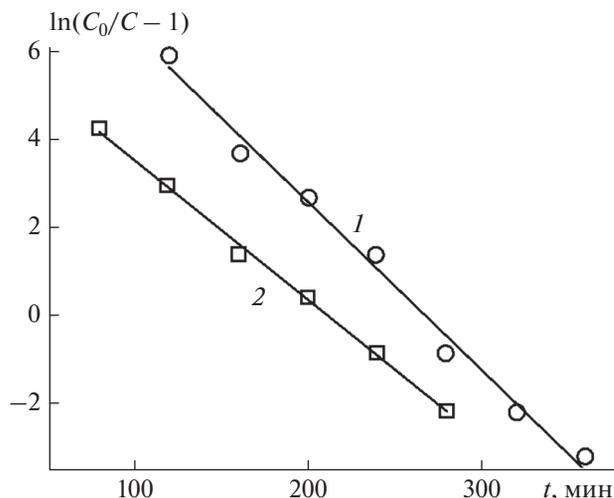


Рис. 4. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для динамической адсорбции Hg(II) на адсорбентах АУТ (1) и ГАУ (2), построенные по данным работы [28], показанным на рис. 3.

К сожалению, в работе [29] не приведены значения удельных весов ρ (объемных плотностей) используемых авторами адсорбентов, которые необходимы для математической обработки экспериментальных данных. Однако нам удалось восполнить этот недостаток описанным ниже способом.

На рис. 3 показаны выходные кривые, построенные по данным статьи [29], описывающие адсорбцию ртути на двух типах адсорбентов: АУТ и ГАУ. Условия эксперимента приведены в подписи к этому рисунку.

В соответствии с уравнением (8) нами были построены зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , для чего были использованы величины C/C_0 , взятые из рис. 3. Полученные зависимости в спрямляющих координатах показаны на рис. 4. Параметры a_0 и a_1 показанных на этом рисунке прямых линий, определенные в ходе аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (8), приведены в табл. 3.

Константы скорости адсорбции, как следует из табл. 1, рассчитывались по формуле

$$k = k_{BA} = a_1/C_0, \tag{14}$$

а удельный вес адсорбентов – по формуле:

Таблица 3. Определенные в процессе аппроксимации параметры a_0 и a_1 , а также заданные и рассчитанные параметры условий эксперимента по динамической адсорбции Hg(II) на адсорбентах АУТ и ГАУ

Адсорбенты	a_0	a_1	R^2	k	q_m	ρ
АУТ	10.196	0.0381	0.989	0.763	52.077	0.184
ГАУ	6.682	0.0316	0.997	0.633	13.31	0.568

$$\rho = \frac{a_0 u}{k q_m H}. \tag{15}$$

Динамическая адсорбционная емкость адсорбента q_m , зависящая от скорости u жидкости в колонке, была определена экспериментально в работе [29].

Отметим, что рассчитанная нами величина удельного веса АУТ $\rho = 0.184$ г/см³ лежит в пределах обычных значений объемной плотности активированных углеродных тканей. Например, для таких тканей производства Purair Carbon Filter Company (Китай) значения этих величины находятся в интервале 0.06–0.3 г/см³. Рассчитанная величина удельного веса ГАУ $\rho = 0.568$ г/см³ близка к объемной плотности гранулированного активированного угля марки KG-CAB (0.551 г/см³) производства UES (Ueda Environmental Solutions) Co., Ltd. Определенные нами величины удельного веса использованы ниже при обработке последующих экспериментов. Некоторые параметры условий данного эксперимента содержатся в подписи к рис. 3. В табл. 3 приведены также коэффициенты детерминации R^2 , значения которых (~0.99) указывают на высокое качество аппроксимации экспериментальных данных прямыми линиями.

Влияние на процесс адсорбции ртути скорости раствора в неподвижном слое адсорбента

Используя предложенный подход, мы обработали экспериментальные данные из статьи [29], относящиеся к выходным кривым, полученным для динамической адсорбции ртути на АУТ и ГАУ при трех скоростях очищаемых растворов и трех толщинах неподвижного слоя адсорбента, величины которых показаны в табл. 2.

