

УДК 66081

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА СКН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛОВ

Юрмазова Т.А.¹, Шиян Л.Н.¹, Тропина Е.А.¹, Войно Д.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: elen-tropina@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования сорбции фенола на активированном угле - энтеросорбенте СКН в статических и динамических условиях. На основе полученных данных определена максимальная сорбционная емкость сорбента и константа равновесия процесса адсорбции в статических условиях. Для динамических условий установлена зависимость длины сорбционного слоя СКН от скорости протекания раствора при появлении проскоковой концентрации фенола. Установлено минимальное время контакта раствора, содержащего фенол с сорбентом, необходимое для протекания полной сорбции фенола. Определена динамическая емкость сорбента. Исследовано влияние ионов железа на динамическую емкость сорбента по отношению к фенолу. Установлено, что для железосодержащих природных вод необходима стадия предварительной очистки воды от ионов железа. Показана возможность регенерации сорбента при температуре 180 °С, приводящая к восстановлению сорбционной активности энтеросорбента СКН на 80%.

Ключевые слова: качество вод, очистка, сорбция, энтеросорбент СКН, фенол, соединения железа.

RESEARCH OF SCN SORBENT USE CAPABILITY FOR WATER PURIFICATION FROM PHENOLS

Urmazova T.A.¹, Shiyan L.N.¹, Tropina E.A.¹, Voino D.A.¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenina av., 30), e-mail: elen-tropina@yandex.ru

The article presents results of research of phenol sorption on absorbent carbon (enterosorbent SCN) in static and dynamic conditions. The maximum sorption capacity of a sorbent and a process constant in static conditions is determined on the basis of the obtained data. Dependence of SCN sorption layer length on the speed flow of solution is established at occurrence of phenol breakthrough concentration. The minimum time of solution contact, containing phenol with a sorbent, which is necessary for full passing of sorption phenol, is determined. Dynamic capacity of a sorbent is determined. Influence of iron ions on the dynamic capacity of a phenol sorbent is investigated. It is established that for water purification from phenol, ferriferous waters have to be exposed to pretreatment to remove iron ions. Possibility of sorbent regeneration is shown at a temperature 180 °C, that allows to regenerate sorption activity of SCN enterosorbent for 80%.

Keywords: water quality, purification, sorption, enterosorbent SCN, phenol, iron compounds.

Введение

В настоящее время существует проблема обеспечения населения качественной питьевой водой. Основным критерием качества питьевой воды является влияние ее состава на здоровье человека. Загрязнение источников водоснабжения примесями техногенной природы вызывает проблемы при водоподготовке. Наиболее часто встречаемыми, токсичными и одновременно трудноудаляемыми техногенными загрязнениями являются нефтепродукты и фенолы, концентрации которых могут достигать 1-40 ПДК (предельно допустимых концентраций) [1]. При хлорировании воды эти вещества способны образовывать галогенсодержащие соединения, обладающие высокой биологической активностью, что способствуют развитию злокачественных опухолей, генетических болезней и т.д. [4]. Современные требования к качеству питьевой воды становятся более

жесткими, и традиционные методы (аэрация, коагуляция в сочетании с хлорированием и последующим фильтрованием через песчаные фильтры) – не дают удовлетворительных результатов по удалению токсичных органических соединений. Поэтому в действующие схемы водоочистки необходимо включать дополнительные стадии обработки воды, например колонны с сорбентами. Новые сорбенты, например углеродные волокнистые материалы, волокнистый оксигидроксид алюминия, железоуглеродные сорбенты, обладают уникальными свойствами благодаря развитой поверхности, что обеспечивает сочетание высокой сорбционной емкости с высокими кинетическими характеристиками [5-7; 10]. Из известных сорбентов наиболее эффективными являются активированные угли. Они хорошо сорбируют фенолы, большинство нефтепродуктов, хлор- и фторорганические пестициды и т.д. [8]. В настоящее время одной из актуальных задач является проблема выбора эффективного сорбента, обладающего высокими сорбционными свойствами к тем или иным токсичным реагентам. Кроме того, современные сорбенты должны подвергаться регенерации, обладать высокой механической прочностью и утилизироваться без нарушения экологических норм.

