

С.М. ЭПОЯН, доктор технических наук
А.С. КАРАГЯУР, кандидат технических наук
С.П. БАБЕНКО, кандидат технических наук
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРНА АДсорбЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

Вивчено вплив пористої структури зерна адсорбенту на розподіл адсорбату в його об'ємі. Встановлено взаємозв'язок між поглинаючою та транспортною здатністю адсорбенту. Досліджено залежність ефекту адсорбційної очистки у відцентровому адсорбері від параметрів адсорбенту.

Ключові слова: зерно адсорбенту, пориста структура, константа адсорбції, коефіцієнт дифузії

Изучено влияние пористой структуры зерна адсорбента на распределение адсорбата в его объеме. Установлена взаимосвязь между поглощающей и транспортной способностью адсорбента. Исследована зависимость эффекта адсорбционной очистки в центробежном адсорбере от параметров адсорбента.

Ключевые слова: зерно адсорбента, пористая структура, константа адсорбции, коэффициент диффузии.

The influence of the porous structure of the adsorbent grain on the distribution of the adsorbate in its volume was studied. The relationship between the absorption and transport capacity of the adsorbent was established. The dependence of the effect of adsorption purification in a centrifugal adsorber on the parameters of the adsorbent was investigated.

Keywords: adsorbent grain, porous structure, adsorption constant, diffusion coefficient

Адсорбция является наиболее универсальным и эффективным методом удаления из воды растворенных органических веществ природного и антропогенного происхождения. Адсорбционная очистка широко применяется при подготовке воды из поверхностных источников в условиях их значительного загрязнения органическими токсичными и канцерогенными веществами природного и техногенного происхождения, такими как различные детергенты, пестициды, фенолы, нефтепродукты и др. [1, 308].

Адсорбция обусловлена способностью некоторых твердых веществ (адсорбентов), обладающих развитой поверхностью, удерживать на своей поверхности молекулы органических соединений, которые извлекаются из жидких или газовых сред. Поглощающая способность адсорбента зависит от

доступной площади поверхности материала, размеров пор адсорбента, концентрации извлекаемого органического вещества в растворе, гидродинамических характеристик массообмена, времени контакта между твердой и жидкой фазами, энергии связей [1, 309].

В качестве адсорбентов могут использоваться различные природные материалы (цеолиты, глины); искусственные неорганические вещества (активный диоксид алюминия, различные гидроксиды металлов), углеродные материалы (активные угли, волокнистые углеродные материалы, синтетические полимерные молекулярные адсорбенты) [2, 7; 3, 33].

У природных адсорбентов удельная поверхность относительно мала (50...200 м² на 1 г адсорбента) и их адсорбционная емкость поэтому незначительна. У искусственных промышленных адсорбентов удельная поверхность может достигать 3000 м² на 1 г, у активных углей – 1000...1500 м² на 1 г [1, 309]. Удельная поверхность адсорбента зависит от размеров пор.

Поры адсорбентов подразделяются на три условные группы по величине их эффективного радиуса: макропоры с эффективным радиусом более 100 нм, мезопоры (переходные) с эффективным радиусом от 2 до 100 нм, микропоры с эффективным радиусом менее 2 нм. Макропоры и мезопоры играют роль транспортных каналов, по которым адсорбат перемещается внутрь зерна адсорбента. Кроме того, в мезопорах адсорбируются высокомолекулярные соединения: нефтепродукты, СПАВ, гуминовые кислоты. Вещества с низкой молекулярной массой (фенол, азот аммонийный, азот нитритный) адсорбируются в микропорах.

Адсорбция в равновесных условиях характеризуется зависимостью величины удельной адсорбционной способности от равновесной концентрации адсорбтива при постоянной температуре, которая называется изотермой адсорбции. Наиболее распространенным аналитическим выражением изотермы адсорбции являются уравнение Ленгмюра [4,29; 5,35]:

$$a_p = \frac{a_\infty K' C}{1 + K' C}; \quad (1)$$

При малых концентрациях адсорбтива уравнение Ленгмюра можно упростить до линейной зависимости Генри:

$$a_p = a_\infty K' \cdot C = K \cdot C, \quad (2)$$

где C – концентрация адсорбтива; a_p – равновесная концентрация адсорбата; a_∞ – предельная концентрация адсорбата; K – коэффициент адсорбции.

