



УДК 628.543

Исследование динамики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) полиэлектролитами

Куренкова О.В., Славинская Г.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

Аннотация

Исследована адсорбция некаля в динамических условиях в зависимости от концентрации сорбтива, высоты слоя загрузки, скорости потока. Установлена ширина фронта сорбции. Рассчитано время защитного действия.

Ключевые слова: некаль, сорбция, динамика, анионит

The adsorption nekal in dynamic conditions, depending on the concentration of sorbate, the height of the layer loading, the flow velocity. Establish a frontage of sorption. Calculated time of the protective layer of the anion exchanger.

Keywords: nekal, sorption, dynamic, anion exchange

Введение

При внутридиффузионном лимитировании массопереноса время контакта раствора и ионита имеет большое значение. Особенно это сказывается при сорбции больших органических молекул поверхностно-активных веществ, которые, располагаясь параллельно поверхности твердой частицы [1], экранируют активные центры и ионогенные группы. Для того, чтобы произошла диффузия молекул сорбтива вглубь зерна, необходимо время. Поэтому следует определить скорость потока, при которой высокая эффективность сорбции в динамическом режиме сочетается с достаточной производительностью адсорбера. Кроме того, необходимо знать ширину фронта сорбции, чтобы определить необходимую высоту слоя сорбента в фильтре.

Влияние равновесных и кинетических характеристик сорбентов на динамику адсорбции выявил в своих работах Н.А. Шилов [2]. Если скорость адсорбции была бы бесконечно большой и вещество поглощалось бы мгновенно, то работающий слой ионита мог быть очень узким. Пока не заполнится такой слой, нижележащий не начнет работать. Это произойдет только после полного насыщения предыдущего. Но так как адсорбция протекает во времени, то поглощение вещества происходит по слою значительной длины, как бы "размазываясь" на некотором участке фильтрующей насадки.

На верхнем участке такого слоя концентрация поглощаемого продукта в жидкой фазе равна концентрации исходного раствора (c_0), а в его конце, на нижней

границе – нулю. В твердой фазе при этом верхняя часть насыщена полностью, а нижняя практически свободна от поглощаемого вещества [3].

Длина слоя сорбента, на которой концентрация вещества в потоке падает от c_0 до нуля, называется «работающим слоем». То есть раствор, входящий в слой сорбента, контактирует с зернами анионита, которые уже содержат ранее поглощенное вещество. Концентрация вещества в растворе падает, поэтому, в полном соответствии с выпуклой изотермой сорбции, скорость и величина адсорбции уменьшаются. При поступлении новой порции раствора верхний отработанный слой сорбента уже не принимает участия в сорбционном процессе. Начинают поглощать вещество те зерна сорбента, которые не полностью насыщены. Длина работающего слоя становится постоянной, и он перемещается вниз по загрузке. После того, как зона массопереноса в колонке сформируется и станет постоянной, объем очищаемой воды будет пропорционален высоте слоя загрузки.

Если кинетические характеристики процесса невысоки, а скорость потока большая, то работающий в сорбционном процессе слой адсорбента будет длиннее. Большой его объем остается ненасыщенным сорбтивом, следовательно, он менее эффективно используется. Поэтому, когда удаляемые примеси появятся в фильтрате, нижняя часть загрузки фильтра оказывается насыщенной лишь частично. Эту долю ионита называют «мертвым» слоем [4].

В практических работах используется термин «время защитного действия», под которым понимается время, в течение которого единица длины слоя обеспечивает удаление компонента из раствора до заданной величины проскока. Размерность этого параметра: см/с или см/мин [2]. В динамических процессах бывает целесообразно оценивать не время работы фильтра, а объем очищенной воды. Если бы адсорбция вещества была мгновенной, то зависимость очищенного объема воды (W) от высоты слоя (h) была бы линейной, так как время защитного действия было бы прямо пропорционально длине слоя.

Однако в действительности линейная зависимость $W=f(h)$ имеет место только после того, как сорбционный фронт сформируется. После этого наступает вторая стадия сорбционного процесса – его параллельный перенос по слою. При постоянной скорости перемещения сорбционной волны зависимость W от h линейная. Ширину фронта сорбции можно определить экспериментальным путем. Для этого необходимо получить выходные кривые сорбции вещества ионитом при разной высоте фильтрующего слоя. Это необходимо сделать еще и потому, что исследование закономерностей сорбции вещества адсорбентами в динамических условиях обычно проводят на высоте слоя, обеспечивающем формирование фронта сорбции, когда в начале фильтроцикла проскок адсорбтива в фильтрат равен нулю.

