

# КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

## автомобильных расходных жидкостей ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ГЛИНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

**Изучена кинетика адсорбции во внутридиффузионной области жидких расходных автомобильных материалов глинистыми поглотителями и влияние на нее некоторых технологических параметров: природы адсорбента, исходной концентрации адсорбтива, температуры и pH очищаемой среды и др.**

### Введение

Среди физико-химических методов очистки сточных вод от нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) лучший эффект дает сорбция на углях. Наиболее широкое распространение получили дорогостоящие и дефицитные синтетические активные угли, обладающие высокой стоимостью, что делает углеадсорбционные технологические процессы извлечения данных токсикантов низкорентабельными.

В связи с этим одной из приоритетных современных задач по защите окружающей среды является замена используемых для очистки воды дорогостоящих синтетических веществ дешевыми природными материалами. В условиях Гвинейской республики, занимающей первое место в мире по запасам высокосортных бокситов и различных глин, как показали статические эксперименты последние могут с успехом применяться для этих целей [1].

Наряду с равновесными характеристиками адсорбента важнейшую роль при изучении технологических процессов играет кинетика адсорбции, которая рассматривает вопросы диффузии адсорбата в единичных гранулах адсорбента и скорости отработки адсорбционной емкости этих гранул. Одной из актуальных проблем кинетики адсорбции является выяснение связи между структурой адсорбентов и скоростью адсорбции различных веществ. На форму кинетической кри-

вой оказывает влияние ряд факторов: нелинейность изотермы адсорбции, температура, зависимость коэффициента диффузии от концентрации, характер пористой структуры адсорбента и др. Ниже будет рассмотрено влияние отдельных параметров на кинетику поглощения неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) и некоторых смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также определены эффективные коэффициенты диффузии, дающие представление о видах массопереноса адсорбатов в гранулах адсорбентов.

### Материалы и методы исследования

Исследования проводили на модельных водных растворах с концентрацией от 0 до 0,5, 1,0 и 1,5 г/л соответственно моторного масла для легкового автотранспорта марки G-5, силиконовой технической жидкости фирмы Shell, содержащей до 99 % диметилсиликоната натрия (ДМСН) и НПАВ в виде моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (МАФЭП), являющегося основным компонентом ( $\geq 99\%$ ) моющего средства для автомобилей, производимого той же фирмой. Подробная характеристика перечисленных токсикантов приведена в работе [1].

В качестве адсорбентов были использованы природные гвинейские глинистые земли: бокситы месторождения Дьан-Дьан и глина месторождения Канкан. Альтернативным типом поглотителей были тестированы мелкодисперсные твердые отходы, образующиеся при производстве красного кирпича на

**С.А. Ануров\***,  
профессор кафедры  
технологии  
неорганических  
веществ, ФГБОУ  
ВПО Российский  
химико-  
технологический  
университет  
им. Д.И. Менделеева

**Т.В. Анурова,**  
кандидат технических  
наук, доцент кафедры  
технологии защиты  
биосферы, ФГБОУ  
ВПО Российский  
химико-  
технологический  
университет  
им. Д.И. Менделеева

\* Адрес для корреспонденции: [anurovs@mail.ru](mailto:anurovs@mail.ru)

основе локальных глин методом спекания при 1000 °С. Физико-химические и текстурные параметры исследуемых поглотителей также приведены в работе [1, 2].

Эксперименты проводили на динамической установке со стационарным слоем поглотителя, подробно описанной в монографии [3]. Для перевода процесса адсорбции примесей в область внутренней диффузии и исключения влияния скорости подвода вещества к внешней поверхности гранул необходимо обеспечить определенную скорость движения жидкой фазы в аппарате при прохождении ее через неподвижный слой поглотителя. В связи с этим для определения минимальной скорости подачи водных растворов, исключающей внешедиффузионное торможение массопереносу, были поставлены предварительные опыты по изучению кинетики извлечения адсорбтивов исследуемыми сорбентами при постоянных концентрациях растворов, постоянной температуре, равной 30 °С и разных, последовательно увеличивающихся скоростях потока. В качестве примера подобной информации на рис. 1 представлены кинетические кривые извлечения из его водного раствора с концентрацией 1,0 г/л глиной в диапазоне объемных скоростей жидкой фазы 0,1-0,25 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>•мин), что эквивалентно линейным скоростям потока от 0,001 до 0,025 м/мин. Как свидетельствуют экспериментальные результаты в данном конкретном случае минимальной скоростью движения жидкости, при которой влияние подвода вещества на скорость отработки адсорбционной емкости гранул адсорбента практически исключается, является 0,16 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>•мин). Дальнейшее ее повышение не приводит к изменению формы кинетических кривых.

Что касается других систем, то за исключением систем «G-5 – кирпичный бой» и «ДМСН – боксит», у которых наложение кинетических кривых начинается уже при скоростях движения раствора 0,14 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>•мин), минимальной скоростью жидкости в адсорбере, устраняющей влияние внешней диффузии, является также 0,16 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>•мин). Учитывая полученные результаты все дальнейшие эксперименты по изучению адсорбционных свойств глинистых материалов были проведены при объемной скорости движения жидкости через слой поглотителя равной 0,16 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>•мин), что позволяло перевести процесс во внутридиффузионную область.

Рис. 2 иллюстрирует влияние природы поглотителей на скорость адсорбции моторного масла. Характер сорбции остальных органических соединений примерно одинаков.

**Б. Секу,**  
кандидат технических наук, стажер кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**С.М. Алуи,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, Конакрийский университет им. Гамалы Абдель Насера (Республика Гвинея)

Анализ опытных данных свидетельствует, что природа поглотителей оказывает определенное, но, как будет показано ниже, не решающее влияние на кинетику поглощения адсорбтивов глинистыми материалами. Во всех случаях кинетика процесса довольно высока – равновесные концентрации достигаются в течение 0,5-1,0 ч. В дальнейшем массы адсорбированных соединений практически не изменяются в течение 24 ч. Наибольшая скорость адсорбции наблюдается в первые 5 – 10 мин.

Так же как и в случае равновесной адсорбции, увеличение движущей силы процесса во всех системах «адсорбтив – адсорбент» приводит к увеличению скорости поглощения углеводов. Тем не менее, характер изменения кинетических кривых адсорбции СОЖ при повышении их содержания в растворе по сравнению со скоростью сорбции МАФЭП различен, что, несомненно, связано с особенностями строения конкретных

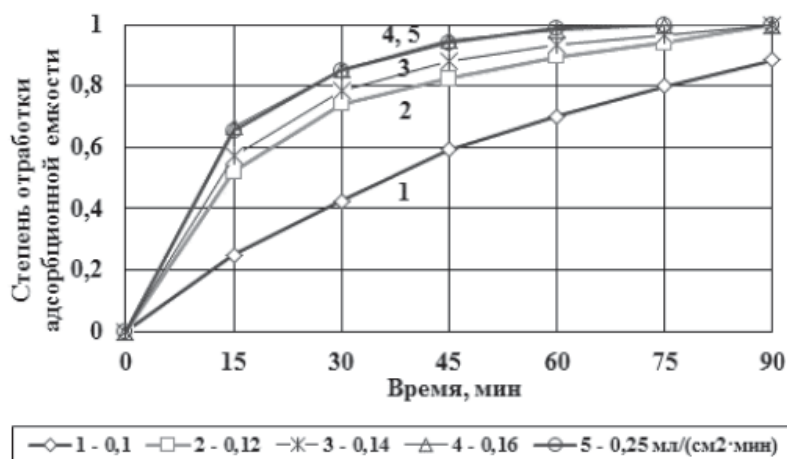


Рис. 1. Влияние скорости движения жидкой фазы на кинетику адсорбции моющего средства глиной.

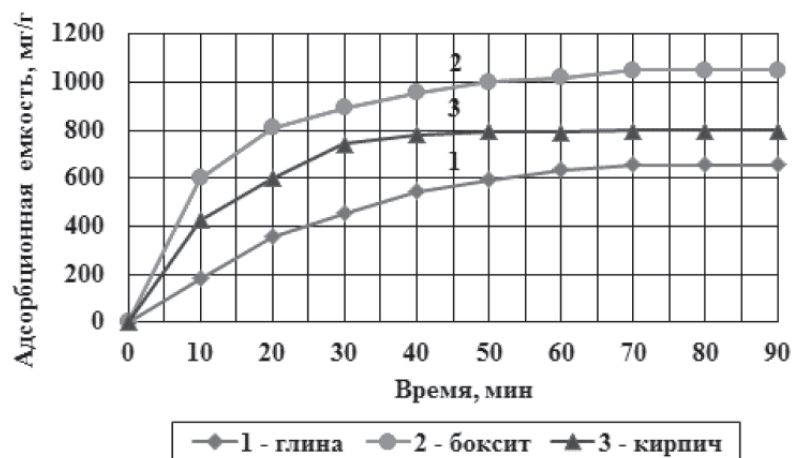
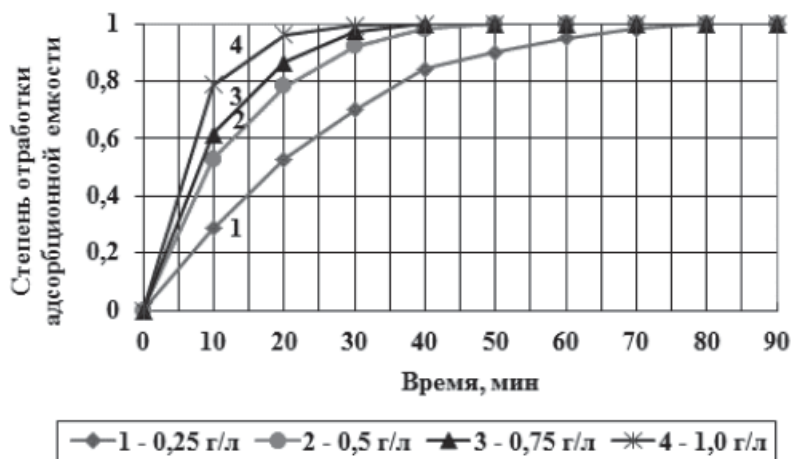


Рис. 2. Влияние природы глинистых материалов на скорость адсорбции масла G-5 (CG-5=0,5 г/л, 30 °С).



**Рис. 3.** Влияние исходной концентрации ДМСН на скорость адсорбции кирпичным боем,  $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

адсорбтивов и теми физико-химическими явлениями, которые протекают в отдельных системах.

