

Илле ИОХАННЕС\*, Ааре ИГНАТ\*, Игорь ЗАБЕЛЛЕВИЧ\*

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА СИЛЬНООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ

В нашей предыдущей статье [1] показано, что если концентрация 5-метилрезорцина (МР) в выходном растворе не превышает половины от исходной, то динамика сорбции МР анионитом АВ-17×8 хорошо описывается известным уравнением Бохарда—Адамса [2]

$$C = C_0 e^{\gamma t C_0} (e^{\gamma t C_0} + e^{\gamma A_0 L v^{-1}})^{-1}, \quad (1)$$

где  $C$  и  $C_0$  — концентрации сорбата в выходном и исходном растворах соответственно,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $\gamma$  — эффективный коэффициент скорости сорбции,  $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $t$  — время от начала сорбции, мин;  $A_0$  — динамическая емкость сорбента, равновесная с  $C_0$ ,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $L$  — высота слоя сорбента, см;  $v$  — скорость движения раствора на полное сечение колонки,  $\text{см} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Установлено, что в исследованной системе при  $C < 0,5 C_0$  величины  $A_0$  и  $\gamma$  выражаются в виде простых функций от  $v$  и  $C_0$ :

$$\gamma = (7,31 \pm 1,19) \cdot 10^{-3} v, \quad (2)$$

$$A_0 = (204 \pm 7) \cdot (C_0 v)^{-0,19 \pm 0,01}. \quad (3)$$

В условиях же  $C > 0,5 C_0$  рассчитанные с помощью уравнений (1)—(3) концентрации МР в выходном растворе намного выше экспериментальных.

Настоящая статья посвящена изучению сорбции МР анионитом АВ-17×8 в области, не поддающейся описанию уравнениями (1)—(3). Цель исследования — разработка математической модели для прогнозирования эффективности сорбции при любой степени насыщения сорбента, т. е. во всем интервале соотношения концентраций МР в выходном и исходном растворах.

В опытах использовали продажный анионит АВ-17×8. Гранулометрический состав набухшей ОН-формы: крупнее 1,0 мм — 11,2%, от 0,71 до 1,0 мм — 62,3%, от 0,63 до 0,71 мм — 12,2% и мельче 0,63 мм — 14,3%. Порозность  $\epsilon$  слоя анионита колебалась в пределах 0,30—0,33. Такая низкая порозность объясняется тем, что набухание сорбента происходило после наполнения колонки в ограниченном сетками объеме. Условия сорбции описаны в [1].

### Результаты и обсуждение

Согласно уравнению (1), при постоянных значениях динамической емкости  $A_0$  и коэффициента скорости  $\gamma$  зависимость  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1)$  от времени пропускания  $t$  описывается линейной функцией в виде

$$y = b_0 + b_1 t, \quad (4)$$

где  $b_0 = L A_0 \gamma (v C_0)^{-1}$  и  $b_1 = -\gamma$ .

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

Результаты опытов (рис. 1) свидетельствуют о том, что каждую кривую  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1) = f(t)$  можно условно разбить на три близких к прямым участка. Следовательно, динамика сорбции МР анионитом АВ-17×8 включает три кинетические стадии, отличающиеся величиной коэффициента скорости сорбции.

Величины  $b_1$  (табл. 1), найденные по экспериментальным результатам, показывают, что на первой стадии процесса коэффициент скорости сорбции  $\gamma_I$  сильно зависит от скорости потока. Более точно эта зависимость выражается не уравнением (2), а уравнением

$$\gamma_I = -b_1 = [(4,1 \pm 2,6) + (6,83 \pm 0,20)v] \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

На второй стадии величина скорости сорбции значительно ниже, чем на первой. Зависимость  $\gamma_{II}$  от  $v$  проявляется только в ступенчатом повышении средней величины  $\gamma_{II}$  от  $3,5 \cdot 10^{-3}$  до  $(1,33 \pm 0,31) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  при скорости потока около  $4 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$  ( $Re = 0,6$ ).

На третьей стадии скорость сорбции МР еще ниже, чем на предыдущих, причем величина  $\gamma_{III}$  в среднем равна  $(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и практически не зависит от скорости потока.

Величину динамической емкости сорбента  $A_0$  можно определить из величин  $b_0$  (табл. 1). При описании динамики сорбции уравнением Бохарда—Адамса (1) она выражается как

$$A_0 = b_0 v C_0 (\gamma L)^{-1}. \quad (6)$$

Однако расчет величин  $A_0$  по формуле (6) дает для третьей стадии процесса отрицательные значения (табл. 2), хотя поглощение анионитом МР из раствора имеет место. Это свидетельствует о том, что в этих условиях уравнение Бохарда—Адамса не применимо.

