

УДК 547.96; 661.183

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА ГРАНУЛЬНЫХ И МИКРОДИСПЕРСНЫХ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ

© 2004 г. Л.К. Шатаева, И.А. Чернова, **Б.М. Зеликсон[†]**

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

[†] ЗАО “Плазмочист”, С.-Петербург

Исследована кинетика сорбции метиленового синего (МС) на гранульном угольном сорбенте СКН-2К и на микродисперсиях, полученных из него методом дробления. Проведено сравнение скорости массопередачи при сорбции МС из свободного раствора (в статических условиях) и при фильтрации раствора МС через слои плотно упакованных дисперсий (в динамических условиях). По данным о распределении частиц по размерам в исследуемых микродисперсиях проведена оценка среднего проходного сечения между частицами в тонком слое микродисперсии и рассчитаны гидродинамические параметры обтекания частиц сорбента фильтруемым раствором. Показано, что скорость массопередачи возрастает симбатно со скоростью фильтрации раствора через слой микродисперсии.

В химической технологии и медицинской технике существует ряд задач, когда целевое вещество требуется извлечь из раствора максимально быстро. Решение этих задач требует учёта факторов, лимитирующих скорость сорбции.

Сорбция из раствора на твёрдом сорбенте описывается в наиболее общем виде простым уравнением массопередачи, заимствованным из теории пограничного слоя [1, С.214]

$$\Delta Q / \Delta t = \kappa S (C_0 - C_{\Pi}) \quad (1)$$

где ΔQ – количество вещества (сорбата), сорбированного за период времени Δt , S – площадь поверхности контакта раствора и сорбента, C_0 и C_{Π} – концентрации сорбата в объёме раствора и непосредственно у поверхности сорбента (в пограничном слое), κ – коэффициент массопередачи, имеет размерность линейной скорости и зависит от гидродинамических условий обтекания частицы раствором.

Стационарные условия процесса обеспечиваются материальным балансом потоков внутри сорбента и во внешнем растворе:

$$\mathbf{k} (C_0 - C_{\Pi}) - D' (\partial C' / \partial \mathbf{n}) = 0 \quad (2)$$

где D' и C' – коэффициент диффузии и концентрация вещества в сорбенте, \mathbf{n} – нормаль к поверхности зерна сорбента.

Таким образом изучение кинетики сорбции включает два аспекта проблемы массопередачи: 1) влияние структуры и селективности сорбента на интегральную кинетику процесса и расчёт эффективных коэффициентов диффузии сорбата в фазе сорбента и 2) вклад гидродинамических условий в жидкой фазе вблизи поверхности сорбента в процесс массопередачи сорбата к поверхности сорбента [2].

В первом случае цель исследования состоит в нахождении сорбента, обладающего оптимальными кинетическими характеристиками. При этом сравниваются структуры сорбентов, их пористость и проницаемость, гидратация и сорбционная ёмкость по отношению к целевому сорбату. Основным параметром, который управляет внутренней массопередачей, является эффективный коэффициент диффузии сорбата D' в фазе сорбента. Измерениям D' и полученным результатам посвящено множество экспериментальных работ. В большинстве случаев для расчёта эффективного коэффициента диффузии используют различные модели гелевой диффузии. При интерпретации полученных результатов часто используют представление о не перемешиваемом слое раствора на поверхности зерна сорбента, так называемой “нернстовской плёнке”, и о тормозящем влиянии этой плёнки на диффузионный транспорт [3]. Однако, допущения, принятые при подобных расчётах, делают эти модели весьма далёкими от физической реальности [4].

Второй аспект исследования кинетики сорбции касается влияния на массопередачу гидродинамических условий в потоке раствора, обтекающего частицу. В химической технологии широко применяются массообменные аппараты, в которых сорбент диспергирован в фазе раствора; объёмные доли раствора и сорбента в этих массообменниках соизмеримы, т.е. массоперенос осуществляется в концентрированной суспензии в неравно-весных условиях. Фаза сорбента может при этом находиться в виде неподвижного слоя или в псевдооживленном состоянии [5]. Во всех этих случаях кинетика процесса существенно за-

висит от массопередачи во внешнем растворе, в частности от гидродинамических условий обтекания частиц сорбента.

