
**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

УДК 697.941; 544.47; 544.344; 544.52

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ
ФАЗАХ СОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ**

© 2021 г. **И. В. Кумпаненко^{1*}, М. В. Дюбанов¹, Н. А. Иванова¹,
В. В. Новиков¹, В. И. Кривенко¹, А. В. Рошин¹**

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 27.07.2020;

после доработки 18.08.2020;

принята в печать 20.08.2020

Исследованы пространственно-временные профили (ПВП) концентраций загрязняющих веществ (ЗВ) в подвижной и неподвижной фазах сорбционной колонки. При теоретическом исследовании установлено, что ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе, $C(x, t)$, играет определяющую роль в формировании ПВП в неподвижной фазе, $q(x, t)$, и непосредственно влияет на ход кривой проскоковой концентрации $C(t)$. В предположении о существовании в динамической сорбционной системе ленгмюровского межфазного равновесия выведены формулы логистического типа, описывающие $C(x, t)$, $q(x, t)$ и $C(t)$. С целью апробации выведенных формул проведен эксперимент по определению концентраций $C(x_i, t_j)$, $q(x_i, t_j)$ и $C(t_j)$ ($i = 1, 2, \dots, 10, j = 1, 2, \dots, 10$) в процессе очистки воды от ионов двухвалентной ртути с помощью специальной многосекционной колонки (10 секций), заполненной сильно-кислотным катионитом Dowex[®] XZS-1. Полученные экспериментальные зависимости концентраций от времени были аппроксимированы функциями $C(x, t)$, $q(x, t)$ и $C(t)$, характеризующимися соответствующими параметрами. Определенные в ходе подгонки величины этих параметров для всех трех функций оказались близкими, что указывает на корректность теоретического рассмотрения.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, подвижная и неподвижная фазы сорбционной колонки, зависимость проскоковой концентрации от времени, динамический процесс адсорбции, ленгмюровское межфазное равновесие.

DOI: 10.31857/S0207401X21120116

1. ВВЕДЕНИЕ

При разработке теоретических основ очистки воды от загрязняющих веществ (ЗВ) методом динамической колоночной адсорбции на неподвижном слое сорбента все чаще требуется введение в рассмотрение функциональной зависимости концентрации ЗВ в колонке от ее осевой координаты и времени. В одной из наших предыдущих статей [1] мы уже анализировали взаимосвязь зависимости от времени проскоковой концентрации (выходной или проскоковой кривой) и зависимости концентрации ЗВ в неподвижной фазе колонки от ее осевой координаты и времени. При этом не принималось во внимание наличие в рассматриваемой системе распределения в пространстве и времени концентраций ЗВ в подвижной фазе в самой колонке.

Настоящая статья посвящена дальнейшему усовершенствованию предложенного в работе [1] подхода путем введения в рассмотрение зависи-

мости концентрации ЗВ в очищаемой жидкости внутри колонки от координаты и времени.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Под пространственно-временным профилем (ПВП) концентраций ЗВ $C(x, t)$ [моль/см³] в подвижной фазе сорбционной колонки нами подразумевается функциональная зависимость концентрации адсорбтива в очищаемой жидкости (в воде), находящейся внутри колонки, от координаты точки измерения вдоль оси колонки x (см) и времени t (мин). Схема такой колонки длиной L (см) показана на рис. 1. Аналогично под ПВП концентраций ЗВ $q(x, t)$ [моль/см³] в неподвижной фазе подразумевается функциональная зависимость от x и t концентрации адсорбата в наполняющем колонку сорбенте.

Концентрации $C(x, t)$ и $q(x, t)$ в точках, находящихся в сечении, перпендикулярном оси колон-

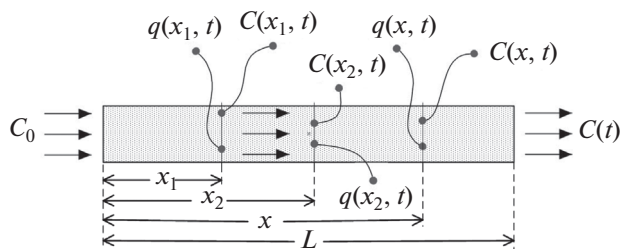


Рис. 1. Схема колонки, заполненной сорбентом.

ки, считаются одинаковыми. Подчеркнем, что в данном разделе статьи концентрация $q(x, t)$ рассматривается относительно насыпного объема сорбента.

Зависимость $C(x, t)$ принципиально отличается от общеизвестной зависимости концентрации ЗВ на выходе из колонки от времени, выражаемой проскоковой кривой зависимости $C(t)$ [моль/см³], тем, что первая описывается двумерной функцией, аргумент x которой определен на интервале $0 < x < L$ (внутри колонки), а вторая – одномерной: от x не зависит и определяется вне колонки (на выходе из нее). Ниже мы выведем формулы, описывающие взаимосвязь функций $C(t)$, $C(x, t)$ и $q(x, t)$. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены примеры замера концентраций $C(x, t)$, и $q(x, t)$ в точках x_1 и x_2 в момент времени t . При исследовании материального баланса процесса очистки потока воды от ЗВ в адсорбционной колонке, наполненной сорбентом, учет функции $C(x, t)$ может оказаться определяющим, что будет продемонстрировано ниже.

