*УДК 661.183.123.541.182*

# СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТИЛЕНА ГОЛУБОГО НА Fe(III) БЕНТОНИТЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

**© 2007 А. И. Ягубов**

Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

*Поступила в редакцию 12.10.06*

Исследована адсорбция метилена голубого (МГ) из модельных сточных вод в динамических условиях на термообработанном Fe(III) бентоните, изучены кинетические закономерности процесса сорбции МГ. На основе экспериментальных данных проведено математическое моделирование процесса и установлено, что с изменением концентрации МГ в растворе кинетический и диффузионный коэффициенты меняются. Процесс лимитируется внутренним массопереносом. Расчетные и экспериментальные значения концентраций адсорбата и адсорбтива удовлетворительно согласуются.

## ВВЕДЕНИЕ

Природные глинистые материалы успешно используются в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от катионоактивных красителей. Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик. С практической точки зрения среди глинистых минералов особое место занимает бентонит. Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от химических загрязнений, где он применяется в качестве адсорбента [1].

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции МГ из модельных сточных вод в динамических условиях на термообработаннном Fe(III) бентоните, изучению кинетических зависимостей, проведению теоретических расчетов некоторых характеристик процесса адсорбции МГ с использованием экспериментальных данных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный бентонит и его Fe(III) катионзамещенная форма были подвергнуты после формования термической активации при температуре 400 °С в течение 6 часов [2].

Исследована зависимость адсорбции МГ из модельных сточных вод с концентрацией 500 мг/л от размера гранул модифицированного бентонита. Изучено влияние высоты слоя адсорбента с размером гранул 0,2—0,4 мм на величину адсорбции МГ из модельных сточных вод. Определено влияние концентрации МГ на кинетический и диффузионный коэффициенты.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты исследований, проведенных при высоте слоя Fe(III) бентонита, равной 100, 200 и 300 мм, представлены на рис. 1.

Из рис. 1. видно, что при высоте слоя адсорбента, равной 250 мм, наблюдается относительно большая адсорбция МГ.

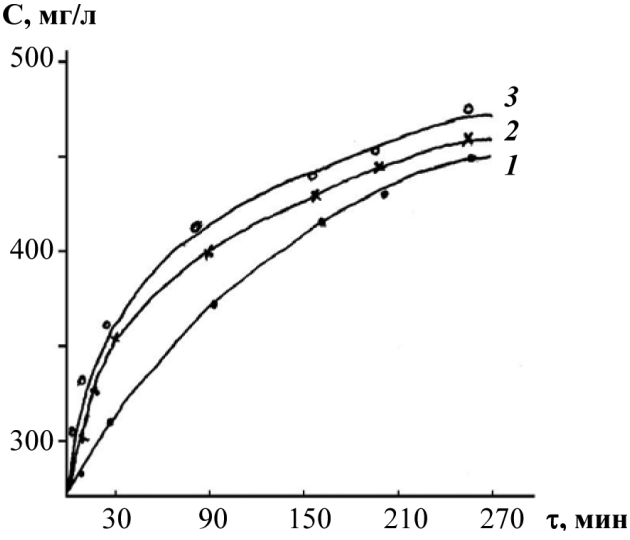


**Рис. 1.** Выходные кривые адсорбции МГ при различной высоте слоя ($L$) в колонках: *1* — 0,1; *2* — 0,25; *3* — 0,3 м; $\tau$ — время (мин); $C$ — содержание МГ в растворе на выходе из колонки (мг/л).

На величину адсорбции МГ влияет также его концентрация в растворе. Так, при пропускании растворов с различным содержанием метилена голубого (от 50 до 500 мг/л) через слой модифицированного бентонита наиболее высокие значения адсорбции наблюдаются при сорбции из растворов с концентрацией МГ 200—250 мг/л. Исходя из найденных оптимальных условий адсорбции МГ (диаметр колонки $d_{колон}$ = 0,005 м, размер гранул сорбента $d_{сорб}$ = 0,2—0,4 мм, линейная скорость пропускания раствора через слой сорбента $V$ = 0,00085 м/с, раствор с начальной концентрацией МГ $C_0$ = 500 мг/л), при которых наблюдается наибольшее поглощение, получены кинетические и выходные данные процесса при высоте слоя Fe(III) бентонита $L$ = 0,10; 0,25 и 0,30 м.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что адсорбционное равновесие достигается в течение 3-х часов.

