

В. Л. Поляков

Теоретический анализ действия зерна адсорбента

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Я. Олейником)

Сформулирована нестационарная линейная задача действия зерна адсорбента при переменном содержании адсорбата в объеме и получено ее приближенное решение. Проведено его сопоставление со строгим решением на многочисленных примерах расчета относительных концентраций и притока вещества к зерну, показавшее высокую эффективность первого.

Эффективное извлечение веществ из растворов, прежде всего, в технологиях водоочистки, а также химического производства обеспечивает метод адсорбции [1, 2]. На практике он реализуется в статических (объем воды с взвешенными частицами адсорбента) [3] и динамических (фильтрование через пористый слой адсорбента) [4] условиях. Материал адсорбента обладает большой поглощающей способностью и обычно представляет собой несвязную, зернистую (гранулированную) массу. Его частицы (зерна) содержат разветвленную сеть мезо- и микропор, размеры которых позволяют молекулам примеси (адсорбата) беспрепятственно проникать вглубь. Именно внутри зерен как результат интенсивного взаимодействия на молекулярном уровне адсорбата со стенками пор протекают непосредственно процессы массообмена между твердой и жидкой фазами физической среды (адсорбция и десорбция). Таким образом, растворенное вещество фиксируется почти исключительно на внутренних активных центрах и не препятствует фильтрационному течению, массопередаче к зернам. Поэтому при изучении поведения примеси в адсорбционных аппаратах ключевую роль играет установление закономерностей внутренних массопереноса и массообмена. Тем самым создаются предпосылки для надежного расчета действия сначала отдельной высокопористой частицы адсорбента, а затем и их совокупности, образующей плотный слой или взвесь. Этому вопросу посвящено много работ, например [5–7]. Соответствующие математические модели в общем случае оказываются нестационарными и нелинейными, что сильно затрудняет применение аналитических методов и разработку инженерных методов расчета. Поэтому приходится прибегать к схематизации условий адсорбции, принимая систему обоснованных в литературе допущений. Как правило, считается, что зерно адсорбента является однородной, изначально чистой сферической частицей. В слабоконцентрированных растворах (при глубокой очистке) содержание свободного вещества изменяется в узких пределах, что дает основание применять линейную изотерму адсорбции [8]. Поступление адсорбата к поверхности зерна (первая стадия общего адсорбционного процесса) контролируется примыкающей к нему тонкой жидкой пленкой, а его транспорт внутри (вторая стадия указанного процесса) осуществляется с помощью диффузионного механизма (молекулярная и поверхностная диффузия). Тогда исходная математическая задача принимает следующий вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(\frac{n_p}{\chi} D_m \frac{\partial C_p}{\partial r} + \rho_p D_s \frac{\partial S_p}{\partial r} \right) \right] = n_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial S_p}{\partial t}, \quad (1)$$

$$S_p = K_{\text{ad}}C_p, \quad (2)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

$$r = R, \quad \frac{n_p}{\tau_p} D_m \frac{\partial C_p}{\partial r} + \rho_p D_s \frac{\partial S_p}{\partial r} = k_L(C_w - C_p), \quad (4)$$

$$t = 0, \quad C_p = 0. \quad (5)$$

Здесь C_p, C_w — концентрация растворенного вещества внутри зерна и в объеме, мг/л; D_m — коэффициент молекулярной диффузии, $\text{дм}^2/\text{с}$; n_p — пористость зерна; χ — извилистость; ρ_p — плотность зерна, $\text{кг}/\text{дм}^3$; D_s — коэффициент поверхностной диффузии, $\text{дм}^2/\text{с}$; S_p — концентрация адсорбированного вещества, мг/кг; K_{ad} — коэффициент адсорбции, л/кг; R — радиус зерна, м; k_L — коэффициент массопереноса в жидкой пленке, $\text{дм}/\text{с}$ [9]. Если ввести постоянные эффективные коэффициенты

$$D_e = \frac{n_p}{\chi} D_m + \rho_p D_s K_{\text{ad}}, \quad \theta = n_p + \rho_p K_{\text{ad}},$$

то уравнение (1) и условие (4) заметно упростятся

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \theta \frac{\partial C_p}{\partial t}, \quad (6)$$

$$r = R, \quad D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_L(C_w - C_p). \quad (7)$$

Для получения приближенного решения задачи (3), (5)–(7) искомая функция в правой части уравнения (6) осредняется по объему зерна

$$C_c(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 C_p(r, t) dr. \quad (8)$$

Тогда уравнение (6) трансформируется

$$D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \theta r^2 \frac{dC_c}{dt}. \quad (9)$$

В результате двойного интегрирования (8) с привлечением условий (3), (7) найдено выражение для концентрации адсорбата

$$C_p = C_w + \left[\frac{\theta}{6D_e}(r^2 - R^2) - \frac{\theta R}{3k_L} \right] \frac{dC_c}{dt}. \quad (10)$$

Уравнение относительно величины C_c выводится путем осреднения левой части (10) согласно (8) и будет таким:

$$\frac{dC_c}{dt} = \varphi C_c = \varphi C_w(t). \quad (11)$$

Его решение при условии $C_c(0)$ имеет вид

$$C_c(t) = \varphi \int_0^t e^{-\varphi(t-\tau)} C_w(\tau) d\tau, \quad (12)$$

где

$$\varphi = \frac{D_e}{\theta R^2} \tilde{\varphi}, \quad \tilde{\varphi} = \left(\frac{1}{15} + \frac{1}{3\text{Bi}} \right)^{-1}, \quad \text{Bi} = \frac{k_L R}{D_e}.$$

Из (10) и (12) вытекает, что искомая концентрация C_p выражается через переменную и пока не известную величину C_w таким образом:

$$C_p(r, t) = \theta \varphi \left(\frac{r^2 - R^2}{6D_e} - \frac{R}{3k_L} \right) \left[C_w(t) - \varphi \int_0^t e^{-\varphi(t-\tau)} C_w(\tau) d\tau \right]. \quad (13)$$

В частном случае $C_w = C_{w0} = \text{const}$

$$C_p(r, t) = C_{w0} \left[1 + \theta \varphi \left(\frac{r^2 - R^2}{6D_e} - \frac{R}{3k_L} \right) e^{-\varphi t} \right]. \quad (14)$$

Чтобы найти значение данной концентрации на поверхности зерна C_{pR} , достаточно в формулах (13), (14) положить $r = R$. Для удобства последующего анализа они и все последующие зависимости будут представлены в безразмерной форме. С этой целью вводятся относительные переменные: $\bar{C}_{p,w} = C_{p,w}/C_0$, C_0 — масштаб концентрации (обычно исходная концентрация примеси), $\bar{r} = r/R$, $\bar{t} = D_e t/\theta$. Тогда после несложных преобразований запишем выражения (13), (14) так:

$$\bar{C}_p(\bar{r}, \bar{t}) = \bar{C}_w(\bar{t}) + \tilde{\varphi} \left(\frac{\bar{r}^2 - 1}{6} - \frac{1}{3\text{Bi}} \right) \left[\bar{C}_w(\bar{t}) - \tilde{\varphi} \int_0^{\bar{t}} e^{-\tilde{\varphi}(\bar{t}-\tau)} \bar{C}_w(\tau) d\tau \right], \quad (15)$$

$$\bar{C}_p(\bar{r}, \bar{t}) = \bar{C}_{w0} \left[1 + \tilde{\varphi} \left(\frac{\bar{r}^2 - 1}{6} - \frac{1}{3\text{Bi}} \right) e^{-\tilde{\varphi} \bar{t}} \right]. \quad (16)$$

Поток вещества в зерно i_p определяется по формуле

$$i_p(t) = k_L [C_w(t) - C_{pR}(t)],$$

а его безразмерный аналог — по формуле

$$\bar{i}_p(\bar{t}) = \frac{R i_p(t)}{D_e C_0} = \text{Bi} [\bar{C}_w(\bar{t}) - \bar{C}_{pR}(\bar{t})]. \quad (17)$$

В соответствии с (16), (17) окончательно при переменной или постоянной величине C_w поток \bar{i}_p будет

$$\bar{i}_p(\bar{t}) = \frac{\tilde{\varphi}}{3} \left[\bar{C}_w(\bar{t}) - \tilde{\varphi} \int_0^{\bar{t}} e^{-\tilde{\varphi}(\bar{t}-\tau)} \bar{C}_w(\tau) d\tau \right], \quad (18)$$

$$\bar{i}_p(\tilde{t}) = \frac{\tilde{\varphi}}{3} e^{-\tilde{\varphi}\tilde{t}}. \quad (19)$$

Для оценки точности приближенного решения используется строгое решение исходной задачи (3), (5)–(7). При $C_w = \text{const}$ оно известно давно [10]

$$\bar{C}_p(\tilde{r}\tilde{t}) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{\sin \mu_n \tilde{r}}{\mu_n \tilde{r}} e^{-\mu_n^2 \tilde{t}} \quad (20)$$

и сравнительно просто обобщается на случай $C_w(t)$. Тогда

$$\bar{C}_p(\tilde{r}\tilde{t}) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \mu_n \frac{\sin \mu_n \tilde{r}}{\tilde{r}} \int_0^{\tilde{t}} e^{-\mu_n^2(\tilde{t}-\tau)} \bar{C}_w(\tau) d\tau. \quad (21)$$

