

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

И.В. Кумпаненко¹, М.В. Дюбанов², В.В. Тамеева³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

²Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 65, строение 6, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: dyubanovmzairan@gmail.com

³Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), ул. Садовническая, 33, строение 1, Москва, Российская Федерация, 115035

Рассмотрен физико-химический метод сорбции с использованием твердых сорбентов – как эффективный метод удаления загрязняющих веществ из водной среды.

Ключевые слова: неподвижный слой сорбента, адсорбция, несимметричный диметилгидразин (НДМГ), ртуть, выходная кривая, проскоковая концентрация, перераспределение ионов между различными частями неподвижного слоя

WASTE WATER TREATMENT FROM CHEMICAL PRODUCTIONS DYNAMIC ADSORPTION METHOD

I.V. Kumpanenko¹, M.V. Dubanov², V.V. Tameeva³

¹N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin street, 4, Moscow, Russian Federation, 119991

²Federal State Budgetary Institution of Science Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the, Profsoyuznaya street, 65, stroenie 6, Moscow, Russian Federation, 117997
E-mail: dyubanovmzairan@gmail.com

³The Kosygin State University of Russia, Sadovnicheskaya street, 33, stroenie 1, Moscow, Russian Federation, 115035

The physicochemical method of sorption using solid sorbents - as an effective method for removing pollutants and the aquatic environment.

Key words: fixed bed of sorbent, adsorption, asymmetric dimethylhydrazine (UDMH), mercury, output curve, breakthrough concentration, redistribution of ions between different parts of the fixed bed

Для цитирования:

Кумпаненко И.В., Дюбанов М.В., Тамеева В.В. Очистка сточных вод химических производств методом динамической адсорбции. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 4. С. 61–64

For citation:

Kumpanenko I.V., Dubanov M.V., Tameeva V.V. Waste water treatment from chemical productions dynamic adsorption method. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 4. P. 61–64

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с планом мероприятий по реализации Основ государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до

2025 года и дальнейшую перспективу, утвержденного распоряжением Правительства Российской Федерации от 28 августа 2019 года № 1906-р., а также в рамках Национального проекта «Экология» одной из приоритетных задач является - сокращение объемов сбросов загрязненных сточных

вод [1]. Вопрос очистки сточных вод производств химической отрасли, на территории Российской Федерации особенно стоит остро т.к. многие действующие очистные сооружения устарели не только физически, но и морально. Сложившаяся ситуация требует кардинальных решений [2]. В первую очередь нужно найти метод очистки, который не потребует существенных затрат и на выходе обеспечит требуемое качество очистки. Одним из таких методов является физико-химическим метод сорбции сточных вод с использованием твердых сорбентов. Частный случай физико-химического метода сорбции – Адсорбция.

Адсорбция – это поглощение вещества на поверхности раздела фаз. Адсорбция позволяет очищать воду от широкого спектра загрязнителей с высокой эффективностью до значений ПДК и глубже, что широко используется как в быту, так и промышленности [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процессы адсорбции являются избирательными и обратимыми. Это значит, что каждый поглотитель обладает способностью поглощать лишь определенные вещества и не поглощает (или поглощает лишь в незначительной степени) другие вещества, содержащиеся в газовой смеси или растворе, а поглощенное вещество всегда может быть выделено из поглотителя путем десорбции - процесса, обратного адсорбции. Процесс сорбции может осуществляться в статических или динамических условиях. При статической адсорбции жидкость не перемещается относительно частицы сорбента, а движется вместе с последней. При этом проводят интенсивное перемешивание, используя активный уголь с размерами частиц 0,1 мм и менее, в одну или несколько ступеней. В динамических условиях адсорбированные молекулы могут двигаться поступательно вдоль поверхности, совершать колебания относительно поверхности и вращаться вокруг осей, проходящих через центр тяжести молекулы.

В последнее время наблюдается возрастание интереса к изучению процесса накопления адсорбата в неподвижном слое сорбента в ходе очистки водных сред от загрязняющих веществ в динамическом режиме. Одним из направлений исследований в этой области является анализ распределения концентрации адсорбата вдоль оси сорбирующего слоя и его связь с зависимостью от времени проскоковой концентрации загрязняющих веществ в воде, вытекающей из этого слоя. Теория процесса адсорбции, как на макроscopicком, так и на микроscopicком уровнях, и ее применение

в экспериментальных исследованиях ранее уже были достаточно полно описаны в ряде работ [4-9]. В одной из работ [10] много места уделено расчетам адсорбции в неподвижном слое сорбента, описаны методы расчета, основанные на решении макроscopicких уравнений сохранения вещества, и уравнений, описывающих процессы внутри гранул сорбента с рассмотрением стадий, лимитирующих скорость процесса. К сожалению, получающиеся при таком рассмотрении уравнения и формулы громоздки, входящие в них параметры многочисленны и малодоступны литературных источниках и поэтому результаты таких исследований часто трудны для практического применения. Справедливости ради, стоит отметить, что в одной из монографий [10] представлены упрощенные эмпирические и полуэмпирические процедуры, позволяющие предсказывать некоторые характеристики и поведение неподвижного слоя в процессе адсорбции. Однако ни в одной из проанализированных работ, не удалось найти теоретического анализа связи между распределением концентрации адсорбата вдоль оси неподвижного слоя и его зависимостью от времени, с одной стороны, и зависимостью от времени концентрации проскочившего через сорбент вещества на выходе из неподвижного слоя (проскоковой кривой), с другой стороны. Для того чтобы вывести такую зависимость, нами рассмотрен процесс прохождения потока подвижной фазы (носителя), содержащей растворенное загрязняющее вещество, через неподвижный слой сорбента [2].

Поставив перед собой задачу найти с помощью теоретического анализа связи между распределением концентрации адсорбата вдоль оси неподвижного слоя и его зависимостью от времени, с одной стороны, и зависимостью от времени концентрации проскочившего через сорбент вещества на выходе из неподвижного слоя (проскоковой кривой), с другой стороны был подробно рассмотрен процесс прохождения потока подвижной фазы (носителя), содержащей растворенное загрязняющее вещество, через неподвижный слой сорбента рис. 1.

При выводе вышеупомянутой зависимости проскоковой кривой от пространственно-временного профиля концентраций загрязняющих веществ в неподвижном слое воспользуемся законом сохранения вещества.

Масса загрязняющих веществ, поглощенного в тонком слое сорбента Δx , расположенном между x и $x + \Delta x$, к моменту времени t равна (мг): $S \cdot q(x, t) \cdot \Delta x$.

Масса загрязняющих веществ, поглощенного в тонком слое сорбента Δx , расположенном между x и $x + \Delta x$, в промежуток времени между t и $t + \Delta t$ равна (мг) [2]:

$$S \cdot (q(x, t + \Delta t) - q(x, t)) \cdot \Delta x \quad (1)$$

При разбишке всего интервала изменения x на N частей выражение (2) примет вид:

$$S \cdot (q(x_i, t + \Delta t) - q(x_i, t)) \cdot \Delta x \quad (2)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$, x_i – значение x в середине интервала i -той части разбишки.

Общее количество загрязняющих веществ, поглощенного в промежуток времени между t и $t + \Delta t$ всем объемом сорбента, находящегося в колонке, будет равно:

$$S \cdot \sum_{i=1}^N (q(x_i, t + \Delta t) - q(x_i, t)) \cdot \Delta x \quad (3)$$

С уменьшением шага разбишки интервала x в пределе ($\Delta x \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$) выражение (3) преобразуется к виду:

$$S \cdot \int_0^L (q(x, t + \Delta t) - q(x, t)) dx \quad (4)$$

Масса загрязняющего вещества, поступившего с потоком носителя в колонку с сорбентом, в промежуток времени между t и $t + \Delta t$ равна (мг): $C_0 \cdot v \cdot \Delta t$.

Очевидно, что в соответствии с законом сохранения вещества, масса проскочившего через сорбент загрязняющего вещества, вышедшего из колонки с носителем, в промежуток времени между t и $t + \Delta t$ равна [2]:

$$C(t) \cdot v \cdot \Delta t = C_0 \cdot v \cdot \Delta t - S \cdot \int_0^L (q(x, t + \Delta t) - q(x, t)) dx \quad (5)$$

Из (5) вытекает соотношение для зависимости проскоковой концентрации от времени:

$$C(t) = C_0 - \frac{S}{v \cdot \Delta t} \cdot \int_0^L (q(x, t + \Delta t) - q(x, t)) dx \quad (6)$$

Отсюда, уменьшая шаг разбишки временного интервала, в пределе ($\Delta t \rightarrow 0$) легко получить дифференциально-интегральное выражение, описывающее связь между проскоковой кривой $C(t)$ и пространственно-временным профилем концентраций загрязняющего вещества $q(x, t)$ в неподвижном слое сорбента:

$$C(t) = C_0 - \frac{S}{v} \cdot \int_0^L \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} dx \quad (7)$$

Выражение (7) можно преобразовать к виду, удобному для обработки экспериментальных данных, имеющих вид дискретных функций. Допустим, общий интервал изменения координаты x длины неподвижного слоя сорбента (рисунок) разбит на N_1 равных частей, где x_i ($i = 1, 2, \dots, N_1$) – значение x в середине интервала i -той части разбишки, а интервал времени проведения эксперимента t разбит на N_2 равных частей, где t_j ($j = 1, 2, \dots, N_2$) – значение времени t в конце интервала j -той части разбишки. Допустим далее, что в ходе эксперимента были определены значения концентраций загрязняющего вещества $q(x_i, t_j)$ в неподвижном слое сорбента в указанных точках разбишки x_i в указанные моменты времени t_j . Тогда выражение для проскоковой кривой в дискретном представлении $C(t_j)$ примет вид [2]:

$$C(t_1) = C_0 - \frac{S \Delta x}{v \Delta t} \cdot \sum_{i=1}^{N_1} q(x_i, t_1)$$

$$C(t_j) = C_0 - \frac{S \Delta x}{v \Delta t} \cdot \sum_{i=1}^{N_1} (q(x_i, t_j) - q(x_i, t_{j-1})), \quad j = 2, 3, \dots, N_2$$

где Δx – шаг разбишки интервала координаты x и Δt – шаг разбишки интервала времени t .

ВЫВОД

Разработанный авторами, упрощенный математический подход к описанию связи между выходной кривой $C(t)/C_0$ процесса динамической сорбционной очистки воды и пространственно-временным профилем концентраций загрязняющих веществ $q(x, t)$ в неподвижном слое сорбента позволяет продемонстрировать возможность прямого расчета выходных кривых динамической адсорбции на основе результатов измерения распределения адсорбата в неподвижном слое (рисунок) в зависимости от времени [11, 13, 14].

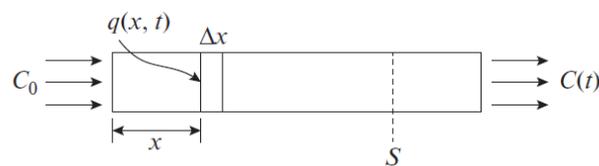


Рисунок. Схема неподвижного слоя сорбента [12]

ЛИТЕРАТУРА

1. Распоряжение Правительства РФ от 28.08.2019 N 1906-р «Об утверждении плана мероприятий по реализации Основ государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».

REFERENCES

1. Order of the Government of the Russian Federation of 28.08.2019 N 1906-r "On approval of the action plan for the implementation of the Fundamentals of the state policy of the Russian Federation in the field of ensuring chemical and biological safety for the period up to 2025 and beyond".

2. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Блошенко А.В., Новиков В.В., Дюбанов М.В. Исследование распределения концентрации ионов ртути вдоль неподвижного слоя ионита в процессе сорбционной очистки воды. *Химическая физика*. 2017. Т. 36. № 7. С. 33–41. DOI: 10.7868/S0207401X17072293.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 С.
4. Boer J.H. The Dynamic Character of Adsorption. Oxford: Oxford University Press. 1953.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley & Sons. 1984.
6. Yiacoymi S., Tien C. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions. Boston: Kluwer Academic Publ. 1995.
7. Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Processes. London: Imperial College Press. 1997.
8. Jaroniec M., Madey R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Amsterdam: Elsevier. 1988.
9. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.
10. Tien C. Adsorption Calculations and Modeling / Ed. Brenner H. Elsevier Inc. 1994.
11. Усин В.В., Кумпаненко И.В., Павлов А.В., Пащинин В.А., Раевская Е.Г., Скряльников А.М., Дюбанов М.В. Организация технологии очистки промышленных сточных вод и разработка автоматизированного комплекса для ее реализации. *Российский химический журнал*. 2013. Т. 57. № 1. С. 42–51.
12. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Блошенко А.В., Волченко Т.С., Дюбанов М.В. Расчет пространственно-временных профилей концентраций загрязняющих веществ в неподвижном слое сорбента на основе экспериментальных данных динамического процесса водоочистки. *Химическая физика*. 2017. Т. 36. № 8. С. 3–13. DOI: 10.7868/S02074001X17080088.
13. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Шаповалова О.В., Соловьянов А.А., Роцин А.В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды. *Химическая физика*. 2019. Т. 38. № 3. С. 52–63. DOI: 10.1134/S0207401X1903004X.
14. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В., Скряльников А.М., Ковалева Н.Ю., Роцин А.В. Удаление ртути (II) из водных растворов методом колоночной динамической адсорбции. *Химическая физика*. 2019. Т. 38. № 6. С. 59–70. DOI: 10.1134/S0207401X19060062.
2. Kumpanenko I.V., Roshchin A.V., Ivanova N.A., Bloshenko A.V., Novikov V.V., Dubanov M.V. Study of the distribution of the concentration of mercury ions along a fixed layer of ion exchanger in the process of sorption water purification. *Himicheskaya fizika*. 2017. V. 36. N 7. P. 33–41. DOI: 10.7868/S02074001X17080088.
3. Keltsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. M.: Himiya. 1984. 592 P.
4. Boer J.H. The Dynamic Character of Adsorption. Oxford: Oxford University Press. 1953.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley & Sons. 1984.
6. Yiacoymi S., Tien C. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions. Boston: Kluwer Academic Publ. 1995.
7. Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Processes. London: Imperial College Press. 1997.
8. Jaroniec M., Madey R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Amsterdam: Elsevier. 1988.
9. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.
10. Tien C. Adsorption Calculations and Modeling. Ed. Brenner H. Elsevier Inc. 1994.
11. Usin V.V., Kumpanenko I.V., Pavlov A.V., Pashinin V.A., Raevskaya E.G., Skrylnikov A.M., Dubanov M.V. Organization of industrial wastewater treatment technology and development of an automated complex for its implementation. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*. 2013. V. 57. N 1. P. 42–51.
12. Kumpanenko I.V., Roshchin A.V., Ivanova N.A., Bloshenko A.V., Volchenko T.S., Dubanov M.V. Calculation of spatio-temporal profiles of the concentrations of pollutants in the fixed bed of the sorbent based on the experimental data of the dynamic process of water purification. *Himicheskaya fizika*. 2017. V. 36. N 8. P. 3–13. DOI: 10.7868/S02074001X17080088.
13. Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dubanov M.V., Shapovalova O.V., Solovyanov A.A., Roshchin A.V. Analysis of the output curves of the dynamic adsorptive removal of pollutants from water. *Himicheskaya fizika*. 2019. V. 38. N 3. P. 52–63. DOI: 10.1134/S0207401X1903004X.
14. Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dubanov M.V., Skrylnikov A.M., Kovaleva N.Yu., Roshchin A.V. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by columnar dynamic adsorption. *Himicheskaya fizika*. 2019. V. 38. N 6. P. 59–70. DOI: 10.1134/S0207401X19060062.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021
Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021