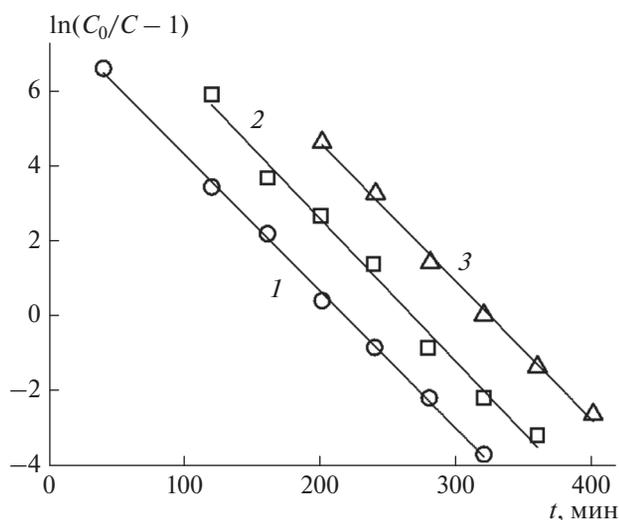


Рис. 5. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для динамической адсорбции $\text{Hg}(\text{II})$ на адсорбенте АУТ при разных скоростях очищаемых растворов (см/мин): $u = 10.167$ (1), 7.167 (2), 5.0 (3); $H = 10$ см, $C_0 = 0.05$ мг/мл.

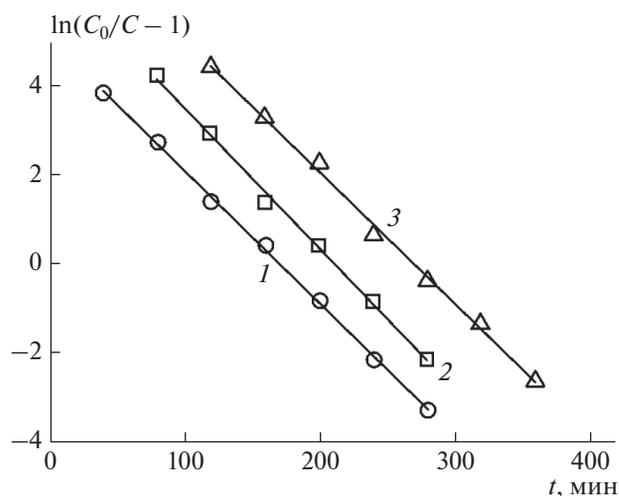


Рис. 6. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для динамической адсорбции $\text{Hg}(\text{II})$ на адсорбенте ГАУ при разных скоростях очищаемых растворов (см/мин): $u = 10.167$ (1), 7.167 (2), 5.0 (3); $H = 10$ см, $C_0 = 0.05$ мг/мл.

На рис. 5 и 6 приведены построенные нами зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для АУТ и ГАУ соответственно. В подписях к этим рисункам указаны условия экспериментов. Как видно из рисунков, экспериментальные точки с малым разбросом ложатся на прямые линии во всех опытах по динамической адсорбции при различных скоростях очищаемой жидкости в неподвижном слое адсорбента.

Прямые линии получены путем аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (8). Значения параметров a_0 и a_1 прямых линий, определенные в ходе аппроксимации, даны в табл. 4. Там же приведены значения коэффициентов детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 \sim 0.99$), константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбентов q_m для различных скоростей очистки, рассчитанные по формулам табл. 1. При расчетах использовались величины удельного ве-

са адсорбентов ρ , определенные в предварительных опытах и представленные в табл. 3.

Значения коэффициентов детерминации (~ 0.99) указывают на высокую точность подгонки и линейность зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t при малом разбросе экспериментальных величин относительно аппроксимирующих прямых линий. Из рис. 5 и 6 видно, что углы наклона прямых относительно осей координат как для АУТ, так и для ГАУ близки между собой. На этот факт указывает также близость показанных в табл. 4 значений параметров a_1 , относящихся к этим адсорбентам.

