УДК 543.38:547.565

Илле ИОХАННЕС*, Ааре ИГНАТ*, Игорь ЗАБЕЛЛЕВИЧ*

СОРБЦИЯ 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА СИЛЬНООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ

Разработка способа очистки сточных вод производства резорцинформальдегидных, эпоксидных и других резорциновых смол требует знания закономерностей сорбции и десорбции соединений резорцинового ряда на различных сорбентах. Ранее нами было показано, что при сорбции 5-метилрезорцина (МР) анионит AB-17×8 и порошковый активный уголь марки БАУ почти одинаковы по емкости, но по скорости сорбции анионит значительно превосходит активный уголь [¹].

Цель данной работы — установление зависимости эффективности сорбции МР сильноосновным анионитом AB-17×8 от условий процесса.

Экспериментальная часть

Для определения изотермы сорбции при 20 °С в течение 2 ч интенсивно перемешивали 3 г анионита AB-17×8 с 100 г водного раствора, содержащего от 0,25 до 4 кг·м⁻³ MP. С целью установления влияния рН среды на статику сорбции в другой серии опытов при исходной концентрации MP 1,5 кг·м⁻³ варьировали кислотность среды от 1 М хлористоводородной кислоты до 3 М раствора гидроокиси натрия. Распределение MP устанавливали по его содержанию в исходном и равновесном растворах. Концентрацию MP в водном растворе определяли фотометрическим методом по реакции с 4-аминоантипирином [²] на приборе SPEKOL 11.

Для изучения динамики сорбции в колонке с неподвижным плотным слоем сорбента использовали стеклянные колонки с поперечным сечением 1,0 см². Высоту слоя сорбента в колонках варьировали в пределах от 10 до 30 см. Раствор прокачивали через колонку снизу вверх с помощью перистальтического насоса. Скорость потока, рассчитанную на полное сечение колонки, варьировали в пределах от 1,5 до 40 см мин⁻¹. Концентрация МР в исходном растворе была от 0,5 до 3 кг · м⁻³. Непосредственно перед опытом сорбент переводили в ОН-форму путем пропускания через его слой 1 М раствора гидроокиси натрия с последующей промывкой водой до нейтральной реакции.

Насыпная плотность сухого сорбента составляла 688 кг·м⁻³, набухшего в воде — 591 кг·м⁻³ (Cl-форма) и 574 кг·м⁻³ (OH-форма).

Предварительными опытами было установлено, что для достижения максимальной емкости анионита AB-17×8 необходима его выдержка в воде не менее недели. Представленные в данной статье результаты динамических опытов получены при использовании полностью набухшего сорбента.

^{*} Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

Результаты и их обсуждение

Статика сорбции характеризуется изотермой Фрейндлиха, которая в пределах исследованных концентраций имеет вид

$$A_{\rm Cl} = 34,2 \ C^{0,70} \tag{1}$$

в случае Cl-формы сорбента (товарной формы) и вид

$$A_{\rm OH} = 219 \, C^{0,44} \tag{2}$$

в случае его ОН-формы, где A — содержание MP в сорбенте, кг·м⁻³; C — концентрация MP в равновесном растворе, кг·м⁻³.

Полученные изотермы свидетельствуют о том, что по емкости Clформа сорбента значительно уступает ОН-форме. Причина заключается в различном механизме сорбции обеими формами. Нами установлено, что сорбция MP Cl-формой анионита AB-17×8 не сопровождается повышением концентрации Cl-ионов в растворе. Значит, в этом случае механизм поглощения только молекулярный. Сорбция же МР ОН-формой анионита идет с повышением концентрации ОН-ионов в растворе (табл. 1). Следовательно, в этом случае к молекулярному механизму массопередачи подключается и ионообменный. При этом участие в процессе ОН-групп анионита существенно расширяет оптимальный для сорбции диапазон величин рН исходного раствора в сторону более кислой среды, чем можно было ожидать по величине константы кислотной диссоциации MP (рК_{а1}=9,38 [³]). Ухудшение сорбции МР из щелочных растворов объясняется конкуренцией между гидроксил- и резорцинат-ионами. В солянокислых же растворах сорбция ухудшается не только из-за конкуренции хлорид-ионов с резорцинат-ионами, но и в результате понижения доли анионной формы МР в растворе.