Согласно основным положениям теории адсорбции процесс переноса вещества из раствора в твердую фазу осуществляется в результате диффузии вначале через диффузионный слой жидкости, формируемый вокруг зерна адсорбента, потом от поверхности зерна внутрь по системе пор [4, 36]. Скорость подвода вещества к поверхности зерна зависит от коэффициента диффузии в растворе и толщины диффузионного слоя. Эта толщина, в свою очередь, зависит от режима движения жидкости (скорости, вязкости, диаметра зерна).

Скорость отвода адсорбированного вещества зависит от структуры зерна адсорбента. Если в адсорбенте преобладают макро- и мезопоры, то транспортная способность его больше, чем адсорбента с преимущественным содержанием микропор, хотя поглощающая способность последнего больше. Как сказано выше, макро- и мезопоры выполняют роль каналов, по которым транспортируется вещество. Т.к. длина этих каналов за счет извилистости гораздо больше радиуса зерна сорбента, то коэффициент диффузии в теле адсорбента будет меньше коэффициента диффузии в растворе [6, 401].

Перечисленные обстоятельства необходимо учитывать при выборе адсорбирующего материала, поэтому было изучено влияние пористой структуры зерна адсорбента на эффективность адсорбционной очистки.

В адсорбенте, где преобладают поры с меньшим диаметром (микропоры), больше площадь поверхности $S_{\text{пор}}$, на которой адсорбируются загрязнения, соответственно, больше его адсорбционная способность a_{∞} и константа адсорбции $K = a_{\infty}K'$. С учетом этого, можем записать, что $K \sim S_{\text{пор}}$. В свою очередь, площадь поверхности адсорбции обратно пропорциональна диаметру пор $S_{\text{пор}} \sim \frac{1}{d_{\text{пор}}}$. Это соотношение выводится из следующих зависимостей:

$$V_{\text{пор}} = N \frac{\pi d_{\text{пор}}^3}{6} = \text{const}, \quad S_{\text{пор}} = N \pi d_{\text{пор}}^2; \quad V_{\text{пор}} = S_{\text{пор}} \frac{d_{\text{пор}}}{6}; \quad S_{\text{пор}} = \frac{\text{const}}{d_{\text{пор}}}.$$

Таким образом, можем записать, что $K \sim \frac{1}{d_{\text{пор}}}$.

Адсорбент, в котором преобладают поры большего диаметра (мезопоры и макропоры), обладает большей транспортностью. Транспортную способность зерна адсорбента можно оценить с помощью коэффициента извилистости

$$K_{\text{изв}} = \frac{\sum L_{\text{пор}}}{R_b},$$

где $\sum L_{\text{пор}}$ – длина пути, который проходят диффундирующие молекулы от поверхности зерна до его центра; R_b – радиус зерна адсорбента.

С определенной долей достоверности можем записать, что $K_{\text{изв}} \sim 1/d_{\text{пор}}$. С учетом того, что коэффициент диффузии в адсорбенте пропорционален $D_{ab} \sim 1/K_{\text{изв}}^2$ [6, 403], то, соответственно, $D_{ab} \sim d_{\text{пор}}^2$. Таким образом, можем записать, что коэффициент диффузии в адсорбенте обратно пропорционален квадрату коэффициента адсорбции $D_{ab} \sim \frac{1}{K^2}$.

С учетом изложенных соображений проведем исследования влияния коэффициента адсорбции K , отражающего характер пористой структуры зерна адсорбента, на процесс поглощения примесей. Для этого рассмотрим уравнение переноса адсорбата в теле адсорбента [7, 9]:

$$\frac{\partial a_b}{\partial t} = \frac{D_{ab}}{r_b^2} \frac{\partial}{\partial r_b} \left(r_b^2 \frac{\partial a_b}{\partial r_b} \right), \quad (3)$$

где a_b – концентрация загрязнений в теле адсорбента, кг/м³; r_b – координата, изменяющаяся в пределах $0 < r_b < R_b$.