Необходимость интенсификации сорбционных процессов привела к новым инженерным решениям в организации сорбционных процессов на твердом сорбенте. В частности, было предложено заменить сорбционную колонку, состоящую из зерен сорбента, сравнительно тонким монолитным сорбирующим слоем с пространственно-глобулярной структурой [6]. Аналогичный подход был предложен при разработке мембранной хроматографии для ускорения аналитических процессов [7].

При больших объемных расходах движение раствора через плотно упакованный слой сорбента осуществляется в стесненном потоке, а массопередача – при вынужденной конвекции [2, 8]. Кинетические закономерности массопередачи в этих условиях недостаточно изучены, главным образом из-за того, что модельные расчёты проницаемости сорбционного слоя выполняются для монодисперсных систем [9]. Для расчёта реальной структуры пористого сорбента и трёхмерной структуры его проходных пор требуется микротомография конкретной пористой среды с разрешением до долей микрона [10].

Цель представляемой работы состояла в том, чтобы сравнить массопередачу при сорбции МС в статических условиях при интенсивном перемешивании, (т.е. из свободного раствора, объём которого на 3 порядка превышает объём фазы сорбента) с массопередачей из стеснённого потока в тонком слое полидисперсного сорбента, объём которого соизмерим с объёмом раствора, обтекающего микродисперсные частицы сорбента. Для оценки гидродинамических условий протекания раствора через проходные поры тонкого слоя микродисперсии с определённым распределением частиц по размеру нами использована модель усреднённой проходной поры.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовали коммерческий образец угольного гемосорбента СКН-2К в виде сферических гранул и два образца дисперсий, которые получали при его механическом измельчении. Удельную плотность гранул СКН определили пикнометрически; она составила $1.35 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Для всех образцов с помощью оптического микроскопа измеряли распределение частиц по размерам и вычисляли удельную площадь поверхности частиц и другие статистические характеристики образцов. На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам для исходного гранульного образца СКН и образцов двух видов микродисперсий:

ДСКН-1 и ДСКН-2. Эти данные использованы для расчёта средних значений и дисперсии размеров частиц, удельной площади их поверхности ($S_{уд}$) и численной концентрации частиц в единице объёма (N). В Таблице 1 представлены основные характеристики использованных в работе сорбентов.

В качестве сорбата использовали метиленовый синий (МС); сорбцию проводили из водного раствора при pH 6.4 при комнатной температуре. Для определения предельной ёмкости сорбции исследуемых образцов угольного сорбента снимали изотермы сорбции МС. Во всех кинетических экспериментах начальная концентрация МС в растворе равнялась $0.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Измерение кинетики сорбции МС из свободного раствора в статических условиях проводили при интенсивном перемешивании. Объём раствора МС составлял 100 см^3 , навески сорбента 1.5 г и 0.05 г для гранульного и микродисперсных образцов, соответственно. Гидрофобные свойства поверхности СКН и легкий вес частиц микродисперсий приводили к тому, что сорбент не сразу полностью смачивался и некоторое время находился на поверхности водного раствора. Поэтому для быстрого смачивания частиц сорбента водой их перед погружением в раствор смачивали этанолом. Пробы раствора отбирали через определённые промежутки времени шприцем с насадкой, которая не пропускала дисперсию. Концентрацию МС в пробах определяли по оптической плотности при длине волны 670 нм и рассчитывали степень заполнения сорбента в каждый момент времени t.