Поскольку для модели ВДСТ $a_1 = k C_0$ (табл. 1), а эксперименты проводились при одной и той же начальной концентрации раствора C_0 (0.05 мг/мл), константы скорости адсорбции k для каждого из адсорбентов имеют близкие значения, лежащие в интервалах $0.732\text{--}0.763$ $\text{мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ для АУТ и $0.592\text{--}0.633$ $\text{мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ для ГАУ. При этом

Таблица 4. Величины параметров a_0 и a_1 аппроксимирующих прямых, показанных на рис. 5 и 6, и рассчитанные значения параметров соответствующих им адсорбционных процессов

Адсорбенты	u	a_0	a_1	R^2	k	q_m
АУТ	10.167	7.958	0.0366	0.999	0.732	60.084
	7.167	10.196	0.0381	0.989	0.763	52.078
	5	11.998	0.037	0.996	0.74	44.067
ГАУ	10.167	5.086	0.0298	0.999	0.596	15.264
	7.167	6.682	0.0316	0.997	0.633	13.31
	5	8.00	0.0296	0.996	0.592	11.886

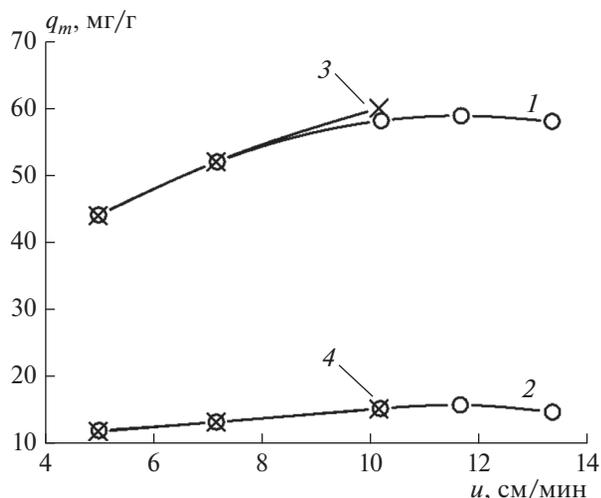


Рис. 7. Зависимости ДАЕ адсорбента от линейной скорости потока жидкости: 1, 2 (—○—) — экспериментальные данные [28]; 3, 4 (—×—) — рассчитанные величины q_m (табл. 4); 1, 3 — АУТ; 2, 4 — ГАУ; $H = 10$ см, $C_0 = 0.05$ мг/мл.

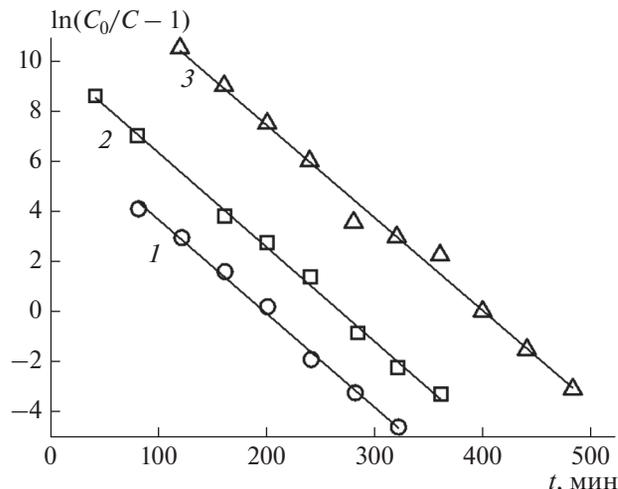


Рис. 8. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для динамической адсорбции Hg(II) на адсорбенте АУТ при разных толщинах H (см) неподвижного слоя адсорбента: 8 (1), 10 (2), 15 (3); $u = 7.167$ см/мин, $C_0 = 0.05$ мг/мл.