Уравнение (3) решается при следующих краевых условиях:

– начальное условие: $t = 0 \quad a_b = 0$;

– граничные условия:

$$r_b = 0 \quad \frac{\partial a_b}{\partial r} = 0; \quad r_b = R_b \quad D_{ab} \frac{\partial a_b}{\partial r} = \beta_w (KC|_{r_b=R_b} - a_b),$$

где $C|_{r_b=R_b}$ – концентрация загрязнений в растворе на границе $r_b = R_b$;

β_w – коэффициент массопередачи, определяемый внешним переносом.

В процессе решения уравнения (3) при изменении константы адсорбции, соответственно корректировали значение коэффициента диффузии $D_{ab} = D_{ab}^0 \left(\frac{K_0}{K} \right)^2$, где индекс «0» относится к первоначальному значению параметров.

После расчета динамики распределения концентрации примеси в теле адсорбента $a_b(r_b, t)$ вычисляли ее среднее значение a [7, 9]:

$$a(t) = \frac{3(1-n_b)}{R_b^2} \int_0^{R_b} a_b(r_b, t) r_b^2 dr_b,$$

где n_b – пористость зерна адсорбента.

На рис. 1 представлен пример расчета зависимости $a(t)$ от пористой структуры адсорбента в различные моменты времени. Данные зависимости рассчитаны из условия $C|_{r_b=R_b} = const$.

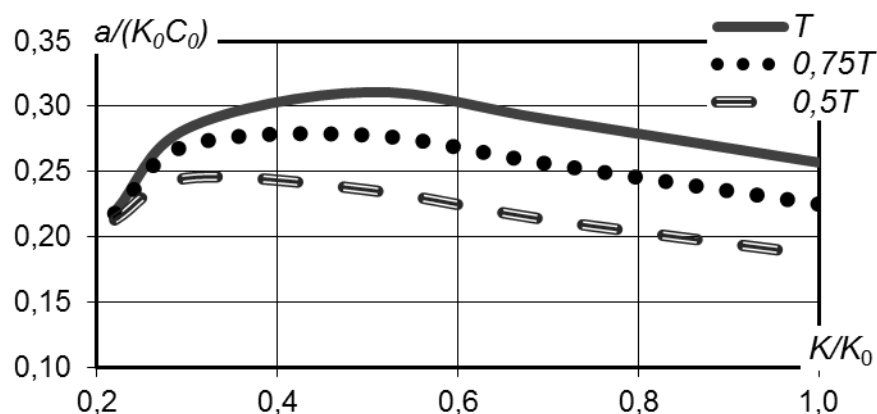


Рис. 1 Влияние пористой структуры зерна адсорбента на среднее значение концентрации примеси в зерне адсорбента

Представленные на рис. 1 зависимости имеют максимальные экстремумы, причем с течением времени он сдвигается вправо. Наличие экстремума свидетельствует, что наивысший результат достигается, когда поры адсорбента имеют размеры, соответствующие равнозначности транспортной и адсорбционной способности. Сдвиг экстремума вправо с

течением времени происходит в результате более глубокого проникновения загрязнений вглубь зерна. Большой объем зерна принимает участие в очистке, соответственно, происходит большее поглощение примеси.

Повышению эффективности адсорбционной очистки способствует движение слоя адсорбента в противотоке или перпендикулярно потоку воды [4, 49].

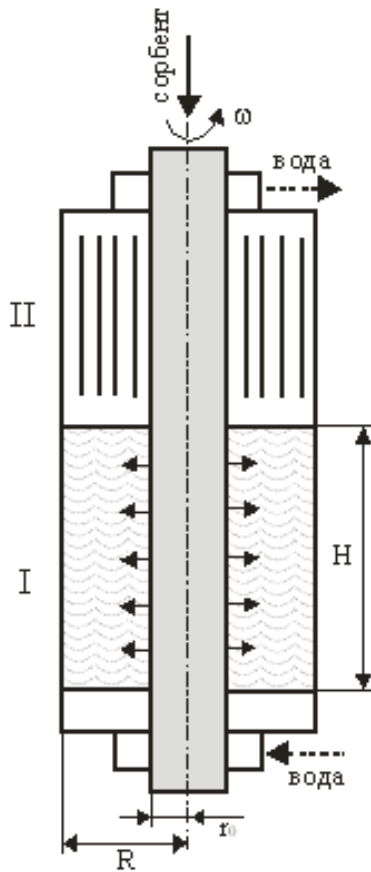


Рис. 2. Центробежный адсорбер
I – зона адсорбции
II – зона осветления

За счет большей разности концентрации сорбата в воде и адсорбенте улучшается кинетика массообмена. Применение центробежных сил, создаваемых центрифугирующим устройством [8, 39], позволяет организовать перекрестное движение очищаемой воды и частиц адсорбента (рис. 2), соответственно, интенсифицировать процесс извлечения примесей, а также использовать дешевый пылевидный адсорбент.

С помощью разработанной математической модели удаления растворенных органических примесей адсорбцией в центробежном адсорбере [9, 198] было изучено влияние пористой структуры адсорбента на процесс очистки в данном устройстве, когда частица движется, и концентрация примеси в воде вокруг нее меняется.

Эта модель основана на следующей системе уравнений:

- уравнения переноса количества движения:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + v \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right); \quad (4)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} = \omega^2 r - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + v \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \right); \quad (5)$$

- уравнение неразрывности потока:

$$\frac{u}{r} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0; \quad (6)$$

- уравнение переноса концентрации адсорбтива:

$$\left(1 - \frac{b}{\rho_b}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + b\beta(a_p - a) + u \frac{\partial C}{\partial r} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D_c \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial C}{r \partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right); \quad (7)$$

– уравнение переноса концентрации адсорбента в воде:

$$\frac{\partial b}{\partial t} + u \frac{\partial b}{\partial r} + u_w \frac{\omega^2}{g} \frac{\partial(r b)}{\partial r} + v \frac{\partial b}{\partial z} = D_b \left(\frac{\partial^2 b}{\partial r^2} + \frac{\partial b}{r \partial r} + \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} \right); \quad (8)$$

– уравнение переноса концентрации адсорбата (в дополнение к уравнению кинетики учитывается конвективный перенос концентрации адсорбата вместе с зернами адсорбента):

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial r} + u_w \frac{\omega^2 r}{g} \frac{\partial a}{\partial r} + v \frac{\partial a}{\partial z} = \beta(a_p - a); \quad (9)$$

– изотерма адсорбции – зависимость (1) или (2),

где r, z – координаты; t – время; v, u – составляющие скорости; p – давление; ρ – плотность суспензии; ω – угловая скорость; u_w – гидравлическая крупность зерна адсорбента; a – концентрация адсорбата; b – концентрация адсорбента; ρ_b – насыпная плотность адсорбента; ν – коэффициент кинематической вязкости; β – коэффициент массопередачи; D_c, D_b – коэффициенты диффузии, соответственно, адсорбата и адсорбента.

Для упрощения и сокращения числа расчетов принята одноуровневая модель. Для двухуровневой модели, когда зерно адсорбента движется по сложной траектории, требуется большое количество вычислений, критичное даже для современных компьютеров.

Общее сопротивление переносу равно

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_w} + \frac{1}{\beta_b}, \quad (10)$$

где β_b – коэффициент массопередачи, определяемый внутренним переносом, с^{-1} .