Кинетику сорбции МС в динамических условиях измеряли при пропускании (фильтрации) раствора МС через плотно упакованные тонкие слои микродисперсий (сорбционные мембраны). При формировании

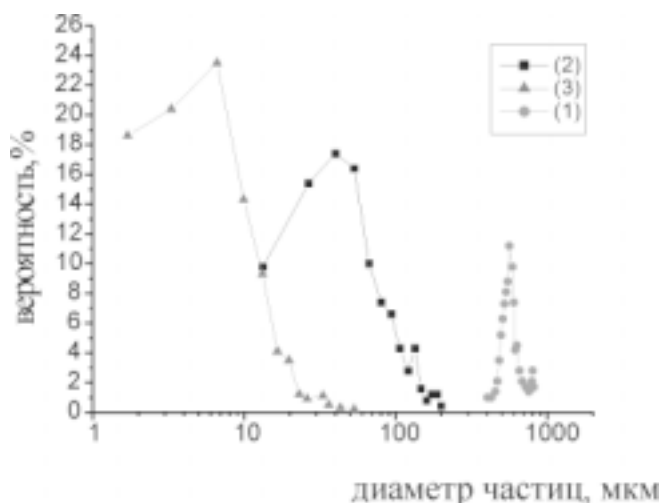


Рис. 1. Распределение частиц по размеру: СКН (1); ДСКН-1 (2); ДСКН-2 (3).

Характеристики использованных образцов угольного сорбента СКН

образец	*Средний диаметр частиц, мкм	насыпной вес, г·см ⁻³	*численная концентрация частиц, N10 ⁻³ см ⁻³	*внешняя поверхность частиц, см ² ·г ⁻¹	предельная сорбционная ёмкость МС, мг·г ⁻¹
СКН	590 ± 110	0.55	6.46	72	90
ДСКН-1	60 ± 40	0.45	2245.	313.	520
ДСКН-2	8 ± 6	0.40	585000.	2000.	585

* Значения рассчитаны по данным о распределении частиц по размеру, представленным на Рис.1, и в предположении, что собственная плотность частиц во всех образцах одинакова и составляет 1.35 г/см³.

этих мембран из микродисперсий ДСКН-1 и ДСКН-2 не использовались связующие компоненты или пресование, которое могло бы исказить распределение частиц по размерам. Однородность упаковки частиц по толщине слоя обеспечивалась условиями намывания, которые полностью исключали эффект седиментации. По характеру упаковки микрочастиц эти сорбционные пластины могут быть отнесены к микрофильтрационным таблеточным мембранам (cake membranes). Толщина сорбционных мембран равнялась 420 мкм, площадь составляла 0.785, 1.0 и 20.0 см².

Раствор МС фильтровали через сорбционные мембраны с различной скоростью; давление варьировали в пределах 0.005 – 0.01 МПа. По разнице концентраций на входе и на выходе рассчитывали количество сорбированного МС. В каждом кинетическом эксперименте рассчитывали степень заполнения сорбента в определённый момент времени и поток сорбируемого вещества, относя его к единице поверхности раздела фаз в объёме данного сорбирующего слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Таблице 1 представлены основные характеристики использованных в работе сорбентов. Из полученных данных видно, что по мере измельчения сорбента расширяется диапазон размеров частиц, так что для образца ДСКН-2 относительная дисперсия размеров частиц достигает 75 % от значения среднего размера.

Кинетические кривые сорбции МС из свободного раствора в статических условиях представлены на Рис.2. В предположении, что лимитирующей стадией сорбции является диффузия МС в угольном сорбенте, прямым вычислением определяли эффективные коэффициенты диффузии по уравнению Бэррера [11]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 n^2 D' t}{d^2}\right) \quad (3)$$

где F – степень заполнения сорбента сорбатом к моменту t, D' – эффективный коэффициент диффузии МС в фазе сорбента; d – диаметр частицы.

Суммирование по n до 6-го члена ряда включительно было достаточно для хорошей сходимости ряда для степеней заполнения от 0.1 до 0.7. При вычислениях для каждого образца использовали значения среднего диаметра частиц d, представленные в Таблице1.