среднее линейное отклонение $\sum_{i=1}^N |k_i - \bar{k}|/N$ величин k не превышает 2.4% для АУТ и 4.1% для ГАУ.

Используя значения величин u , a_0 , k , H (табл. 4) и ρ (табл. 3), мы рассчитали зависящую от скорости раствора ДАЕ адсорбентов q_m с помощью формулы (см. табл. 1)

$$q_m = \frac{a_0 u}{k H \rho} \quad (16)$$

Рассчитанные величины q_m приведены в табл. 4 и показаны на рис. 7 в сопоставлении со значениями q_m , определенными в работе [29] экспериментально. Как видно из этого рисунка, рассчитанные величины q_m с высокой точностью совпадают с экспериментальными. Небольшое отклонение наблюдается только для АУТ (кривая 3) при скорости потока жидкости $u = 10.167$ см/мин.

Напомним, что при расчетах мы использовали значения объемных плотностей адсорбентов ρ , рассчитанные нами в ходе обработки данных экспериментов [29] по адсорбции на АУТ и ГАУ лишь при одной скорости жидкости: 7.167 см/мин. Совпадение расчетных и экспериментальных данных для других скоростей указывает на адекватность предложенного нами подхода к математической обработке результатов эксперимента.

Влияние на процесс адсорбции ртути толщины неподвижного слоя адсорбента

Аналогично тому, как это было сделано в предыдущем подразделе, нами были построены зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , рассчитанные по

данным [29], полученным в экспериментах по адсорбции ртути на АУТ и ГАУ при трех значениях толщины H неподвижного слоя этих адсорбентов, приведенных в табл. 2. Эти зависимости представлены на рис. 8 и 9 (в подписях к рисункам указаны условия экспериментов). Как видно из этих рисунков, экспериментальные точки с малым разбросом ложатся на прямые линии во всех опытах по динамической адсорбции при различных толщинах неподвижного слоя адсорбента, за исключением адсорбции на ГАУ при толщине слоя адсорбента 8 см, когда ход зависимости с большей точностью может быть описан параболой, показанной на рис. 9 штриховой линией.

Прямые линии получены путем аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (8). Парабола рассчитана в процессе аппроксимации с использованием уравнения (12) при $N = 2$.

Параметры a_0 и a_1 прямых линий, определенные в ходе аппроксимации, даны в табл. 5. Там же приведены значения коэффициентов детерминации $R^2 > 0.99$, указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями. Как уже отмечалось, исключение составляет попытка аппроксимации прямой линией вышеупомянутой зависимости по адсорбции ртути на ГАУ при толщине слоя адсорбента 8 см. Коэффициент детерминации в этом случае невысокий и равен 0.975, тогда как при описании параболой он составляет 0.994.

В табл. 5 приведены также значения константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбентов q_m в опытах для различных толщин неподвижного слоя, рассчитанные по формулам табл. 1. При

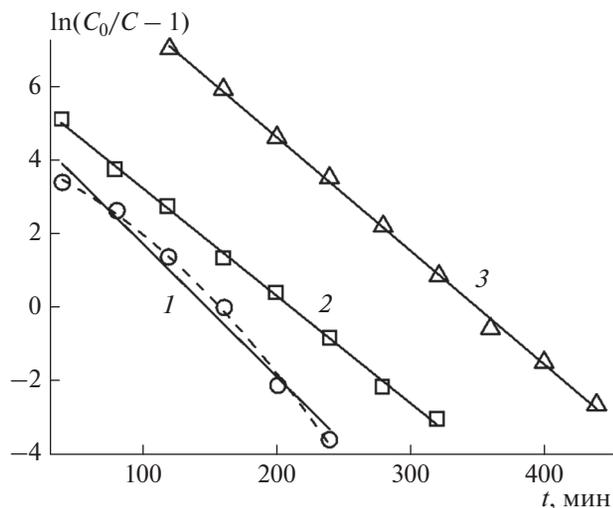


Рис. 9. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t для динамической адсорбции Hg(II) на адсорбенте ГАУ при разных толщинах H (см) неподвижного слоя адсорбента: 8 (1), 10 (2), 15 (3); $u = 7.167$ см/мин, $C_0 = 0.05$ мг/мл.