Выходные кривые адсорбции МГ из раствора при пропускании его через слой сорбента высотой $L$ = 0,25 м представлены на рис. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сочетание экспериментальных исследований с теоретическими позволяет определить какая стадия процесса сорбции является лимитирующей — переход МГ из раствора в твердую фазу или же перемещение его в порах твердой фазы. Поэтому для расширения информации о процессе сорбции МГ из растворов на Fe(III) бентоните проведено математическое моделирование этого процесса с

Таблица 1

*Адсорбция МГ на Fe(III) бентоните при различных L*

| $t \cdot 10^{-2}$, с | $a^э \cdot 10^{-3}$, кг/кг | $c^э \cdot 10^{-3}$, кг/кг | $\Gamma$ | $P_1$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $L$ = 0,10 м | | | | | |
| 3 | 0,10 | 100,0 | 4,379 | $-0{,}13 \cdot 10^{-6}$ | $-0{,}51 \cdot 10^{-5}$ |
| 18 | 0,55 | 352,5 | 2,979 | $0{,}58 \cdot 10^{-6}$ | $0{,}16 \cdot 10^{-5}$ |
| 54 | 1,78 | 412,5 | 2,979 | 0,16 | –0,20 |
| 90 | 3,12 | 462,5 | 2,109 | –0,036 | 0,33 |
| 114 | 3,30 | 489,5 | 2,109 | –0,038 | 0,35 |
| 144 | 3,33 | 494,5 | 2,109 | –0,022 | 0,022 |
| 198 | 3,50 | 500,0 | | $0{,}37 \cdot 10^{-3}$ | $-0{,}36 \cdot 10^{-3}$ |
| $L$ = 0,25 м | | | | | |
| 3 | 0,10 | 100,0 | 4,379 | 0,90 | 0,00 |
| 18 | 0,55 | 352,5 | 2,979 | $0{,}47 \cdot 10^{-6}$ | $0{,}2310^{-5}$ |
| 54 | 1,78 | 412,5 | 2,109 | 0,22 | –0,19 |
| 90 | 3,12 | 462,5 | 2,109 | 0,048 | 0,044 |
| 114 | 3,30 | 489,5 | 2,109 | –0,067 | 0,059 |
| 144 | 3,33 | 494,5 | 2,109 | –0,036 | 0,035 |
| 198 | 3,50 | 500,0 | 2,109 | $0{,}28 \cdot 10^{-3}$ | $-0{,}28 \cdot 10^{-3}$ |
| $L$ = 0,30 м | | | | | |
| 3 | 0,10 | 100,0 | 4,379 | 0,90 | 0,43 |
| 18 | 0,55 | 352,5 | 2,979 | $0{,}83 \cdot 10^{-7}$ | $0{,}24 \cdot 10^{-6}$ |
| 54 | 1,78 | 412,5 | 2,979 | $-0{,}36 \cdot 10^{-6}$ | $-0{,}32 \cdot 10^{-6}$ |
| 90 | 3,12 | 462,5 | 2,109 | –0,051 | 0,046 |
| 114 | 3,30 | 489,5 | 2,109 | –0,043 | 0,040 |
| 144 | 3,33 | 494,5 | 2,109 | –0,024 | 0,023 |
| 198 | 3,50 | 500,0 | 2,109 | $0{,}10 \cdot 10^{-3}$ | $-0{,}10 \cdot 10^{-3}$ |

использованием имеющихся экспериментальных данных.

Математическая модель неравновесной динамики сорбции МГ в неподвижном слое адсорбента Fe(III) бентонита включает в себя уравнения [3]:

*кинетики адсорбции*

$$\frac{1-m'}{m'}\frac{\partial a}{\partial t}=\beta_0\left(c-\frac{a}{\Gamma}\right),\quad \frac{1-m'}{m'}=m, \tag{1}$$

*баланса МГ*

$$\frac{1-m'}{m'}\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{\partial c}{\partial t}+V\frac{\partial c}{\partial x}=D_M\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{2}$$

*также начальные и граничные условия*

$$\begin{cases} c(0,t)=c_0 & c(\infty,t)=0 \\ c(x,0)=0 & a(x,0)=0 \end{cases}, \tag{3}$$

где $a$ и $c$ — концентрации адсорбата и адсорбтива, $\beta_0$ — общий кинетический коэффициент, $m'$ — пористость слоя Fe(III) бентонита, $\Gamma$ — коэффициент Генри, $D_э$ — эффективный коэффициент диффузии, $C_0$ — начальная концентрация МГ в растворе, $x$ и $t$ — координаты по слою Fe(III) бентонита и времени.

