

УДАЛЕНИЕ РТУТИ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ
КОЛОНОЧНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ© 2019 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, М. В. Дюбанов¹,
А. М. Скрьльников¹, Н. Ю. Ковалева¹, А. В. Роцин¹¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.09.2018;

после доработки 26.09.2018;

принята в печать 22.10.2018

Исследована динамическая колоночная адсорбция ртути(II) из водных растворов на катионите Amberlite® GT-73. Экспериментально измерены зависимости $C/C_0 = f(t)$ (выходные кривые), где C_0 и C – соответственно концентрации ртути в водном потоке, входящем в неподвижный слой сорбента и выходящем из него, а t – текущее время, для различных толщин неподвижного слоя, скоростей водного потока и концентраций ртути C_0 . Показано, что если выходные кривые относятся к логистическому типу, то зависимости $\ln(C_0/C - 1)$ от t спрямляются и имеют вид $\ln(C_0/C - 1) = a_0 - a_1 t$, где параметры $a_0 = kq_m M/Q$, $a_1 = kC_0$ и k – константа скорости адсорбции, q_m – динамическая адсорбционная емкость, M – масса адсорбента, Q – объемная скорость потока. С помощью преобразования экспериментальной зависимости первого типа во второй и последующего описания ее этой прямолинейной функцией были определены вышеупомянутые параметры a_0 , a_1 и затем величины k , q_m , характеризующие адсорбцию ртути на катионите. Обнаружено, что для экспериментальных величин k и q_m относительное стандартное отклонение составляет $\leq 2\%$. Выведена формула для расчета времени службы адсорбента, поддерживающего нормируемую степень очистки воды. Формула успешно испытана на примерах по удалению ртути из воды, описанных в данной статье.

Ключевые слова: динамическая колоночная адсорбция, неподвижный слой сорбента, выходная кривая, катионит Amberlite® GT-73, удаление ртути(II) из воды.

DOI: 10.1134/S0207401X19060062

1. ВВЕДЕНИЕ

Ртуть – один из наиболее опасных тяжелых металлов вследствие ее высокой токсичности, стойкости в окружающей среде и биоаккумуляции в пищевых цепях. Основным источником загрязнения ртутью окружающей, главным образом водной среды, в настоящее время является промышленность, выпускающая краски, хлор-щелочную продукцию, продукты перегонки нефти, целлюлозно-бумажные изделия, резину, удобрения, электротехнику. Помимо этого загрязнения ртутью происходят из-за отходов бытовой среды, таких как вышедшие из строя термометры, флуоресцентные лампы, ртутные батареи и т.п.

В этой связи удаление ртути из сточных и загрязненных поверхностных вод – весьма актуальная научная и технологическая проблема. Для удаления ртути из водной среды используются различные физико-химические методы: экстракция растворителем, ионный обмен, адсорбция, химическое осаждение, мембранное разделение, обратный осмос, коагуляция, фотовосстановле-

ние [1–7]. Каждый из этих процессов имеет свои преимущества и недостатки, и хотя некоторые из них достаточно простые, с удовлетворительными быстродействием и селективностью, однако в определенных условиях [8] для их осуществления требуется относительно много энергии и химикатов, они имеют высокую стоимость и большие объемы выделяющихся твердых отходов (например, осаждение [9]), в то время как в результате применения других методов не удастся достичь достаточно низких концентраций ртути [1].

В последние годы большинство исследований по удалению ртути из воды проводилось сорбционными методами с акцентом на определении адсорбционной емкости различных материалов. В частности, исследовалась адсорбция Hg^{2+} на биоматериалах [9–12], смолах [8], глинах [3], цеолитах [13], силикааэрогелях [14] и наночастицах [15, 16]. Особняком в этом ряду стоят весьма интенсивные исследования по адсорбции ртути на активированных углях, и хотя этот процесс эффективен, он дорог для использования в промышленных масштабах [6]. Среди исследованных адсорбентов мож-

но выделить микропористые материалы благодаря их повышенной адсорбционной емкости по отношению к извлекаемой из воды ртути [17–20].

Большая часть вышеупомянутых исследований по адсорбции Hg^{2+} из воды на различных сорбционных материалах проводилась в статическом (непроточном) режиме, часто при интенсивном перемешивании, однако динамическая (колоночная, проточная) адсорбция является предпочтительной с точки зрения ее дальнейшего использования на практике для очистки поверхностных и сточных вод. В ряде статей [4, 8, 21, 22] демонстрируется повышенный интерес к практическому применению метода динамической адсорбции. Основным элементом установки для реализации процесса адсорбции–десорбции в циклическом режиме является колонка с неподвижным слоем адсорбента (НСА), через которую пропускается поток жидкости (воды), содержащей загрязняющие вещества (ЗВ) [23].

В одной из наших предыдущих статей [24], посвященной математическому описанию зависимости выходной кривой динамического процесса сорбционной очистки воды от пространственно-временного профиля концентраций ЗВ в НСА, приведены результаты экспериментального измерения концентраций Hg^{2+} в различных точках, расположенных вдоль оси НСА, и их последующей теоретической обработки. В качестве адсорбента использовался слабокислотный катионит в водородной форме Amberlite® GT-73, высокоселективный по отношению к ртути (и некоторым другим тяжелым металлам) и имеющий указанную производителем (Rohm & Haas, Co.) динамическую адсорбционную емкость (ДАЕ), равную в пересчете на двухвалентную ртуть 120 мг/мл, или 153 мг/г при насыпной плотности $\rho = 0.785$ г/мл.

Авторы работы [25] исследовали динамическую адсорбцию двухвалентной ртути и ряда других металлов в процессе очистки сточных вод на Duolite® GT-73 (синоним Amberlite® GT-73) и получили, что ДАЕ = 30 мг/мл (38 мг/г), т.е. достичь вышеуказанной емкости им не удалось. Снижение ДАЕ объяснялось уменьшением числа посадочных мест в адсорбенте в результате конкуренции со стороны других металлов.

В настоящей статье продолжены исследования, начатые ранее [24], и приведены результаты измерения выходных кривых динамического процесса адсорбции ртути на катионите Amberlite® GT-73 и обработки полученных данных с целью определения параметров процесса в рамках математических моделей, детально рассмотренных в нашей предыдущей публикации [26].

2. ИЗМЕРЕНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ РТУТИ(II) НА КАТИОНИТЕ AMBERLITE® GT-73

Анализ возможной зависимости ДАЕ от параметров процесса адсорбции

Прежде чем приступить к описанию наших экспериментальных исследований и их математической обработке, кратко рассмотрим вопрос о возможной зависимости ДАЕ от других параметров процесса адсорбции. Авторы статьи [27] на рис. 6 привели экспериментальные данные, которые демонстрируют явную зависимость “эффективной адсорбционной емкости” (в наших терминах – ДАЕ) от линейной скорости потока раствора ртути в воде в адсорбционной колонке. Если применять обозначения, используемые в нашей статье, то ДАЕ q_m (мг/г) в [27] рассчитывали с помощью следующей формулы:

$$q_m = \frac{t_{inf} Q (C_0 - C_{inf})}{M}, \quad (1)$$

где Q (мл/мин) – объемная скорость потока очищаемого раствора в колонке с адсорбентом, t_{inf} (мин) – время 50%-ного проскока ЗВ на выходе из колонки (время точки перегиба выходной кривой), C_0 (мг/мл) – исходная концентрация ЗВ в растворе на входе в колонку, C_{inf} (мг/мл) – концентрация проскока (концентрация ЗВ в растворе в точке перегиба выходной кривой), M (г) – масса адсорбента в колонке.

По нашему мнению, формула (1) для логистических выходных кривых не совсем верна. Действительно, если учесть, что $C_{inf} = 0.5 C_0$, то из (1) следует, что

$$q_m = \frac{0.5 t_{inf} Q C_0}{M}. \quad (2)$$

С другой стороны, из проведенного нами исследования [26] видно, что выходные кривые процесса динамической адсорбции ртути на активированных углях, представленные в работе [27], относятся к логистическому типу, обладают инверсионной симметрией, и, следовательно, формула, описывающая такие кривые, имеет вид

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}, \quad (3)$$

где t (мин) – текущее время, $C(t)$ (мг/мл) – концентрации адсорбтива на выходе из колонки. И в соответствии с математическими моделями Бохарта–Адамса (Bohart–Adams), BDST (bad depth/service time) или Томаса (Thomas) [26]

$$a_0 = \frac{k q_m H \rho}{u} = \frac{k q_m M}{Q}, \quad a_1 = k C_0, \quad (4)$$

где k ($\text{мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) – константа скорости адсорбции, H (см) – толщина НСА, ρ (г/мл) – объемная плотность адсорбента, u (см/мин) – линейная скорость водопотока.

Из (3) следует, что

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}. \quad (5)$$

Для того чтобы уточнить вид формулы (2), используем математическое правило определения точки перегиба кривой, согласно которому значению абсциссы t_{inf} точки перегиба функции $C = C(t)$ определяется в результате решения уравнения относительно t_{inf} :

$$\left. \frac{d^2 C(t)}{dt^2} \right|_{t=t_{inf}} = 0. \quad (6)$$

Решение этого уравнения для функции (5) имеет вид

$$t_{inf} = a_0 / a_1, \quad (7)$$

или после подстановки значений a_0 и a_1 из (4) получим

$$t_{inf} = \frac{q_m M}{Q C_0} = \frac{q_m H \rho}{u C_0}. \quad (8)$$

Таким образом, выражение для ДАЕ q_m имеет вид

$$q_m = \frac{t_{inf} Q C_0}{M}, \quad (9)$$

т.е. чтобы исправить выражение (2), его правую часть следует умножить на 2.

Для того чтобы исследовать возможность зависимости ДАЕ q_m от условий эксперимента, мы провели прямой расчет q_m методами интегрирования с использованием выходной кривой логистического типа. Для удобства дальнейшего изложения используем понятие скорости проскока массы ЗВ (в мг/мин) на выходе из колонки: $W(t) = C(t)Q$. Другими словами, $W(t)$ – масса адсорбируемого в потоке жидкости (воды), выходящего из колонки в момент времени t за единицу времени.

Умножив правую и левую части формулы (5) на Q , получим зависимость скорости проскока массы ЗВ от времени:

$$W(t) = \frac{W_{max}}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)}, \quad (10)$$

где $W_{max} = C_0 Q$ – максимально возможная скорость проскока массы ЗВ.

Формула (10) описывает выходную кривую, показанную на рис. 1, ординатой которой является не проскоковая концентрация ЗВ, как это обычно делается при анализе динамической адсорбции, а скорость $W(t)$ проскока массы ЗВ. На этом рисунке изображен малый интервал времени: от t до $t + \Delta t$, за который:

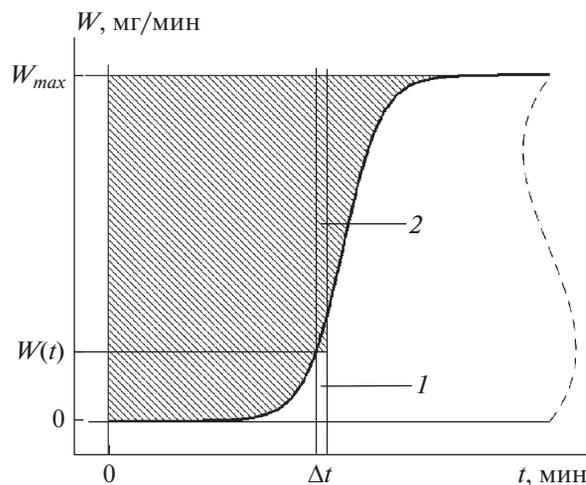


Рис. 1. Иллюстрация расчета общей массы ЗВ, адсорбированного неподвижным слоем в ходе динамической адсорбции.

1) через неподвижный слой адсорбента проскакивает ЗВ с массой $W(t)\Delta t$ (в мг), величина которой пропорциональна площади незаштрихованного прямоугольника 1;

2) в неподвижном слое адсорбируется ЗВ с массой $(W_{max} - W(t))\Delta t$ (в мг), величина которой пропорциональна площади заштрихованного прямоугольника 2.

Из утверждения, содержащегося во втором пункте, следует, что общая площадь заштрихованного участка, изображенного на рис. 1 и соответствующего временному интервалу $0 < t < +\infty$, пропорциональна массе m_{max} (мг) адсорбированного ЗВ при максимальном заполнении им посадочных мест в адсорбенте. Чтобы рассчитать заштрихованную площадь и тем самым определить m_{max} , необходимо из общей полубесконечной площади S_{rect} прямоугольника, ограниченного четырьмя линиями: $W(t) = 0$, $W(t) = W_{max}$, $t = 0$, $t \rightarrow \infty$, вычесть полубесконечную незаштрихованную площадь S_{br} фигуры под выходной кривой при $t \rightarrow \infty$.

Таким образом, максимальная масса адсорбированного ЗВ равна

$$m_{max} = \underbrace{\int_0^{\infty} W_{max} dt}_{S_{rect}} - \underbrace{\int_0^{\infty} W(t) dt}_{S_{br}} = \int_0^{\infty} \left(C_0 Q - \frac{C_0 Q}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)} \right) dt, \quad (11)$$

где под выражениями для интегралов указаны обозначения площадей, которые с их помощью рассчитываются.

