

СОРБЦИОННАЯ ДООЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Изучена кинетика адсорбции кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений различными углеродными сорбентами (активными углями). Установлено, что процесс сорбции изученных органических веществ лимитируется внешним массопереносом. Рассчитаны коэффициенты массопереноса исследованных органических веществ в системе водный раствор – активный уголь. Исследована динамика адсорбции индивидуальных органических веществ и их смеси из водных растворов сорбентами различного типа.

Адсорбция, кинетика, динамика, активный уголь, хлороформ, формальдегид, анилин, фенол.

Введение

Сегодня в источниках водоснабжения присутствует широкий спектр органических веществ, часть из которых к тому же в процессе водоподготовки может трансформироваться в новые, в ряде случаев более опасные органические соединения. К таким веществам относятся хлороформ, фенол, анилин, формальдегид и некоторые другие. При выполнении инженерных расчетов сорбционной очистки водных сред и создании сорбционной технологии, основанной на использовании непрерывных процессов, необходимо проведение кинетических и динамических исследований. Многостадийный гетерогенный процесс сорбции включает ряд разделенных во времени и пространстве последовательных стадий, среди которых диффузия компонентов в пленке, диффузия в частице сорбента, химическая реакция с сорбентом и др. Такая схема позволяет, во-первых, использовать известный принцип лимитирующей стадии процесса и, во-вторых, упростить его математическое описание [1]. Следовательно, возникает вопрос о выделении лимитирующей стадии, определяющей скорость всего процесса. Нахождение лимитирующей стадии дает возможность использовать соответствующие уравнения для решения задачи определения коэффициентов диффузии и указывает на возможный механизм процесса. Эта информация может быть получена в ходе кинетических исследований. Изучение динамики сорбционного процесса позволяет осуществить подбор параметров фильтра, среди которых тип сорбента, длина неподвижного слоя, скорость потока и другие.

Материалы и методы

Исследования кинетики адсорбции выполнены из ограниченного объема раствора. Постоянная навеска образца сорбента помещалась в коническую колбу, заливалась определенным объемом раствора с известной концентрацией адсорбтива и встряхивалась [2]. Через определенное время τ навеска отфильтровывалась и в растворе определялась концентрация адсорбтива. Величина адсорбции, зависящая от времени контакта сорбента с раствором, рассчитывалась по формуле

$$a_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V_p}{m_n}, \quad (1)$$

где a_t – величина адсорбции угля ко времени τ контакта раствора хлороформа с сорбентом, ммоль/г; C_o – исходная концентрация хлороформа в растворе, ммоль/дм³; C_t – концентрация хлороформа в растворе после контакта с сорбентом, ммоль/дм³; V – объем пробы раствора, дм³; m_n – масса сорбента, г.

Экспериментальное изучение динамики адсорбции проводилось следующим образом: через колонну с определенным диаметром и длиной сорбционного слоя пропусклся раствор известной концентрации (C_o) с постоянной скоростью фильтрации. В каждой порции фильтрата определялась концентрация адсорбтива (C). Выходные кривые сорбции строились в координатах C/C_o от времени t .

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных экспериментальных кинетических кривых позволил установить тип пористой структуры исследованных активных углей. В работе [2] показано, что по форме опытной кинетической кривой легко различить, будут ли данные гранулы адсорбента существенно бипористыми или их бипористостью можно пренебречь. Если зависимость степени достижения адсорбционного равновесия ($\gamma = a_t/a_\infty$) линейно зависит $\sqrt{t}$ (t – время) в области a_t/a_∞ до 0,3–0,4, то кинетика адсорбции отвечает одному из предельных случаев и расчет можно вести по модели квазигомогенного зерна. Если эта зависимость не прямолинейна, то пренебрегать в расчетах бипористостью структуры гранул нельзя.

Установлено, что зависимость γ от $\sqrt{t}$ для всех изученных углей носит прямолинейный характер вплоть до $\gamma = 0,6 \div 0,8$. Следовательно, можно предположить, что гранулы изученных углей соответствуют квазигомогенной модели и последующий расчет кинетики можно вести по этой модели.

