

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису
УДК 66.061/708

ЛЕВИЦЬКА Марія Болеславівна

МАСОБМІН ПРИ АДСОРБЦІЇ З РОЗЧИНІВ

05.17.08. - процеси та апарати хімічної технології

Автреферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1994



00756855 (-)

Робота виконана в державному університеті "Львівська політехніка" на кафедрі хімічної інженерії і промислової екології.

Науковий керівник - заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор Аксельруд Григорій Абрамович

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор Квітковський Леонід Миколайович

- кандидат технічних наук, доцент Куц Віктор Петрович

Провідна організація - Науково-дослідний і проектний інститут "Сірка", Міністерство промисловості України, м. Львів

Захист відбудеться "11" 02 1994 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.36.03 при державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290046, Львів-13, пл. Св.Юра 3/4, корп. 8, ауд. 329.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий "11" 01 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, Д.068.36.03 доктор хімічних наук, професор

Кизньєвський З.М.

№ 29.036

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення процесу адсорбції у зв'язку з розширенням масштабів застосування цього процесу має велике практичне значення. Як відомо, найбільш заруднюючою речовиною, що її викидають промислові підприємства, електростанції, хімічні заводи, є сірчистий газ SO_2 . Він утворюється внаслідок горіння твердого, рідкого, газоподібного палив, які мають у своєму складі сполуки сірки. Електростанція середньої потужності за добу викидає в повітря 100-200 т SO_2 . При доокисленні SO_2 перетворюється на сірчаний ангідрид SO_3 , який в атмосфері з парами води утворює слабкий розчин сірчаної кислоти. Збільшення кислотності опадів впливає передусім на стан прісних вод та лісів, продуктивність рослин; воно шкідливе для людського організму - призводить до різних захворювань.

Заходи запобігання подальшому руйнуванню навколишнього середовища або часткового усунення заподіяної шкоди можуть бути різні. Одним з можливостей зменшення забруднення атмосфери є запровадження нових процесів поглинання промислових викидів. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри ХІПЕ з проблеми "Розробка безвідхідних технологій хімічних виробництв" і виконана у відповідності з науково-технічною програмою Міністерства освіти України. Об'єктом дослідження обрано сірчану кислоту, поглинання якої пов'язане з екологічною безпекою водних ресурсів. Відомо, що стічні вода часто забруднені органічними речовинами. Оскільки ми вивчаємо процес масообміну в умовах адсорбції, то цей процес ми можемо вивчати на довільно обраних моделях, бо в усіх випадках адсорбції процес визначається дифузійними явищами, які є подібні незалежно від дифундуєчої речовини.

Мета роботи. Розробка математичної моделі масообміну періодичної адсорбції і зіставлення теоретичної концепції з дослідними даними; встановлення основних кінетичних констант (коефіцієнтів дифузії) та їхніх змін залежно від умов адсорбційного процесу; зв'язування відмінностей поглинання адсорбтивів залежно від адсорбційної ємності адсорбенту. Розробка на базі математичної моделі методів розрахунку процесу адсорбції з метою проектування апаратури для поглинання шкідливих домішок з рідкої фази.

Наукова новизна роботи. Вперше для пояснення масообміну в системі активоване вугілля - розчин кислоти I) вивчається процес адсорбції розглядається для двох різних концентраційних умов: при малих кон-

центраціях, де рівноважна крива перетворюється в пряму лінію, і при великих концентраціях, коли може бути застосована концепція пошарового заповнення адсорбційного простору; 2) зперш доведено, що концепція пошарового заповнення може бути використана для опису масообміну в умовах твердий розчин - адсорбент; 3) розроблені для двох випадків відповідні математичні моделі.

Прогночне значення роботи. Доведено, що адсорбційна технологія може бути застосована для вирішення екологічних проблем (поглинання неорганічної та органічної кислотності при очищенні води). Розраховано і експериментально показано, що 1 кг активованого вугілля здатний очищати 250 кг кислої води концентрацією від 0 до 200 мг/л; при цьому активоване вугілля майже не втрачає адсорбційної здатності і може бути використане як в наступних процесах поглинання - якщо концентрація кислоти більша, ніж в попередніх випадках, так і для поглинання органічних домішок, що містяться у воді, і для очистки стоків. Після закінчення технологічного процесу вугілля піддається регенерації; термін використання вугілля два роки. Технологічний процес адсорбційної очистки запропоновано водоканалтресту м. Львова для застосування при використанні поверхневих вод для водопостачання.

Агробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на УР Республіканській конференції "Підвищення ефективності, удосконалення процесів і апаратів хімічних виробництв (Львів, 1988), на щорічних науково-теоретичних конференціях професорсько-викладацького складу ЛПІ (Львів, 1988-1992).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 4 роботи.