Рассмотрим процесс поступления в колонку, прохождения через неподвижный слой сорбента и выхода из нее водного потока, содержащего ЗВ. При рассмотрении нас будет интересовать материальный баланс ЗВ.

На вход в колонку вместе с очищаемой водой за время t от начала процесса поступает следующее количество ЗВ (моль):

$$C_0 v S t, \tag{1}$$

где C_0 (моль/см³) – исходная концентрация ЗВ в воде, v (см/мин) – линейная скорость очищаемого потока жидкости, S (см²) – площадь поперечного сечения колонки.

Поступившее в колонку в виде раствора в воде ЗВ перераспределяется следующим образом. Первая его часть адсорбируется на поверхности сорбента в колонке в интервале толщины неподвижного слоя $0-L$ (см) и накапливается в нем (моль):

$$S \int_0^L q(x, t) dx. \tag{2}$$

Вторая часть ЗВ в момент времени t находится в заполнившей колонку подвижной фазе в виде раствора с профилем $C(x, t)$. Количество ЗВ, оказавшееся в момент t в колонке в подвижной фазе, очевидно равно (моль)

$$v \int_0^L C(x, t) dx. \tag{3}$$

Фактическое уменьшение объема раствора внутри колонки в результате его замещения насыпным объемом неподвижной фазы здесь в первом приближении не учитывается, так как не влияет принципиальным образом на полученные ниже выводы.

И, наконец, третья часть ЗВ перемещается в растворе за время $0-t$ сквозь сечение колонки и выходит через ее конец, находящийся на расстоянии L от ее начала, в виде выходного потока с проскоковой концентрацией ЗВ (моль):

$$v S \int_0^t C(L, t) dt. \tag{4}$$

Согласно закону сохранения массы вещества из (1)–(4) следует, что

$$v S C_0 t = S \int_0^L q(x, t) dx + S \int_0^L C(x, t) dx + v S \int_0^t C(L, t) dt. \tag{5}$$

Взяв производную по t от обеих частей уравнения (5), сделав соответствующие преобразования и учтя, что

$$C(L, t) = C(t), \tag{6}$$

получим

$$C(t) = C_0 - \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L [q(x, t) + C(x, t)] dx. \tag{7}$$

Уравнение (7) описывает зависимость проскоковой кривой от ПВП концентраций ЗВ в неподвижной и подвижной фазах сорбционной колонки. Область применения этого уравнения, при выводе которого использовался только закон сохранения массы вещества, достаточно широка. В частности, его можно использовать для расчета проскоковых кривых на основе экспериментально определенных ПВП концентраций ЗВ.

Однако в настоящей статье предлагается более простой и быстрый способ вывода корреляций, описывающих взаимозависимость функций $q(x, t)$, $C(x, t)$ и $C(t)$. Вывод основывается на предположении о том, что ПВП $C(x, t)$ и, как следствие, проскоковая кривая зависимости $C(t)$ имеют логистический вид. Но прежде рассмотрим еще одно немаловажное допущение, позволяющее связать

между собой ПВП концентраций ЗВ в подвижной и неподвижной фазах колонки.

Как правило, в адсорбционных колонках осуществляется межфазное равновесие, которое можно описать изотермой Ленгмюра [2]:

$$q(x, t) = q_m \frac{KC(x, t)}{1 + KC(x, t)}, \quad (8)$$

где q_m (моль/см³) – концентрация адсорбированных в неподвижной фазе молекул ЗВ при максимальной степени заполнения поверхности; K (см³/моль) = $k_{ад}/k_{дес}$ – константа равновесия адсорбции, равная отношению констант скорости адсорбции и десорбции.

Формула (8) справедлива для проточных систем водоочистки, так как в них скорость диффузии молекул ЗВ к поверхности сорбента, в основном определяющая скорость адсорбции, достаточно высока (обычно до 95% адсорбтива связывается адсорбентом в течение первых двух-трех секунд), а скорость очищаемого потока жидкости выбирается не очень высокой (~1–20 см/мин).

Ранее [3] мы уже отмечали, что решить с помощью уравнения типа (7) обратную задачу, т.е. рассчитать ПВП $q(x, t)$ и $C(x, t)$ на основе только экспериментальных данных функциональной зависимости $C(t)$, не вводя никаких дополнительных предположений относительно вида этих функций, невозможно. К настоящему времени в мировой научной литературе накоплен большой материал, как теоретический, так и экспериментальный, указывающий на то, что проскоковые кривые зависимости $C(t)$ хорошо описываются так называемой логистической функцией ниспадающего сигмоидального вида.

В работе [4] мы детально анализировали теоретико-экспериментальные модели таких функций в применении к описанию проскоковых кривых колоночно-адсорбционных систем очистки воды. В частности, обсуждались и сравнивались модели Бохарта–Адамса [5–7], BDST (bed depth service time) [8], Юна–Нельсона [9–11] и Томаса [12–14]. Не вдаваясь здесь в детальное обсуждение преимуществ и недостатков той или иной модели, отметим, что общим для них является вид функциональной зависимости для проскоковых кривых.