Определение типа кинетики (установление лимитирующей стадии процесса) и расчет коэффициентов массопереноса проведены методом, предложенным в [3]. Начальный участок всех экспериментальных кинетических кривых в координатах безразмерного параметра T , рассчитываемого по формуле

$$T = -\ln 1 - \gamma, \quad (2)$$

от времени прямолинеен. Это свидетельствует о том [3], что процесс сорбции анилина, хлороформа, фенола, хлорфенола, формальдегида из водных растворов лимитируется внешним массопереносом. При приближении к сорбционному равновесию на-

блюдается отклонение от прямолинейной зависимости, указывающее на то, что со временем на скорость процесса сорбции все большее влияние оказывает внутренняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса органических веществ в изученных сорбентах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты внешнего массопереноса для адсорбции в системе водный раствор – углеродный сорбент

Сорбтив	Коэффициенты внешнего массопереноса (β_n, c^{-1})					
	АГ-3	СКД-515	АГ-ОВ-1	КАУ	ПФС	БАУ
Хлороформ	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,00	1,00	1,01	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$
Формальдегид	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	—	—	$8,9 \cdot 10^{-2}$
Анилин	—	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	—	$8,7 \cdot 10^{-2}$	—
Фенол	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	—

Продолжительность процесса адсорбции, контролируемого внешним массопереносом, зависит от типа сорбента и сорбтива и концентрации раствора. Например, скорость процесса адсорбции хлороформа из раствора с концентрацией $0,6 \text{ мг/дм}^3$ определяется внешней диффузией в течение первых 90 с – для АГ-ОВ-1; 110 с – для СКД-515 и АГ-3; 160 с – для КАУ; 300 с – для ПФС и 1800 с – для БАУ. Увеличение концентрации хлороформа от $0,6$ до 10 мг/дм^3 приводит к сокращению времени адсорбции, контролируемой внешним массопереносом, от 110 до 30 с.

Исследованиями кинетики адсорбции смеси фенола и хлороформа из водных растворов активными углями установлено, что процесс сорбции хлороформа и фенола из водных растворов их смеси также первоначально лимитируется внешним массопереносом. Коэффициенты внешнего массопереноса, необходимые для расчета динамики адсорбции, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты внешнего массопереноса хлороформа и фенола в системе АУ – вода – хлороформ – фенол

Сорбтив	Коэффициенты внешнего массопереноса (β_n, c^{-1})		
	АГ-3	СКД-515	АГ-ОВ-1
Хлороформ	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,00	$9,9 \cdot 10^{-1}$
Фенол	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, процесс адсорбции органических веществ и их смеси на всех исследуемых углях в начальный момент времени контролируется внешним массопереносом, что обусловлено свойствами сорбента, т.е. активного угля.

Изучение динамики органических веществ из водных растворов сорбентами различного типа выполнено на модельных растворах. На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные выходные кривые сорб-

ции хлороформа из водного раствора на активных углях марок СКД-515 и АГ-3.

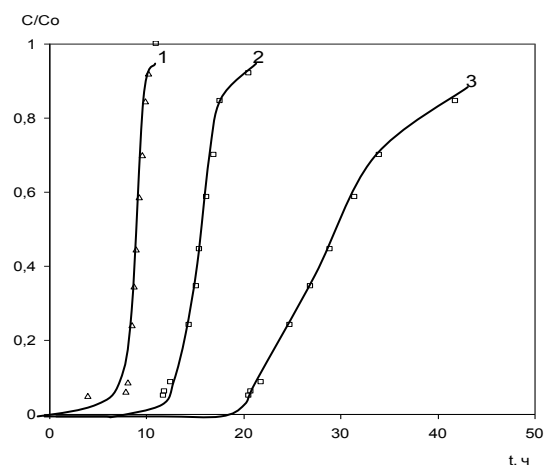


Рис. 1. Выходные кривые сорбции хлороформа АУ СКД-515 из водного раствора с концентрацией хлороформа $0,0502 \text{ ммоль/дм}^3$ при скорости потока 8 м/ч и длине фильтрующего слоя: 1 – $0,1 \text{ м}$; 2 – $0,2 \text{ м}$; 3 – $0,3 \text{ м}$