Более адекватно динамику сорбции описывает уравнение Родзиллера [3]

$$C = C_0 e^{\gamma C_0 t} [e^{\gamma C_0 t} + e^{\gamma L v^{-1} (A_0 + \epsilon C_0)} - e^{\gamma C_0 L \epsilon v^{-1}}], \quad (7)$$

которое, как и уравнение (1), можно привести к линейной форме (4). При этом

$$b_0 = \gamma \epsilon L v^{-1} + C_0^{-1} \ln(e^{\gamma A_0 L v^{-1}} - 1), \quad (8)$$

а  $b_1$  также равен  $-\gamma$ .

Тогда величина динамической емкости  $A_0$  выражается как

$$A_0 = v (\gamma L)^{-1} \ln[e^{(b_0 - \gamma \epsilon L v^{-1}) C_0} + 1]. \quad (9)$$

Методом последовательного приближения установлено, что использование более упрощенного уравнения (6) вместо уравнения (9) с ошибкой менее 0,1; 1 или 10% от величины  $A_0$  допустимо только в тех случаях, когда показатель степени  $(b_0 - \gamma \epsilon L v^{-1}) C_0$  в формуле (9) превышает, соответственно, значения 5,25; 3,37 и 1,62.

Из величин  $A_0$ , найденных по уравнению (9) для каждого опыта (табл. 2), явствует, что на первых двух кинетических стадиях процесса динамическая емкость практически не меняется и зависит, согласно уравнению (3), как от исходной концентрации сорбата, так и от скорости пропускания раствора. На третьей же стадии величина  $A_0$  значительно падает. Это свидетельствует о том, что перед насыщением анионита происходит изменение не только кинетического механизма, но и характера процесса, определяющего равновесие распределения МР между сорбентом и раствором. При этом из-за приближения логарифмируемой величины к нулю снижается точность определения функции  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1)$ , что не позволяет оценить зависимость  $A_{III}$  от  $v$  и  $C_0$ . Среднее значение найденных  $A_{III}$  составляет  $76 \pm 16 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Таблица 1

Коэффициенты линейной зависимости  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1)$  от  $t$ 

Номер опыта	$C_0$ , кг · м <sup>-3</sup>	$v$ , см · мин <sup>-1</sup>	$L$ , см	I стадия		II стадия		III стадия				
				$b_0$	$-b_1 \cdot 100$	$r$	$b_0$	$-b_1 \cdot 100$	$r$	$b_0$	$-b_1 \cdot 100$	$r$
1	1,5	1,62	16,1	18,1 ± 0,3	1,53 ± 0,04	0,996	4,35 ± 0,4	0,35 ± 0,02	0,97	не опр.	0,14 ± 0,02	0,94
2	"	3,72	27,5	19,7 ± 0,4	2,65 ± 0,07	0,998	2,67 ± 0,23	0,36 ± 0,03	0,99	0,5 ± 1,9	0,21 ± 0,03	0,96
3	"	4,43	16,2	11,7 ± 0,1	3,51 ± 0,05	0,998	4,99 ± 0,41	1,4 ± 0,1	0,99	0,005 ± 0,1	0,23 ± 0,04	0,97
4	"	6,62	15,6	10,7 ± 0,04	4,98 ± 0,03	0,999	3,28 ± 0,06	1,56 ± 0,03	0,99	-0,5 ± 0,1	0,37 ± 0,04	0,93
5	"	14,46	15,7	9,0 ± 0,1	11,2 ± 0,2	0,998	0,95 ± 0,06	1,5 ± 0,5	0,99	-0,57 ± 0,08	1,2 ± 0,3	0,95
6	"	35,7	15,7	7,0 ± 0,2	24,5 ± 0,1	0,994	-0,08 ± 0,06	1,9 ± 0,1	0,95	-0,5 ± 0,3		
7	0,5	6,22	16,2	30,2 ± 0,4	3,51 ± 0,05	0,996	10,6 ± 0,7	1,28 ± 0,07	0,99	не опр.	0,19 ± 0,02	0,92
8	1,0	5,93	15,7	16,2 ± 0,2	4,02 ± 0,07	0,999	4,60 ± 0,07	1,14 ± 0,02	0,99	-0,9 ± 0,2	0,29 ± 0,02	0,99
9	2,0	6,53	16,4	8,0 ± 0,2	4,92 ± 0,01	0,999	2,85 ± 0,25	1,7 ± 0,1	0,99	-0,25 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,84
10	2,5	6,73	16,2	6,7 ± 0,2	5,8 ± 0,2	0,997	1,0 ± 0,1	0,84 ± 0,6	0,99	-0,38 ± 0,11	0,26 ± 0,03	0,96
11	3,0	6,62	16,4	5,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1	0,998	0,58 ± 0,11	0,64 ± 0,08	0,96	-0,05 ± 0,08		