Решим систему уравнений (1)—(3), применяя преобразование Лапласа-Карсона, изображение которой получается в виде:

$$\frac{c_s}{c_0}=\exp\left\{-x\left[\left(\frac{V}{2D_0}\right)^2+\left(\frac{ms\beta_0}{ms+\frac{\beta_0}{\Gamma}}+s\right)\frac{1}{D}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}\times \tag{4}$$

$$\times\exp\left(\frac{V}{2D_э}x\right),$$

$$\frac{a_s}{c_0}=\frac{\beta_0}{s+\frac{\beta_0}{\Gamma}}\exp\left\{-x\left[\left(\frac{V}{2D_э}\right)^2+\left(\frac{ms\beta_0}{ms+\frac{\beta_0}{\Gamma}}+s\right)\frac{1}{D_э}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}\times \tag{5}$$

$$\times\exp\left(\frac{V}{2D_э}x\right),$$

где $a_s$ и $c_s$ — изображения функции $a$ и $c$, $s$ — параметр преобразования.

Перейдем от изображений (4) и (5) к их оригиналу, используя метод Папулиуса [3, 4]. Обозначим правые части (4) и (5) функциями соответственно

$$\Phi_1(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s)$$
$$\text{и } \Phi_2(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s), \tag{6}$$

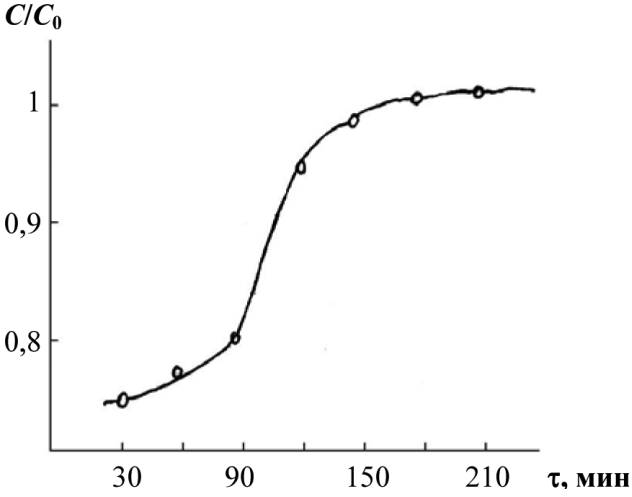


**Рис. 2.** Выходная кривая адсорбции МГ при различной высоте слоя сорбента $L$ = 0,25 м; $C/C_0$ — выходная относительная концентрация.

тогда по методу Папулиуса получим:

$$\frac{c}{c_0}=0{,}9[(-\Phi_1(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_1)+$$
$$+\frac{16}{3}\Phi_1(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_2)- \tag{7}$$
$$-\frac{16}{5}\Phi_1(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_3)],$$

$$\frac{a_s}{c_0}=0{,}9[(-\Phi_2(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_1)+$$
$$+\frac{16}{3}\Phi_2(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_2)- \tag{8}$$
$$-\frac{16}{5}\Phi_2(x, \beta_0, V, D_э, \Gamma, m, s_3)],$$

где $s_1=\frac{1}{2{,}93t}$, $s_2=\frac{2}{2{,}93t}$, $s_3=\frac{3}{2{,}93t}$.

Методом вращающихся координат Розенброка (ВКР) провели численный эксперимент на ЭВМ с целью определения $\beta_0$ и $D_э$, используя (7) и (8). При поиске $\beta_0$ и $D_э$ использованы данные проведенных экспериментов и тем самым проверена активность экспериментальных и расчетных данных.