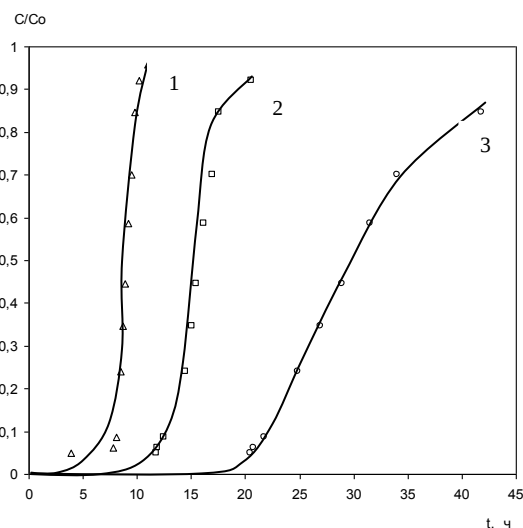


Рис. 2. Выходные кривые сорбции хлороформа активным углем АГ-3 из водного раствора с концентрацией хлороформа $0,0502 \text{ ммоль/дм}^3$ при скорости потока 8 м/ч и длине фильтрующего слоя: 1 – $0,1 \text{ м}$; 2 – $0,2 \text{ м}$; 3 – $0,3 \text{ м}$

Экспериментальное изучение динамики сорбционного процесса предполагает последовательный подбор параметров (тип сорбента, длина неподвижного слоя, скорость потока и др.) и получение экспериментальных выходных кривых, зависящих от одной варьируемой переменной (например, скорости потока раствора) при фиксированных значениях остальных. Это связано со значительными затратами времени. Расчет параметров динамики, осуществленный на основе теоретических зависимостей, описывающих массоперенос, значительно сокращает объем экспериментальных исследований и позволяет оптимизировать параметры адсорбционного фильтра и режим очистки.

К оптимизируемым параметрам относятся линейная скорость потока, марка сорбента, высота слоя загрузки угля, диаметр фильтра. Для оптимизации параметров сорбционного фильтра и режима очистки предложен метод, базирующийся на фундаментальном уравнении адсорбции с использованием адсорбционных констант уравнения Дубинина – Радushkevича, кинетических данных и уравнения материального баланса [2, 4], выбор которого определяется природой сорбтива и формой изотермы адсорбции:

в случае линейной изотермы

$$\sqrt{t} = \sqrt{k_e / v} \cdot \sqrt{L} - b \sqrt{k_e / \beta_n}; \quad (3)$$

в случае изотермы Ленгмюра

$$t = \frac{a_0}{v C_0} \cdot \left\{ L - \frac{v}{\beta_n} \cdot \left[\frac{1}{p} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) + \ln \frac{C_0}{C} - 1 \right] \right\}; \quad (4)$$

в случае вогнутой изотермы

$$t = \frac{a_0}{v C_0} \left[L - \frac{v}{\beta_n} \left(\ln \frac{C_0}{C} - 1 \right) \right], \quad (5)$$

где t – время работы слоя длиной L до появления проскоковой концентрации сорбируемого вещества C ; C_0 – начальная концентрация вещества в потоке, ммоль/дм³; a_0 – содержание вещества в неподвижной фазе, равновесное с C_0 , ммоль/кг; $p = C/C_{0,5}$; $C_{0,5}$ – содержание поглощаемого вещества в потоке, равновесное с количеством вещества, равным половине a_{max} ; $b = \Phi^{-1}(1 - C/0,54 C_0)$; Φ^{-1} – функция, обратная функции Крампа; v – средняя скорость потока, м/ч; β_n – коэффициент внешнего массопереноса.

Как правило, при адсорбции из разбавленных растворов реализуется первый вариант, т.е. наблюдается линейная изотерма адсорбции.

Решение системы уравнений требует нахождения параметра $k = R^2 T^2 / E^2 \beta^2$. Коэффициент k может быть рассчитан методом последовательной итерации, если известно время проскока органического вещества в фильтрат. Для систем активный уголь – водный раствор органического вещества проведен подбор констант k и выбор уравнения материального баланса. Критерием применимости предложенно-

го метода является соответствие рассчитанных выходных кривых сорбции экспериментально полученным. На рис. 3 и 4 представлены теоретические и экспериментальные динамические кривые адсорбции хлороформа и формальдегида, свидетельствующие о том, что наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических кривых.