Эксперимент

Испытаны аниониты разного типа, в том числе АРА-5пТ, ЭДЭ-10П, Purolite А 100. Наибольшую сорбцию некаля обеспечивает анионит Wofatit AD-41. Аниониты других марок - АВ-29-12П, АВ-17-2П, АН-18, ИА-3 в таком режиме обладают незначительной сорбционной емкостью, поэтому результаты их испытаний в динамических условиях мы не приводим.

В данной серии опытов в колонки загружали аниониты слоем высотой в 10, 15 и 20 см. Объем ионита в колонках был равным 5; 7,5 и 10 мл. Скорость потока выдерживалась равной 12 м/ч.

Наиболее перспективным оказался анионит Wofatit AD-41 в C1-форме. Поэтому он выбран для дальнейших исследований. В сравнении с близким по активности анионитом Purolite A100 фильтрат после анионита Wofatit AD-41 в данных условиях содержит некаля на 20-25 % меньше, а его сорбционная емкость на 30 % больше, чем у Purolite A 100.

Для определения времени защитного действия анионита необходимо установить зависимость объема раствора некаля, пропущенного до заданного концентрационного отношения c/c_0 , от высоты слоя сорбента в колонке (рис. 1). Заданный проскок равен 0,05.

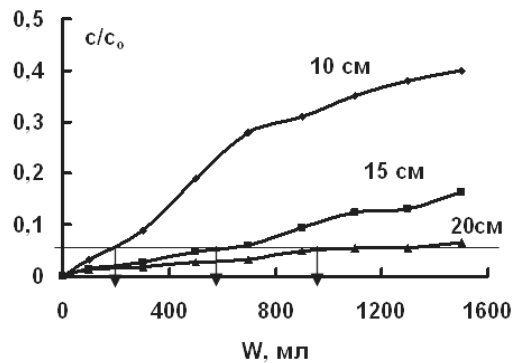


Рис. 1. Начальные участки выходных кривых сорбции некаля при разной высоте слоя анионита Wofatit AD-41

При такой величине заданного проскокового отношения степень очистки составляет 95 %; объем очищенной воды можно найти по рис. 1. Параллельная абсциссе линия помогает определить этот объем. Он при высоте слоя 10, 15 и 20 см равен соответственно 180, 500 и 900 мл. Концентрация исходного раствора некаля 90 мг/л (0,26 ммоль/л). По этим данным построен график в координатах $W-h$ (рис. 2).

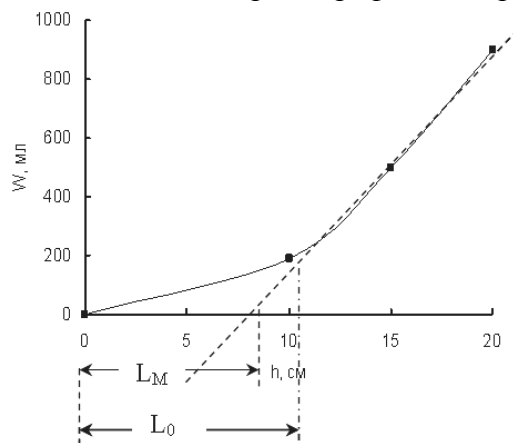


Рис. 2. Зависимость объема очищенного раствора от высоты слоя анионита Wofatit AD-41. L_M – длина мертвого слоя; L_0 – длина работающего слоя

Для определения ширины сорбционного фронта (δ) проводят касательную к полученной кривой [4]. Судя по рис. 2, $L_M = \sim 7,5$ см. Эта величина является той высотой слоя в фильтре, который не будет полностью насыщенным, то есть остается неотработанным при заданном проскоке адсорбтива в фильтрат, то есть это "мертвый слой". Чем его доля меньше относительно всего слоя загрузки фильтра, тем выше степень использования емкости анионита по удаляемому из воды веществу.