Параметр β_w можно найти по зависимостям [10, 572]:

$$\beta_w = Nu \frac{D_c}{d_b^2}; \quad Nu = 0,725 Re^{0,47} Sc^{0,33}; \quad Re = \frac{d_b w}{\nu}; \quad Sc = \frac{D_c}{\nu}, \quad (11)$$

где Nu – число Нуссельта; Sc – число Шмидта;

$w = \sqrt{(v \pm u_w)^2 + \left(u + u_w \frac{\omega^2 r}{g}\right)^2}$ – скорость движения зерна адсорбента.

Параметр β_b можно найти по зависимости [11, 73]:

$$\beta_b = 10 \frac{D_{ab}}{d_b} S_{уд}, \quad (12)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность зерна адсорбента:

$$S_{уд} = \frac{6(1-\varepsilon)}{\Phi d_b}, \quad (13)$$

где Φ – коэффициент формы, для шарообразных частиц $\Phi = 1$; $\varepsilon = 1 - \frac{b}{\rho_b}$ – порозность слоя.

В качестве критериев эффективности работы центробежного адсорбера приняты следующие параметры:

1) эффект очистки – $\mathcal{E}_c = 1 - \frac{\bar{C}_1}{C_0}$, где \bar{C}_1 – среднее значение

концентрации адсорбтива на выходе из зоны адсорбции;

2) отношение массы адсорбента m_b , затраченного на извлечение данного количества загрязняющих веществ, к массе примесей m_c , т.е.

$$\mathcal{E}_m = \frac{m_b}{m_c};$$

3) степень использования адсорбционной емкости адсорбента –

$$\mathcal{E}_a = \frac{\bar{a}|_{r=R_1}}{a_\infty} = \frac{\bar{ba}|_{r=R_1}}{bKC_0}, \text{ где } \frac{\bar{ba}|_{r=R_1}}{b} \text{ – средняя концентрация адсорбата в}$$

зернах адсорбента, осевших на поверхности осаждения, рассчитанная с учетом концентрации адсорбента возле стенки.

Результаты расчета влияния константы адсорбции на параметры \mathcal{E}_c , \mathcal{E}_m , \mathcal{E}_a представлены на рис. 3-5.