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии при степени достижения равновесия F= 0.5 представлены в Таблице 2. Поскольку уравнение (3) не позволяет учитывать полидисперсность использованных сорбентов, эти значения достоверны только с точностью до порядка. Некоторое снижение эффективного коэффициента диффузии при использовании самых мелких частиц (ДСКН-2) связано, по-видимому, с тем, что из-за небольшой разницы плотности раствора и сорбента при любых скоростях перемешивания частицы микронного размера двигаются вместе с окружающей средой. При этом, не перемешиваемый погра-

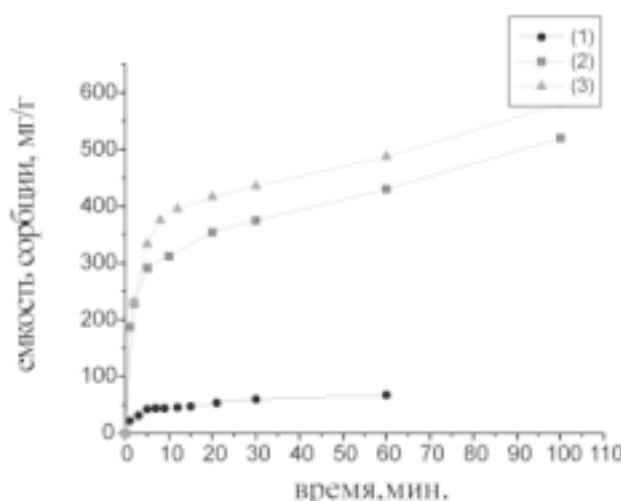


Рис. 2. Кинетика сорбции МС в статических условиях на гранульном СКН (1) и микродисперсных образцах ДСКН-1 (2) и ДСКН-2 (3): t – время (мин), M – емкость сорбции (мг г⁻¹).

Эффективные коэффициенты диффузии и скорости массопередачи МС при сорбции в статических и динамических условиях

в статических условиях						
образцы	навеска сорбента, г	$D \cdot 10^8$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	поверхность частиц, S , см^2	скорость массопередачи J , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$		
СКН	1.5	1.0	108	0.0009		
ДСКН-1	0.05	0.6	15.6	0.0034		
ДСКН – 2	0.05	0.2	100.	0.0018		
в динамических условиях						
Образцы	навеска дисперсии, г	площадь мембраны, см^2	скорость фильтрации, $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$	поверхность частиц, S , см^2	скорость массопередачи J , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	время контакта раствора с сорбентом, с
ДСКН-1	0.0 15	0.785	4.0	4.6	0.008	0.25
	0.019	1.0	3.6	5.9	0.005	0.35
ДСКН-2	0.330	20.	60.	660.	0.012	0.48
	0.330	20	0.5	660.	0.002	60.

ничный слой раствора является главным фактором, лимитирующим кинетику сорбции.

Кроме эффективных коэффициентов диффузии при сорбции МС в статике, мы рассчитывали скорость массопередачи J из свободного раствора в сорбент по ур. (4), используя значения площади поверхности сорбентов, представленные в предпоследнем столбце Таблицы 1.

$$J = \Delta Q / S \cdot \Delta t \quad (\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}) \quad (4)$$

Коэффициент массопередачи k не рассчитывали из-за отсутствия данных об изменении концентрации ($C_0 - C_{\text{п}}$) в поверхностной плёнке.

Сорбцию МС в динамических условиях осуществляли при фильтрации раствора МС через тонкий слой микродисперсии. Было замечено, что в этих системах скорость массопередачи остаётся практически постоянной до степени заполнения сорбента 0.8 и зависит от скорости протекания раствора через слой сорбента. Усреднённые значения скорости массопередачи, рассчитанные для каждой мембраны по уравнению (4), представлены в Таблице 2. Результаты расчётов показывают, что только высокая скорость протекания раствора через плотно упакованный слой микродисперсии обеспечивает значения скорости массопередачи, превосходящие таковые для статических условий. При этом концентрации МС в фильтрате не превышала 20% от начальной концентрации. Уменьшение скорости протекания раствора через сорбирующую мембрану снижает скорость массопереноса до значений, характерных для сорбции в статических условиях.

Наблюдаемая зависимость массопередачи от скорости протекания раствора через тонкий слой мик-

родисперсии может быть связана с особенностью гидродинамических условий обтекания частиц сорбента потоком раствора.