Обычно на практике исходят из того, что неиспользуемая часть сорбционной емкости, то есть высота неработающего слоя, не должна превышать 5-7 процентов общей высоты слоя [4]. Тогда высота слоя адсорбента в промышленном ионитовом фильтре для удаления некаля должна быть не менее 120-150 см [5]. Кроме того, при выборе высоты загрузки ионита (то есть объема ионита) исходят из концентрации удаляемого вещества в растворе. От этого будет зависеть частота регенераций фильтра.

Следует отметить, что найденная ширина фронта сорбции определена для высокой скорости потока, то есть с запасом – обычно сорбционные фильтры работают с линейной скоростью 5-7 м/ч.

Зависимость сорбции некаля от скорости потока представляет особый интерес, так как имеет место внутридиффузионный механизм кинетики [6], предполагающий для эффективной сорбции некаля значительное время его контакта с анионитом. Для ее выявления раствор некаля с концентрацией 85,0 мг/л (0,25 ммоль/л) пропускали через загрузку анионита Wofatit AD-41 высотой 10 см. Выходные кривые адсорбции показаны на рис. 3.

Как и ожидалось, уменьшение скорости фильтрации раствора способствует увеличению динамической сорбционной емкости анионита, что неоспоримо подтверждает внутридиффузионное торможение массопереносу. При этом время защитного действия слоя заметно сокращается.

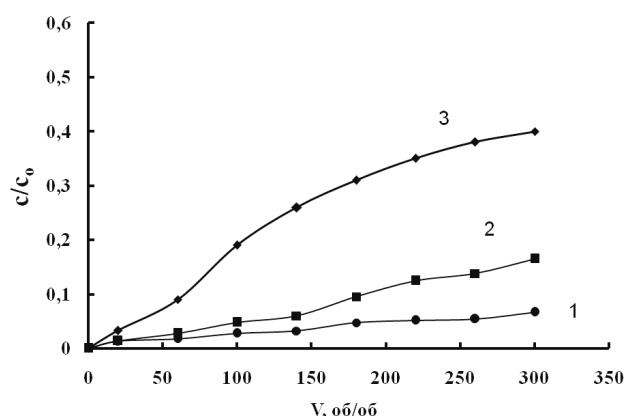


Рис. 3. Начальные участки выходных кривых адсорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 при разной линейной скорости потока: 5 (1), 8,5 (2) и 12 (3) м/ч

Адсорбер работает до определенного, разрешенного регламентом производства проскока удаляемого вещества в фильтрат. Например, это значения $c/c_0=0,05-0,1$. Объем очищенной от некаля воды при увеличении скорости потока заметно уменьшается, что следует из данных рис. 4.

Как видно из приведенных данных (рис. 4), скорость потока играет, возможно, важнейшую роль при сорбции АПАВ анионитами. Повышение скорости фильтрации приводит не только к уменьшению объема очищенной воды, но и к снижению эффективности сорбционного процесса. Рассчитанное время защитного действия слоя данного анионита высотой 10 см при разной скорости потока в табл. 1.

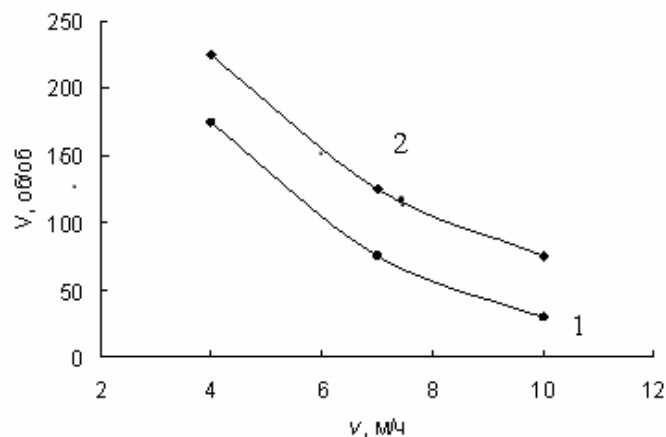


Рис. 4. Зависимость объема очищенной воды от скорости потока при разной проскоковой концентрации (c/c_0) некаля: 1- 0.1; 2 – 0.05

Таблица 1. Зависимость адсорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 от скорости потока