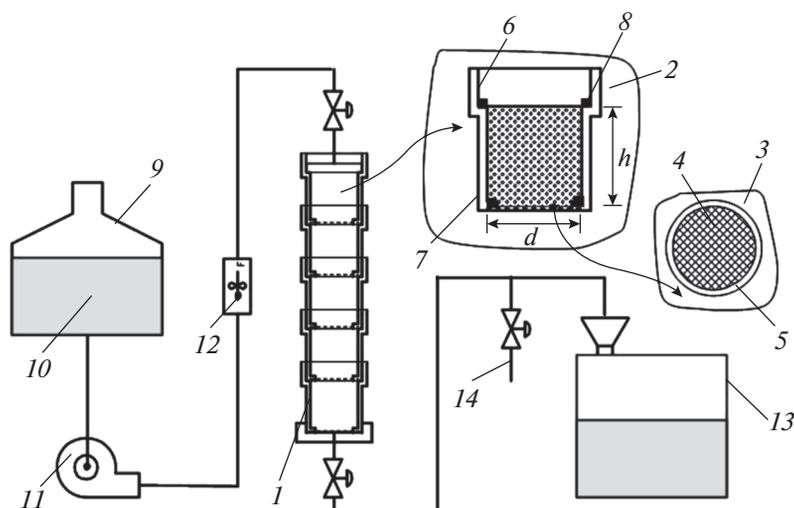


Рис. 2. Схема установки для исследования динамической адсорбции ртути(II) на катионите Amberlite® GT-73. Обозначения см. в тексте.

Проведя преобразования и взяв интеграл, получим

$$m_{max} = C_0 Q \int_0^{\infty} \frac{dt}{1 + \exp(a_1 t - a_0)} = -\frac{C_0 Q}{a_1} \ln \{1 + \exp(a_0 - a_1 t)\} \Big|_0^{\infty} \quad (12)$$

Подставив пределы интегрирования $0-\infty$ и значения a_0, a_1 из (4), получим

$$m_{max} = \frac{C_0 Q}{a_1} \ln \{1 + \exp(a_0)\} = \frac{Q}{k} \ln \left\{1 + \exp\left(\frac{k q_m M}{Q}\right)\right\} \quad (13)$$

Выражение (13) может быть значительно упрощено, если принять во внимание, что, как правило, $\exp(k q_m M/Q) \gg 1$. В этом случае

$$m_{max} = q_m M, \quad (14)$$

или $m_{max}/M = q_m$, т.е. максимальная масса ЗВ m_{max} (мг), адсорбированного на сорбенте, поделенная на массу сорбента M (г), равна ДАЕ q_m (мг/г), что и следовало ожидать.

Таким образом, в предположении о том, что выходная кривая является строго логистической и описывается формулами (3) или (5), а также, что $\exp(k q_m M/Q) \gg 1$, ДАЕ q_m не зависит от условий эксперимента, таких как скорость потока жидкости $Q(u)$, толщина НСА H , исходная концентрация ЗВ C_0 и т.п.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовалась многосекционная колонка, разработанная нами ранее и детально описанная в статье [24]. Схема установки для исследования динамической адсорбции, на которой показан чертеж этой колонки (1), состоящей из пяти секций, приведена на рис. 2. Более подробный чертеж секции показан на рисунке вставками 2 и 3. Внутренний диаметр секции 2 $d = 2$ см, высота НСА $h = 2$ см. В нижней части секции 2 расположен съемный нейлоновый сетчатый экран 3 в виде диска 4 с пластиковым уплотнением 5 по окружности диска, предназначенный для локализации порции сорбента внутри колонки. Секции могут соединяться друг с другом с помощью сочетания внутреннего/наружного резьбовых соединений 6, 7 с силиконовыми уплотнениями 8.

Перед проведением эксперимента в каждую из секций насыпается катионит Amberlite® GT-73 в количестве $(\pi d^2/4) h \rho = 4.93$ г ($\rho = 0.785$ г/мл – насыпная плотность катионита), образующий НСА секции. Конструкция секций такова, что, будучи собранными в единую колонку, их НСА соприкасаются друг с другом, формируя общий НСА колонки толщиной H [см] = Nh , где N – число секций в колонке. Многосекционная колонка оказалась очень удобной при исследовании влияния толщины НСА на процесс адсорбции, так как толщина НСА колонкикратно изменяется путем добавления или извлечения отдельных секций.

Кроме многосекционной колонки 1 (рис. 2) установка включает в себя емкость 9 для исходного раствора 10; перистальтический насос 11, регулирующий скорость потока жидкости (водного раствора) в колонке; измеритель скорости потока 12;

Таблица 1. Условия экспериментов

Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Значение
Толщина НСА	H	см	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14
Скорость потока	u	см/мин	8, 6, 4, 3, 2, 1.5, 1
Исходная концентрация ЗВ в воде	C_0	мг/мл	0.08, 0.07, 0.06, 0.05, 0.04, 0.03, 0.02
Объемная плотность адсорбента	ρ	г/мл	0.785

емкость для слива использованного раствора 13. На выходе из колонки имеется ответвление 14 для отбора проб раствора. Отбор проб проводился с целью измерения проскоковой концентрации ЗВ (Hg^{2+}) с помощью дозатора (1–10 мл) через заданные промежутки времени. Концентрация ртути в пробах определялась с использованием анализатора ртути РА 915М с приставкой РП-92 [24].

В настоящей работе определялись константа скорости адсорбции k и ДАЕ q_m катионита Amberlite® GT-73, а также исследовалось влияние концентрации исходного раствора C_0 , толщины НСА H и скорости водопотока u на процесс динамической адсорбции ртути(II) на катионите. Условия экспериментов приведены в табл. 1.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость выходных кривых динамической адсорбции ртути(II) от ее исходной концентрации в воде

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы $HgCl_2$ с концентрацией C_0 в пересчете на ртуть, указанной в табл. 1, объемом от 3.5 до 8.5 л каждый. Выбор максимальной концентрации раствора (0.08 мг/мл) связан с тем, что:

– во-первых, обычная концентрация ртути в промышленных сточных водах равна нескольким десяткам мг/л (например, концентрация ртути в сточных водах ОАО “Каустик” (г. Волгоград) составляет 10–30 мг/л [28]);

– во-вторых, ранее было показано [25], что с помощью катионита Amberlite® GT-73 исходную концентрацию ртути в воде, составляющую 70 мг/л, можно понизить до уровня 1–5 мкг/л, что ниже ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Эксперимент проводился при скорости водопотока $u = 2$ см/мин, который создавали перистальтического насосом. Это значение выбиралось аналогичным значению линейной скорости потока воды в ходе очистки от ртути в [25] (1.27 см/мин). Через промежутки времени 30–50 мин из ответвления 14 (рис. 2) с помощью дозатора отбирались пробы

раствора, которые затем анализировались на содержание ртути с помощью анализатора РА 915М.