расчетах использовались величины удельного веса адсорбентов ρ , определенные в предварительных опытах и представленные в табл. 3. Рассчитанные значения константы скорости адсорбции ртути, k , на АУТ при разных толщинах неподвижного слоя близки между собой ($0.741-0.755$ мл \cdot мг $^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$) и практически совпадают с величинами констант, полученными в экспериментах по адсорбции на АУТ при различных скоростях очищаемой жидкости u : $0.732-0.763$ мл \cdot мг $^{-1}$ \cdot мин $^{-1}$ (табл. 4). Среднее линейное отклонение величин k , измеренных при разных толщинах неподвижного слоя АУТ, не превышает 1%.

Прямые зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t , соответствующие разным значениям H , параллельны

друг другу (рис. 8) с учетом того, что тангенсы a_1 угла наклона прямых относительно оси абсцисс близки между собой ($0.0371-0.0377$). Этого следовало ожидать, так как $a_1 = kC_0$ (табл. 1), исходные концентрации C_0 во всех этих экспериментах одинаковые (0.05 мг/мл) и константы скорости от толщины неподвижного слоя адсорбента H не зависят.

В табл. 5 даны значения коэффициентов параболы b_0, b_1, b_2 . Используя величины b_0 и b_1 , ($|b_2| \ll |b_0|, |b_1|$) и предположив, что $a_0 = b_0$ и $a_1 = -b_1$, с помощью формул табл. 1, мы формально рассчитали значения k и q_m . Последние очень сильно отличаются от значений, полученных для других толщин неподвижного слоя адсорбента. В качестве единственного объяснения данного факта можно предположить случайную или грубую ошибку эксперимента.

Динамическая адсорбция нитрат-ионов на неподвижном слое анионита.

Зависимость процесса адсорбции от исходной концентрации раствора

В статье [30] представлены результаты исследований адсорбции ионов NO_3^- на анионите С1-формы Purolite (P) A408 производства фирмы "Samyang Company Ltd." в динамическом режиме в колоночном реакторе непрерывного действия в процессе очистки поверхностных и грунтовых вод. Условия экспериментов, описанных в этой статье, в пересчете на используемые в нашей статье единицы измерений, приведены в табл. 6, где D – внутренний диаметр колонки, M – навеска адсорбента в колонке, C_0 – исходная концентрация NO_3^- .

Таблица 5. Величины параметров a_0 и a_1 аппроксимирующих прямых, показанных на рис. 8 и 9, и значения рассчитанных параметров соответствующих им адсорбционных процессов

Адсорбенты	H	a_0	a_1	R^2	k	q_m	
АУТ	8	7.407	0.0375	0.994	0.75	48.122	
	10	10.098	0.0377	0.997	0.755	52.137	
	15	14.833	0.0371	0.991	0.741	51.962	
ГАУ	8	5.326	0.0361	0.975	0.722	11.625	
	10	6.14	0.0292	0.998	0.584	13.250	
	15	10.773	0.0309	0.999	0.618	14.661	
	8*	b_0	b_1	b_2	0.9942	0.267	24.304
		4.114	-0.0133	-8.145E-5			

* Аппроксимация параболой.

Таблица 6. Условия эксперимента

Параметр	Единицы изм.	Значение
<i>H</i>	см	2.7
		5.4
<i>D</i>	см	1.2
<i>M</i>	г	2.0
		4.0
ρ	г/см ³	0.655
<i>u</i>	см/мин	106.16
		159.24
<i>C</i> ₀	мг/мл	0.0072
		0.0145
		0.0218

Поскольку в статье [30] значения *H* не указаны, они рассчитывались с использованием величин *M*, *D*, ρ по формуле

$$H = \frac{4M}{\pi D^2 \rho}. \tag{17}$$

В описанных в статье [30] опытах по динамической адсорбции нитрат-ионов на неподвижном слое анионита первичные данные представлялись в виде выходных кривых, т.е. зависимостей *C/C*₀ от объема раствора *V*, прошедшего через экспериментальную колонку. Для единообразия и удобства изложения мы пересчитали выходные

кривые, представив их в виде зависимостей *C/C*₀ от времени *t*.