Целью настоящей работы является изучение сорбционных характеристик энтеросорбента СКН в статическом и динамическом режимах и влияние ионов железа на динамическую емкость сорбента по отношению к фенолу.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований в данной работе выступали – энтеросорбент СКН (гранулированная, модифицированная форма активированного угля), модельные растворы, содержащие в одном случае только фенол, в другом – фенол и ионы железа (II). Для приготовления модельных растворов использовали реактивы марки ЧДА – фенол по ГОСТ 6417, железо сернокислое по ГОСТ 4148, дистиллированную воду по ГОСТ 6709. Концентрацию фенола и железа определяли фотоколориметрически [3].

Сорбцию фенола в статическом режиме проводили по следующей методике. Стаканчики, содержащие одинаковое количество СКН (1 г), заполняли раствором с содержанием фенола в интервале от 5 до 35 мг объемом 50 мл и выдерживали при перемешивании в течение 24 часов. Указанное время соответствует времени достижения равновесной концентрации фенола в растворе [2].

При регистрации динамических кривых загружали фиксированную навеску СКН в колонну диаметром 1,8 см с разными высотами слоя сорбента – 0,82, 1,65, 3,30 см и пропускали через нее модельный раствор фенола с исходной концентрацией 10 мг/л, заведомо большей ПДК. Скорость протекания исходного раствора варьировалась и

составляла 0,16, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 л/ч, что соответствует в выбранной геометрии эксперимента линейным скоростям 0,015, 0,048, 0,096, 0,144, 0,192, 0,240 и 0,288 см/с.

Для определения динамической емкости СКН 35 л модельного раствора с концентрацией фенола 10 мг/л пропускали через колонку с навеской сорбента 10 г со скоростью 0,048 см/с.

Для установления влияния ионов железа на динамическую емкость сорбента по отношению к фенолу эксперимент проводили на модельном растворе, содержащем также 10 мг/л фенола и железа (II) в концентрации от 0,3 до 2,0 мг/л.

Результаты исследования

Результаты эксперимента по определению сорбции фенола на сорбенте СКН в статическом режиме представлены на рис. 1.

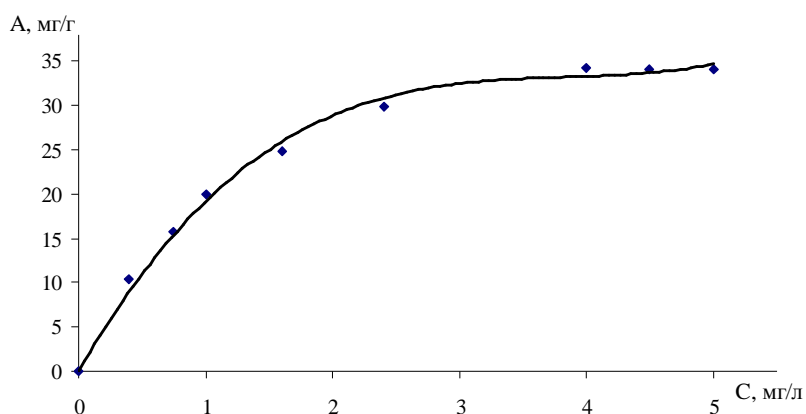


Рис. 1. Изотерма сорбции фенола на СКН

Полученная изотерма сорбции была обработана в координатах уравнения Лэнгмюра, которое обычно используется для определения константы равновесия при изучении механизма процесса сорбции.

$$A = \frac{A_{\infty} K C}{1 + K C},$$

где A – сорбированное количество фенола (мг/г),

A_{∞} – предельная концентрация поглощенного фенола в адсорбенте (мг/г),

C – равновесная концентрация фенола (мг/л),

K – константа адсорбционного равновесия.

Как видно из рис. 2, в изученном интервале концентраций фенола изотерма сорбции хорошо описывается данным уравнением с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9969$. На основе изотермы сорбции, путем графического решения уравнения Лэнгмюра (рис. 2), были определены максимальная сорбционная емкость, которая составила 35,0 мг/г, и константа процесса сорбции, которая составила 1,17 л/мг соответственно.