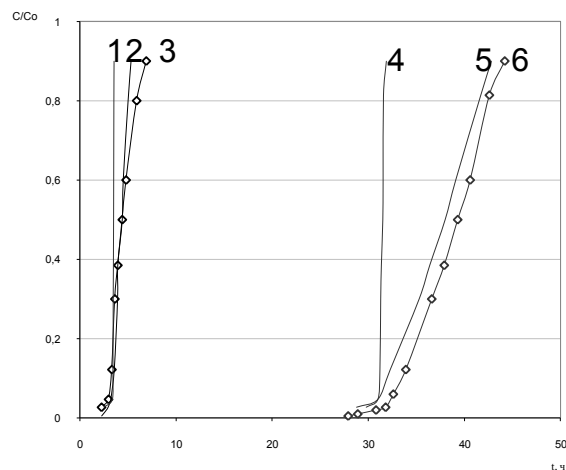


Рис. 3. Выходные кривые в системе СКД-515 – водный раствор хлороформа при скорости потока 8 м/ч, длине фильтрующего слоя 0,1 и 0,3 м (3, 6 – экспериментальные; 1, 2, 4, 5 – теоретические, рассчитанные по уравнению (3) – кривые 1 и 4, по уравнению (1) – кривые 2 и 5)

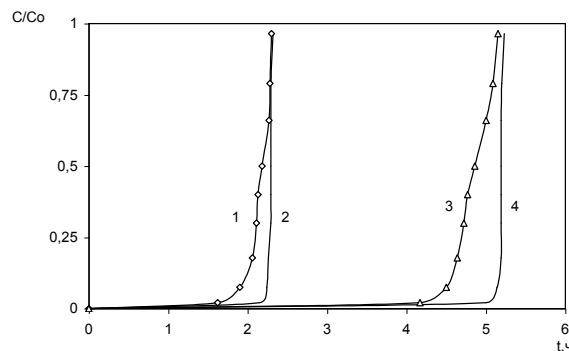


Рис. 4. Выходные кривые адсорбции формальдегида активным углем АГ-ОВ-1 (1, 3 – экспериментальные; 2, 4 – теоретические) при длине слоя 0,5 м и скорости потока раствора: 1 м/ч (кривые 1 и 2); 0,5 м/ч (кривые 3 и 4)

На рис. 5 представлены выходные кривые адсорбции фенола и хлороформа из раствора при совместном присутствии, из которых следует, что наблюдается достаточно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых на участке до проскока органических веществ в фильтрат и в случае адсорбции смесей.

Результаты, представленные на рис. 3–5, свидетельствуют о возможности определения динамических характеристик адсорбции органических веществ и их смесей активными углями без дополнительного проведения экспериментальных исследований, что позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований.

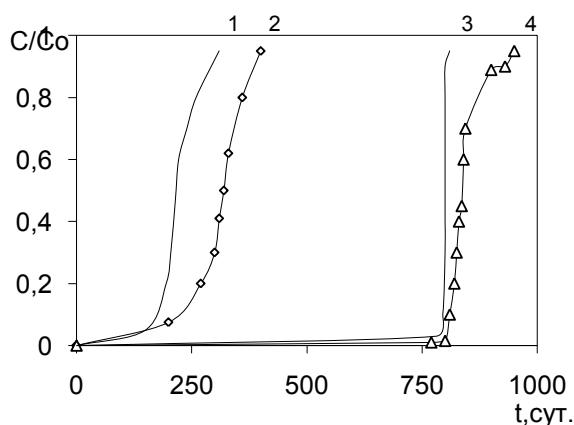


Рис. 5. Экспериментальные (2, 4) и теоретические (1, 3) выходные кривые адсорбции фенола (1, 2) и хлороформа (3, 4) на АУ СКД-515 при скорости фильтрования раствора 2 м/ч и высоте адсорбционного слоя 2 м

Важнейшей динамической характеристикой, определяющей параметры сорбционного фильтра, а следовательно и экономичность сорбционной технологии, является длина рабочего слоя. Обычно эту величину принимают равной длине слоя сорбента, в котором наблюдается изменение концентрации вещества в подвижной фазе (C/C_0) от 0,05 до 0,95.

Для расчета сорбционного фильтра необходимо знать массу сорбента, обеспечивающую очистку воды с содержанием органического вещества или их смеси в исходной воде C_0 до требуемой концентрации (обычно в качестве таковой используется предельно допустимая концентрация $C_{\text{пр}}^{\text{ПДК}}$). Необходимая масса сорбента определяется его сорбци-

онными свойствами, а также технологическими требованиями к конструкции фильтра.