Положення, що вносяться на захист:

1. Математичні моделі масообміну адсорбції сірчаної і бензойної кислот на активованому вугіллі різної якості.
2. Можливість застосування концепції пошарового заповнення адсорбенту для створення математичної моделі, адекватної експериментальним даним.
3. Твердження, що процес адсорбції розчиненої речовини відбувається в умовах, коли коефіцієнт дифузії змінюється залежно від концентраційної ситуації.
4. Обґрунтування можливості використання активованого вугілля як адсорбенту для очищення кислої води від сірчаної кислоти.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з чотирьох розділів, висновків, списку літератури, додатку. Дисертація викладена на 181 сторінці машинописного тексту і містить 18 таблиць та

50 рисунків. Список літератури нараховує 117 джерел.

У розділі першому дисертації викладено роль і значення адсорбції з розчинів, в тому числі значення її для екології. Зроблено огляд і аналіз літературних даних стану рівноваги при умовах адсорбції з розчинів, масообміну адсорбції; охарактеризовано наявні моделі масообміну. На підставі існуючих уявлень обґрунтовано необхідність врахування переходу від зовнішньодифузійного масообміну до внутрішньодифузійного з розмежуванням адсорбції в пористому просторі і в адсорбційній фазі. Встановлено відсутність робіт, в яких розглядалися особливості масообміну залежно від концентраційної ситуації за межами частинки адсорбенту.

Розділ другий присвячений розробці математичної моделі адсорбційного процесу з врахуванням усіх факторів, наведених в розділі "Наукова новизна роботи".

Процес адсорбції, як відомо, складається з двох стадій: перша - це дифузія речовини в рідкій фазі в напрямі до геометричної поверхні адсорбенту і друга - дифузія тієї ж речовини в межах пористої структури адсорбенту. Одна із цих стадій - найбільш повільна - визначає швидкість адсорбції. Використовувана термінологія визначає першу стадію - як зовнішню дифузію, другу - як внутрішню. Для того, щоб висувати питання, котра із стадій визначає швидкість адсорбції, був проведений дослід по розчиненню бензойної кислоти. Звичайно, в процесі розчинення суцільної не пористої твердої речовини внутрішня дифузія відсутня і, таким чином, швидкість визначається зовнішньою дифузією. Отже процес розчинення моделює зовнішню дифузію за умов, наявних при реалізації адсорбційного процесу. Знайшовши коефіцієнт масовіддачі в процесі розчинення, ми взагатимо його таким самим і для процесу адсорбції, і зможемо для процесу адсорбції розрахувати критерій Bi , визначивши ту роль, що її відіграють внутрішня і зовнішня дифузії. Відомо, що коли критерій $Bi > 100$ - процес дифузії є внутрішньодифузійним, при умові $Bi < 1$ - зовнішньодифузійним. На підставі дослідів по розчиненню бензойної кислоти встановлено, що критерій Bi дорівнює 1170. З цього випливає, що визначальну роль в процесах адсорбції за умов даного експерименту відіграє внутрішня дифузія, і все наступне дослідження ґрунтуватиметься на цьому положенні. Адсорбційне поглинання досліджуваних речовин характеризується ізотермом адсорбції Ленгмюра. Математична модель розроблена для двох ділянок згідно з рис. 1.

Для визначення швидкості адсорбції в пористому зерні використо-

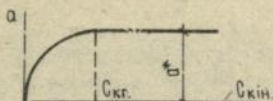


Рис. 1. Крива рівноваги зміни маси адсорбованої речовини Q залежно від кінцевої концентрації речовини в розчині $C_{кін}$.

вувалась модель адсорбенту, в якій зміна концентрації речовини описується диференціальним рівнянням молекулярної дифузії:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_{еф.} \nabla^2 C, \quad (1)$$

де $\nabla^2 C = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$

За допомогою цієї моделі вираховувався перенос речовини в пористому просторі і в адсорбційній фазі:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D_a \nabla^2 C_a + D \nabla^2 C \quad (2)$$

Розглянемо масообмін адсорбції на ділянці $C < C_{кр.}$. На цій ділянці - крива рівноваги виходить на плато. Для даної ділянки нами використаний відомий розв'язок, довівши останній до логічного завершення. Це дало змогу використати його для аналізу експериментальних даних щодо адсорбції з розчинів. Для частинок сферичної форми аналогічний розв'язок для процесів адсорбції і десорбції має вид:

$$\frac{C_0 - \bar{C}_2}{C_0 - C_{пoc.}} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-M_n^2 \tau}, \quad (3)$$

$$A_n = \frac{6}{(3\beta - M_n^2 / Bi)^2 + M_n^2 (1 + 1/Bi) + 9\beta},$$

де \bar{C}_2 - значення концентрації речовини в порах у даний момент часу; M_n - корені характеристичного рівняння:

$$\text{ctg} \mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{\frac{3\beta}{M} - \frac{M}{Bi}} \quad (4)$$

де $D^* = \frac{D_c + D_a \Gamma}{1 + \Gamma}$; $\tau = \frac{D^* t}{R^2}$; $Bi = \frac{K_1 R}{D_c + \Gamma D_a}$; $\beta = \frac{1 + \Gamma}{S}$

Рівняння (3) лише для процесів адсорбції має вид:

$$\frac{\bar{C}_2}{C_{\text{коч.}}} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-M_n^2 \tau} \quad (5)$$