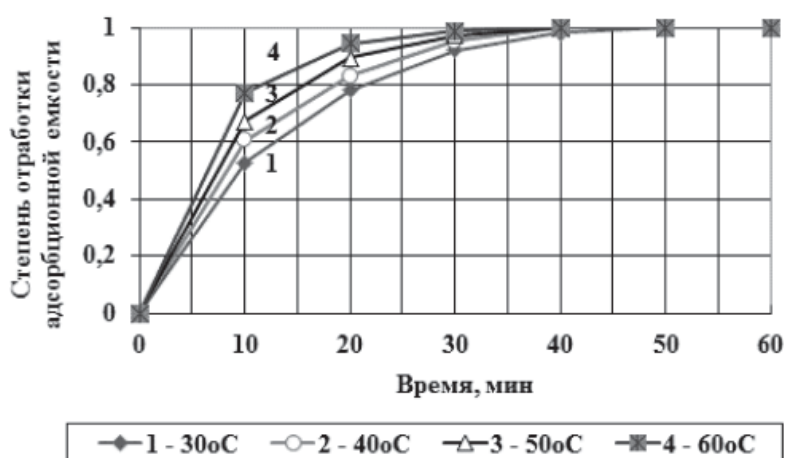
В качестве примера влияния концентрации поглощаемого вещества на скорость адсорбции СОЖ на рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ДМСН кирпичным боем при  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  в координатах  $\gamma=f(\tau)$  при  $C_0=\text{const}$ . Во всех остальных исследуемых системах данной категории адсорбтивов характер изменения кривых аналогичен представленным, а именно, с увеличением продолжительности процесса наблюдается повышение степени отработки адсорбционной емкости глинистых материалов, интенсивность которой увеличивается с повышением концентрации  $C_0$ . То есть кинетические кривые располагаются одна над другой по мере увеличения исходной концентрации целевого компонента в растворе. Учитывая, что данные адсорбтивы гидрофобны, неполярны, а первичная пористость минеральных адсорбентов мало развита и представлена каналами с размером  $0,37\text{-}0,64\text{ нм}$  [4], можно считать, что первичные поры поглотителей практически недоступны для крупных молекул углеводородов, и, следовательно, их адсорбция протекает во вторичной пористости, образованной зазорами между контактирующими частицами. Таким образом, анализ кинетических кривых данной группы адсорбтивов позволяет сделать вывод о том, что их поглощение глинистыми адсорбентами происходит по единому механизму, аналогичному адсорбции на непористой поверхности и практически не зависит от объема пор адсорбентов.

При анализе влияния исходной концентрации адсорбтива в водной фазе на кинетику сорбции НПАВ исследуемыми поглотителями обращает на себя внимание тот факт, что

кривая адсорбции целевого компонента из раствора с концентрацией  $0,05\text{ г/л}$  расположена выше остальных кривых сорбции из растворов с более высокими  $C_0$ . Отдавая отчет, что адсорбция МАФЭП протекает во вторичной пористости адсорбентов, можно сделать вывод, что механизм его поглощения из молекулярных и мицеллярных растворов различен. Более мелкие по сравнению с мицеллами молекулы эфира свободнее и с большей скоростью проникают в поры сорбентов, о чем и свидетельствуют экспериментальные данные – скорость отработки половины адсорбционной емкости боксита наступает через 5 мин.

При обработке мицеллярных растворов (растворов с концентрацией  $> 0,15\text{ г/л}$ ) наблюдается определенная закономерность – с увеличением исходной концентрации адсорбтива скорость адсорбции увеличивается, тем не менее, она ниже скорости поглощения НПАВ из молекулярных растворов. Данный феномен находит свое объяснение в том, что более крупные сферические, либо пластинчатые агрегаты труднее проникают в структуру гранул адсорбентов, но, учитывая законы адсорбции, скорость отработки их адсорбционной емкости в данной области увеличивается с ростом исходной концентрации растворов. Так, степень отработки половины адсорбционной емкости боксита при сорбции МАФЭП из растворов с концентрациями  $0,5; 1,0; 1,5\text{ г/л}$  достигается через 10, 8 и 6 мин соответственно после начала адсорбции.

Исследование влияния температуры на кинетику адсорбции автомобильных расходных материалов глинистыми поглотителями было проведено в диапазоне температур  $30\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$  с шагом  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Во всех изученных системах, в качестве примера которых на рис. 4 пред-



**Рис. 4.** Влияние температуры на скорость поглощения ДМСН бокситом.

ставлены кинетические кривые адсорбции силикона бокситом при его концентрации в исходном растворе 0,5 г/л, увеличение температуры процесса приводит к определенному снижению скорости поглощения адсорбтива. Это явление характерно для физической связи адсорбатов с адсорбентами, когда скорость адсорбции понижается с увеличением температуры. Хемосорбция возможна и при высоких температурах [3].