Аналогично тому, как это было сделано выше при рассмотрении адсорбции ртути на активированных углях, обработка первичных данных, взятых из статьи [30], также была проведена в соответствии с моделью BDST с использованием уравнения (4) или обобщенной формулы (8). Конкретно строились зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от *t*, в результате аппроксимации которых прямыми линиями определялись параметры, представленные в табл. 1. Как уже отмечалось выше, с учетом выражения (7) полученные выводы соответствуют также модели Томаса.

На рис. 10 показаны построенные нами зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от *t* для динамической адсорбции нитрат-ионов на анионите РА408 при трех различных исходных концентрациях раствора *C*₀, значения которых показаны в табл. 6 (в подписях к рисункам указаны условия экспериментов).

Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки не ложатся на прямые линии во всех опытах по динамической адсорбции при различных исходных концентрациях адсорбтива.

Кривые линии получены путем аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (12). Оказалось, что удовлетворительная подгонка получается при *N* = 2, т.е. с помощью парабол.

Значения параметров парабол *b*₀, *b*₁, *b*₂, определенные в ходе аппроксимации, даны в табл. 7. Там же приведены значения коэффициентов детерминации *R*², указывающие на высокое качество описания экспериментальных зависимостей полиномами второй степени (*R*² > 0.99), а также значения константы скорости адсорбции *k* и ДАЕ адсорбентов *q*_м.

Величины *k* и *q*_м рассчитывались с помощью формул

$$k = -b_1/C_0 \tag{18}$$

и

$$q_m = \frac{b_0 u}{k H \rho} \tag{19}$$

с учетом того, что *b*₀ = *a*₀ и *b*₁ = -*a*₁ (см. табл. 1 и выражения (8) и (12)).

Хотя экспериментальные зависимости аппроксимировались уравнением (12) для *N* = 2, а не (8), при расчете параметров *k* и *q*_м мы воспользовались выражениями (18), (19) – аналогами формул (14), (16), выведенных для линейной зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от *t*. Возможность такого подхода объясняется тем обстоятельством, что $|b_2| \ll |b_0|, |b_1|$ (см. табл. 7).

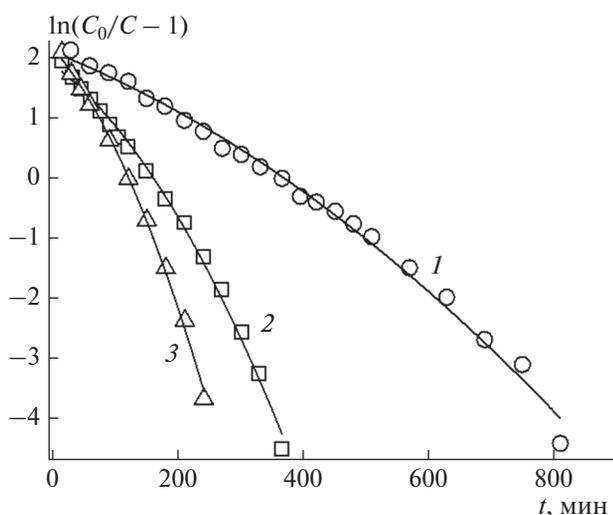


Рис. 10. Зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от *t* для динамической адсорбции нитрат-ионов на анионите РА408 при разных исходных концентрациях раствора *C*₀ (мг/мл): 0.0072 (1), 0.0145 (2), 0.0218 (3); *H* = 5.4 см, *u* = 159.24 см/мин.