Поиск коэффициентов $\beta_0$ и $D_э$ ведется минимизацией без ограничения функции:

$$F=\left(\frac{c^э}{c_0}-\frac{c^p}{c_0}\right)^2+\left(\frac{a^э}{c_0}-\frac{a^p}{c_0}\right)^2, \tag{9}$$

где $c^э = c$ и $a^э = a$ — экспериментальные значения адсорбтива и адсорбата, $c^p$ и $a^p$ — соответствующие

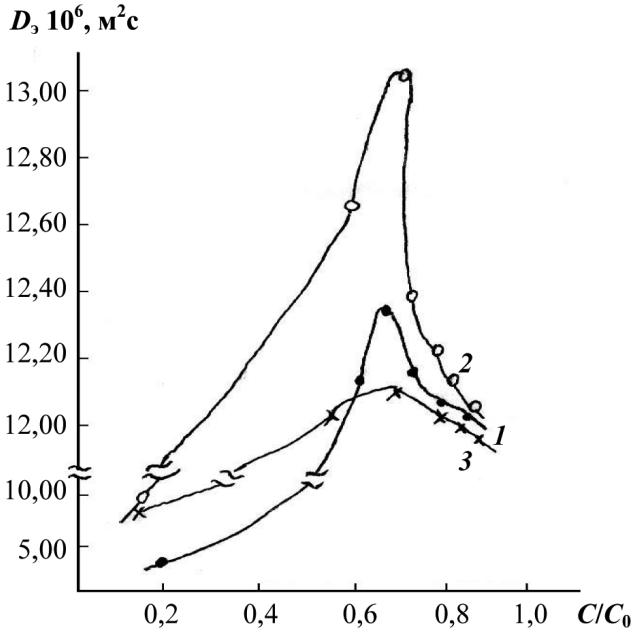


**Рис. 3.** Эффективный коэффициент диффузии $D_э$ при различных высотах слоя сорбента $L$: *1* — 0,1; *2* — 0,25; *3* — 0,3 м; $C/C_0$ — выходная относительная концентрация.

расчетные значения $c$ и $a$, вычисляемые с помощью правых частей функций (7) и (8). Параметры $V$, $s$, $m$, $\Gamma$ получены экспериментально. В расчетах аргумент $x$ равен $L$.

Для проведения расчета изотерма адсорбции МГ на Fe(III) бентоните [3] аппроксимируется прямыми из $n$ отрезков, на каждом из которых определяется изотерма $\Gamma = \dfrac{\Delta a}{\Delta c}$. Соответственно значениям $\Delta a$ изотермы на участки разбиваются кинетические и выходные кривые [3] данного процесса. На каждом участке $\beta_0$ и $D_э$ ведутся для каждой узловой точки кривых. Для всех опытов и расчетов начальная концентрация МГ взята равной 0,5 кг/м$^3$, а пористость слоя 0,5.

Специальные эксперименты, поставленные на ЭВМ показали, что функции $\dfrac{c}{c_0}$ и $\dfrac{a}{c_э}$ мало чувствительны к кинетическому коэффициенту $\beta_0$. Увеличение численного значения $\beta_0$ или уменьшение его на два порядка не меняет погрешности, которая вычисляется по формулам:

$$P_1 = \frac{c^э - c^p}{c^э},\ P_2 = \frac{a^э - a^p}{a^э} \qquad (10)$$

Исходя из этого, можно сделать вывод, что достаточно определить значение $\beta_0$ на одном отрезке, и это значение удовлетворяет (7) и (8) во всех точках. $\beta_0$ также можно определить другим вариантом, при этом одновременно определяются для каждого отрезка $\beta_0$ и $D_э$. После того рассчитывается среднее значение $\beta_0$, которое удовлетворяет (7) и (8) на всех отрезках кривых. Для всех трех вариантов высот слоя определено среднее значение кинетического коэффициента $\overline{\beta}_0 = 0{,}0047$ с$^{-1}$. Данные, полученные с помощью математического моделирования (табл. 1) удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Кривые зависимости (рис. 3) $D_э$ от $\dfrac{c}{c_0}$ показывают, что до значения относительной концентрации $\dfrac{c}{c_0} = 0{,}85$ процесс сорбции идет с повышенной скоростью, а дальше уменьшается. Установлено, что нельзя считать $D_э$ постоянным, как обычно принято в литературе [4].

Общий кинетический коэффициент $\beta_0$ связан с кинетическими коэффициентами в растворе $\beta(1)$ и твердой фазе ($\beta_2$), а также с $D_э$ и $V$ уравнением [5]

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{D_э}{V^2}, \qquad (11)$$

где $\dfrac{1}{\beta_0}$ — общее сопротивление массопереносу, $\dfrac{1}{\beta_1}$, $\dfrac{1}{\beta_2}$, $\dfrac{D_э}{V^2}$ — сопротивление массопереносу соответственно в растворе, твердой фазе и в результате продольного перемешивания.