Проникновение адсорбата вглубь зерна адсорбента – процесс диффузионный и характеризуется коэффициентом диффузии (количеством вещества, диффундирующего в единицу времени через 1 см<sup>2</sup> поверхности при градиенте концентрации, равном единице). Ввиду сложности математической модели внутридиффузионной кинетики адсорбции для нелинейных изотерм в инженерной практике эффективный коэффициент диффузии вещества в порах адсорбентов, как правило, определяют при фиксированной степени отработки адсорбционной емкости, например  $\gamma=0,5$ , в соответствие с уравнением вида [3, 5]:

$$D=(K \cdot R^2)/(\pi^2 \cdot \tau_{0,5}) \quad (1)$$

где

$r$  – радиус гранулы адсорбента, равный 0,3 см;  
 $K$  – коэффициент, зависящий от формы гранул, равный 0,308 для сферы;

$\tau_{0,5}$  – время полуотработки адсорбционной емкости, определяемое из экспериментальных кинетических кривых в координатах  $\gamma=a/a_m=f(\tau)$ .

Найденное таким образом значение является в известной степени формальной величиной, поскольку не учитывает большинства факторов, влияющих на массоперенос. Тем не менее, получаемая информация дает представление о его видах в порах адсорбентов.

Рассчитанные на основании экспериментальных кинетических кривых значения эффективных коэффициентов диффузии исследуемых адсорбтивов в гранулах глинистых материалов при фиксированных исходных концентрациях поглощаемых веществ и их зависимость от температуры приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения. Прежде всего, необходимо отметить, что величина  $D$  определяется как природой адсорбтива, так и природой адсорбента. С другой стороны, для каждой конкретной системы «адсорбтив – адсорбент» с повышением температуры наблюдается увеличение эффективных коэффициентов диффузии, а, следовательно, интенсивности переноса. В общем случае это увеличение в интервале 30-60 °С находится в

весьма узком диапазоне и не превышает 1,35 раза. По всей видимости, это явление может быть объяснено тем, что в области малых температур основную роль в процессе переноса адсорбата в пористом пространстве глинистых адсорбентов, согласно данным работы [3], играет поверхностная диффузия. При повышении температуры адсорбционная способность и градиент концентрации в адсорбированной фазе уменьшаются. Поэтому роль поверхностной диффузии в общей скорости переноса вещества падает. В этих условиях основным видом переноса является молекулярная диффузия адсорбата, которая активируется с увеличением температуры. При этом коэффициент молекулярной диффузии и температура связаны уравнением [3]:

$$D \sim T_{0,5} \quad (2)$$

Проведенные расчеты свидетельствуют, что зависимость коэффициентов диффузии от температуры практически во всех исследуемых системах в координатах уравнения (2) аппроксимируется линейными зависимостями, что является лишним подтверждением того, что в случае поглощения НПАВ и СОЖ минеральными сорбентами основным видом переноса является молекулярная диффузия адсорбата.

Влияние водородного показателя растворов на кинетику поглощения СОЖ и моющих средств прямо противоположно. Анализ представленных на рис. 5.1 данных показывает, что при увеличении pH обрабатываемых растворов скорость поглощения масел снижается. Так, например, при адсорбции силиконата натрия бокситом из его щелоч-

**Таблица 1**

Влияние температуры и природы адсорбтива на эффективные коэффициенты диффузии

№	Адсорбент	Коэффициент диффузии · 10 <sup>6</sup> , см <sup>2</sup> /с			
		30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
Моторное масло G-5, C <sub>0</sub> =0,5 г/л					
1	Глина	1,56	1,91	2,09	2,15
2	Боксит	5,85	6,24	6,69	7,13
3	Кирпич	3,12	3,35	3,80	4,05
Диметилсиликонат натрия, C <sub>0</sub> =0,5 г/л					
1	Глина	4,68	4,98	5,19	5,32
2	Боксит	5,21	5,75	6,24	6,67
3	Кирпич	5,80	6,11	6,338	6,81
Моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля, C <sub>0</sub> =1 г/л					
1	Глина	3,60	3,85	4,07	4,26
2	Боксит	5,20	6,22	6,15	6,45
3	Кирпич	5,85	6,22	6,47	6,97





ного раствора ( $\text{pH}=10$ ) с концентрацией целевого компонента  $0,5 \text{ г/л}$  при температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  время полуотработки адсорбционной емкости поглотителя составляет  $7,5$  мин (кривая 3), тогда как из нейтрального раствора при прочих равных условиях –  $10$  мин (кривая 2). Снижение водородного показателя до 2 приводит к дальнейшему снижению скорости адсорбции –  $\tau_{0,5}=15$  мин (кривая 1).

Что касается скорости поглощения МАФЭП, то можно констатировать, что с понижением водородного показателя последняя увеличивается. Экспериментальные данные свидетельствуют, что достижение степени полуотработки адсорбционной емкости боксита по данному адсорбтиву при концентрациях ионов водорода в исходных растворах, 10, 7 и 2 составляет, соответственно, 13, 10 и 8 мин (рис. 5.2).

Последний этап настоящей работы был посвящен исследованию кинетики адсорбции целевых компонентов из бинарных раство-

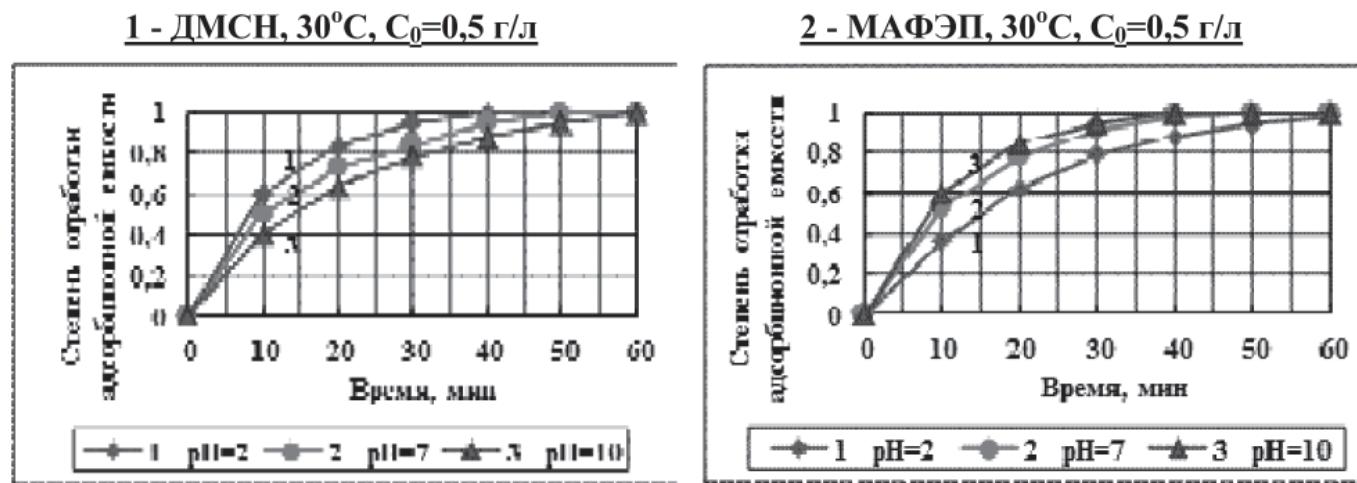
ров, т.е. растворов содержащих одновременно СОЖ и НПАВ.

#### Адсорбция смазочно-охлаждающих жидкостей в присутствии МАФЭП

Учитывая результаты, полученные при изучении статистики адсорбции, исследование влияния присутствия НПАВ на скорость адсорбции СОЖ глинистыми адсорбентами было проведено при концентрациях моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля  $0,05$  и  $0,5 \text{ г/л}$ , соответствующих его присутствию в растворе в молекулярном и мицеллярном состояниях. Исходное содержание масла и силикона в жидкой фазе, а также температура процесса во всех случаях были одинаковы, и составляли  $0,5 \text{ г/л}$  и  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

Экспериментальные результаты показали, что присутствие и концентрация моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля оказывает существенное влияние на кинетику поглощения диметилсиликоната натрия. При низких концентрациях НПАВ, не превышающих критическая константа мицеллообразования (ККМ), скорость процесса увеличивается. Так, например, при концентрации МАФЭП равной  $0,05 \text{ г/л}$  время полуотработки адсорбционной емкости глины по силикону снижается примерно на  $25 \%$  (с  $10$  до  $7,5$  мин) по сравнению с его адсорбцией из индивидуальных растворов. И, наоборот, при высоких концентрациях адсорбтива ( $0,5 \text{ г/л}$ )  $\tau_{0,5}$  возрастает до  $15$  мин, т.е. на  $\sim 50 \%$ . Данное явление, несомненно, связано со строением растворов, из которых происходит адсорбция СОЖ, и солиubilизацией последних в поверхностно-активном веществе. При низких концентрациях НПАВ в растворе и их предпочтительной сорбцией глини-

Рис. 5. Влияние водородного показателя на кинетику адсорбции диметилсиликоната натрия и НПАВ бокситом.



тыми материалами происходит гидрофобизация поверхности адсорбентов, что приводит как к увеличению количества сорбированной СОЖ, так и возрастанию скорости его поглощения. При концентрациях моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля значительно превышающих ККМ на поверхности адсорбентов сорбируются агрегаты НПАВ, гидрофилизующие поверхность поглотителей, что сказывается на уменьшении количества сорбируемого целевого компонента и скорости его адсорбции.

#### *Адсорбция моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля в присутствии СОЖ*

Полученные экспериментальные данные по адсорбции НПАВ из бинарных систем, содержащих кроме целевого компонента примесь в виде моторного масла G-5, позволяют констатировать, что присутствие последнего снижает не только адсорбционную емкость глинистых поглотителей, но и скорость поглощения адсорбтива по сравнению с таковыми из его индивидуальных растворов.

Так,  $\tau_{0,5}$  при адсорбции моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля из водной среды составляет 7,5 мин. В присутствии масла G-5 эта величина возрастает до 10 и

#### **Ключевые слова:**

сточные воды, адсорбция, глинистые материалы.

12,5 мин при содержании последнего в бинарном растворе 0,1 и 0,5 г/л, соответственно. Механизм данного явления был обсужден нами выше, и связан с гидрофобизацией поверхности мицелл НПАВ в результате солюбилизации в них гидрофобного масла.

#### **Литература**

1. Бангура С. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод от смазочно-охлаждающих жидкостей и моющих средств минеральными поглотителями: Дис. ...канд. техн. наук. М., 2007. 184 с.
2. Ятгара Б. Минеральные адсорбенты из природного гвинейского сырья. Дис. канд. техн. наук. М., 2002. 149 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. К.: Наукова думка, 1988. 248 с.
5. Лукин В.Д. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет. / В.Д. Лукин, А.В. Новосельский. Л.: Химия, 1989. 256 с.



S.A. Anurov, T.V. Anurova, B. Seku, S.M. Alui

## ADSORPTION KINETICS OF AUTOMOBILE FLUIDS FROM WATER BY CLAY MATERIALS

Adsorption kinetics of the inner diffusive area of automobile fluids by clay adsorption materials has been studied. The influence of some technological parameters

such as nature of the adsorbent, initial concentration of the adsorbent, temperature and pH have been analyzed.

**Key words:** waste water, adsorption, clay materials