Таблица 7. Величины коэффициентов b_0 , b_1 , b_2 аппроксимирующих парабол, показанных на рис. 10, и значения рассчитанных параметров соответствующих им адсорбционных процессов

C_0	b_0	b_1	b_2	R^2	k	q_m
0.0072	2.0928	-0.00414	-4.172E-6	0.99259	0.571	164.972
0.0145	1.88483	-0.00773	-2.473E-5	0.99569	0.532	159.635
0.0218	2.15583	-0.01183	-4.875E-5	0.99728	0.542	179.141

На рис. 11 показана зависимость $-b_1$ от C_0 , получаемая по уравнению

$$-b_1 = k/C_0. \quad (20)$$

Значения, рассчитанные из экспериментальных данных (табл. 7), показаны на этом рисунке кружками. Сплошная линия получена в результате аппроксимации зависимости $-b_1$ от C_0 соотношением (20). Штриховая линия является продолжением сплошной. Видно, что она практически проходит через начало координат: отсечка на оси ординат, рассчитанная в ходе аппроксимации, равна $2.33 \cdot 10^{-4}$. Все это указывает на правомерность использования уравнения (18) для расчета констант скорости адсорбции k нитрат-ионов на анионите Cl-формы РА408, хотя зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t не описываются прямыми линиями. Отметим, что величины k практически не зависят от C_0 , их среднее линейное отклонение при $\bar{k} = 0.548$ составляет 4%.

Значения q_m находятся в интервале 159–179 мг/г (табл. 7). Как видно, их разброс более значителен: среднее линейное отклонение равно 6.8%. Это можно объяснить тем, что точка пересечения кривых, показанных на рис. 10, не находится на оси ординат, а сдвинута вправо по оси абсцисс.

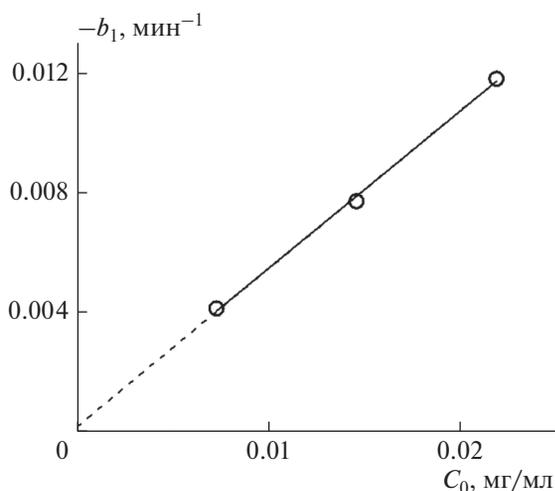


Рис. 11. Зависимость $-b_1$ от C_0 (см. текст).

В результате возникает относительно большой разброс величин b_0 , полученных по отсечкам кривых на оси ординат, а следовательно, разброс значений емкости q_m , которая, согласно (19), пропорциональна b_0 . Данное обстоятельство связано с тем, что из-за большой скорости потока очищаемой жидкости ($u = 159.24$ см/мин) проскок адсорбтива начинается сразу же после начала процесса динамической адсорбции в колонке на свежеприготовленном адсорбенте. Такой разброс значений ДАЕ довольно типичен для динамической адсорбции нитратов. Для сравнения: значения q_m нитрат-ионов на биосорбенте [31] лежат в интервале 106–122 мг/г.

Из факта линейной зависимости $-b_1$ от C_0 следует важный вывод о том, что рассматриваемая система адсорбтив–адсорбент может быть описана моделями BDST (или Томаса), но не моделью Юна–Нельсона, так как для последней b_1 от C_0 не зависит.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге отметим, что предложенный подход к анализу экспериментальных выходных кривых зависимости $C/C_0 = f(t)$ с помощью построения зависимостей в координатах $\ln(C_0/C - 1)$, t и их дальнейшей математической обработки, оказался достаточно плодотворным. Анализируя в указанных координатах выходные кривые, полученные в экспериментах при различных толщинах неподвижного слоя адсорбента, скоростях очищаемого потока жидкости и исходной концентрации адсорбтива, можно выбрать математическую модель, более адекватно описывающую рассматриваемую систему адсорбтив–адсорбент. Аппроксимируя прямые (кривые) в этих же координатах полиномами соответствующей степени, можно рассчитать константы скорости адсорбции, ДАЕ адсорбентов и зависимости ДАЕ от скорости потока очищаемой жидкости. С помощью предложенного подхода проанализированы взятые из литературных источников выходные кривые, описывающие динамическую адсорбцию ионов Hg(II) на гранулированном активированном угле и активированной углеродной ткани, а также ионов NO_3^- на анионите Cl-формы РА408. Обнаружено, что зависимость $\ln(C_0/C - 1)$ от t , описывающая ад-