Наиболее простой эта зависимость выглядит для модели Юна–Нельсона:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{-k_{YN}(t - t_{YN1/2})\}}, \quad (9)$$

где k_{YN} (мин⁻¹) – константа скорости адсорбции Юна–Нельсона, $t_{YN1/2}$ (мин) – время, когда для модели Юна–Нельсона концентрация адсорбтива в потоке воды достигнет значения, равного $0.5C_0$.

Таблица 1. Обозначения параметров k_{br} и $t_{b1/2}$ в уравнении (10) для различных моделей

Модели [5–14]	k_{br}	$t_{b1/2}$
BDST	$k_{BA}C_0$	$\frac{q_m H \rho}{v C_0}$
Юна–Нельсона	k_{YN}	$t_{YN1/2}$
Томаса	$k_{Th}C_0$	$\frac{q_m M}{w C_0}$

Примечания: k_{br} (мин⁻¹) – условная константа скорости процесса адсорбции; $t_{b1/2}$ (мин) – время достижения концентрации адсорбтива в потоке воды значения $0.5C_0$; k_{BA} и k_{Th} (см³·мг⁻¹·мин⁻¹) – соответственно константы скорости адсорбции Бохарта–Адамса и Томаса; q_m (мг/г) – динамическая адсорбционная емкость (ДАЕ) адсорбента (максимальная возможная концентрация ЗВ в адсорбенте); H (см) и M (г) – соответственно толщина слоя и масса адсорбента в колонке; C_0 (мг/см³) – исходная концентрация ЗВ в жидкой фазе; ρ (г/см³) – удельный вес (объемная плотность) адсорбента; w (см³/мин) – объемная скорость потока жидкости; размерности C_0 , q_m и обозначение H в данной таблице отличаются от размерности и обозначений настоящей статьи, так как здесь мы используем данные, взятые из первоисточников.

Обобщив результаты вышеупомянутых моделей, формулу для зависимости концентрации ЗВ на выходе из сорбционной колонки от времени аналогично формуле (9) можно представить в виде

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{-k_{br}(t - t_{b1/2})\}}, \quad (10)$$

где значения параметров k_{br} и $t_{b1/2}$ для различных моделей сведены в табл. 1.

Представление функциональной зависимости от времени для проскоковых кривых в виде (10) позволяет максимально просто отслеживать расположение кривой вдоль координатной оси времени t : величина $t_{1/2}$ соответствует положению точки перегиба кривой относительно оси t . При увеличении/уменьшении значения $t_{1/2}$ проскоковая кривая целиком, без изменения формы перемещается вправо/влево вдоль этой оси.

Такое перемещение проскоковых кривых с сохранением формы неоднократно наблюдалось в эксперименте [2, 15]. Так, например, еще при разработке известного метода длины неиспользуемого слоя (length of unused bed) сорбента его автор Дж. Коллинс [15] основывался на наблюдении, что “для относительно длинных колонок, соответствующих заданной скорости потока и размеру слоя сорбента, проскоковая кривая часто демонстрирует постоянную форму и не зависит от длины колонки. Такое поведение делает возможным предсказывать технические данные неподвижного слоя сорбента, основываясь на единичном измерении проскоковой кривой” [2]. Кроме того, в работе [2] было показано, что ход кривых зависимо-

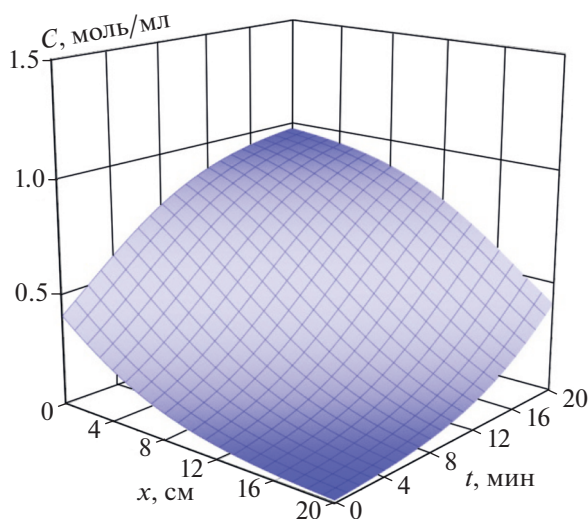


Рис. 2. Пространственно-временные профили концентраций ЗВ в подвижной фазе гипотетической сорбционной колонки со следующими параметрами: $k_x = 0.2 \text{ см}^{-1}$, $k_t = 0.2 \text{ мин}^{-1}$, $x_{1/2} = 2 \text{ см}$, $t_{1/2} = 4 \text{ мин}$, $C_0 = 1.0 \text{ моль/см}^3$.

стей концентрации адсорбата в неподвижной фазе от осевой координаты колонки, как и кривой зависимости проскоковой концентрации от времени, описывается сигмоидальной (логистической) кривой, но ниспадающего, а не возрастающего типа.

Базируясь на единой формуле (10) для описания проскоковых кривых в рамках вышеупомянутых моделей и учитывая сказанное выше относительно постоянства формы проскоковых кривых, ее независимости от длины колонки и подобия форм кривых для зависимостей двух типов, мы предложили следующую формулу для описания ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе сорбционной колонки:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{k_x(x - x_{1/2}) - k_t(t - t_{1/2})\}}, \quad (11)$$

где $k_x \text{ (см}^{-1}\text{)}$ – коэффициент, характеризующий “крутизну” распределения концентрации адсорбата $C(x, t)$ в подвижной фазе вдоль оси колонки; $x_{1/2} \text{ (см)}$ – расстояние от начала колонки, вдоль ее оси, до точки, в которой $C(x, t) = 0.5 C_0$, при условии, что $t = t_{1/2}$; $k_t \text{ (мин}^{-1}\text{)}$ – константа, характеризующая скорость адсорбции; $t_{1/2} \text{ (мин)}$ – время достижения концентрацией адсорбата в подвижной фазе значения в $0.5C_0$ при условии, что $x = x_{1/2}$.

Для того чтобы наши рассуждения сделать более наглядными, мы построили ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе, описываемый зависимостью (11) для условного процесса очистки воды на колонке с произвольными параметрами в трехмерном изображении (рис. 2). Из уравнения

(11) и рис. 2 следует, что максимальная концентрация ЗВ в подвижной фазе определяется величиной исходной концентрации C_0 загрязняющих веществ. То есть, чем выше исходная концентрация, тем больше величина максимальной концентрации адсорбтива в подвижной фазе, что и следовало ожидать.

Из рис. 2 видно, что самая большая концентрация ЗВ в подвижной фазе наблюдается на входе в колонку (лобовом слое, $x = 0$) при максимальном времени ее измерения ($t = 20 \text{ мин}$). Другими словами, измеряется концентрация C_0 исходного раствора, поступающего в колонку после полного цикла ее работы, когда все “посадочные места” сорбента (особенно на входе в нее) уже заполнены и сорбент “не работает”.

Пространственно-временные профили концентраций ЗВ в неподвижной фазе, $q(x, t)$, можно рассчитать с помощью уравнения (8), подставив в него выражение (11) для $C(x, t)$. После подстановки и соответствующих преобразований получим

$$q(x, t) = \frac{q_m C_0}{1/K + C_0 + (1/K) \exp\{k_x(x - x_{1/2}) - k_t(t - t_{1/2})\}}. \quad (12)$$

С помощью уравнения (12) по аналогии с рис. 2 нами было построено показанное на рис. 3 трехмерное изображение ПВП концентраций ЗВ в неподвижной фазе гипотетической колонки с теми же значениями параметров $k_x, k_t, x_{1/2}, t_{1/2}, C_0$, что и в случае рис. 2, и произвольными величинами $K = 1 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $q_m = 3 \text{ моль/см}^3$, подобранными таким образом, чтобы максимальные концентрации профилей, показанных на двух этих рисунках, приблизительно совпадали. Это было сделано для того, чтобы легче было визуально сравнивать вклад профилей для неподвижной и подвижной фаз в проскоковую кривую. Для удобства рассмотрения на поверхностях ПВП, показанных на рис. 2 и 3, нанесены сетки, соответствующие сечениям поверхности плоскостями, расположенными перпендикулярно осям x и t , с шагом разбивки в 1 см и 1 мин соответственно.

Сечения поверхности плоскостями, перпендикулярными оси t , выявляют на рисунках кривые распределения концентраций ЗВ вдоль оси колонки в ее подвижной (рис. 2) и неподвижной (рис. 3) фазах, измеренные через равные промежутки времени, соответствующие 1 мин. Как и следовало ожидать, эти кривые монотонно снижаются, имеют сигмоидальную (логистическую) форму и при возрастании времени измерения они, не изменяя своей формы, сдвигаются вправо (осевая координата расположения точки перегиба увеличивается).

Очевидно, что истинные значения констант $C_0, K, q_m, k_x, k_t, x_{1/2}, t_{1/2}$ могут быть определены пу-

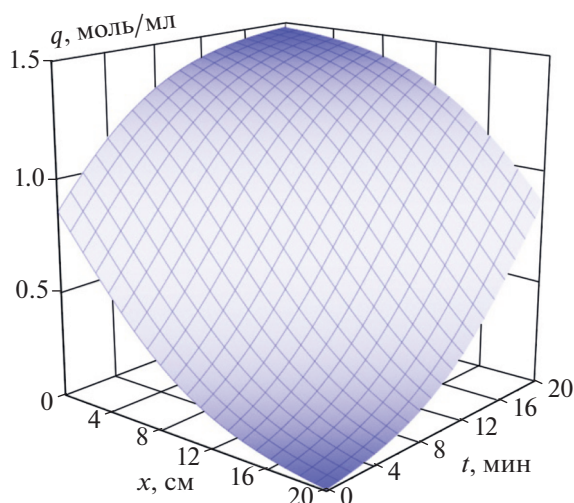


Рис. 3. Пространственно-временные профили концентраций ЗВ в неподвижной фазе гипотетической сорбционной колонки. Значения параметров k_x , k_t , $x_{1/2}$, $t_{1/2}$, C_0 , такие же, как и в случае на рис. 2, а также $K = 1 \text{ см}^3/\text{моль}$, $q_m = 3 \text{ моль}/\text{см}^3$.