На рис. 3 точками показаны экспериментальные зависимости C/C_0 от текущего времени t (выходные кривые) движения потока жидкости, очищаемой от ЗВ, через одну секцию колонки с $H = 2$ см (рис. 2), заполненную катионитом Amberlite® GT-73. Описание зависимостей, показанных на рисунке сплошными линиями, дано ниже. Как видно из рис. 3, с уменьшением концентрации исходного раствора C_0 выходные кривые процесса динамической адсорбции закономерно смещаются в сторону увеличения времени расположения их точек перегиба.

С целью расчета параметров процесса воспользуемся математическим аппаратом, описанным в нашей статье [26]. Для этого перестроим полученные экспериментальные зависимости в соответствии с формулой

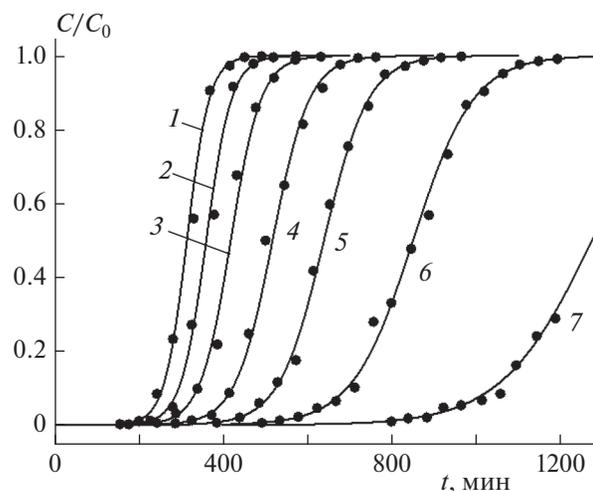


Рис. 3. Выходные кривые динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных исходных концентрациях ЗВ. Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии рассчитаны по формуле (3) со значениями параметров a_0 , a_1 , представленными в табл. 1. Исходная концентрация ртути C_0 (мг/мл): 1 – 0.08, 2 – 0.07, 3 – 0.06, 4 – 0.05, 5 – 0.04, 6 – 0.03, 7 – 0.02; $u = 2$ см/мин, $H = 2$ см.

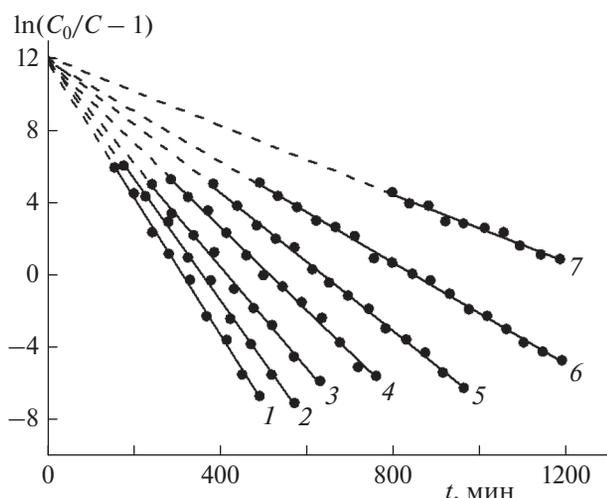


Рис. 4. Зависимости функций $\ln\{C_0/C(t) - 1\}$ от t для динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных исходных концентрациях ЗВ. Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены аппроксимацией экспериментальных данных формулой (15). Исходная концентрация ртути C_0 (мг/мл): 1 – 0.08, 2 – 0.07, 3 – 0.06, 4 – 0.05, 5 – 0.04, 6 – 0.03, 7 – 0.02; $u = 2$ см/мин, $H = 2$ см. Пояснения даны в тексте.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C(t)} - 1\right) = a_0 - a_1 t, \quad (15)$$

являющейся преобразованием формулы (3). На рис. 4 точками показаны зависимости от t функций $\ln\{C_0/C(t) - 1\}$, рассчитанных из показанных на рис. 3 экспериментальных значений C/C_0 . Сплошные линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейными функциями (15). Штриховые линии являются продолжениями сплошных линий до пересечения с осью ординат. Как и следует ожидать из анализа уравнения (15), пересечение с осью ординат происходит в одной точке, соответствующей

значению $a_0 \approx 12$ (см. табл. 2). Факт спрямления экспериментальных зависимостей проскоковых концентраций ЗВ от времени в переменных уравнения (15) указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, рассматриваемый в настоящей статье, скорее всего, соответствует математическим моделям Бохарта–Адамса, BDST или Томаса. Использование модели Юна–Нельсона (Yoon–Nelson) в данном случае исключено, так как вышеупомянутая зависимость в спрямляющих координатах для нее имеет вид

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = kt_{inf} - kt, \quad (16)$$

и, следовательно, угол наклона прямых 1–7 на рис. 4 от величины исходной концентрации ЗВ не зависит.

Значения параметров прямых линий a_0 и a_1 , определенные в ходе аппроксимации, приведены в табл. 2. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 > 0.99$). Исключение составляет низкокачественная подгонка зависимости для $C_0 = 0.02$ (прямая 7 на рис. 4, $R^2 = 0.974$), что можно объяснить слишком малым временным интервалом представленных данных (см. кривую 7 на рис. 3). В табл. 2 приведены также константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента q_m для различных исходных концентраций ЗВ C_0 , рассчитанные по формулам (4) с использованием данных табл. 1 и 2.

В табл. 2 и в приведенных ниже табл. 3 и 4 даны также средние значения констант скорости адсорбции \bar{k} и ДАЕ \bar{q}_m , а также среднеквадратичные отклонения (σ_k и σ_q) и относительные среднеквадратичные отклонения (σ_k/\bar{k} и σ_q/\bar{q}_m) определяемых величин от их средних значений, которые не превышают 2%. Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения подтверждает получен-

Таблица 2. Зависимость от C_0 параметров a_0 и a_1 уравнения (15), аппроксимирующего прямые рис. 4, а также рассчитанные константы скорости адсорбции k , ДАЕ q_m и коэффициенты детерминации R^2

C_0 , мг/мл	a_0	a_1	k^*	q_m^{**}	R^2
0.08	11.939	0.038	0.474	32.121	0.996
0.07	12.128	0.034	0.480	32.169	0.998
0.06	11.735	0.028	0.467	31.988	0.995
0.05	11.917	0.023	0.461	32.958	0.995
0.04	12.222	0.019	0.477	32.657	0.998
0.03	11.913	0.014	0.466	32.543	0.997
0.02	11.861	0.009	0.463	32.670	0.974

* $\bar{k} = 0.470$, $\sigma_k = 0.0074$, $\sigma_k/\bar{k} = 1.57\%$.