сорбцию ртути на активированных углях, линейная, тогда как эта же зависимость для процесса адсорбции нитрат-ионов на ионитах описывается параболой. Для всех этих адсорбционных систем рассчитаны константы скорости адсорбции, ДАЕ адсорбентов и их зависимости от параметров процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясо-едов Б.Ф. // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 33.
2. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 52.
3. Jonas L.A., Rehrmann J.A. // Carbon. 1973. V. 11. P. 59.
4. Wheeler A., Robell A.J. // J. Catalysis. 1969. V. 13. P. 299.
5. Jonas L.A., Sevirbely W.J. // J. Ibid. 1972. V. 24. P. 446.
6. Lin S.H., Wang C.S., Chang C.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4116.
7. Thomas H.C. // Annals N.Y. Acad. Sci. 1948. V. 49. P. 161.
8. Aksu Z., Gonen F. // Process Biochem. 2004. V. 39. P. 599.
9. Ghasemi M., Keshtkar A.R., Dabbagh R., Safdari S.J. // J. Hazard. Mat. 2011. V. 189. P. 141.
10. Han R., Ding D., Xu Y., Zou W. et al. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 2938.
11. Du X., Yuan Q., Li Y. // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 9. P. 1310.
12. Tien C. // Butterworth-Heinemann Ser. Chem. Eng. 1994. V. 11. P. 244.
13. Liu B., Zeng L., Mao J., Re Q. // Chem. Eng. Technol. 2010. V. 33. № 7. P. 1146.
14. Grevillot G., Marsteau S., Vallieres C. // J. Occup. Environ. Hyg. 2011. V. 8. P. 279.
15. Helfferich F.G., Carr P.W. // J. Chromatogr. A. 1993. V. 629. № 2. P. 97.
16. Bohart G.S., Adams E.Q. // J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 523.
17. Srivastava V.C., Prasad B., Mishra I.M., Mall I.D., Swamy M.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 1603.
18. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B. // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 52. P. 430.
19. Xu Z., Cai J.-G., Pan B.-C. // J. Zhejiang Univ. Sci. A (Appl. Phys. Eng). 2013. V. 14. № 3. P. 155.
20. Hutchins R.A. // Chem. Eng. 1973. V. 80. P. 133.
21. Yoon J.H., Nelson J.H. // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1984. V. 45. P. 509.
22. Maji S.K., Pal A., Pal T. et al. // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 56. P. 284.
23. Tsai W.-T., Chang C.-Y., Ho C.-Y., Chen L.Y. // J. Hazard. Mat. 1999. V. B69. P. 53.
24. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 33.
25. Yan G., Viraraghavan T., Chen M. // Adsorp. Sci. Technol. 2001. V. 19. № 1. P. 25.
26. Pearl R., Reed L.J. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1920. V. 6. № 6. P. 275.
27. Lloyd P.J. // Population Studies. 1967. V. 21. № 2. P. 99.
28. Pearl R., Reed L.J. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1922. V. 8. № 12. P. 365.
29. Goyal M., Bhagat M., Dhawan R. // J. Hazard. Mat. 2009. V. 171. P. 1009.
30. Yoon T., Shon Z.H., Lee G. et al. // Korean. J. Chem. Eng. 2001. V. 18. № 2. P. 170.
31. Zhongfei Ren, Xing Xu, Xi Wang et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 313.