Для періоду малих концентрацій рівняння (5) перетворено в рівняння (6), в якому складовим розрахунковим елементом є величина концентрації рівноваги, що є відомою наприкінці кожного досліду, а саме:

$$1 - \frac{\bar{C}_2}{C_p} = \frac{C_{\text{поч.}}}{C_p} \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-M_n^2 \tau} \quad (6)$$

Розглянемо масообмін адсорбції в ділянці високих концентрацій $C > C_{\text{кр.}}$. Такими вважаємо концентрації, що Y_m відповідає горизонтальна частина ізотерми $C_0 = C_{\infty} = \text{const}$. В цьому випадку крива рівноваги приблизно апроксимована прямокутною ізотермою. Прийняття такої моделі означає: якщо в якійсь точці пористого об'єму частинки концентрація розчину буде більша від нульового значення, то відповідна концентрація речовини в адсорбційній фазі буде відповідати умові насичення. Найбільш відповідною концепцією розподілу концентрації розчиненої речовини для даного випадку є концепція пошарового заповнення адсорбенту. На противагу до робіт різних авторів ця концепція вперше застосовувалась для умов: 1) коли адсорбція відбувається з розчинів, 2) коли адсорбція відбувається в умовах замкненого періодичного процесу, 3) коли рівноважна крива адсорбції далека від прямокутної ізотерми. Далше буде показано, що концепція пошарового заповнення адсорбенту в його аналітичній формі навіть у цих випадках адекватно описує експериментальні дані.

Розглянемо систему рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} &= \rho a^* \frac{dr_0}{dt}, \end{aligned} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} W(C_0 - C_1) &= M a, \end{aligned} \right. \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{aligned} a &= a^* \left(1 - \frac{r_0^3}{R^3} \right). \end{aligned} \right. \quad (9)$$

Виконуючи інтегрування, отримаємо:

$$\tau = \frac{\rho}{\beta} \left[\frac{1}{3\beta} \left\{ -\frac{1}{2} \ln \frac{(1+\beta)^2 (x^2 - \beta x + \beta^2)}{(1-\beta + \beta^2)(x+\beta)^2} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2(1-x)}{\beta\sqrt{3} + (1/\beta\sqrt{3})(2-\beta)(2x-\beta)} \right\} - \frac{1}{3} \ln \frac{\beta^3 + 1}{\beta^3 + x^3} \right] \quad (10)$$

Концентрація адсорбтиву C , в будь-який момент часу при пошаровому заповненні адсорбенту вираховувалася з рівняння (II):

$$C = C_0 - \beta \alpha^* (1 - x^3) \quad (11)$$

Коефіцієнт дифузії одержували з рівняння:

$$\tau = \frac{D t}{R^2} \quad (12)$$

В роботі подано алгоритм розв'язку внутрішньодифузійного масообміну адсорбції для ЕОМ СМ-4. Програду розрахунку концентраційних кривих складемо на алгоритмічній мові Бейсік.

При опрацюванні експериментальних даних нами застосовувались три математичні моделі внутрішнього масообміну

а) модель, що враховує перенесення речовини в пористому просторі адсорбенту:

$$\frac{\partial(C+C_a)}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (13)$$

б) модель, що враховує перенесення речовини в адсорбційній фазі:

$$\frac{\partial(C+C_a)}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) \quad (14)$$

в) модель, яка бере до уваги обидва види перенесення:

$$\frac{\partial(C+C_a)}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) + D_c \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (15)$$

Вибір математичної моделі здійснювався таким чином: на першому етапі експериментальні криві апроксимували рівнянням (13); для кожної кривої визначали коефіцієнт D_c . Якщо значення D_c отримувались інваріантними з початковою концентрацією розчину $C_{\text{поч}}$, то для опису масообміну при адсорбції використовувалась математична модель (13). У випадку, коли D_c залежала від початкової концент-

рації розчину, ми брали математичну модель (15).

На другому етапі необхідно було ідентифікувати два коефіцієнти дифузії: D_c і D_a . Щоб отримати єдиний розв'язок визначення коефіцієнтів D_c і D_a , вводилися додаткові умови: $D_c = \text{const}$,

$D_a(C_\infty) = \text{min}$. В цьому випадку коефіцієнт D_c добирався таким чином, щоб залежність $D_a(C_\infty)$ була мінімальна, або, коли це було можливо, становила $D_a = \text{const}$. В тому випадку, коли

$D_a(C_\infty) \rightarrow \text{min}$ при $D_c \rightarrow 0$ або залежність $D_a(C_\infty)$ була інваріантна до змін D_c , вибиралася модель, що враховує лише дифузю речовини в адсорбційній фазі (14).

Наведена методика розрахунку дає можливість:

1. Зіставити концентраційні криві, отримані дослідним шляхом, а також з застосуванням БОМ.
2. Зробити аналіз числових значень коефіцієнтів дифузії і з'ясувати, від яких факторів вони залежать. В свою чергу, це дозволило би проаналізувати швидкість процесу адсорбції для всіх досліджуваних речовин.