Здесь

$$\alpha_n = \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n},$$

μ_n — корни уравнения

$$\text{tg } \mu_n = \frac{\mu_n}{1 - \text{Bi}}.$$

Если жидкая пленка не влияет на массоперенос ($k_L \rightarrow \infty$, $\text{Bi} \rightarrow \infty$), то зависимости (20), (21) заметно упростятся

$$\bar{C}_p(\tilde{r}\tilde{t}) = 1 - \frac{2}{\tilde{r}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\sin n\pi\tilde{r}}{n\pi} e^{-n^2\pi^2\tilde{t}}, \quad (22)$$

$$\bar{C}_p(\tilde{r}\tilde{t}) = \frac{2\pi}{\tilde{r}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} n \sin n\pi\tilde{r} \int_0^{\tilde{t}} e^{-n^2\pi^2(\tilde{t}-\tau)} \bar{C}_w(\tau) d\tau. \quad (23)$$

Основной целью проведенного в данной работе количественного анализа стало обоснование полученного выше приближенного решения путем сопоставления со строгим. Вместе с тем, результаты множества вычислений иллюстрируют характер насыщения зерна адсорбатом, сокращения притока вещества к нему со временем. Для удобства принималось $\bar{C}_w = 1$. Предметом расчетов большого количества примеров при типичных условиях стали относительные концентрации растворенного и адсорбированного вещества на поверхности и внутри зерна, поток адсорбата к нему. Критерий Bi изменялся в широких пределах (от 2 до 100). Длительность расчетного периода выбиралась достаточно большой, так что адсорбционный ресурс зерна использовался практически полностью.

В первую очередь была рассчитана граничная концентрация \bar{C}_{pR} при разных значениях Bi по точной (20) и приближенной (16) формулам. Кривые $\bar{C}_{pR}(\tilde{t})$ изображены на рис. 1. Незначительные расхождения между соответствующими кривыми (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6) наблюдаются только при небольших значениях \tilde{t} , отвечающих начальному периоду действия зерна. С течением времени эти пары кривых настолько сближаются, что почти сливаются.

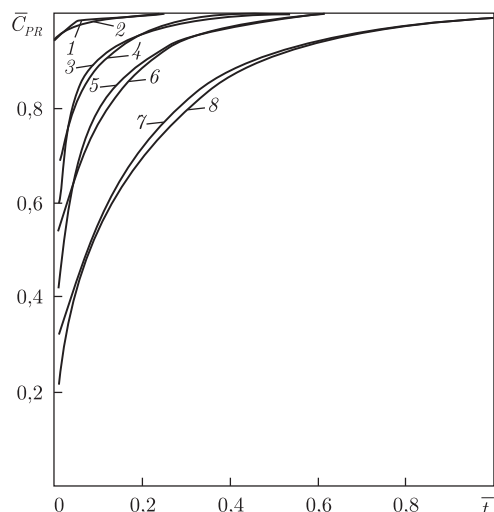


Рис. 1. Изменение со временем относительной объемной концентрации загрязнения на входе в частицу адсорбента:
 1, 3, 5, 7 — точное решение; 2, 4, 6, 8 — приближенное решение; 1, 2 — $Bi = 100$, 3 — $Bi = 10$; 5, 6 — $Bi = 5$; 7, 8 — $Bi = 2$

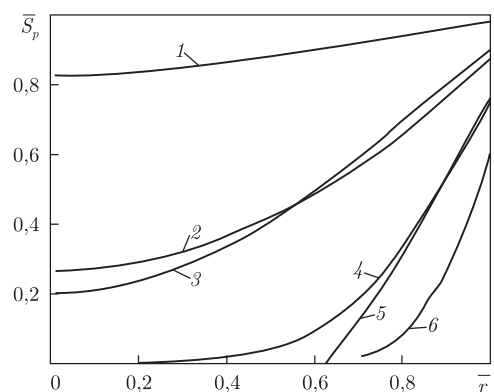


Рис. 2. Распределение относительной концентрации адсорбированного вещества внутри зерна:
 1, 3, 4, 6 — точное решение; 2, 5 — приближенное решение; 1 — $\tilde{t} = 0,3$, 2, 3 — $\tilde{t} = 0,1$; 4, 5 — $\tilde{t} = 0,03$; 6 — $\tilde{t} = 0,01$

Принимая во внимание высокую скорость непосредственного связывания примеси адсорбентом на межфазных поверхностях, а также линейность изотермы адсорбции, при известном распределении в зерне растворенного вещества легко вычислить аналогичное распределение концентрации (профиль) адсорбированного вещества на любой момент времени. При выборе для концентрации S_p в качестве масштаба произведения $K_{ad}C_0$, согласно (2), \bar{S}_p будет равно \bar{C}_p . Следовательно, для расчетов изменения \bar{S}_p вдоль радиуса и со временем следует опять-таки пользоваться зависимостями $\bar{C}_p(\bar{r}, \tilde{t})$. На рис. 2 показаны профили $\bar{S}_p(\bar{r})$ на фиксированные моменты времени, также рассчитанные точно и приближенно. Их близость свидетельствует о правомочности применения приближенных формул и при рассмотрении насыщения зерна адсорбентом.