** $\bar{q}_m = 32.444$, $\sigma_q = 0.3557$, $\sigma_q/\bar{q}_m = 1.1\%$.

Таблица 3. Зависимость от H параметров a_0 и a_1 уравнения (15), аппроксимирующего прямые рис. 7, а также рассчитанные константы скорости адсорбции k , ДАЕ q_m и коэффициенты детерминации R^2

H , см	a_0	a_1	k^*	q_m^{**}	R^2
2	6.07544	0.03831	0.479	32.323	0.99558
4	12.08327	0.03759	0.470	32.759	0.9979
6	17.14202	0.03661	0.458	31.812	0.99703
8	24.00008	0.03813	0.477	32.073	0.99727
10	29.31607	0.03667	0.458	32.589	0.99719
12	35.79434	0.03704	0.463	32.828	0.99707
14	41.81151	0.03829	0.479	31.795	0.99718

* $\bar{k} = 0.469$, $\sigma_k = 0.0094$, $\sigma_k/\bar{k} = 2.0\%$.

** $\bar{q}_m = 32.311$, $\sigma_q = 0.4315$, $\sigma_q/\bar{q}_m = 1.34\%$.

Таблица 4. Зависимость от u параметров a_0 и a_1 уравнения (15), аппроксимирующего прямые рис. 9, а также рассчитанные константы скорости адсорбции k , ДАЕ q_m и коэффициенты детерминации R^2

u , см/мин	a_0	a_1	k^*	q_m^{**}	R^2
8	5.97227	0.0377	0.471	32.289	0.99453
6	7.76552	0.0373	0.466	31.825	0.99534
4	11.25208	0.03612	0.452	31.747	0.99795
3	16.47567	0.03849	0.481	32.717	0.99723
2	23.89965	0.03699	0.462	32.923	0.99781
1.5	31.22236	0.03677	0.460	32.451	0.99577
1	47.20839	0.03709	0.464	32.428	0.99758

* $\bar{k} = 0.4651$, $\sigma_k = 0.0093$, $\sigma_k/\bar{k} = 2.0\%$.

** $\bar{q}_m = 32.3400$, $\sigma_q = 0.4322$, $\sigma_q/\bar{q}_m = 1.3\%$.

ный выше теоретический вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от исходной концентрации ЗВ в растворе.

Значения рассчитанных параметров a_0 и a_1 из табл. 2–4 были использованы для расчета теоретических выходных кривых с помощью уравнения (3). Эти кривые изображены соответственно на рис. 3 и приведенных ниже рис. 6 и 8 в виде сплошных линий. Как видно, теоретические кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные.

Отметим еще два важных обстоятельства, возникших в ходе анализа рис. 4. Во-первых, продолжения всех прямых, описывающих зависимости, представленные на рис. 4, сходятся в одной точке, приблизительно соответствующей значению 12 на оси ординат. Это согласуется с уравнением (15) и формулой (4), согласно которым величина a_0 не зависит от концентрации C_0 . Во-вторых, строго в соответствии с формулой (4) a_1 линейно зависит от C_0 , что продемонстрировано на рис. 5.

Ординаты точек, показанных на рис. 5 (значения a_1), рассчитаны в ходе обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 4. Сплошная прямая линия получена путем аппроксимации точек уравнением $a_1 = kC_0$ (см. (4)). Видно, что точки ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат (штриховая линия), с очень малым разбросом ($R^2 > 0.9979$). Тангенс угла наклона прямой относительно оси абсцисс равен $0.486 \text{ мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что отклоняется от среднего значения константы скорости адсорбции $\bar{k} = 0.470$ на приемлемую величину в 3.3%.

Зависимость выходных кривых динамической адсорбции ртути(II) от толщины неподвижного слоя сорбента

Эксперимент и последующая обработка полученных данных проводились аналогично тому, как это описано в предыдущем подразделе. Полученные экспериментальные данные по зависимости C/C_0 от текущего времени t для потока очищаемой жидкости, проходящей через колонку, образованную цепью из последовательно соединенных сек-

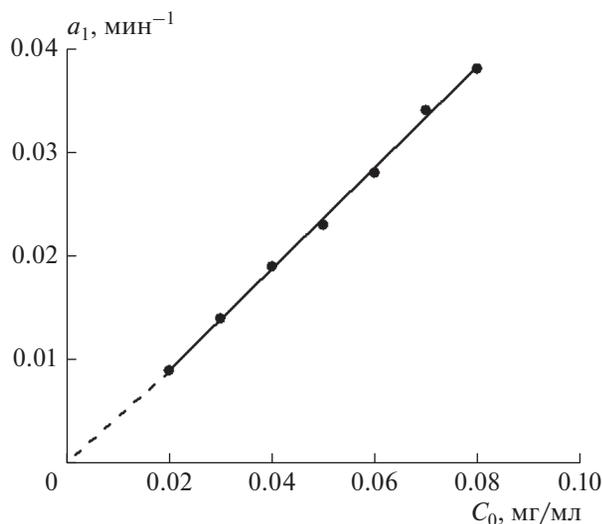


Рис. 5. Зависимость a_1 от C_0 (точки нанесены по данным табл. 2).

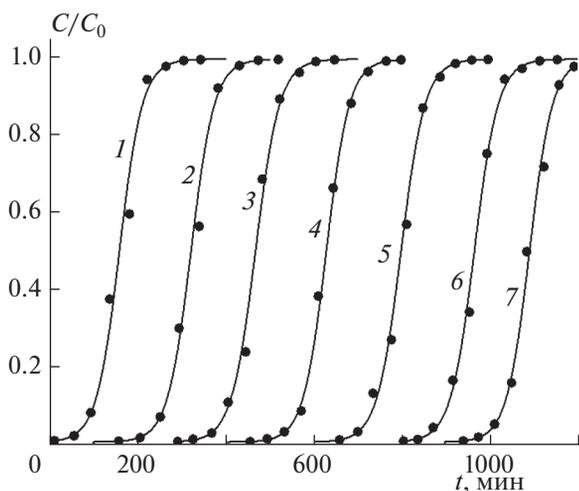


Рис. 6. Выходные кривые динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных толщинах неподвижного слоя сорбента. Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии рассчитаны по формуле (3) с величинами параметров a_0 , a_1 , представленными в табл. 3. Толщина неподвижного слоя сорбента H (см): 1 – 2, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 10, 6 – 12, 7 – 14; $u = 4$ см/мин, $C_0 = 0.08$ мг/мл.