Динамика сорбции нередко описывается уравнением Бохарда—Адамса [4, 5]

$$t = LA_0(vC_0)^{-1} - (\gamma C_0)^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1),$$
(3)

где t — время от начала сорбции: L — высота слоя сорбента: A_n — емкость сорбента, равновесная с исходной концентрацией сорбата C_n . отнесенная к единице объема сорбента; v — фиктивная скорость потока на полное сечение колонки; γ — константа скорости сорбции; C — концентрация сорбата в выходном растворе.

Таблица 1

Услов	ня среды	Равновесная концентрация 5-метилрезорцина		
исходная	равновесная	раствор, г · м ⁻³	сорбент, г•кг ¹⁻	
1 M HCl		389	37.0	
pH 2,18	pH 7,42	78,0	47.4	
,, 4,38	,, 9,29	12.7	49.6	
" 8,02	,, 9,58	9,6	49.7	
., 9,88	., 11,1	32.9	48.9	
,, 10,89	,, 11,6	29.6	49.0	
., 11,9	., 12,3	39.3	48.7	
1 M NaOH	and the second second second	200	43.3	
2 M		328	39.1	
3 M		404	36.5	

2*

Влияние среды на сорбцию 5-метилрезорцина ОН-формой анионита AB-17×8 (исходная концентрация сорбата 1,5 кг · м⁻³, массовое соотношение сорбента и раствора 3:100) Если для C задать величину предельно допустимой концентрации сорбата в выходном растворе C_{np} , то уравнение (3) принимает вид классического уравнения Шилова [⁵], характеризующего время защитного действия сорбционной колонки:

$$t_{\rm np} = kL - t_0, \tag{4}$$

где t₀ — время от проскока до полного насыщения колонки.

Если по экспериментальной выходной кривой установить величины t_{np} и t_0 , то из уравнений (3) и (4) можно легко найти константы γ и A_0 . К сожалению, при сорбции МР анионитом AB-17×8 определение величины t_0 по выходным кривым (рисунок) затруднено из-за очень медленного повышения концентрации сорбата в выходном растворе перед насыщением сорбента. Очевидно, динамика исследуемого процесса характеризуется несколькими кинетическими этапами.



Выходные кривые сорбции MP аннонитом AB-17×8 при различных скоростях потока (а) и исходных концентрациях MP (б).

Нумерация кривых соответствует номерам опытов в табл. 2.

^{*} Время защитного действия, вычисленное по уравнению (12) при C_{пр}=0,01 C₀.

Представив уравнение (3) в виде

$$C_0^{-1} \ln (C_0 C^{-1} - 1) = L A_0 \gamma (v C_0)^{-1} - \gamma t,$$
(5)

можно найти постоянные в ходе опыта величины $LA_0\gamma(vC_0)^{-1}$ и у как коэффициенты b_0 и b_1 линейной зависимости $y=b_0+b_1t$ экспериментально определяемого значения функции $C_0^{-1}\ln(C_0C^{-1}-1)$ от времени.

Обработка представленных на рисунке экспериментальных данных свидетельствует, что динамика сорбции MP анионитом AB-17×8 на первом этапе ($C < 0.5C_0$) адекватно (коэффициент корреляции r > 0.99; стандартное отклонение s = 0.01 - 0.5) описывается линейным уравнением (5). При этом коэффициенты этого уравнения (табл. 2) — величины не постоянные в различных условиях опыта. Тем не менее результаты опытов 1—15 поқазывают, что независимо от исходной концентрации MP и от того, используется сорбент в OH-форме или в Cl-форме, величина кинетической константы сорбции ($M^3 \cdot Kr^{-1} \cdot Muh^{-1}$) определяется скоростью пропускания раствора согласно уравнению

$$\gamma \cdot 10^3 = (7,31 \pm 1,19) v.$$
 (6)

Следовательно, на первом этапе лимитирующим механизмом массообмена является внешняя диффузия. Из линейной зависимости γ от vвытекает, что во всем исследованном диапазоне числа Рейнольдса ($0,25 \ll \text{Re} \ll 6,0$) в критериальном уравнении массообмена Nu= $a \text{Re}^m \text{Pr}^n$

-								Sec. 1. 1. 1. 1.
Номер опы- та	Условия сорбции		Коэффициенты уравнения (5)					
	C ₀	U	L	b_0	γ·100	r	S	A ₀
	Kr · M ⁻³	см • мин-1	СМ	M ³ ·Kr ⁻¹	м ³ · кг ⁻¹ мин ⁻¹	urqao (M ³ • Kr ¹	Kr • M ⁻³
$ \begin{array}{c} 1\\2\\3\\4\\5\\6\\7\\8\\9\\10\\11\\12\\13\\14\\15^*\end{array} $	1,5 """"""""""""""""""""""""""""""""""""	1,62 3,72 4,43 6,62 14,46 35,7 6,22 2,16 5,93 6,53 6,73 6,62 37,3 10,7 15,89	$\begin{array}{c} 16,15\\ 27,5\\ 16,15\\ 15,6\\ 15,7\\ 15,7\\ 16,2\\ 10,1\\ 15,7\\ 16,4\\ 16,15\\ 16,4\\ 23,3\\ 15,8\\ 16,15\\ \end{array}$	$18,9\pm0,319,7\pm0,411,7\pm0,110,7\pm0,049,0\pm0,17,0\pm0,230,2\pm0,415,8\pm0,216,2\pm0,26,7\pm0,25,3\pm0,14,24\pm0,54,271,93\pm0,5$	$\begin{array}{c} 1,61\pm 0,03\\ 2,65\pm 0,07\\ 3,51\pm 0,05\\ 4,98\pm 0,03\\ 11,2\pm 0,2\\ 24,5\pm 0,1\\ 3,51\pm 0,05\\ 2,22\pm 0,05\\ 4,02\pm 0,07\\ 4,92\pm 0,01\\ 5,8\pm 0,2\\ 5,8\pm 0,1\\ 26,6\pm 0,5\\ 6,93\\ 12.4\pm 0,4\end{array}$	0,998 0,999 0,999 0,999 0,998 0,994 0,996 0,998 0,999 0,999 0,997 0,998 0,995 0,998 0,998 0,956	$\begin{array}{c} 0,1\\ 0,2\\ 0,04\\ 0,01\\ 0,3\\ 0,2\\ 0,1\\ 0,1\\ 0,1\\ 0,1\\ 0,1\\ 0,5\\ 0,5\\ 0,3\end{array}$	177 151 137 137 111 97 166 152 152 152 129 120 111 77 132 23

* Cl-форма анионита.

степень *m* равна единице. Следует отметить, что это значение не совпадает с результатами сорбции спиртов на активном угле [⁶], в случае которой при $0.2 \ll \text{Re} \ll 1.0$ лимитирующим скорость массообмена является внешнедиффузионный механизм, а при $1.0 \ll \text{Re} \ll 4.0$ — смешаннодиффузионный, вследствие чего при Re = 1 значение *m* резко понижается с 0.714 до 0.478.