Поскольку эта величина значительно превышает емкость анионита АВ-17×8 при молекулярной сорбции ( $22 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) [1], можно предположить, что происходит вторичное связывание МР его сорбированными ионами,

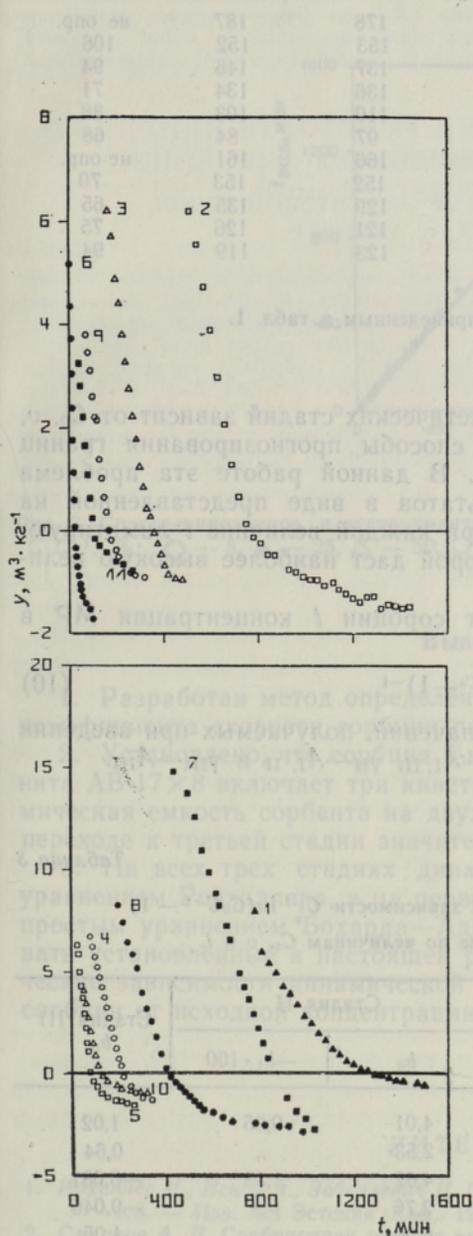


Рис. 1. Зависимость функции  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1)$  ( $y$ ) от времени ( $t$ ). Номер кривой соответствует номеру опыта в табл. 1 (здесь и на рис. 2).

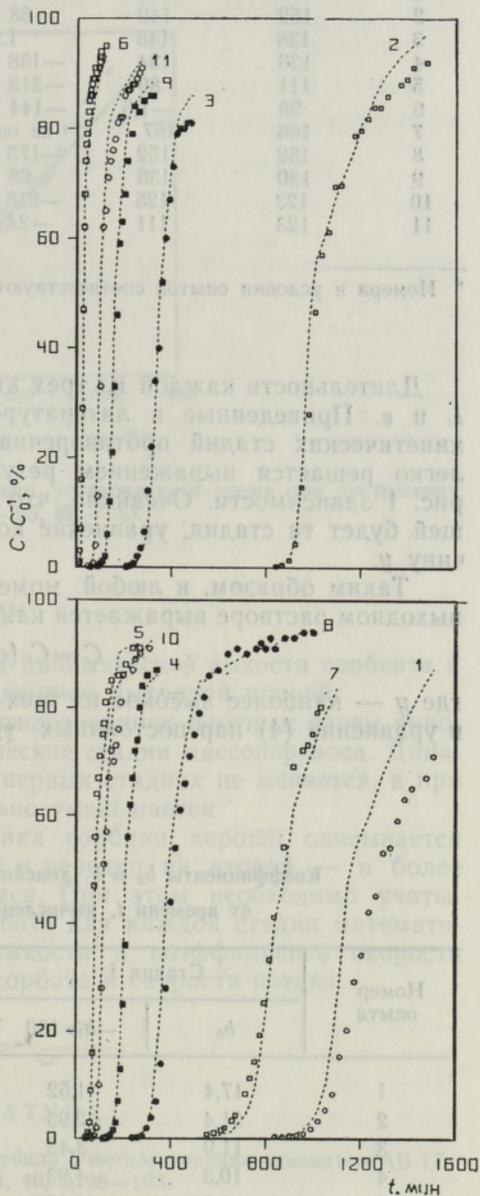


Рис. 2. Зависимость концентрации 5-метилрезорцина в выходном растворе от времени. Кривые расчетные, точки экспериментальные.