ций с суммарной толщиной неподвижного слоя адсорбента Amberlite® GT-73, равной $H = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ см, т.е. состоящей из 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 секций (см. рис. 2), соответственно, показаны точками на рис. 6. Сплошными линиями на этом рисунке изображены те же самые зависимости, рассчитанные с помощью формулы (3); подробнее см. ниже.

Отличительной особенностью кривых на рис. 6 является их закономерное расположение на рав-

ных расстояниях друг относительно друга вдоль оси абсцисс. Такое поведение следует из формулы (8), согласно которой значение абсциссы точек перегиба логистических кривых пропорционально величине H и в нашем случае дискретно увеличивается на одну и ту же величину при одинаковом приращении H в ряду 2, 4, 6, ..., 14.

Как и в предыдущем подразделе, с целью расчета параметров процесса адсорбции воспользуемся математическим аппаратом, описанным в нашей статье [26]. Для этого перестроим полученные экспериментальные зависимости в соответствии с формулой (15). Перестроенные зависимости представлены на рис. 7. На этом рисунке экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейными функциями (15). Факт спрямления экспериментальных зависимостей проскоковых концентраций ЗВ от времени в переменных уравнения (15) указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, рассматриваемый в настоящей статье, скорее всего, соответствует математическим моделям Бохарта–Адамса, BDST или Томаса.

Значения параметров прямых линий a_0 и a_1 , определенные в ходе аппроксимации, приведены в табл. 3. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 > 0.99$), а также константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента q_m для различных величин неподвижного слоя сорбента H , рассчитанные по формулам (4) с использованием данных табл. 1 и 3. Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения подтверждает полученный выше теоретический вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от толщины неподвижного слоя сорбента в колонке.

Зависимость выходных кривых динамической адсорбции ртути(II) от скорости водного потока

Скорость потока воды, содержащей ЗВ, в экспериментах, описываемых в этом подразделе, регулировалась перистальтическим насосом 11 и регистрировалась измерителем скорости 12, показанными на рис. 2. Экспериментальные измерения и обработка полученных данных проводились аналогично описанным выше исследованиям влияния исходной концентрации ЗВ в растворе C_0 и толщины неподвижного слоя сорбента H на процесс адсорбции.

Полученные экспериментальные данные по зависимости C/C_0 от текущего времени t для потока очищаемой жидкости, проходящей через колонку, содержащую две секции ($H = 4$), с исходной концентрацией ртути $C_0 = 0.08$ мг/мл изображены

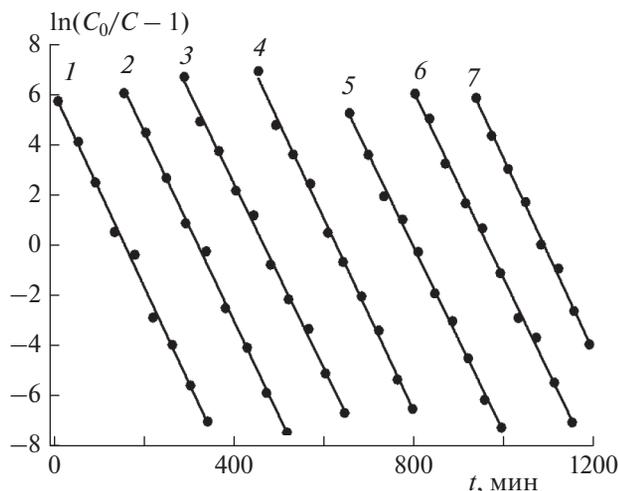


Рис. 7. Зависимости функций $\ln\{C_0/C(t) - 1\}$ от t для динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных толщинах неподвижного слоя сорбента H . Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены аппроксимацией экспериментальных данных формулой (15). Толщина неподвижного слоя сорбента H (см): 1 – 2, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 8, 5 – 10, 6 – 12, 7 – 14; $u = 4$ см/мин, $C_0 = 0.08$ мг/мл. Пояснения даны в тексте.

в виде точек на рис. 8. На этом же рисунке сплошными линиями изображены те же самые зависимости, рассчитанные с помощью формулы (3); подробнее см. ниже.

Отличительной особенностью кривых на рис. 8 является их закономерное “более плотное” расположение друг относительно друга при малых временах “проскока”. Другими словами, расстоя-

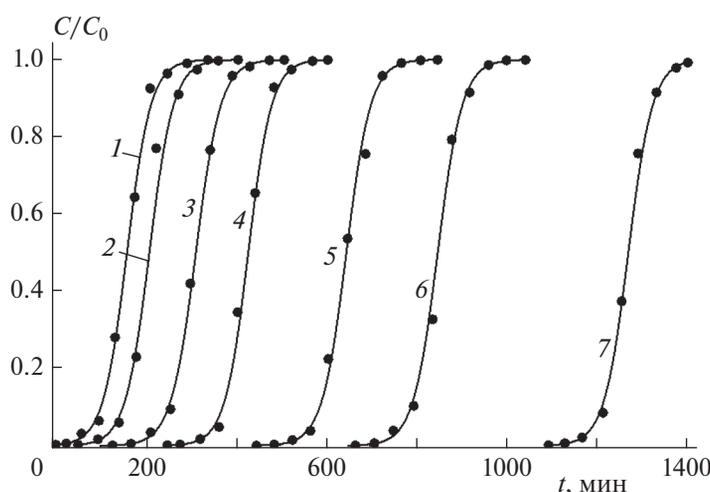


Рис. 8. Выходные кривые динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных скоростях водного потока. Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии рассчитаны по формуле (3) с величинами параметров a_0 , a_1 , представленными в табл. 4. Скорости потока воды u (см/мин): 1 – 8, 2 – 6, 3 – 4, 4 – 3, 5 – 2, 6 – 1.5, 7 – 1; $H = 4$ см, $C_0 = 0.08$ мг/мл.

ние между кривыми при возрастании скорости потока на одну и ту же величину уменьшается, что и следует ожидать, исходя из формулы (8), согласно которой значение абсциссы точки перегиба выходной кривой, t_{inf} , обратно пропорциональна скорости водопотока u .

Как и в предыдущем подразделе, с целью расчета параметров процесса адсорбции воспользуемся математическим аппаратом, описанным в нашей статье [26]. Для этого перестроим полученные экспериментальные зависимости в соответствии с формулой (15). Перестроенные зависимости представлены на рис. 9. На этом рисунке экспериментальные данные показаны точками. Сплошные прямые линии получены методом аппроксимации экспериментальных данных линейными функциями (15). Факт спрямления экспериментальных зависимостей проскоковых концентраций ЗВ от времени в координатах уравнения (15) указывает на то, что процесс динамической адсорбции ртути, рассматриваемый в настоящей статье, скорее всего, соответствует математическим моделям Бохарта–Адамса, BDST или Томаса.

Значения параметров прямых линий a_0 и a_1 , определенные в ходе аппроксимации, приведены в табл. 4. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 , указывающие на высокое качество описания зависимостей прямыми линиями ($R^2 > 0.99$), а также константы скорости адсорбции k и ДАЕ адсорбента q_m для различных скоростей потока воды u , рассчитанные по формулам (4) с использованием данных табл. 1 и 4. Наблюдаемый небольшой разброс экспериментальных величин относительно их среднего значения под-

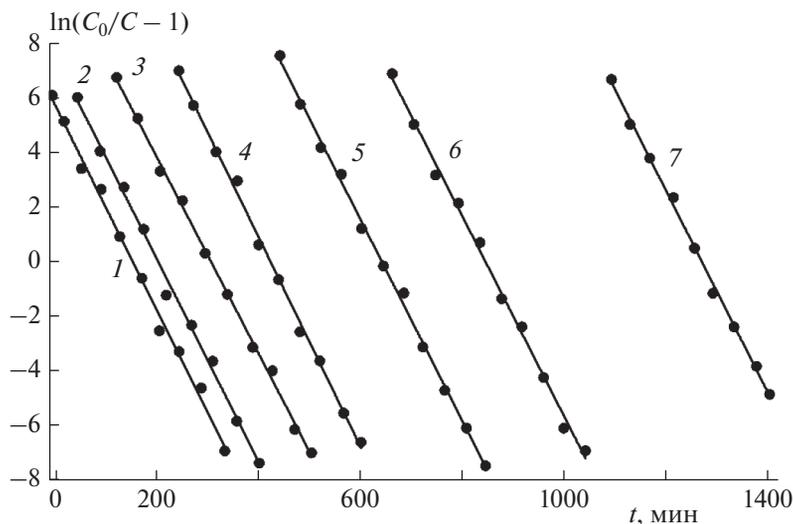


Рис. 9. Зависимости функций $\ln\{C_0/C(t) - 1\}$ от t для динамического процесса очистки водных растворов от ионов ртути(II) при различных скоростях водного потока. Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии получены аппроксимацией экспериментальных данных формулой (15). Скорости потока воды u (см/мин): 1 – 8, 2 – 6, 3 – 4, 4 – 3, 5 – 2, 6 – 1.5, 7 – 1; $H = 4$ см, $C_0 = 0.08$ мг/мл. Пояснения даны в тексте.

тверждает полученный выше теоретический вывод о том, что параметры k и q_m практически не зависят от скорости потока воды в колонке.

Расчет времени поддержки степени динамической очистки воды на заданном уровне в зависимости от характеристик сорбента и условий процесса адсорбции

Уравнение (15), в котором параметры a_0 и a_1 определяются соотношениями (4), дает хорошую возможность оценить время действия сорбента для обеспечения заданной степени очистки воды от ЗВ. Подставив (4) в (15), получим

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{kq_m M}{Q} - kC_0 t. \quad (17)$$

Допустим, что концентрация C загрязняющих веществ в очищенной воде удовлетворяет соотношению $C \leq C_{br}$, где C_{br} – проскоковая концентрация. Например, на предприятии по производству хлора по ртутному методу ОАО “Каустик” (Волгоград) [28] исходная концентрация ртути в анолите $C_0 = 10\text{--}30$ мг/л перед его сбросом в стоки с помощью динамической адсорбции на Amberlite® GT-73 снижается до $C_{br} = (1 \div 3) \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Учитывая сказанное, из (17) следует, что

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_{br}} - 1\right) = \frac{kq_m M}{Q} - kC_0 t_{br}, \quad (18)$$

где t_{br} – проскоковое время, т.е. время, когда на выходе из колонки с сорбентом появляется водный поток, в котором концентрация ЗВ равна или превышает C_{br} . Допустим, что $\theta = C_{br}/C_0$ –

степень очистки воды от ЗВ. Тогда, учитывая, что $1/\theta \gg 1$, после преобразования (18) получим

$$t_{br} = \frac{q_m M}{C_0 Q} + \frac{\ln \theta}{k C_0}. \quad (19)$$

Учитывая, что $M = HS\rho$ и $Q = uS$, где S – площадь сечения адсорбционной колонки, уравнение (19) можно переписать в виде

$$t_{br} = \frac{q_m H \rho}{C_0 u} + \frac{\ln \theta}{k C_0}. \quad (20)$$

Заметим, что для экспериментов, описанных в настоящей статье, а также в упомянутом выше примере по сбросу в стоки анолита на предприятии по производству хлора в Волгограде, степень очистки достигала $\theta = 10^{-5}$, и, следовательно, $\ln \theta = -11.5$.

С помощью уравнения (20) можно рассчитать время действия колонки, t_{br} , поддерживающей нужную степень очистки θ , однократно заполненной адсорбентом с толщиной неподвижного слоя H при скорости потока u , если известны параметры q_m и k . Очевидно, что время t_{br} линейно зависит от отношения H/u . В качестве примера мы рассчитали зависимость этого времени от H/u для опытов, поставленных в настоящей работе. Для расчетов использовали следующие данные: $\bar{k} = 0.4651$ мл · мг⁻¹ · мин⁻¹, $\bar{q}_m = 32.3400$ мг/г (табл. 4), начальная концентрация ЗВ $C_0 = 0.08$ мг/мл и насыпная плотность сорбента $\rho = 0.785$ г/мл.

Рассчитанная зависимость представлена на рис. 10. Из этого рисунка видно, что степень очистки $\theta = 10^{-5}$ наблюдается в случае, когда отношение толщины слоя сорбента (в см) к скоро-

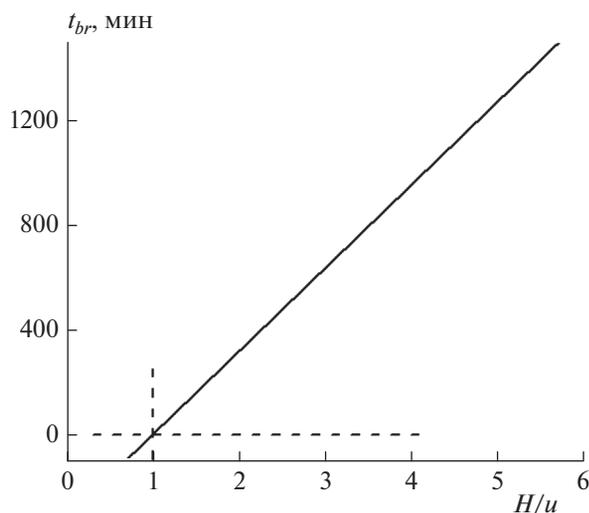


Рис. 10. Зависимость t_{br} от отношения H/u , построенная согласно формуле (20). Пояснения даны в тексте.