Розділ третій присвячений експериментальному дослідженню адсорбції сірчаної кислоти активованим вугіллям АГ-8. Бизначено фракційний склад адсорбенту, сумарний об'єм пор (0,89 см³/г), дійсну густину вугілля (2200 кг/м³), уявну густину вугілля з порами (744 кг/м³), об'ємну пористість (0,662), питому поверхню вугілля (737 м²/г).

Реакційний апарат для вивчення адсорбції мав форму циліндра об'ємом 1 л з двома отворами. Через один отвір відбиралися проби і вводилося вугілля, через другий - вставлялася мішалка. Мішалка приводилася в рух за допомогою електродвигуна з регулюванням швидкості. Посудину поміщали в термостат, який підтримував постійну температуру середовища (20±0,5°C). В реакційний апарат наливали 250 см³ розчину сірчаної кислоти певної концентрації. Потім, не вимикаючи мішалки, до адсорбційного апарату вводили 40 г попередньо висушеного до постійної маси вугілля і одночасно виміщали секундомір. Через певні проміжки часу відбирали проби розчину об'ємом 3,5 см³. Концентрації сірчаної кислоти в розчині визначали титруванням стандартним розчином NaOH. Результати дослідів з адсорбції сірчаної кислоти на активованому вугіллі АГ-8 викладені на рис. 2 у виді залежності концентрації сірчаної кислоти в розчині від часу адсорбції. Досліди проведено в діапазоні початкових концентрацій від 1,41 кг/м³ до 24,55 кг/м³. Первинне опрацювання результатів зводилося до визначення середнього масо-

змісту речовини в пористому об'ємі гранул. При опрацюванні експериментальних даних відповідно з ізотермою адсорбції виділено дві ділянки:

- а) для ділянки $C_{\text{поч.}} > C_{\text{кр.}}$ процес масообміну описується концепцією пошарової обробки адсорбенту;
- б) для ділянки $C_{\text{поч.}} < C_{\text{кр.}}$ процес масообміну визначається розв'язуванням диференціальних рівнянь дифузії з граничних умовах. Ці умови залежать від концентрацій адсорбтиву поза частинками адсорбенту.

Розглянемо ділянку $C_{\text{поч.}} > C_{\text{кр.}}$

Щоб знайти головні параметри, які характеризують адсорбційний процес, ми вводили систему безрозмірних параметрів:

$$x = \frac{r_0}{R}; \quad \tau = \frac{Dt}{R^2}; \quad \eta = \frac{Ma^*}{WC_0}; \quad \beta = \sqrt[3]{\frac{C_0}{\beta a^*} - 1} = \sqrt[3]{\frac{1}{\eta} - 1},$$

де $\beta = M/W$ для серії проведених експериментів $M = 0,040$ кг; $W = 0,25 \times 10^{-3}$ м³; $\rho = 160$ кг/м³; $a^* = 0,042$ кг/кг.

Розрахунки виконувалися, виходячи з величини x . Її розглядали як параметр та визначали залежність $\frac{C_1}{C_0} = f(x)$ і τ . Значення $\frac{C_1}{C_0}$, τ для всіх дослідів знаходили при допомозі ЕОМ. Для зіставлення дослідних і теоретичних даних для кожної з дослідно визначених концентрацій встановлювались точки з координатами (τ, t) . Сукупність таких точок визначає пряму, тангенс кута нахилу якої з віссю абсцис дорівнює D/R^2 . На рис. 3 показана залежність τ від t , що дає можливість визначити значення D/R^2 для всіх дослідів. Визначивши величини D/R^2 , переносимо експериментально знайдені результати на графіки залежності C_1 від τ . Результати зображені на рис. 4. З рисунків бачимо, що найкращий збіг теоретичних і експериментальних результатів одержується при малих значеннях параметру η .

Розглянемо ділянку $C_{\text{поч.}} < C_{\text{кр.}}$. Для ідентифікації дослідних даних швидкості адсорбції належить встановити константи процесу β , D , V_i . Результати експерименту оброблялися в напівлогарифмічних координатах $\lg(1 - \tilde{C}^*/\tilde{C}_0^*)$ - час - рис. 5. Щодо частинок, форма яких може бути умовно прийнята сферичною, для визначення M , V_i , D даємо систему:

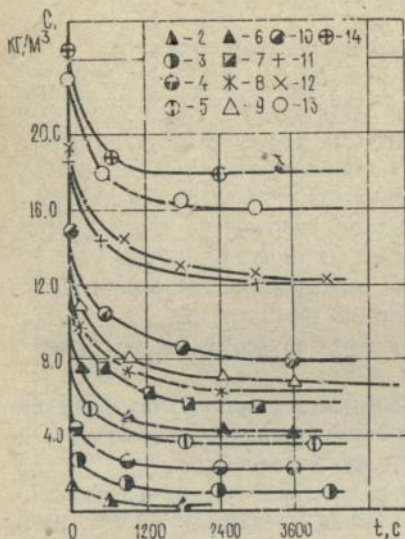


Рис. 2. Криві зміни концентрації H_2SO_4 в розчині залежно від часу при різних початкових концентраціях, $кг/м^3$: 2 - 1,70; 3 - 3,79; 4 - 5,65; 5 - 7,94; 6 - 9,14; 7 - 10,59; 8 - 12,17; 9 - 12,8; 10 - 14,85; 11 - 18,77; 12 - 19,41; 13 - 22,94; 14 - 24,55.