Величина динамической емкости анионита АВ-17×8 (ОН-форма), кг·м<sup>-3</sup>

Номер опыта*	По уравнению (6)			По уравнению (9)		
	стадия I	стадия II	стадия III	стадия I	стадия II	стадия III
1	174	184	не опр.	178	187	не опр.
2	152	149	68	153	152	106
3	138	146	1,5	137	146	94
4	136	134	-138	136	134	71
5	111	89	-213	110	103	88
6	98	-1,5	-144	97	84	68
7	166	157	не опр.	166	161	не опр.
8	152	152	-173	152	153	70
9	130	136	-68	129	135	65
10	123	125	-218	121	126	75
11	123	111	-24	123	119	94

\* Номера и условия опытов соответствуют приведенным в табл. 1.

Длительность каждой из трех кинетических стадий зависит от  $C_0$ ,  $v$ ,  $L$  и  $\epsilon$ . Приведенные в литературе способы прогнозирования границ кинетических стадий противоречивы. В данной работе эта проблема легко решается выражением результатов в виде представленной на рис. 1 зависимости. Очевидно, что при каждой величине  $t$  лимитирующей будет та стадия, уравнение которой даст наиболее высокую величину  $y$ .

Таким образом, в любой момент сорбции  $t$  концентрация МР в выходном растворе выражается как

$$C = C_0(e^{yC_0} + 1)^{-1}, \quad (10)$$

где  $y$  — наиболее высокое из трех значений, получаемых при введении в уравнение (4) пар постоянных  $\gamma_I - A_{I, II}$ ,  $\gamma_{II} - A_{I, II}$  и  $\gamma_{III} - A_{III}$ .

Таблица 3

Коэффициенты  $b_0$  и  $b_1$  линейной зависимости  $C_0^{-1} \ln(C_0 C^{-1} - 1)$  от времени  $t$ , вычисленные по величинам  $C_0$ ,  $v$  и  $L$

Номер опыта	Стадия I		Стадия II		Стадия III $b_0$
	$b_0$	$-b_1 \cdot 100$	$b_0$	$-b_1 \cdot 100$	
1	17,4	1,52	4,01	0,35	1,02
2	21,4	2,95	2,53	„	0,64
3	11,9	3,43	4,62	1,33	-0,081
4	10,3	4,93	2,76	„	-0,046
5	8,53	10,29	0,96	„	-1,05
6	7,02	24,8	-0,19	„	-1,69
7	39,7	4,66	11,3	„	-1,13
8	17,1	4,46	5,11	„	-0,54
9	7,68	4,87	2,09	„	-0,06
10	5,78	5,01	1,53	„	-0,002
11	4,76	4,93	1,27	„	-0,21

Теоретические величины коэффициентов  $b_0$  и  $b_1$  уравнения (4), найденные при введении в уравнения (3), (5) и (8) исходных параметров опытов  $C_0$ ,  $v$  и  $L$  (табл. 1), приведены в табл. 3. Согласно экспериментальных данных и выходных кривых, спрогнозированных с помощью этих коэффициентов (рис. 2), свидетельствует о работоспособности нашего метода. Некоторое отставание реальной сорбции от теоретической при  $t > 1000$  мин (рис. 3) можно объяснить неучтенным в расчетах окислением МР в длительных опытах.

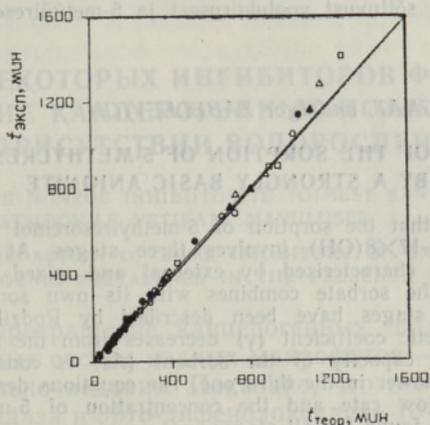


Рис. 3. Спрогнозированное и экспериментально установленное время для достижения  $C \cdot C_0^{-1}$ , %:  $\circ$  — 5,  $\blacktriangle$  — 25,  $\triangle$  — 50,  $\square$  — 65,  $\bullet$  — 85.