Из критериального уравнения для внешнего массообмена определяется $Nu = \beta_1 \dfrac{a^2}{D_э}$. Для бесконечного цилиндра [6] при $5 < Re < 180$ $Nu = 0{,}81 Re^{0{,}4}$, а при $80 < Re < 5000$ $Nu = 0{,}695 Re^{0{,}46}$, где $Re = \dfrac{Vd}{\nu}$ — критерий Рейнольдса, $d$ — диаметр зерна Fe(III) бентонита, $\nu$ — кинематическая вязкость адсорбтива. В наших экспериментах $Re = 2{,}3873$; $Nu = 1{,}127$. при этих значениях $Re$ и $Nu$ $\beta_1 = Nu \dfrac{D_э}{d^2}$ (рис. 4).

В (11) неизвестным остается только коэффициент внутренней кинетики $\beta_2$, который однозначно определяется по формуле (11), представленной в виде

$$\beta_2 = \frac{1}{\dfrac{1}{\beta_0} - \dfrac{1}{\beta_1} - \dfrac{D_э}{V^2}}$$

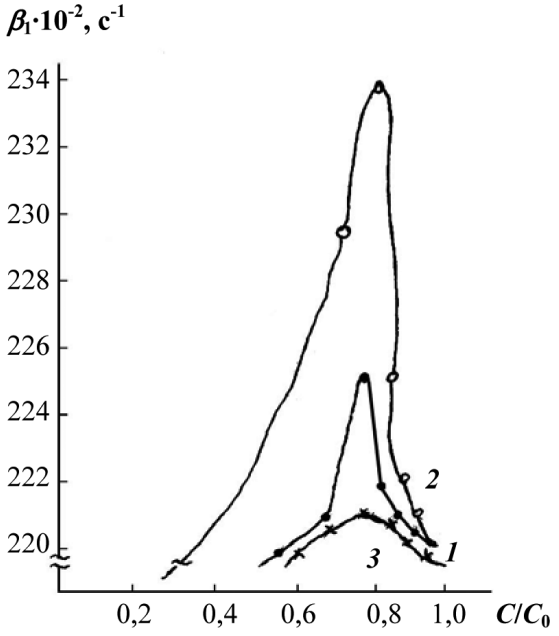


**Рис. 4.** Внешний кинетический коэффициент $\beta_1$ при различных высотах слоя сорбента $L$: *1* — 0,1; *2* — 0,25; *3* — 0,3 м; $C/C_0$ — выходная относительная концентрация.

Численное значение $\beta_2$ для всех вариантов постоянно и равно 0,00504 с$^{-1}$.

## ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных и теоретических исследований адсорбции МГ на Fe(III) бентоните установлено, что кинетический коэффициент и коэффициент диффузии продольного перемешивания меняются с изменением концентрации МГ в растворе, а значения общего и внутреннего коэффициентов кинетики постоянные. Выявлено, что поскольку сопротивление массопереносу в растворе на два порядка меньше, чем в твердой фазе, процесс лимитируется внутренним массопереносом. Удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными концентрациями адсорбата и адсорбтива дает основание заключить, что при моделировании аналогичных процессов можно использовать разработанную в представленной работе методику.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ширалиева Э.М.* Получение модифицированных форм бентонита и каолинита, исследование их физико-химических свойств и использование их в очистке сточных вод от вредных загрязнений. Дис. канд. хим. наук. Баку, 2005. 176 с.

2. *Ягубов А.И.* Исследование динамики сорбции метилена голубого на термообработанном бентоните // Журн. конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 77—80.

3. *Гейдар-заде Г.М., Ибрагимов Ч.Ш., Ягубов А.И., Кулиев А.А.* Адсорбция фенола из растворов на модифицированном клиноптилолите // Азерб. хим. журн. 2001. № 2. С. 123—129.

4. *Дер Г.* Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Физматгиз, 1958. 240 с.

5. *Тодес О.М., Биксон Я.М.* К вопросу о динамике сорбции на реальном зернистом адсорбенте // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 5. С. 727—730.

6. *Серпинова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1968. 414 с.