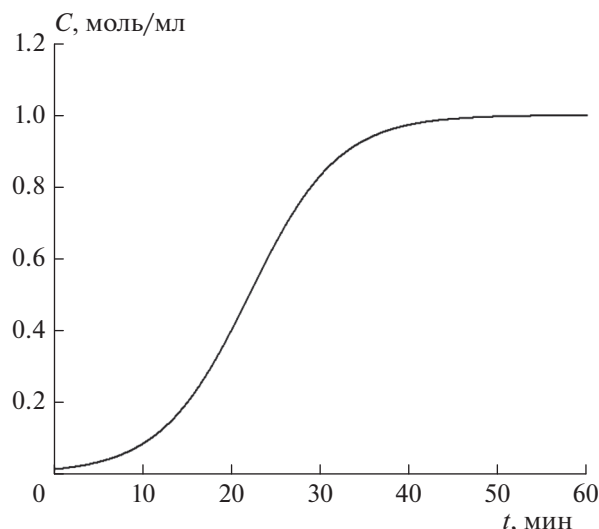


Рис. 4. Проскоковая кривая концентраций ЗВ процесса очистки воды с помощью гипотетической сорбционной колонки с теми же значениями параметр k_x , k_t , $x_{1/2}$, $t_{1/2}$, C_0 , что и в случае рис. 2.

тем аппроксимации экспериментальных точек функциями (11) и (12), что будет продемонстрировано в следующем разделе статьи.

Напомним, что основная цель настоящей статьи – формулы, описывающей связь проскоковой кривой зависимости $C(t)$ с ПВП концентраций ЗВ в неподвижной, $q(x, t)$, и/или подвижной, $C(x, t)$, фазах сорбционной колонки (зависимость $q(x, t)$ от $C(x, t)$ описана выше формулой (8)).

Проще всего такую формулу получить, используя выражение (11) и учитывая, что согласно (6), $C(t) = C(L, t)$:

$$C(t) = C(L, t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{k_x(L - x_{1/2}) - k_t(t - t_{1/2})\}}. \quad (13)$$

С помощью формулы (13) была построена проскоковая кривая зависимости $C(t)$ для процесса очистки воды от ЗВ в гипотетической сорбционной колонке, которая изображена на рис. 4.

В следующем разделе статьи мы проиллюстрируем применение формул (11)–(13) на примере анализа процесса сорбционной очистки воды от ртути.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ В ПОДВИЖНОЙ И НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗАХ СОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ

Эксперименты по определению ПВП концентраций ЗВ проводились с помощью разработанной и изготовленной нами ранее многосекционной колонки на установке, которая детально описана в ра-

ботах [1, 16]. В [1] эта колонка уже применялась для экспериментального определения ПВП ртути в неподвижном слое сорбента в процессе ее адсорбции на ионите Amberlite® GT-73. Однако измерение ПВП в подвижной фазе сорбционной колонки и, самое главное, теоретическая обработка экспериментальных данных, содержащих этот профиль, в [1] не проводились.

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального определения ПВП концентраций ЗВ как в подвижной, $C(x, t)$ (мг/л), так и в неподвижной, $q(x, t)$ (мг/г), фазах сорбента, проскоковой кривой зависимости $C(t)$ (мг/л) и их теоретического анализа с помощью формул (11)–(13). Обратим внимание на то, что в данном разделе статьи размерность указанных величин, а также C_0 (мг/л), q_m (мг/г) и K (л/мг) иная, нежели в предыдущем разделе, что продиктовано удобством практического применения результатов.

Кратко напомним [1], что сорбционная колонка состоит из 10 секций с внутренним диаметром $d = 2$ см и толщиной неподвижного слоя сорбента в каждой секции $h = 2$ см, скрепленных между собой с помощью сочетания внутренне-наружного резьбовых соединений с силиконовыми уплотнениями, отделенных друг от друга сетчатыми вкладышами, не позволяющими сорбенту из разных секций перемешиваться. В качестве сорбента нами использовался сильнокислотный катионит Dowex® XZS-1, представляющий собой полистирол-дивинилбензолную смолу с функциональными группами $-S(=O)_2-OH$, обладающую значительной селективностью по отношению к ртути.

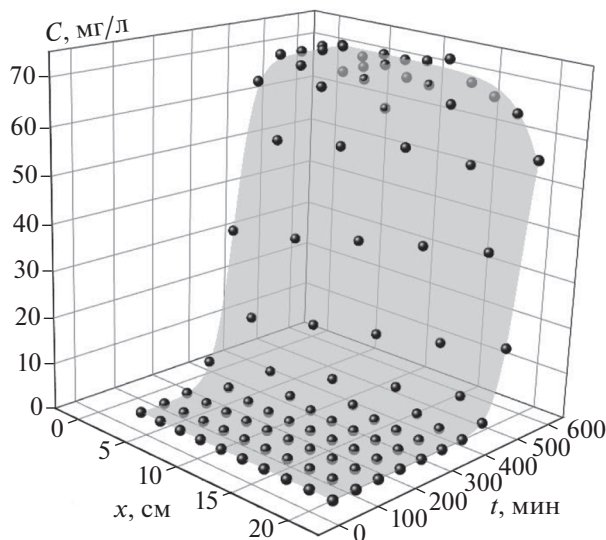


Рис. 5. Пространственно-временные профили концентраций ртути в подвижной фазе колонки с сорбентом Dowex® XZS-1. Поверхность рассчитана с помощью формулы (11) с параметрами из табл. 2.