На рис. 6 представлены выходные кривые, характеризующие зависимость времени работы фильтрующего слоя до проскока хлороформа в фильтрат от марки угля, при одних тех же параметрах ($L = 3$ м, $u = 2,5$ м/ч).

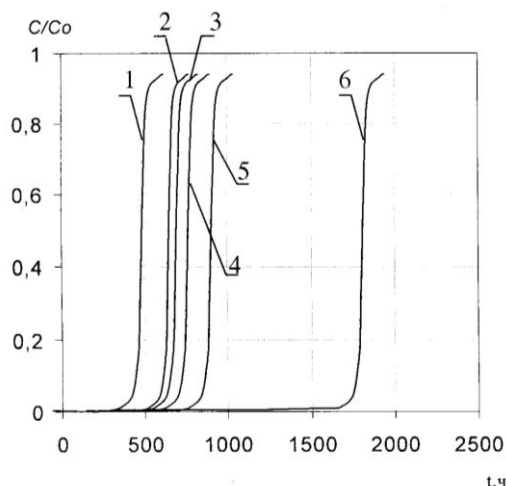


Рис. 6. Время защитного действия фильтрующего слоя АУ высотой 3 м (1 – БАУ; 2 – ПФС; 3 – АГ-3; 4 – АГ-ОВ-1; 5 – СКД-515; 6 – КАУ) при скорости фильтрования 2,5 м/ч и концентрации хлороформа в воде $C = 0,6$ мг/дм³

В табл. 3 приведены результаты вариантных расчетов процесса сорбционной очистки воды от фенола.

Таблица 3

Результаты вариантных расчетов адсорбции фенола активным углем АГ-ОВ-1

Скорость фильтрования, $10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Длина слоя, м	Время работы до проскока, сут.	Время работы до насыщения, сут.	Длина рабочего слоя, м	Скорость перемещения рабочей зоны, $10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент защитного действия, $\text{с} \cdot \text{м}^{-1}$	Время защитного действия, 10^{-4} с
1,39	1,5	441	807	0,95	1,5	65 200	2,87
1,39	2,0	624	1049	1,3	1,5	65 200	3,31
1,94	1,5	290	597	1,0	2,1	46 600	2,42
1,94	2,0	415	772	1,3	2,1	46 600	2,80
2,78	1,5	181	436	1,05	3,1	32 600	2,01
2,78	2,0	265	561	1,35	3,1	32 600	2,33

Исследования кинетики и динамики адсорбции кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений позволили установить закономерности и особенности адсорбции органических соединений из водных растворов активными углями, отличающимися сырьем, способом получения и структурными характеристиками. Установлено, что адсорбция изученных органических веществ и их смеси из водного раствора активными углями первоначально лимитируется внешним массопереносом. Рассчитаны

коэффициенты внешнего массопереноса. Определены динамические параметры сорбционного процесса. Предложен метод оптимизации параметров фильтров и режимов непрерывного процесса сорбционной очистки, основанный на использовании адсорбционных констант уравнения Дубинина – Радускевича и кинетических данных, позволяющий значительно сократить объем экспериментальных исследований по подбору параметров сорбционного фильтра и режимов очистки.

Список литературы

1. Иониты в химической технологии / под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1962. – 416 с.
2. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
3. Когановский, А.М. Особенности кинетики адсорбции органических веществ из водных растворов активными углями / А.М. Когановский, А.В. Мамченко, Р.М. Марутовский // Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983. – С. 137–142.
4. Когановский, А.М. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когановский, Г.М. Левченко, В.А. Кириченко. – Киев: Наукова думка, 1977. – 223 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

M.P. Kirsanov

Sorption tertiary treatment of potable water for food production

Adsorption kinetics of oxygen-, nitrogen-, chlorine-containing organic compounds by means of different carbon sorbents (activated carbons) has been studied. It has been established that the sorption of investigated organic substances is limited by external mass transfer. The mass-transfer coefficient of investigated organic substances in the «water solution – activated carbon» system has been calculated. Adsorption dynamics of individual organic substances and their mixtures from water solutions by means of different sorbents has been investigated.

Adsorption, kinetics, dynamics, activated carbons, chloroform, formaldehyde, aniline, phenol.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