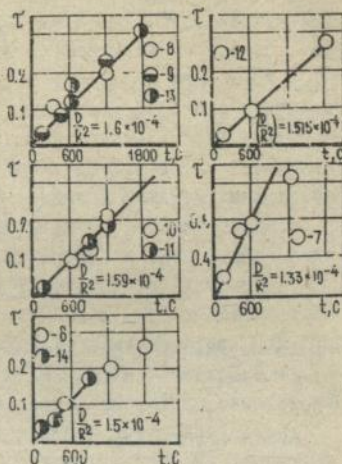


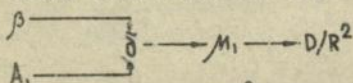
Рис. 3. Залежність t від τ і значення D/R^2 при різних початкових концентраціях H_2SO_4 в розчині, $кг/м^3$: 6 - 9,14; 7 - 10,59; 8 - 12,17; 9 - 12,8; 10 - 14,85; 11 - 18,77; 12 - 19,41; 13 - 22,94; 14 - 24,55.

$$A = \frac{\beta}{(3\beta - \mu_1^2/Bi) + \mu_1^2(1 - 1/Bi) + 9\beta}$$

$$tg d = 0.434 \mu_1^2 \frac{D}{R^2}$$

$$ctg \mu_1 = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\frac{3\beta}{\mu_1} - \frac{\mu_1}{Bi}}$$

Таким чином, схема визначення параметрів адсорбції має вигляд:



Визначивши значення D/R^2 для всіх дослідів при різних початкових концентраціях, будемо графік залежності D/R^2 від $C_{\text{поч.}}$ - рис. 6. Аналізуючи графік, можна дійти висновку, що в діапазоні $C_{\text{поч.}} < C_{\text{кр.}}$ при зростанні концентрації величина D/R^2 зростає до величини $1,6 \times 10^{-4}$ л/с, тоді як в діапазоні концентрації $C_{\text{поч.}} > C_{\text{кр.}}$ величина D/R^2 постійна й дорівнює $1,6 \times 10^{-4}$ л/с. Порівняно криві швидкості адсорбції сірчаної кислоти, одержані на основі експериментальних даних з кривими, одержаними теоретично.

З наведених розрахунків видно, що рівняння (13) описує експериментальні дані з середньою похибкою не більше 5%.

Результати ідентифікації кінетичних коефіцієнтів, одержаних із застосуванням ЕОМ, доводять, що перенос речовини на ділянці $C > C_{\text{кр.}}$ здійснюється тільки в пористому просторі адсорбенту при $D_c = 8,75 \times 10^{-10}$ м²/с, $D_a = 0$. Таким чином, експериментально і теоретично знайдений коефіцієнт дифузії збігається.

Розділ четвертий присвячений дослідженню процесу поглинання бензойної кислоти активованим вугіллем SUPERSORBON WS-IV. Визначений фракційний склад, сумарний об'єм пор (0,802 см³/г), дійсна густина зласне вугілля (1922 кг/м³), уявна густина вугілля з порами (766 кг/м³), питома поверхня вугілля (1250 м²/г).

Для дослідження вказаної системи використовувалась та сама лабораторна установка, що і для дослідження системи: сірчана кислота - активоване вугілля АГ-3.

Результати дослідів наведені на рис. 7 у вигляді залежності концентрації бензойної кислоти в розчині від часу адсорбції. Досліди проведено в діапазоні початкових концентрацій від 0,0463 до 2,407 кг/м³. Первинне сирацьвання результатів полягало у визначенні осередненого масовмісту речовини в пористому об'ємі гранул.

Ідентифікація теоретичних і дослідних даних аналогічна ідентифікації для системи: сірчана кислота - активоване вугілля АГ-3. Розглянемо ділянку, де $C > C_{\text{кр.}}$. Для серії дослідів з бензойною кислотою $M = 2 \times 10^{-3}$ кг; $W = 0,5 \times 10^{-3}$ м³; $\alpha^* = 0,182$ кг/кг; $\beta = \frac{M}{W} = 4,0$ кг/м³.

На рис. 8 показана залежність τ від t , що дозволяє визначити D/R^2 для всіх дослідів. Визначивши величини D/R^2 , встановлені експериментально результати перенесено на графіки залежності

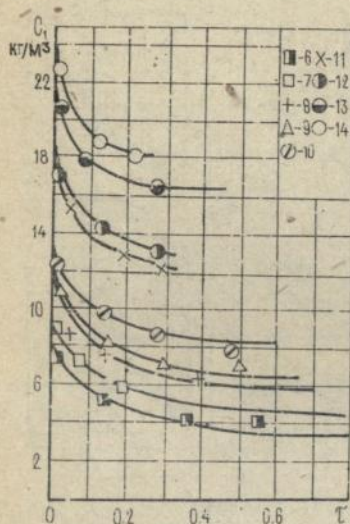


Рис. 4. Розрахункові криві та експериментальні результати залежності концентрації H_2SO_4 в пористому об'ємі вугілля АГ-3 для дослідів при $C > C_{кр.}$. Суцільні криві - експериментальні.

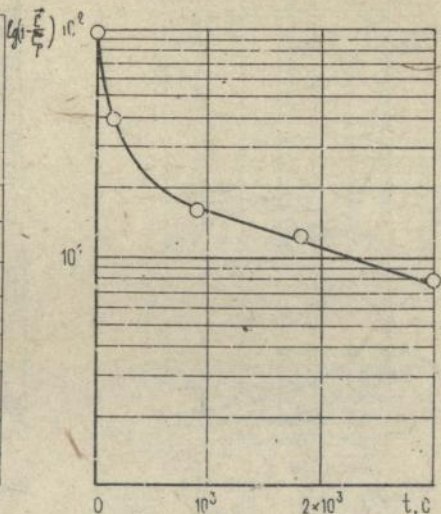


Рис. 5. Графік залежності $\lg(1 - \bar{C}^*/\bar{C}_p^*)$ від часу для H_2SO_4 при $C_{поч.} = 1,41 \text{ кг/м}^3$.

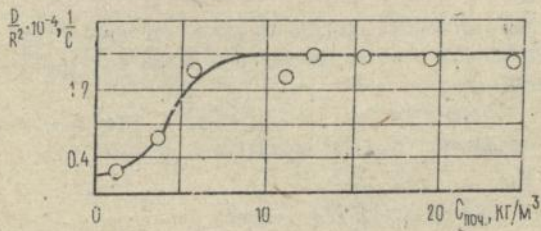


Рис. 6. Графік залежності D/R^2 від $C_{поч.}$ для сірчаної кислоти.

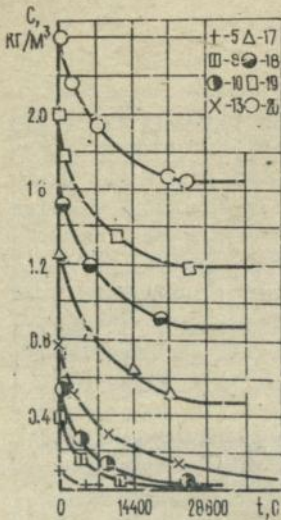


Рис. 7. Криві зміни концентрації C_6H_5COOH в розчині залежно від часу при початкових концентраціях, кг/м^3 : 5 - 0,104; 8 - 0,899; 10 - 0,542; 13 - 0,738; 17 - 1,26; 18 - 1,703; 19 - 1,99; 20 - 2,407.

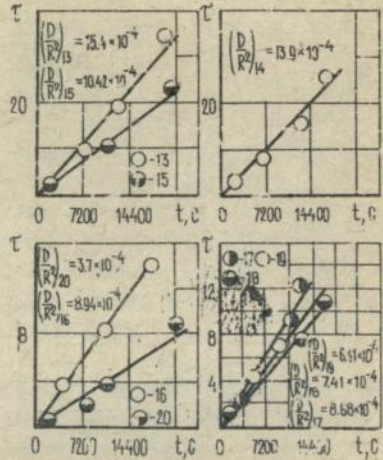


Рис. 8. Залежність τ від τ і значення D/R^2 для C_6H_5COOH при $C > C_{кр}$.

C_1 від τ - рис. 9; з цих графічних залежностей випливає, що найкращий збіг теорії і експерименту має місце при великих значеннях параметра η .

Розглянемо ділянку, при якій $C_{поч} < C_{кр}$. Результати експерименту опрацьовувались у напівлогарифмічних координатах

$$\lg\left(1 - \frac{\bar{C}_p^*}{C_p^*}\right) - \text{час} - \text{рис. 10.}$$

Узагальнений математичний опис кривих має вид:

$$1 - \frac{\bar{C}_p^*}{C_p^*} = 0.83 \cdot 10^{-3.85 \cdot 10^{-4} t}$$

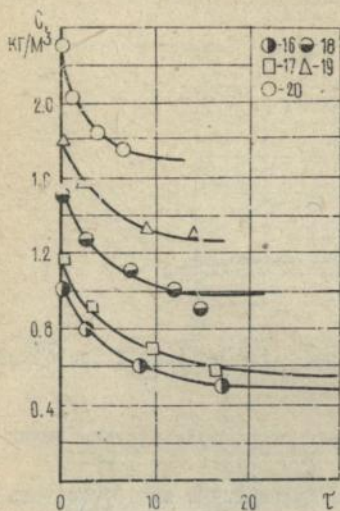


рис. 9. Розрахункові криві та експериментальні результати залежності концентрації C_6H_5COOH в пористому об'ємі вугілля SUPERSORBON WS-IV для дослідів при $C > C_{кр}$. Суцільні криві - експериментальні.

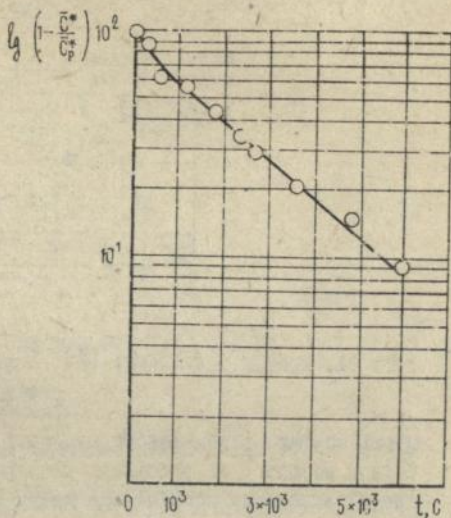


рис. 10. Графік залежності $\lg(1 - \bar{C}^*/\bar{C}_p^*)$ від часу для C_6H_5COOH при $C_{поч}$ кг/м³ - 0,0463; 0,063; 0,104.

Для всіх дослідів даної ділянки визначено величини D/R^2 . Визначивши значення D/R^2 для усіх дослідів різних діапазонів, було побудовано графік залежності D/R^2 від $C_{поч}$ - рис. 11. Виконано порівняння кривих кінетики адсорбції бензойної кислоти, одержаних на основі експериментальних даних і шляхом розв'язання рівнянь (13)-(15). Розбіжність між теоретичними розрахунками і експериментальними даними становить не більше 4%. Ідентифікація коефіцієнта дифузії в адсорбційній фазі здійснювалась методом найменших квадратів. Перенос речовини в пористому просторі не враховувався через те, що концентрація $C \leq C_a$. Отримані результати цілком відповідають фізико-хімічним уявленням про процес адсорбційного поглинання бензойної кислоти з водного розчину. Внаслідок специфічних властивостей бензойної кислоти у водних розчинах при різних значеннях максимальної адсорбції спостерігається залежність D_a від величини концентрації. Із збільшенням концентрації в адсорбційній фазі зменшується рухо-

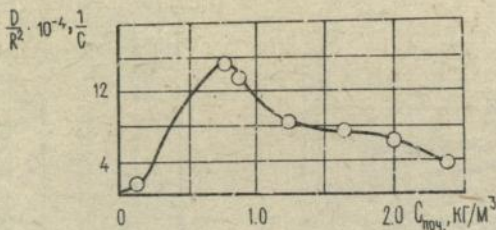


Рис. 11. Графік залежності D/R^2 від $C_{\text{поч}}$ для адсорбції бензойної кислоти.

мість молекул в обмеженому просторі мікропор, збільшується вплив стінок мікропор на рухомість молекул. Сукупність цих факторів сприяє зменшенню коефіцієнта дифузії. Опрацювання експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що при адсорбції бензойної кислоти дифузії речовини має місце лише в адсорбційній фазі. При цьому залежність $D_0(a^*)$ має вид:

$$D_0 = 1.6 \times 10^{-12} \exp(16.5 a^*)$$

В роботі запропонована технологічна послідовність очистки води від кислотних і органічних домішок. Звичайно, ці проблеми вирішуються одночасно, оскільки практично треба очищати воду, яка не має органічних домішок, але має зменшену величину рН, і окремо очищати воду, яка забруднена органічними домішками. Крім того, треба забезпечити безперервний технологічний процес оскільки йде мова про високу продуктивність установки. Саме тому використання процесу в шарі крізь який фільтрується рідина не є доцільним, так як не забезпечує безперервного процесу. На наш погляд, найбільш доцільна організація процесу пов'язана з використанням апаратів ідеального змішування великого об'єму, в якому забезпечується значний час перебування рідини і активованого вугілля в апаратах. На рис. 12 зображено схему очистки води від кислотних і органічних домішок. Вона складається з двох апаратів ідеального змішування безперервної дії, в які безперервно подається кисла вода - в апарат І і вода, в якій знаходяться органічні домішки - в апарат З. Активоване вугілля послідовно переходить в апарата І, де поглинає кислоту і далі переходить в апарат З, де поглинаються органічні домішки. Очищена вода проходить крізь решітки 2,4 і йде у відстійник для остаточного очищення від твердих частинок, а вугілля подається на регенерацію.