V, м/ч	Объем фильтра- трата (мл) до $c/c_0=0.1$	Время защит- ного действия слоя, мин	Коэффиц. защитного действия, мин/см	Адсорбция некаля, мг/мл ионита
4.8	225	47.0	4.7	25.0
8.4	125	14.8	1.5	21.0
12.0	75	6.5	0.7	17.3

Из этих данных следует, что скорость потока значительно влияет на эффективность адсорбции некаля. Так, увеличение скорости потока в 1,75 раза (с 4,8 до 8,4 м/ч) уменьшает объем очищенной воды почти в два, а коэффициент защитного действия – в три раза. Особенно наглядно видно ухудшение адсорбции при сравнении величины поглощения некаля одним мл ионита за весь фильтроцикл, в котором пропущено 300 объемов раствора через один объем загрузки (табл. 1).

Зависимость адсорбции некаля в динамических условиях от его концентрации исследовали с использованием растворов, содержащих 0,25 и 0,47 ммоль/л при скорости потока 12 м/ч через слой ионита высотой 15 и 20 см. Выходные кривые представлены на рис. 5.

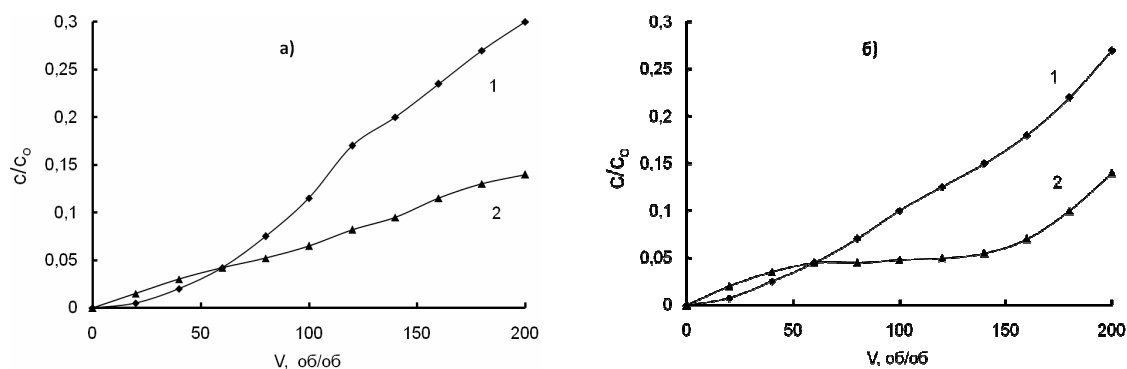


Рис. 5. Начальные участки выходных кривых адсорбции некаля из растворов с концентрацией 0.47 (1) и 0.25 (2) ммоль/л слоем анионита Wofatit AD-41 высотой 15 (а) и 20 (б) см

Судя по форме выходных кривых адсорбции некаля анионитом при разной высоте слоя (рис. 5), прослеживается определенная зависимость: в начале фильтроцикла пропуск сорбтива в фильтрат при сорбции из более концентрированного раствора меньше, чем из разбавленного. Такая ситуация прослеживается при пропуске примерно 60-70 объемов раствора в расчете на один объем загрузки в обеих сериях эксперимента. Причем эта зависимость наблюдается как при высоте слоя загрузки 15 см (рис. 5а), так и при его высоте 20 см (рис. 5-б).

Это явление можно объяснить тем, что изотерма адсорбции некаля анионитом выпуклая [7], следовательно, сорбция должна возрастать с увеличением концентрации раствора, что и фиксирует выходная кривая в начале фильтроцикла: пропуск некаля в фильтрат из раствора более концентрированного меньше, чем из раствора разбавленного.

Когда достигается определенная степень насыщения слоя, пропуск некаля более резко возрастает в растворе более высокой концентрации, и кривые пересекаются. Причина в том, что при большем содержании некаля поверхность твердой фазы заполняется быстрее. Так как в данной системе имеет место внутридиффузионное лимитирование сорбционного процесса [6], молекулы некаля с поверхности гранул анионита не успевают распределиться по объему зерна, поэтому на поверхности мало вакантных мест, в результате чего пропуск вещества в фильтрат возрастает. Это обстоятельство сказывается и на величине удельной адсорбции некаля из одинакового объема раствора (1500 мл), что показано в табл. 2.