Величину динамической емкости A_0 можно определить, используя экспериментально установленное значение свободного члена b_0 уравнения (5) по формуле

$$A_0 = b_0 v C_0 (\gamma L)^{-1}. \tag{7}$$

Из результатов опытов (табл. 2) видно, что величина A_0 , найденная по уравнению (7), с повышением C_0 понижается. Например, при постоянной скорости около 6 см · мин⁻¹ и исходных концентрациях сорбата в интервале 0,5-3 кг · м⁻³ (опыты 7–12) соблюдается взаимосвязь

$$\ln A_0 = 4,99 (\pm 0,02) - 0,22 (\pm 0,02) \ln C_0, \tag{8}$$

r=0,98, s=0,03.

Установленное понижение динамической емкости сорбента при повышении исходной концентрации сорбата не согласуется с полученным в статических опытах уравнением изотермы (2). Очевидно, в условиях исследуемых величин C_0 (0,5—3 кг·м⁻³) используется полная емкость сорбента. Кроме того, результаты опытов свидетельствуют о том, что величина A_0 понижается и с повышением скорости потока. Например, в интервале скорости от 1,6 до 38 см·мин⁻¹ при постоянной исходной концентрации MP, равной 1,5 кг·м⁻³ (опыты 1—6), эта зависимость выражается в виде

$$\ln A_0 = 5,26 (\pm 0,03) - 0,196 (\pm 0,014) \ln v, \qquad (9)$$

r=0,99, s=0,03,

Из совокупности экспериментальных данных, полученных при варьировании как C_0 , так и v (опыты 1—14), получается зависимость A_0 от обоих этих параметров:

$$\ln A_0 = 5,29 - 0,186 \ln C_0 - 0,181 \ln v, \tag{10}$$

$$r = 0.96 \quad s = 0.04$$

или в более округленном виде

$$A_0 = (204 \pm 7) (C_0 v)^{-0,19 \pm 0,01}. \tag{11}$$

По-видимому, эта закономерность связана с тем, что с повышением C_0 и v растет доля микропор сорбента, у которых вход закрывается сорбатной «пробкой» до полного их насыщения. При сопоставлении уравнений (2) и (11) выявляется принципиальная разница в величинах емкости анионита AB-17×8 при сорбции MP в статических и динамических условиях. Это говорит о том, что включение, согласно [^{5, 7}], в систему уравнений динамики изотермы сорбции, установленной в статических условиях, может исказить описание реального процесса.

На базе полученных уравнений можно рассчитать время защитного действия колонки, заполненной анионитом AB-17×8, при допустимой пороговой концентрации MP С_{пр} и заданных величинах C₀, L и v:

$$t_{\rm np} = 204L(C_0v)^{-1,19} - 137(C_0v)^{-1}\ln(C_0C_{\rm np}^{-1} - 1).$$
(12)

Найденные по уравнению (12) величины t_{пр} хорошо совпадают с экспериментальными данными (рисунок).

Используя установленные закономерности, можно вычислить и концентрацию MP в выходном растворе в любой момент t от начала сорбции

$$C = C_0 \left[e^{1,45L(C_0 v)^{-0,19} - 7,3 \cdot 10^{-3}C_0 vt} + 1 \right]^{-1}.$$
(13)

Следует обратить внимание на то, что уравнение (13) справедливо только в условиях $C \ll 0.5 C_0$. Если же $C > 0.5 C_0$, то рассчитанные по уравнению (13) значения C могут быть значительно выше, чем экспериментальные. Динамика сорбции на втором этапе процесса, не поддающаяся описанию этим уравнением, является объектом нашего дальнейшего исследования.

Выводы

1. Сорбция 5-метилрезорцина (МР) анионитом AB-17×8 Cl-формой сорбента протекает по молекулярному механизму и описывается изотермой $A = 34,2 \ C^{0,70}$. При использовании OH-формы сорбента емкость анионита повышается вследствие подключения ионообменного механизма, и равновесие сорбции характеризуется изотермой $A = 219 \ C^{0,44}$.