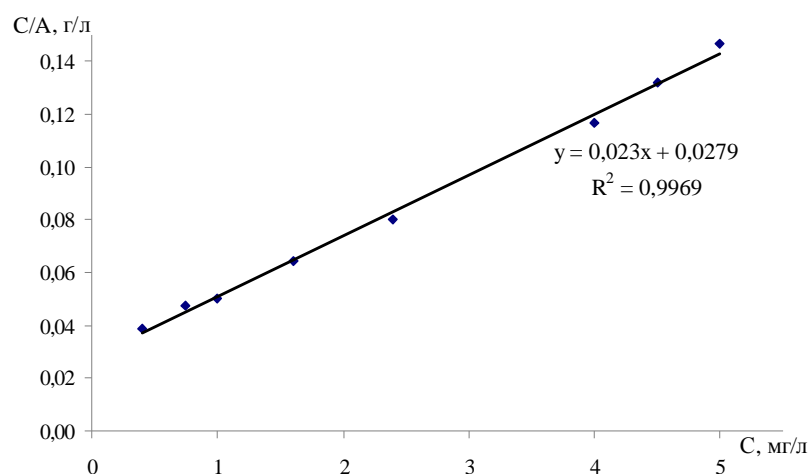


Рис. 2. Линеаризованная форма изотермы сорбции

Результаты эксперимента по определению сорбции фенола в динамическом режиме приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрация фенола в фильтрате при различных скоростях V пропускания модельного раствора с концентрацией фенола 10 мг/л и различной высоте слоя сорбента

$L = 0,82$ см		$L = 1,65$ см		$L = 3,3$ см	
V , см/с	[фенол], мг/л	V , см/с	[фенол], мг/л	V , см/с	[фенол], мг/л
0,015	н/о	0,048	н/о	0,048	н/о
0,048	0,10	0,096	0,10	0,144	н/о
0,096	0,25	0,144	0,15	0,192	н/о
0,144	0,50	0,192	0,50	0,240	0,10
0,240	1,10	0,288	1,00	0,288	0,15

Из таблицы видно, что появление проскоковой концентрации фенола зависит как от высоты слоя сорбента, так и от скорости протекания раствора. Используя экспериментальные данные табл. 1 и методику расчета, приведенную в работе [2], по сорбционной очистке воды от растворимых органических компонентов на углях, был построен график зависимости длины сорбционного слоя СКН от скорости протекания раствора при появлении проскоковой концентрации фенола (рис. 3). Как видно из рисунка, зависимость $L = f(v)$ линейна. Тангенс угла наклона полученной прямой характеризует кинетический коэффициент внешней диффузии в соответствии с уравнением [2]:

$$\beta = \chi \cdot v/L,$$

где β – кинетический коэффициент внешней диффузии (c^{-1}),

χ – безразмерная величина, характеризующая характер процесса диффузии,

L – высота слоя сорбента (см),

v – линейная скорость протекания раствора (см/с).

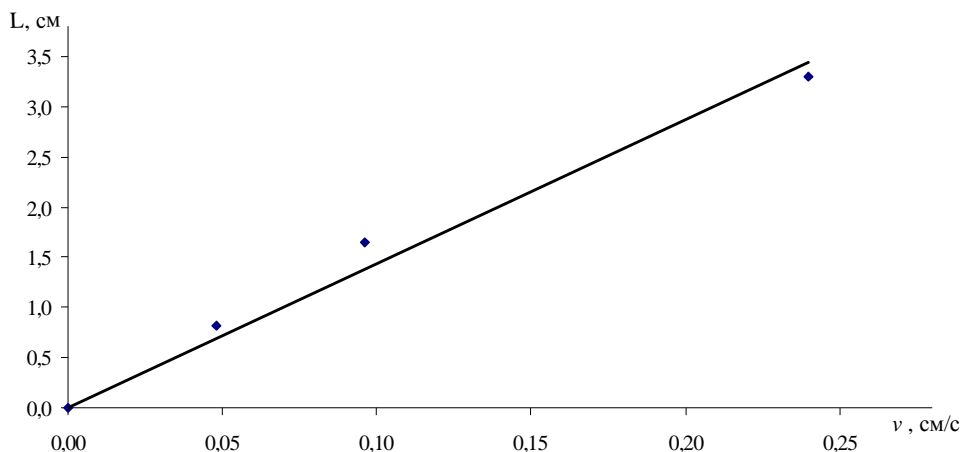


Рис. 3. Зависимость длины сорбционного слоя СКН от скорости протекания раствора при появлении проскоковой концентрации фенола

Величина α/β , равная тангенсу угла наклона прямой (рис. 3), определяет минимальное время контакта раствора, содержащего фенол, с сорбентом, необходимое для протекания полной сорбции фенола, и оно равно $tg \alpha = t_{\min} = 15 c$.