Таблица 2. Сорбция некаля из растворов разной концентрации в динамических условиях

Параметры	Концентрация некаля, мг/л			
	94.2		165.0	
Высота слоя, см	15	20	15	20
Объем загрузки, мл	7.5	10.0	7.5	10.0
Адсорбция, мг/мл	17.3	14.0	28.0	22.7

В данном эксперименте время контакта раствора и твердой фазы было одинаковым, поэтому заполнение ионита определялось только концентрацией некаля. Как видно, величина удельной адсорбции в динамических условиях возрастает с ростом концентрации в соответствии с выпуклой изотермой сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 [7]. Этот вывод чрезвычайно важен для реальной технологии. Тот факт, что поглощение некаля слоем анионита в динамических условиях из растворов при росте концентрации возрастает, свидетельствует о том, что в случае колебаний степени загрязнения воды некалем, последний будет удаляться из нее с высоким эффектом. То есть при повышении его содержания в воде качество очистки не снизится. Зависимость эффективности адсорбции некаля от числа фильтроциклов определена также для анионита Wofatit AD-41.

Адсорбированные анионитами органические вещества, в силу особенностей взаимодействия с ионогенными группами или инертной матрицей, а также вследствие возможных стерических затруднений, не всегда полностью десорбируются из фазы ионита [4]. После того, как глубокие поры будут заполнены поглощаемым веществом, в сорбционном процессе будет участвовать только доступная сорбтиву поверхность пор. Поэтому, по достижении такого состояния, можно ожидать нестабильных результатов адсорбции.

Для того, чтобы определить, каким образом изменяется эффективность адсорбции во времени при пропускании растворов некаля, проведено 15 фильтроциклов при одинаковой линейной скорости потока – 12 м/ч, в продолжении каждого из которых объем пропускаемого раствора был равным 1500 мл, объем ионита – 5 мл, высота слоя – 10 см, то есть больше ширины сорбционного фронта. При этом все эксперименты проведены на одной и той же загрузке анионита Wofatit AD-41 в С1-форме, что можно рассматривать как ресурсные испытания анионита.

На свежей порции анионита вначале осуществили длительный фильтроцикл, в котором объем рабочего раствора составил 1000 объемов в объемах анионита. Фильтрат отбирали фракциями по 100 мл, то есть по 20 об/об, в которых определяли остаточную концентрацию некаля. Выходная кривая получена в данном эксперименте с двумя интервалами продолжительностью 2 суток каждый (рис. 6).

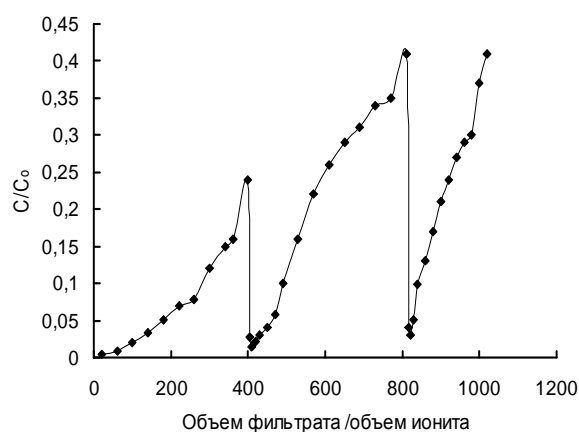


Рис. 6. Адсорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 с двумя паузами в течение фильтроцикла

Очевидно, во время паузы поверхность анионита освобождается от молекул некаля, которые перемещаются в твердую фазу. После паузы наблюдается более резкое возрастание концентрации некаля в фильтрате, что является следствием заполнения приповерхностных слоев сорбента. Дифференцированный расчет адсорбции и эффективности процесса показал, что к третьему этапу работы слоя суммарная адсорбция уменьшается с 15,8 до 13,6 и 7,8 мг/мл соответственно. При этом эффективность процесса составила 92, 77 и 73 %.

На рис. 7 приведены выходные кривые адсорбции некаля из растворов с концентрацией 84-100 мг/л (0,25 – 0,29 ммоль/л) в рабочих циклах 3, 5, 10 и 15-ом при скорости потока 12 м/ч.