2. Модель динамики сорбции МР в колонке с плотным слоем анионита зависит от степени насыщения сорбента. Если концентрация сорбата в выходном растворе не превышает половины исходной, то лимитирующей является внешнедиффузионная массопередача. На этом этапе динамика сорбции хорошо описывается уравнением Бохарда—Адамса при его дополнении установленными в данной работе зависимостями динамической емкости сорбента и константы скорости сорбции от исходной концентрации МР и скорости потока.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Мельдер Л. И., Забеллевич И. В., Игнат А. В., Иоханнес И. К. Сорбция фенолов на поверхности кукерсита и твердых продуктов его термического разложения. ---Рациональное использование природных ресурсов в новых условиях хозяйство-вания. Материалы совместного заседания секций Совета Минуглепрома СССР. Пермь, 1989, 33-39.
- 2. Лирье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва, 1984, 374-376.
- Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Левановский В. И. Химия и технология слан-3. цевых фенолов. Ленинград, 1979.
- 4. Смирнов Л. Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград, 1982, 40. 5. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Марутовский Р. М., Рода И. Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. Москва, 1983.
- 6. Рода И. Г., Боцан В. Я., Марутовский Р. М., Когановский А. М. Массообмен при адсорбции равновесных веществ неподвижным слоем активного угля. — Ж. прикл. хим., 1980, 53, № 3, 686—687.
- 7. Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. Москва, 1983.

Представил Ю. Лилле

Поступила в редакцию 4/II 1991

Ille JOHANNES, Aare IGNAT, Igor ZABELLEVITS

5-METUULRESORTSIINI SORPTSIOON TUGEVAALUSELISEL ANIONIIDIL

On kindlaks tehtud, et 5-metüülresortsiini sorptsioon anioniidi AB-17×8 OH-vormil toimub ioonivahetuse mehhanismiga, aga Cl-vormil ainult molekulaarse mehmil toimub ioonivahetuse mehhanismiga, aga Cl-vormil ainult molekulaarse meh-hanismiga, ning määratud sorptsiooni tasakaalu kirjeldavad isotermid. Sorptsiooni dünaamika anioniidiga täidetud kolonnis sõltub sorbendi küllastusastmest. Perioo-dil, kui sorbaadi kontsentratsioon väljuvas lahuses on alla poole selle algkontsent-ratsioonist, limiteerib sorptsiooni kiirust välisdifusioon. Sel juhul kirjeldab protsessi dünaamikat Bochardi-Adamsi valem, milles tuleb arvestada siinses töös leitud sor-bendi dünaamilise mahtuvuse ja sorptsiooni kiiruskonstandi sõltuvust sorbaadi lähte-kontsentratsioonist ja lahuse voolukiirusest. On esitatud valem kolonni kaitsetoime aja arvutamiseks sõltuvalt kolonni mõõtmetest, 5-metüülresortsiini kontsentratsioonist lähte-labuses ja lahuse voolukiirusest. lahuses ja lahuse voolukiirusest.

Ille JOHANNES, Aare IGNAT and Igor ZABELLEVICH

THE SORPTION OF 5-METHYLRESORCINOL ON A STRONGLY **BASIC ANIONITE**

The isotherms describing the equilibrium of the sorption of 5-methylresorcinol on the AB-17 \times 8 anionite have been experimentally determined. It has been found that the process proceeds by either the molecular (anionite in Cl form) or ionic exchange mechanism (anionite in OH form). In the fixed-bed column the sorption dynamics depends on the degree of the saturation of the sorbent. It has been found that till the residual concentration of 5-methylresorcinol in the water remains lower than a half of its initial value, the sorption rate will be limited by outside diffusion and the process can be described by Bochard-Adams formula. In this case the depen-dences of the dynamic sorption capacity and sorption rate constant on the initial concentration of the sorbate and the flow rate of the solution, presented in this paper, must be taken into account. The dependence of breakthrough time on column parameters, initial concentration of the sorbate and the low rate of the solution the initial concentration of the sorbate and the flow rate of the solution parameters, and the solution of initial concentration of 5-methylresorcinol and the flow rate of the solution has been established and the corresponding formula presented.