Для расчетов массопередачи в концентрированных суспензиях используют, как правило, ячеечную модель. Весь объём суспензии условно разделяют на ячейки, каждая из которых имеет форму выпуклого многогранника и содержит в центре дисперсную частицу с диаметром d , так что число ячеек в системе равно числу частиц [12]. Главное допущение простой ячеечной модели состоит в том, что всем частицам дисперсии приписывается один размер. Это позволяет сравнительно просто рассчитывать плотность упаковки частиц в слое сорбента. Для систем с высокой плотностью упаковки условия обтекания частиц дисперсионной средой зависят от относительного проходного сечения между частицами. Зависимость проходного сечения α от размера гранулы d для модельных систем с плотной однослойной упаковкой монодисперсных частиц представлена на Рис. 3.

При исследовании реальных полидисперсных систем, таких как ДСКН-1 и ДСКН-2, параметры упаковки и соответствующее распределение по размерам проходных сечений зависят от распределения частиц по размерам. Реализация каждого размера микрочастиц и соответствующего размера проходного сечения определяется вероятностью нахождения частицы данного размера в данной микродисперсии. При формировании многослойной упаковки мелкие частицы занимают пространство между более крупными, увеличивая тем самым плотность упаковки и снижая реальную площадь сечения капилляров (просветов) в слое сорбента.

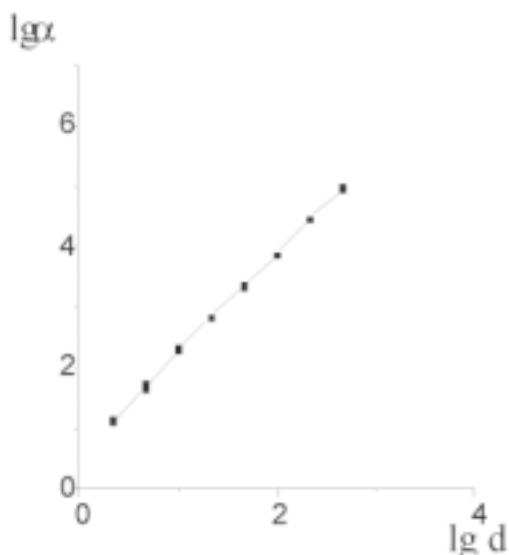


Рис. 3. Расчетная зависимость площади сечения свободного просвета α от размера частицы для плотной однослойной упаковки микродисперсных частиц диаметром d .

Для расчета среднего значения проходного капилляра α и относительной доли сечения сквозных капилляров при многослойной упаковке микродисперсий толщиной 420 мкм мы использовали вероятности Φ_i нахождения каждого i -го размера частиц, представленные на Рис. 1, и рассчитали распределение площади сечения капилляров для каждой микродисперсии при плотной упаковке частиц. Для образцов дисперсий ДСКН-1 и ДСКН-2 относительная средняя величина доли сквозных капилляров в сечении фильтрующей мембраны составила 0.52 и 0.57, соответственно.

Полученные расчетные характеристики упаковки частиц в слое толщиной 420 мкм были использованы для расчета числа Рейнольдса и скорости сдвига γ (c^{-1}) в стесненном потоке при сорбции МС в слое полидисперсного сорбента по формулам:

$$Re = \alpha v / \mu; \gamma = 32 V / \pi \alpha^3 \quad (5)$$

где α – эффективный диаметр элементарного капилляра,

v – линейная скорость потока ($cm \cdot c^{-1}$),

V – объемный поток ($cm^3 \cdot c^{-1}$),

μ – кинематическая вязкость ($cm^2 \cdot c^{-1}$).

В Таблице 3. представлены результаты этих расчетов.

Оценки гидродинамических параметров потока при обтекании частиц дисперсии в плотном слое указывают на то, что во всех экспериментах в капиллярах сорбционного слоя осуществлялось ползущее течение, так как $Re \ll 1$ [12]. Кроме того, поток раствора в капиллярах при прохождении слоя плотно упакованных частиц микродисперсии претерпевает высокие скорости сдвиговых деформаций. Результатом этих сдвигов может быть существенное уменьшение толщины диффузной пленки, что проявляется в увеличении скорости массопередачи.