сти потока воды (в см/мин) ≥ 1 . Причем, когда $H/u = 2$ мин, время до проскока равно 325 мин, а когда $H/u = 4$ мин, — 960 мин.

Заметим, что в описанных в статье опытах не всегда наблюдалась степень очистки воды до требуемой величины $\theta = 10^{-5}$. На рис. 11 показаны зависимости времени до проскока t_{br} от толщины неподвижного слоя H (табл. 3) и от скорости водопотока u (табл. 4). Из этого рисунка видно, что в опытах по зависимости t_{br} от H значение t_{br} для $H = 2$ меньше нуля, а для $H = 4$ — близко к нулю.

Аналогично в опытах по зависимости t_{br} от u значение t_{br} для $u > 4$ меньше нуля, а для $u = 4$ — близко к нулю. Таким образом, формулы (19) или (20) позволяют подбирать условия эксперимента, подходящие для выполнения поставленных задач по качеству очистки воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами представленной статьи были экспериментально определены выходные (проскоковые) кривые процесса динамической адсорбции ртути(II) на слабокислотном катионите в водородной форме Amberlite® GT-73. Полученные экспериментальные данные были математически обработаны в спрямляющих координатах с помощью оригинального метода, предложенного в нашей предыдущей статье [26]. Определены параметры процесса адсорбции. Теоретически и экспериментально показано, что основные параметры сорбционных материалов и процессов, такие как динамическая адсорбционная емкость q_m и константа скорости адсорбции k , не зависят от условий эксперимента: скорости водопотока в колонке, толщины неподвижного слоя сорбента, исходной концентрации загрязняющего вещества и т.п. Относительные среднеквадратичные отклонения измеренных величин q_m и k от их средних значений не превышают 2%. Получена формула для расчета времени поддержки заданной степени динамической очистки воды при различных условиях процесса адсорбции и характеристиках сорбента. Формула апробирована на экспериментальных

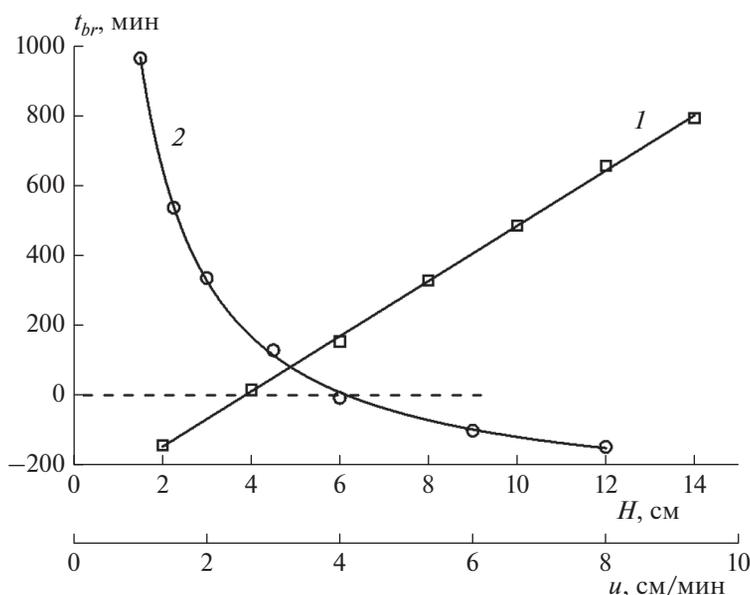


Рис. 11. Зависимости t_{br} от H (1) и u (2). Экспериментальные данные показаны точками. Сплошные линии получены аппроксимацией экспериментальных данных формулой (20). Пояснения даны в тексте.

примерах адсорбционной очистки воды от ртути, описанных в настоящей статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. // *Water Res.* 2000. V. 34. P. 2971.
2. Denizli A., Kesenci K., Arica Y. Piskin E. // *React. Funct. Polym.* 2000. V. 44. P. 235.
3. Manohar D.M., Krishnan K.A., Anirudhan T.S. // *Water Res.* 2002. V. 36. P. 1609.
4. Nam K.H., Gomez-Salazar S., Tavlarides L.L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 1955.
5. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C. // *Environ. Technol.* 2004. V. 25. P. 141.
6. Zhang F.S., Nriagu J.O., Itoh H. // *Water Res.* 2005. V. 39. P. 389.
7. Bessbousse H., Rhlalou T., Verchere J.F., Lebrun L. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. P. 997.
8. Monteagudo J.M., Ortiz W.J. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000. V. 75. P. 767.
9. Sari A., Tuzen M. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 171. P. 500.
10. Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z. et al. // *Bioresour. Technol.* 2003. V. 90. P. 349.
11. Green-Ruiz C. // *Bioresour. Technol.* 2006. V. 97. P. 1907.
12. Ghodbane I., Hamdaoui O. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 160. P. 301.
13. Mondale K.D., Carland R.M., Aplan F.F. // *Miner. Eng.* 1995. V. 8. P. 535.
14. Ramadan H., Ghanem A., El-Rassy H. // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 159. P. 107.
15. Lisha K.P. Pradeep A.T. // *Gold Bull.* 2009. V. 42. P. 144.
16. Girginova P.I., Daniel-Da-Silva A.L., Lopes C.B. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 345. P. 234.
17. Lv L., Zhang Y., Wang K., Ray A.K., Zhao X.S. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 325. P. 57.
18. Choi J.H., Kim S.D., Noll S.H., Oh S.J., Kim W.J. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2006. V. 87. P. 163.
19. Lopes C.B., Coimbra J., Otero M. et al. // *Quim. Nova.* 2008. V. 31. P. 321.
20. Popa K., Pavel C.C., Bilba N., Cecal A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 269. P. 155.
21. Donia A.M., Atia A.A., Elwakeel K.Z. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 151. P. 372.
22. Травин С.О., Громов О.Б. // *Хим. безопасность.* 2018. Т. 2. № 1. С. 67.
23. Lodeiro P., Herrero R., Vicente M.E.S. // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 137. P. 1649.
24. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 7. С. 33.
25. Ritter J., Bibler J.P. // *Water Sci. Technol.* 1992. V. 25. № 3. P. 165.
26. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Соловьянов А.А., Роцин А.В. // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 3. С. 52.
27. Goyal M., Bhagat M., Dhawan R. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 171. P. 1009.
28. Эбериль В.И., Ягуд Б.Ю., Миронов П.Б. // *Хим. промышленность сегодня.* 2012. № 1. С. 43.