После регенерации раствором NaOH концентрации 0,5 или 0,25 моль/л слоем поглощалось некаля 100-115 мг, то есть 10-11,5 мг/мл анионита. Этот результат сохранялся в течение 15 циклов сорбции-десорбции. Экспериментальные точки на кривых близко расположены друг другу, причем в некоторых циклах они совпадают. Несмотря на небольшой использованный объем сорбента и высоту (10 см), всего на 30 % превышающую ширину сорбционного фронта, эффективность сорбции из 300 объемов раствора не была ниже 72 %.

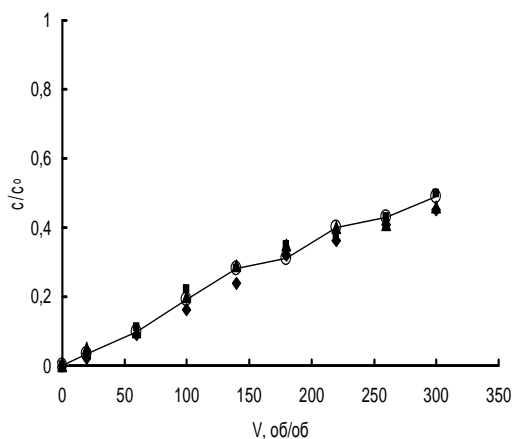


Рис. 7. Начальные участки выходных кривых сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 в 3, 5, 10 и 15-ом циклах

При этом 20 % раствора очищается на 90 %. Необходимо отметить, что эти 15 циклов проведены на довольно большой скорости фильтрации - 12 м/ч. Например, при использовании активных углей для поглощения из воды органических веществ считается оптимальной скоростью потока 5-6 м/ч [8]. То есть, данные испытания осуществлены в достаточно жестком режиме в предположении возникновения форсмажорных производственных обстоятельств. При уменьшении производительности колонки можно достигать практически полного удаления некаля из раствора (на уровне ПДК=0,5 мг/л).

Заключение

Таким образом, исследования сорбции некаля в динамических условиях позволили установить влияние скорости потока, высоты слоя сорбента и его содержания в обрабатываемой воде на динамическую рабочую обменную емкость, то есть в конечном итоге на эффективность очистки воды от некаля.

Выявленные закономерности позволяют обоснованно рекомендовать при проведении очистки воды линейную скорость фильтрации ≤ 7 м/ч, высоту загрузки ионита в фильтре не менее 120-150 см. Предполагается, что даже значительные колебания концентрации некаля в очищаемой воде в течение фильтроцикла не будут заметно влиять на эффективность очистки.

Полученные данные показали возможный путь углубления сорбционной очистки воды от АПАВ при увеличении их концентрации в воде, например путем изменения внешних параметров: увеличением высоты слоя ионита в фильтре; снижением скорости потока, что увеличит продолжительность контакта ионита и некаля - это весьма важно, так как имеет место внутридиффузионный механизм сорбции некаля [6]; повышением температуры, которая способствует росту сорбционной активности всех испытанных нами анионитов в отношении некаля [7]; отсевом из фильтрующей загрузки гранул большого размера, так как на мелких фракциях загрузки поглощение значительно возрастает [9].

Список литературы

1. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита. М.: Мир, 1986. 488 с.
2. Дубинин Н.Н. Физико-химические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ, 1935. 536 с.
3. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Учеб. пособие. Воронеж: Изд. Воронеж. гос. ун-та. 1999. 173 с.
4. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
5. Мещерский Н.А., Быч Б.С., Фролов Ю.И. Эксплуатация водоподготовок в металлургии. М.: Металлургия, 1988. 400 с.
6. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Исследование механизм кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 844-852.
7. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Выявление механизма сорбции некаля анионитами в разной ионной форме // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 5. С. 695-703.
8. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды, Л.: Химия, 1982. 168 с.
9. Куренкова О.В. Сорбционное извлечение анионного ПАВ дибутилнафталинсульфоната натрия из подземных и сточных вод. Дисс...канд. хим. наук. Москва, 2011. 187 с.

Славинская Галина Владимировна -д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732)71-76-17.

Куренкова Ольга Валерьевна – ст. преподаватель кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: slavgv@mail.ru

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh., e-mail: kovov84@mail.ru