Перед проведением эксперимента в каждую из колоночных секций было засыпано по $(\pi d^2/4)h = 6.28 \text{ см}^3$ (8.6 г) катионита Dowex® XZS-1. Для проведения опыта было приготовлено около 80 л водного раствора HgCl_2 с концентрацией $C_0 = 70 \text{ мг/л}$ в пересчете на ртуть. Такая исходная концентрация раствора соответствует типичному загрязнению ртутью сточных вод на ртутных рудниках: 70–90 ppm (мг/л) [17].

В ходе эксперимента раствор прокачивался перистальтическим насосом через колонку с линейной скоростью $v = 30 \text{ см/мин}$. Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Через равные промежутки времени $\Delta t = 60 \text{ мин}$ перистальтический насос выключался, движение потока раствора прерывалось, многосекционная колонка разбиралась на секции и из каждой из них из слоя сорбента, расположенного в конце секции, брались его пробы для дальнейшего анализа на содержание ртути. Одновременно из этого же места колонки с помощью шприца брались пробы раствора. Концентрация ртути в сорбенте, а также в водном растворе в опытах по измерению ПВП концентраций ЗВ в подвижной фазе и проскоковой кривой определялась с помощью анализатора ртути РА 915М с приставками РП-92 или УРП, соответствующими виду проб (твердые вещества или растворы). После отбора проб индивидуальные колонки в той же самой последовательности собирались, включался перистальтический насос и процесс динамической адсорбции продолжался. Так как процедура отбора проб должна быть максимально быстрой (продолжи-

тельность составляет не более 1.5–2.0 мин) во избежание нарушения единого процесса сорбции к реализации этой процедуры следует привлекать ассистентов.

В результате эксперимента по динамической адсорбции ртути катионитом Dowex® XZS-1 из водного раствора были определены наборы величин $C(x_i, t_j)$ и $q(x_i, t_j)$, $i = 1, 2, \dots, 10$; $j = 1, 2, \dots, 10$. Как уже отмечалось выше, концентрация измерялась через равные промежутки времени $\Delta t = 60 \text{ мин}$ т.е. при значениях $t_j = 60, 120, \dots, 600 \text{ мин}$. Так как толщина неподвижного слоя индивидуальной секции колонки равна 2 см, число секций – 10 шт, а пробы сорбента и раствора брались из конечной части неподвижного слоя секции, то, следовательно измерения проводились при значениях $x_i = 2, 4, \dots, 20 \text{ см}$.

Измеренные экспериментально величины $C(x_i, t_j)$ и $q(x_i, t_j)$, описывающие ПВП концентраций ртути в подвижной и неподвижной фазах колонки в трехмерном представлении, показаны в виде шариков на рис. 5 и 6. На этих рисунках изображены также трехмерные поверхности, рассчитанные с помощью формул (11) и (12), параметры в которых определялись путем аппроксимации экспериментальных точек теоретическими зависимостями по нелинейному методу наименьших квадратов Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt). Величины этих параметров приведены в табл. 2, где даны также значения коэффициентов детерминации R^2 процесса подгонки. Как видно, несмотря на относительно большой разброс экспериментальных точек, в особенности при больших концентрациях $C(x_i, t_j)$ и $q(x_i, t_j)$, значения $R^2 > 0.999$ указывают на высокое качество подгонки.

Следует обратить внимание на близость значений соответствующих параметров, полученных в результате аппроксимации ПВП подвижной и неподвижной фаз. Этот факт указывает на корректность проведенного теоретического исследования и качественную схожесть концентрационных профилей двух фаз.

Интересно сравнить рассчитанные в процессе аппроксимации значения ДАЕ q_m и константы K межфазного равновесия Ленгмюра с литературными данными. Так, например, в работе [17] для ДАЕ катионита Dowex® XZS-1 приведено значение 4.39 мг-экв/г, что для двухвалентной ртути равно 441.195 мг/г. Полученная нами величина $q_m = 325.219 \text{ мг/г}$ в разумных пределах близка к указанной в [17].

К сожалению, найти литературные данные по определению констант межфазного равновесия в ходе динамической адсорбции ртути на катионите Dowex® XZS-1 нам не удалось. Наиболее близким к нашей сорбционной системе оказалось ис-

следование [18] по адсорбции ртути на катионите Duolite GT-73, изготовленном, так же как и Dowex® XZS-1, на основе полистирол-дивинилбензольной смолы, но только с функциональными группами $-\text{SH}/\text{H}^+$, обладающим не столь высокой, как Dowex® XZS-1, селективностью по отношению к ртути. Ленгмюровская константа межфазного равновесия, согласно [18], равна 0.466 л/мг, т.е. одного порядка величины с константой, определенной нами.