## Выводы

1. Разработан метод определения динамической емкости сорбента и коэффициента скорости сорбции по данным выходной кривой.
2. Установлено, что сорбция 5-метилрезорцина плотным слоем анионита АВ-17×8 включает три кинетические стадии массопереноса. Динамическая емкость сорбента на двух первых стадиях не меняется, а при переходе к третьей стадии значительно уменьшается.
3. На всех трех стадиях динамика сорбции хорошо описывается уравнением Родзиллера, а на первой и нередко на второй — и более простым уравнением Бохарда—Адамса. При этом необходимо учитывать установленные в настоящей работе для каждой стадии математические зависимости динамической емкости и коэффициента скорости сорбции от исходной концентрации сорбата и скорости потока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ноханнес И., Игнат А., Забеллевич И. Сорбция 5-метилрезорцина анионитом АВ-17×8. — Изв. АН Эстонии. Хим., 1991, 40, 2, 98—103.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Ленинград, Химия, 1982, 40.
3. Байкова С. А., Родзиллер И. Д., Гарнопольская М. Г. Влияние многокомпонентности состава сточных вод на динамику адсорбционной обработки их перед использованием в системах оборотного водоснабжения. — Тр. ВНИИ ВОДГЕО, 1977, 67, 43—51.

Представил Ю. Канц

Поступила в редакцию  
17/IV 1991

**5-METUÜLRESORTSIINI SORPTSIOONI DÜNAAMIKA  
TUGEVAALUSELISEL ANIONIIDIL**

On näidatud, et 5-metuülresortsiooni sorptsioon anioniidi AB-17×8 OH-vormiga täidetud kolonnis koosneb välise difusiooni ja segadiusiooni staadiumist ning vahetult sorbendi küllastumisele eelnevast staadiumist, kus toimub sorbaadi liitumine tema sorbeerunud kihile. Sorptsiooni dünaamika on kõigis staadiumides kirjeldatav Rodzilleri võrrandiga, kusjuures sorptsiooni kiiruskoefitsient ( $\gamma$ ) väheneb üleminekul ühest staadiumist teise. Sorbendi dünaamiline mahtuvus ( $A_0$ ) on kahes esimeses staadiumis võrdne, kolmandas aga oluliselt väiksem. Iga staadiumi puhul on leitud võrrandid, mis kirjeldavad  $\gamma$  ja  $A_0$  sõltuvust voolukiirusest ja 5-metuülresortsiooni kontsentratsioonist alglahuses.

Ille JOHANNES, Aare IGNAT, and Igor ZABELLEVICH

**DYNAMICS OF THE SORPTION OF 5-METHYLRESORCINOL  
BY A STRONGLY BASIC ANIONITE**

It has been shown that the sorption of 5-methylresorcinol in a fixed-bed column filled with anionite AB-17×8(OH) involves three stages. At the first and second stages mass transfer is characterized by external and mixed diffusion, respectively; but at the last stage the sorbate combines with its own sorbed layer. The breakthrough curves for all stages have been described by Rodziller's equation. It has been found that the kinetic coefficient ( $\gamma$ ) decreases from the first stage toward the third one. The dynamic capacity of the sorbent ( $A_0$ ) is constant in the first two stages, and considerably lower in the third one. The equations describing the dependence of  $\gamma$  and  $A_0$  on the flow rate and the concentration of 5-methylresorcinol in the initial solution have been found for all stages.

Тахим образом, в любой момент времени  $t$  в ПР  $V$  выйдут из раствора вытесняемые вещества.

Разработана метод определения эмпирической емкости сорбента и диффузионных коэффициентов сорбции по данным выходящей кривой.

Установлено, что сорбция 5-метилресорцинола в стационарном режиме на ионите AB-17×8 описывается той кинетической стадией массопереноса, которая в зависимости от скорости течения и концентрации сорбата в исходном растворе может переходить к третьей стадии и уменьшаться.

Для всех трех стадий динамика сорбции хорошо описывается уравнением Родзиллера, а на первой и второй — вдобавок — и другим простым уравнением Боудлера—Адамса. При этом необходимо учитывать установившиеся в стационарном режиме для каждого случая значения эмпирической емкости сорбента и коэффициента сорбции от исходной концентрации сорбата и скорости потока.

№	1	2	3
1	17,4	251	250
2	4,2		