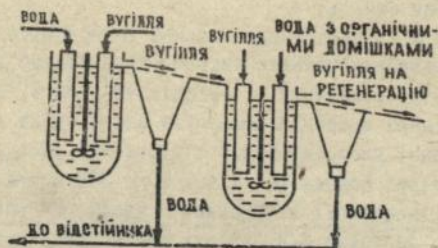


Рис. 12. Технологічна схема очищення води від кислот і органічних домішок.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено масообмін при адсорбції сірчаної і бензойної кислот за допомогою адсорбентів - активованого вугілля АГ-3 і СУРЕРБОКСОН WS-IV
2. Доведено, що математична модель масообміну при адсорбції має різний вид залежно від концентрації кислоти в розчині: при $C < C_{кр}$ така модель може базуватись на уявленні про лінійну ізотерму, при $C > C_{кр}$ для створення моделі можна використовувати концепцію шарового заповнення адсорбенту.
3. Доведено, що за допомогою цих моделей, а також на базі експериментальних даних, можна визначати коефіцієнти дифузії кислот в пористому об'ємі адсорбенту.
4. З'ясовано, що коефіцієнт дифузії сірчаної кислоти залишається постійним при $C > C_{кр}$ і поступово зменшується в умовах $C < C_{кр}$. Це пояснюється зміною умов дифузії: в першому випадку дифузія відбувається в пористому просторі, у другому - в адсорбційній фазі.
5. З'ясовано, що коефіцієнт дифузії бензойної кислоти із зменшенням концентрації вихідного розчину спочатку зростає, а згодом може й зменшуватися. Це пояснюється з одного боку залежністю коефіцієнта дифузії від концентрації в умовах дифузії в пористому просторі, а також переходом дифузійного процесу в адсорбційну фазу.
6. Доведено можливість використання активованого вугілля як адсорбенту в екологічних цілях для адсорбції сірчаноокислих сполук з води, атмосферних опадів, стоків. Обчислено, що 1 кг активованого вугілля може счистити 250 кг води; при цьому активоване вугілля майже не втрачає адсорбційної здатності і може бути використа-

не для поглинання органічних домішок, що знаходяться в воді, а також для очистки стоків.

7. Бсдоканалтресту м. Львова запропонована технологічна схема, яка дає можливість використовувати адсорбційний процес для послідовного поглинання неорганічних та органічних сполук. Ця послідовність технологічних операцій може бути застосована в умовах очищення від сірчаної кислоти стоків в діапазоні рН від 6,0 до 3,5, що відповідає рівню концентрації від 0 до 200 мг/л.

Основний зміст дисертації викладений в наступних роботах:

1. Аксельруд Г.А., Левицкая М.Б. Анализ массообмена при периодической адсорбции растворенного вещества / Инж.-физ. журнал. Минск, 1987. Т. 53. № 6. - С. 1032.
2. Аксельруд Г.А., Кашеев А.Е., Левицкая М.Б. Исследование кинетики адсорбции бензойной и серной кислот из водных растворов // Журн. прикл. химии. М.-Л., 1990. № 5. - С. 1092-1094.
3. Левицкая М.Б. Массообмен при адсорбции бензойной кислоты активным углем // В кн.: Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Тез. докл. УП респ. конф. / Львов, 20-22 сентября 1988/. Львов, 1988. - С. 83.
4. Аксельруд Г.А., Левицкая М.Б., Степанов В.Д., Кашеев А.Е. Массообмен при периодической адсорбции из растворов // Журн. прикл. химии. М.-Л., 1988. № 3. - С. 658-661.

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

W - початковий об'єм розчину, m^3 ; V_n - пористий об'єм адсорбенту, m^3/lx ; V - об'єм проби адсорбенту, мл; R, r - радіус (сферичної гранули, поточний), м; K - коефіцієнт зовнішньої масовіддачі, m^2/c ; D_c, D_a - коефіцієнт дифузії в поровому просторі адсорбенту і адсорбційній фазах, m^2/c ; S - параметр, який дорівнює відношенню об'єму розчину до загального пористого об'єму адсорбенту; Bi - критерій БІО; M - маса навивки адсорбенту, кг; β, β_0 - відповідно коефіцієнти внутрішньої і зовнішньої дифузії; μ_n - корені характеристичного рівняння; α - кут нахилу прямої регулярного режиму; $C_{поч.}, C_k, C_n, C_i, C_p^*$ - концентрація розчину в посудині (початкова, кінцева, поточна, в момент часу t , в i -ій пробі, при якій досягається рівновага), kg/m^3 ; C_0 - початкова концентрація розчину в порах, kg/m^3 ; C_∞, C_i - константи; $\bar{C}_0^*, \bar{C}^*, \bar{C}_p^*$ - масові частини адсорбенту (початковий, середній за об'ємом гранули в момент часу t , опосередкований в межах гранули), kg/m^3 ; \bar{C}_0, \bar{C} - опосередковане за об'ємом частинки значення концентрації, kg/m^3 ; ρ - густина частинки адсорбенту, kg/m^3 ; Q - маса речовини, що поглинається, на одиницю маси адсорбенту, kg/kg ; r_0 - радіус сфери, яка розділяє внутрішню і зовнішню частину сферичної частинки адсорбенту, м.

ДЛЯ ВИВ. В. Стефаніка
АН України

Підп. до друку 3.07.94 . Формат 60x84^I/16
Папір друк. № 2. Сфс. друк. Умовн. друк. арк. 4
Умовн. фарб.-відб. 1 Умовн. видав. арк. 0.93
Тираж 100 прим. Зам. 176 . Безплатно

ДУДП 290646 Львів-ІЗ, Ст. Бандери, 12

Дільниця оперативного друку Д/ДП
Львів, вул. Городоцька, 286

AB 29.036