Представленные в табл. 2 данные позволяют рассчитать ДАЕ для Dowex® XZS-1, воспользовавшись формулами, приведенными в табл. 1, согласно моделям Томаса и BDST. Из этих формул следует, что

$$q_m = \frac{t_{b1/2} \nu C_0}{H\rho}, \quad (14)$$

где $\rho = 1.37 \text{ г/см}^3$ для Dowex® XZS-1 [17].

Предположив, что $t_{b1/2} = t_{1/2}$ и подставив в левую часть уравнения (14) значения из табл. 2, получим $q_m = 43.029 \text{ мг/г}$. То есть ДАЕ, рассчитанная с помощью моделей Томаса и BDST, оказалась на порядок меньше определенной нами величины $q_m = 325 \text{ мг/г}$. Так как сравнение этих моделей с описанным в статье методом не является целью нашей работы, оставим пока этот факт без комментариев.

Заметим, что спустя 600 мин после начала эксперимента мы не прекратили измерять концентрации ртути на выходе из колонки еще на протяжении 240 мин. То есть общее время опыта составило 840 мин. Это позволило нам получить полное изображение проскоковой кривой.

Полученные данные представлены на рис. 7. Кружочками показаны концентрации ртути на выходе из 10-й секции колонки ($x = L$), измеренные в ходе эксперимента по отбору жидких проб в разобранной колонке в конце каждой секции во временном интервале 0–600 мин. Треугольниками отмечены данные, полученные для концентраций ртути в жидкой фазе при ее выходе из неразобранной колонки во временном интервале 600–840 мин.

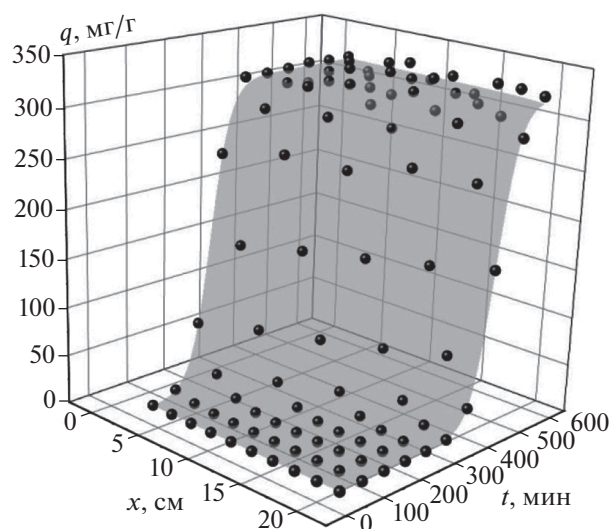


Рис. 6. Пространственно-временные профили концентраций ртути в неподвижной фазе колонки с сорбентом Dowex® XZS-1. Поверхность рассчитана с помощью формулы (12) с параметрами из табл. 2.

Как и следовало ожидать, все экспериментальные точки ложатся на единую кривую. Их аппроксимация теоретической функцией $C(L, t)$, определяемой формулой (13), позволила определить ее параметры, которые представлены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что величины параметров, описывающих проскоковую кривую, близки к соответствующим величинам, описывающим ПВП концентраций ЗВ в подвижной, $C(x, t)$, и неподвижной, $q(x, t)$, фазах. Максимальное отклонение (16%) наблюдается только для константы k_x . Второй примечательной особенностью представленных в табл. 2 данных является близость величин параметров $x_{1/2} \approx 19.7\text{--}19.9 \text{ см}$, описывающих как ПВП концентраций ЗВ в неподвижной и подвижной фазах, так и проскоковую концентрацию, к величине длины колонки $L = 20 \text{ см}$, т.е. $L - x_{1/2} \approx 0$. Данное обстоятельство указывает на справедливость выражения (6) и позволяет, согласно (13), записать уравнение для проскоковой кривой в виде

Таблица 2. Параметры уравнений (11)–(13), полученные в результате аппроксимации этими уравнениями экспериментальных зависимостей $C(x_i, t_j)$, $q(x_i, t_j)$ и $C(t_j)$, а также константы, используемые в расчетах

Параметры, константы	$k_x, \text{см}^{-1}$	$k_t, \text{мин}^{-1}$	$x_{1/2}, \text{см}$	$t_{1/2}, \text{мин}$	$q_m, \text{мг/г}$	$K, \text{л/мг}$	R^2	Формула
$C(x, t)$	0.5987	0.0401	19.85	566.98	—	—	0.9995	(11)
$q(x, t)$	0.5991	0.0399	19.988	569.93	325.22	0.499	0.9993	(12)
$C(L, t)$	0.6981	0.0396	19.736	565.1	—	—	0.9992	(13)
$C(t)$	—	0.0396	—	569.74	—	—	0.9993	(15)

Примечания: $C_0 = 70 \text{ мг/л}$, $L = 20 \text{ см}$, $\nu = 30 \text{ см/мин}$.