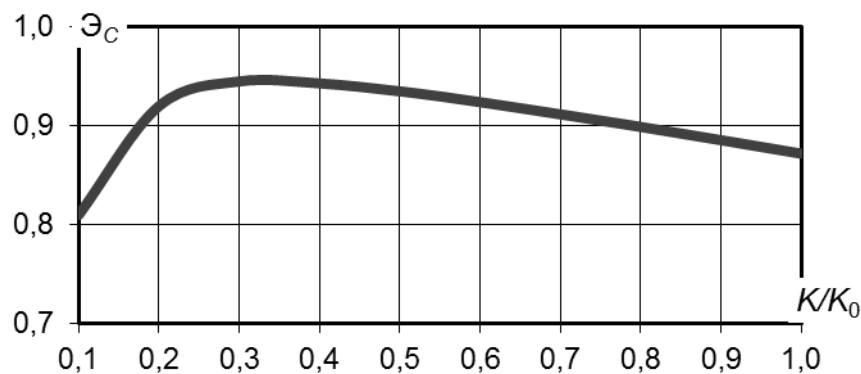


Рис. 3 Влияние пористой структуры зерна адсорбента на эффект очистки

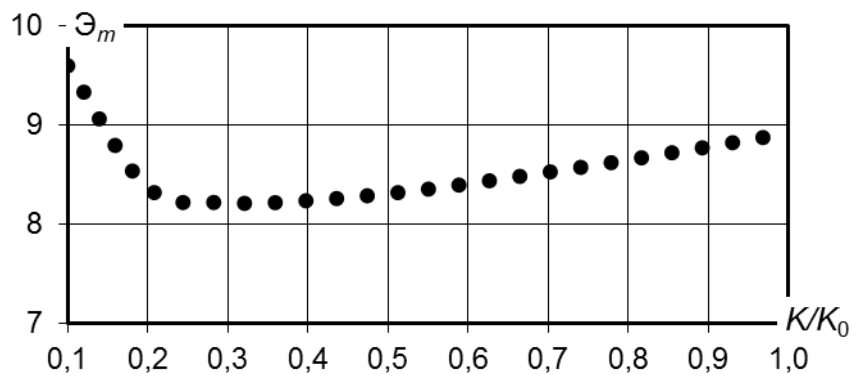


Рис. 4 Влияние пористой структуры зерна адсорбента на его требуемое количество

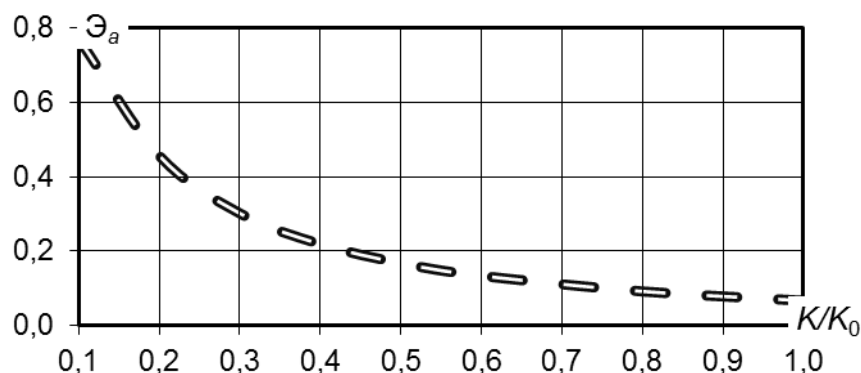


Рис. 5 Влияние пористой структуры зерна адсорбента на степень использования его адсорбционной емкости

Данные рис. 3-5 подтверждают сформулированные выше выводы о необходимости обеспечения равнозначности протекания в зерне адсорбента процессов адсорбции и транспортирования загрязнений.

Выводы

Полученные зависимости между транспортной и поглощающей способностью адсорбента, а также проведенные с помощью математического моделирования исследования позволили изучить влияние размеров пор на эффективность адсорбционной очистки. Это позволяет при выборе адсорбирующего материала обосновать рациональные параметры его пористой структуры.

Список литературы

1. Журба М.Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т. [учеб. пособие] / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова. – [3-е изд., доп. и перераб]. – Т. 2. Очистка и кондиционирование природных вод. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. – 552 с.
2. Грун Н.А. Доочистка водопроводной воды активированным углем, модифицированным фуллеренами: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.23.04 «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» / Н.А. Грун. – СПб.: СПГАСУ, 2013. – 20 с.
3. Извлечение аммонийного азота из воды поверхностного водоисточника с использованием порошкообразных цеолитов / [А.А. Беляк, М.М. Герасимов, О.А. Гусева, А.Д. Смирнов] // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 11. – С. 32-37.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
6. Мамитова А.Д. Роль внутреннего массопереноса при адсорбции органических веществ из водных растворов активированных углем / А.Д. Мамитова, Г.С. Муташева // Вестник КазНТУ. – 2015. – № 2. – С. 401-403.
7. Медведева В.М. Технология глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод объектов железнодорожного транспорта с использованием

активированного алюмосиликатного адсорбента: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.23.04 «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» / В.М. Медведева. – СПб: ПГУПС, 2008. – 20 с.

8. *Карагяур А.С.* Теоретическое обоснование усовершенствования сорбционной очистки воды / А. Карагяур // MOTROL. – Commission of motorization and energetics in agriculture. – Lublin, 2013. – Vol. 15. – P. 35-42.

9. *Карагяур А.С.* Математическая модель очистки воды адсорбцией в центробежном поле / А.С. Карагяур // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХНУБА, ХОТВ АБУ, 2015. – № 2(80). – С. 197-201.

10. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии: [уч. для вузов] / А.Г. Касаткин. – [10-е изд. стереотип., доработ]. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.

11. *Алтынбеков Р.Ф.* Расчет адсорбера с неподвижным слоем адсорбента для очистки нефтесодержащих сточных вод / Р.Ф. Алтынбеков // Наука и образование Южного Казахстана. – 2009. – С. 72-76.

Надійшло до редакції 13.11.2015