Сравнение скорости массопередачи при сорбции на диспергированном сорбенте в статических и динамических условиях показывает преимущество сорбции на плотных слоях микродисперсии при высоких скоростях протекания раствора через слой. Такие режимы особенно важны для систем, требующих максимально быстрого удаления сорбата из раствора. Например, угольные сорбенты широко применяются в процессах гемосорбции для удаления токсинов из плазмы крови. Использование тонких слоев микродисперсии этих сорбентов позволит существенно увеличить скорость этих процессов.

Серьезное влияние на особенности микромасштабных гидродинамических условий может оказывать свободная энергия поверхности раздела фаз и собственное поверхностное натяжение раствора. Именно эти факторы проявляются при микрофильтрации растворов белков, нуклеиновых кислот и других макромолекулярных поверхностно-активных веществ. Их роль в формировании концентрационных градиентов в диффузионной пленке обтекаемой частицы заслуживает дальнейшего экспериментального исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сравнение скорости массопередачи при сорбции МС из свободного раствора и из стесненного потока на полидисперсных угольных сорбентах свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса в случае сорбции из свободного раствора.

Таблица 3

Гидродинамические условия обтекания частиц при фильтрации раствора МС через плотный слой микродисперсии толщиной 420 мкм

образец	площадь мембраны, cm^2	объемная скорость фильтрации, $cm^3 \cdot мин^{-1}$	суммарная площадь сечения капилляров, cm^2	средний диаметр капилляра б, мкм	число Рейнольдса Re	скорость сдвига, γ, c^{-1}
ДСКН-1	0.785	4.0	0.4	50	0.08	400
ДСКН-2	20.	60	11.4	9	0.008	980
ДСКН-2	20.	0.5	11.4	9	10^{-6}	8.2

2. Массопередача при сорбции МС из стесненного потока в плотном слое полидисперсного сорбента изменяется симбатно с линейной скоростью протекания раствора. При высоких скоростях сдвига в потоке раствора через микрокапилляры в слое микродисперсии диффузионное лимитирование сорбции снижается.

Работа выполнена в рамках программ технологического развития, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых по заказу Минпромнауки России в 2002-2006 гг. по теме: "Разработка, создание и освоение промышленного производства мембранных устройств медицинского назначения на основе нанобионики".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, ЛО, 1970, – 336 С.
2. *Брунштейн Б. И., Фишбеин Г.А.* Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. Л.: Химия, ЛО, 1977, – 280 С.
3. *Кокотов Ю.А., Золотарёв П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, ЛО, 1986, – 280 С.
4. *Helfferich F.G.* Models and physical reality in ion-exchange kinetics// *Reactive Polymers*, 1990, V.13. N1-2. P.191 –194.
5. *Шатаева Л. К., Жукова Н.Г., Чернова И.А., и др.* Кинетика сорбции сывороточных белков на пористом сорбенте // Докл. АН СССР, 1991, Т.319, №3, С. 675 – 678.
6. *Любман Н.Я., Имангазиева Г.К., Чистякова О.Н., Пустотина Т.М.* Умягчение воды с использованием ионообменных фильтрующих элементов // Журн. Прикл. химии, 1987, Т.60, № 8, С.1740 – 1746.
7. *Tennikova T. V., Bleha M., Svec F., Almazova T.V., Belenkii B.G.* High performance membrane chromatography of proteins // *J. Chromatography*, 1991, V. 555, N1, P.97 – 107.
8. *Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974, – 688 С.
9. *Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Константинов В.А.* Расчёт и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984, – 224 С.
10. *Adler P.* Transport in porous media // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996. V.65. N4. P.386 –387.
11. *Barrer R.M.* Some properties of diffusion coefficients in polymers// *J. Phys.Chem.* 1957, V.61, N 2, P.178-189.
12. *Низматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978, – 336 С.