И в заключение определялась строго и приближенно базовая характеристика для последующих исследований работы адсорбционных аппаратов, а именно, поток адсорбента

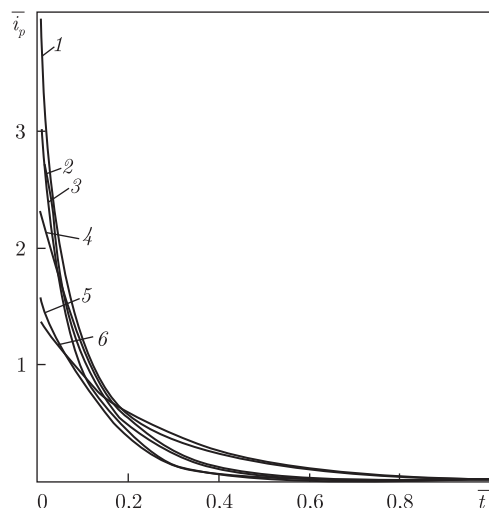


Рис. 3. Изменение со временем относительного расхода загрязнения в частицу адсорбента:
1, 3, 5 — точное решение; 2, 4, 6 — приближенное решение; 1, 2 — $Bi = 10$, 3, 4 — $Bi = 5$; 5, 6 — $Bi = 2$

к зерну как функция от времени. Графики зависимости $\bar{i}_p(\bar{t})$ строились с помощью формулы (17), а значения \bar{C}_{pR} вычислялись по (16) и (20). Они представлены на рис. 3 и свидетельствуют о надежности приближенных формул.

Полученное в работе приближенное решение нестационарной линейной задачи поглощения зерном адсорбента вещества при обработке слабоконцентрированных растворов, например при доочистке природных и сточных вод, благодаря его простоте и точности открывает большие возможности в моделировании и расчетах метода адсорбции в динамических и статических условиях.

1. *Адсорбция органических веществ из воды* / Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. — Ленинград: Химия, 1990. — 256 с.
2. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. — Ленинград: Химия, 1977. — 464 с.
3. *Hu J.-Y., Aizana T., Ookubo Y., Morita Y.* Adsorptive characteristics of inorganic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon // *Water Res.* — 1998. — **32**. — P. 2593–2600.
4. *Chern J.-M., Chien Y.-W.* Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves // *Ibid.* — 2003. — **37**. — P. 2347–2356.
5. *Chang C.-F., Chang C.-Y., Holl W. et al.* Adsorption kinetics of polyethylene glycol from aqueous solution onto activated carbon // *Ibid.* — 2004. — **38**. — P. 2559–2570.
6. *Kim B. R., Suidan M. T., Traegner U. K.* Considering age distribution for a PAC/water slurry reactor model // *Ibid.* — 1997. — **28**. — P. 1241–1245.
7. *Lin T.-F., Wu J.-K.* Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics // *Ibid.* — 2001. — **35**, No 8. — P. 2049. — 2057.
8. *Lounici H., Aioueche F., Belhocine D., Drouiche M., Pauss A., Mamari N.* Mechanism of phenol adsorption onto electro-activated carbon granules // *Ibid.* — 2004. — **38**. — P. 218–224.
9. *Ko D. C. K., Porter J. F., McKay G.* Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char // *Ibid.* — 2001. — **35**. — P. 3876–3886.
10. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. — Москва: Высш. шк., 1967. — 599 с.

В. Л. Поляков

Теоретичний аналіз дії зерна адсорбенту

Сформульовано нестационарну лінійну задачу дії зерна адсорбенту при змінному вмісті адсорбату в об'ємі і одержано її наближений розв'язок. Виконано його зіставлення з точним розв'язком на багаточисленних прикладах розрахунку відносних концентрацій і потоку речовини до зерна, яке показало високу ефективність першого.

V. L. Polyakov

Theoretical analysis of adsorbent grain action

A non-steady linear task concerning the adsorbent grain effect under the variable adsorbate content within the liquid volume has been stated and approximately solved. The approximate solution has been compared with the exact one at numerous examples of calculating the relative concentrations and the substance flow to a grain, and its high efficiency has been established.