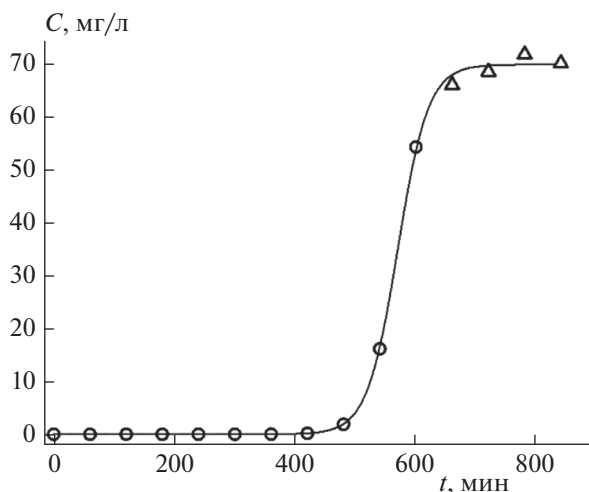


Рис. 7. Проскоковая кривая зависимости концентрации ртути на выходе из колонки с сорбентом Dowex® XZS-1. Пояснения даны в тексте.

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \exp\{-k_r(t - t_{1/2})\}}. \quad (15)$$

Экспериментальная зависимость, показанная на рис. 7, была также аппроксимирована функцией (15). Кривые, полученные в результате аппроксимации функциями (13) и (15) практически совпадают и на рис. 7 неразличимы. Соответствующие параметры этих функций также близки между собой. Этот факт подтверждает справедливость уравнений (5) и (7), по крайней мере, для функций логистического вида.

4. ВЫВОДЫ

1. При теоретическом исследовании ПВП концентраций ЗВ в сорбционной колонке установлено, что ПВП в подвижной фазе, $C(x, t)$, играет определяющую роль в формировании ПВП в неподвижной фазе, $q(x, t)$, и непосредственно влияет на ход кривой проскоковой концентрации $C(t)$.

2. Выведены формулы логистического типа, описывающие ПВП $C(x, t)$, $q(x, t)$ и $C(t)$. При выводе формулы для $q(x, t)$ предполагалось, что в динамической сорбционной системе осуществляется ленгмюровское межфазное равновесие.

3. С целью апробации выведенных формул проведен эксперимент по определению $C(x, t)$, $q(x, t)$ и $C(t)$ в процессе очистки воды от ионов двухвалентной ртути с помощью специальной 10-секционной колонки, заполненной сильнокислотным катионитом Dowex® XZS-1. Через равные промежутки времени эксперимента определены концентрации ртути в подвижной и неподвижной фазах колонки, $C(x_i, t_j)$ и $q(x_i, t_j)$, на выходе из каждой секции, а также концентрация ртути $C(t_j)$

на выходе из общей колонки ($i = 1, 2, \dots, 10, j = 1, 2, \dots, 10$).

4. Полученные экспериментальные зависимости концентраций от времени аппроксимированы функциями $C(x, t)$, $q(x, t)$ и $C(t)$. Определенные в ходе подгонки величины соответствующих параметров для всех трех функций оказались близкими, что указывает на корректность теоретического рассуждения.

5. Значения определенных таким путем параметров, а именно константы ленгмюровского межфазного равновесия K и динамической адсорбционной емкости q_m , оказались близки к соответствующим значениям, взятым для сравнения из литературных источников.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 по теме ФАНО 0082-2014-0005 (регистрационный номер ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 33; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17070093>
2. Tien C. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Ch. 8. Fixed-bed adsorption calculations. Boston, 1994.
3. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17080088>
4. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дрюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 52; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1903004X>
5. Bohart G.S., Adams E.Q. // J. Amer. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 523; <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>

6. *Srivastava V.C., Prasad B., Mishra I.M., Mall I.D., Swamy M.M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 1603;
<https://doi.org/10.1021/ie0708475>
7. *Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 52. P. 430;
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.05.021>
8. *Hutchins R.A.* // *Chem. Eng.* 1973. V. 80. P. 133.
9. *Yoon J.H., Nelson J.H.* // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1984. V. 45. P. 509;
<https://doi.org/10.1080/15298668491400197>
10. *Maji S.K., Pal A., Pal T., Adak A.* // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 56. P. 284;
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.011>
11. *Tsai W.-T., Chang C.-Y., Ho C.-Y., Chen L.Y.* // *J. Hazard. Mater.* 1999. V. B69. P. 53;
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00058-8)
12. *Aksu Z., Gönen F.* // *Process Biochem.* 2004. V. 39. P. 599;
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)
13. *Ghasemi M., Keshkar A.R., Dabbagh R., Safdari S.J.* // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 189. P. 141;
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.011>
14. *Han R., Ding D., Xu Y., Zou W. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. P. 2938;
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.027>
15. *Collins J.J.* // *Chem. Eng. Prog. Sympos. Ser.* 1967. V. 63. № 74. P. 31.
16. *Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 6. С. 59;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19060062>
17. *Monteagudo J.M., Ortiz M.J.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2000. V. 75. P. 767;
[https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200009\)75:9<767::AID-JCTB281>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200009)75:9<767::AID-JCTB281>3.0.CO;2-1)
18. *Chiarle S., Ratto M., Rovatti M.* // *Wat. Res.* 2000. V. 34. № 11. P. 2971;
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00044-0)