Результаты определения динамической емкости СКН на модельном растворе фенола представлены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрация фенола в фильтрате

Объем модельного раствора, прошедшего через сорбент, л	1...32	33	34	35
Концентрация фенола в фильтрате, мг/л	н/о	0,1	0,15	0,5

Как видно из таблицы, взятые для исследования 10 г сорбента поглощают весь фенол, находящийся в 32 л раствора. Динамическая емкость СКН, по данным таблицы, составила 30 мг/г. Так как в природных водах зачастую присутствуют соединения железа [9], было исследовано влияние ионов железа на динамическую емкость сорбента по отношению к фенолу. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние ионов железа на динамическую емкость сорбента фенола

Концентрация ионов железа (II) в модельном растворе, мг/л	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,7	2,0
Концентрация фенола в фильтрате, мг/л	н/о	н/о	н/о	н/о	0,015	0,1	0,5	1,0

Результаты таблицы показали, что наличие ионов двухвалентного железа на уровне ПДК и до 0,9 мг/л не влияет на сорбционную емкость сорбента. При концентрации более 1,2 мг/л сразу появляется проскоковая концентрация фенола. Таким образом, в присутствии ионов железа, начиная с концентрации 1,2 мг/л, сорбционная емкость сорбента по фенолу равна нулю. Следовательно, использование данного сорбента для очистки воды от фенола возможно только после очистки воды от ионов железа.

Положительным качеством данного сорбента является то, что он способен подвергаться регенерации. После насыщения фенолом сорбент прокачивают при температуре 180 °С и повторно пропускают раствор, содержащий фенол. Регенерация восстанавливает сорбционную активность СКН на 80%.

Выводы

1. Рассчитана максимальная сорбционная емкость сорбента СКН по фенолу в статических условиях, равная 35,0 мг/г.
2. Определена динамическая емкость энтеросорбента СКН по фенолу, которая равна 30 мг/г.
3. Показано, что при проектировании фильтров очистки воды от фенола необходимо учитывать время контакта исходного раствора с СКН, которое составляет не менее 15 с.
4. Показано, что при очистке питьевой воды от фенола в присутствии соединений железа отравление сорбента происходит при концентрации железа более 1,2 мг/л.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» 12.14.2012

Список литературы

1. Долматова Л.А., Радченко Г.И., Самодуров В.И., Черепкова Н.М. Содержание летучих фенолов в поверхностных и подземных водах рекреационной зоны курорта Белокуриха // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С. 285-288.
2. Колосова Г.М. Расчет процесса сорбционной очистки воды от растворимых органических компонентов на углях // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т. 55, № 7. – С. 1533-1537.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. - 2-е изд-е, исправл. – М. : Химия, 1973. – 376 с.
4. Мазаев В.Т., Королев А.А., Шлепнина Т.Г. Коммунальная гигиена / под ред. В.Т. Мазаева. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 304 с.
5. Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Адсорбция органических ионов на железоуглеродном сорбенте // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2.

6. Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Извлечение ионов AS^{5+} , CR^{6+} , Ni^{2+} из водных растворов железоуглеродным сорбентом // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 1.
7. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307, № 1. – С. 102-106.
8. Сусь М.А., Светлейшая Е.М., Гуньковская Н.В. Активированные угли в водоподготовке // Вода и водоочистные технологии. – 2011. – № 5 (59). – С. 16-21.
9. Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Мачехина К.И. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 7. – С. 1182-1185.
10. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А. Получение нановолокон оксогидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия // Перспективные материалы. - 2008. – № 7. – С. 74-80.

Рецензенты:

Сечин А.И., д.т.н., профессор, Федеральное агентство по образованию, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Хан В.А., д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории оптической локации, Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск.