

## ДИНАМИКА СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КОМПЛЕКСНОЙ ЗАГРУЗКЕ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Ряховский М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», Санкт-Петербург, Россия (190005, Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, 4), e-mail: mr1982@list.ru

Концепция исследования основана на предположении, что сорбционную загрузку с развитой переходной поверхностью можно создать при помощи комплексной сорбционной загрузки, которая представляет из себя смесь активированных углей с различной структурой пор, плотностью, гидрофобностью и т.д., послойно распределенной внутри сорбционного (СФ). Активированные угли, используемые на стадии глубокой доочистки, обеспечивают возможность удаления растворенных органических веществ в случае соответствия параметров пористой структуры сорбента размерам молекул устранимых примесей. Например, уголь марки БАУ-А хорошо сорбирует нефтепродукты, а уголь марки МАУ-2А хорошо сорбирует ПАВ и фенолы. В статье рассматриваются результаты исследований работы сорбционных фильтров с комплексной сорбционной загрузкой из активированных углей разных марок при очистке воды от нефтепродуктов и фенолов.

Ключевые слова: очистка воды сорбцией, активированный уголь, комплексная сорбционная загрузка.

## OIL AND PHENOLS SORPTION DYNAMICS FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS BY THE COMPLEX FILTERS MEDIA WITH THE ACTIVATED CARBON

Ryakhovskiy M.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FGBOU VPO "Saint-Petersburg State University of architecture and civil engineering", St. Petersburg, Russia (St. Petersburg, str. 2-ya Krasnoarmeyskaya, 4), e-mail: mr1982@list.ru

The study concept is based on the hypothesis that the sorption media with the effective transition surface can be created with the help of the complex sorption media. The complex sorption media is a combination of the active carbons with different pore structure, consistence, hydrophobic nature, etc. stratified in layers in the sorption filter. The active carbon, used during the deep purification stage gives an opportunity to decrease the toxical organic compounds value in case if pore structure parameters correspond to the dimensions of the organic compounds. For example, the active carbon BAU-A sorbs well the oil products while the active carbon MAU-2A sorbs well SAS and phenols. This article gives the researches results of the behavior of the sorption filters by the complex sorption media with the active carbon during oil and phenols removal.

Keywords: sorption water purification, the activated carbon, the complex filters media.

Совершенствование существующих, разработка новых эффективных и экономичных методов и конструкций сооружений для очистки природных вод, особенно для небольших населенных мест и отдельных объектов, мобильных объектов, а также в условиях ЧС является актуальной задачей. В условиях повышенной загрязненных водных источников, в составе станций водоподготовки обычно применяют сорбционные фильтры с однородной загрузкой из активированных углей (АУ) разных марок.

Выбор марки АУ заключается в подборе параметров его пористой структуры в зависимости от размеров молекул адсорбируемых веществ. Отдельные виды микропористых сорбентов могут быть неэффективно из-за стерической недоступности их пор для больших по размеру молекул загрязняющих веществ. Учитывая, что в воде поверхностных источников, как правило, содержится смесь низко- и высокомолекулярных соединений с

разными размерами молекул, для их эффективного извлечения требуется применение сорбентов с развитой переходной пористостью, включающей, как микропоры, так и мезо – или макропоры. Однако, при получении таких углей обгар достигает 75% и выше, что делает производство таких углей не экономичным [2].

Основная концепция настоящей работы основана на предположении, что сорбционную загрузку с развитой переходной поверхностью можно создать в виде комплексной сорбционной загрузки (КСЗ) из АУ разных марок, с различной пористостью и гидрофобностью.

### **Цель исследования**

Определить закономерности процесса сорбции нефтепродуктов и фенолов из водных растворов на комплексной загрузке из активированных углей разных марок в динамических условиях.

### **Материал и методы исследования**

Исследования проводились на установках лабораторных фильтров в динамических условиях (при фильтровании раствора через неподвижный слой сорбента). На основе анализа литературных данных о практическом опыте применения различных видов АУ для проведения исследований были выбраны отечественные сорбенты марок БАУ – А и МАУ – 2А. Испытывались следующие виды сорбционных загрузок:

1) Однородная загрузка из АУ марки МАУ – 2А - модифицированный азотсодержащий уголь. Сорбционная активность по йоду 850 мг/г; общая внутренняя поверхность по БЭТ 800 м<sup>2</sup>/г. Насыпная плотность 270 г/дм<sup>3</sup>. Размер гранул 1-2,8 мм. Пористость АУ марки МАУ-2А: микропор – 0,40 см<sup>3</sup>/г, мезопор - 0,08 см<sup>3</sup>/г, макропор – 0,30 см<sup>3</sup>/г.

2) Однородная загрузка БАУ – А -уголь березовый активный дробленый. БАУ-А Адсорбционная активность по йоду 61,3%; суммарная пористость по воде 1,54 см<sup>3</sup>/г. Насыпная плотность 241,3 г/дм<sup>3</sup>. Размер гранул 0,5 - 1 мм. Пористость АУ марки БАУ-А: микропор – 0,22 см<sup>3</sup>/г, мезопор - 0,10 см<sup>3</sup>/г, макропор – 1,22 см<sup>3</sup>/г.

3) Комплексная двухслойная загрузка (КСЗ - 1) из АУ марок БАУ и МАУ: нижний слой – МАУ – 2А, верхний слой – БАУ – А с равным распределением объемов.

При выборе состава комплексной двухслойной загрузки сорбционного фильтра принималось во внимание различие в насыпной плотности углей БАУ и МАУ, что позволяло использовать в полной мере пористость сорбентов путем послойного их распределения.

Объем сорбционной загрузки во всех фильтрах составил – 0,66 дм<sup>3</sup>, высота слоя загрузки – 0,48 - 0,50 м, скорость фильтрации варьировалась в диапазоне 1,71 –3,26 м/ч.

Наиболее распространенными и строго нормируемыми видами органических соединений, присутствующими в поверхностных и подземных источниках являются нефтепродукты и фенолы. При создании модельного раствора в качестве загрязнителей этого рода применялись: легкое моторное масло (ориентировочная  $M_r = 300 \div 600$  а.е.м.) и гидрохинон (ориентировочная  $M_r = 110$  а.е.м.). Основа модельного раствора - дистиллированная вода, использование которой исключает влияние общего железа и других примесей, содержащихся в водопроводной воде, на результаты эксперимента. Исходная вода моделировала воду поверхностного водоема, подверженного антропогенному загрязнению, и содержала от 0,17 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup> нефтепродуктов и от 0,0023 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup> фенолов, в модельных растворах создавались концентрации нефтепродуктов 10 мг/дм<sup>3</sup>, 3,74 мг/дм<sup>3</sup>, 2,80 мг/дм<sup>3</sup>, 0,38 мг/дм<sup>3</sup>, 0,20 и 0,17 мг/дм<sup>3</sup>; концентрации соединений фенольной природы 10 мг/дм<sup>3</sup>, 5 мг/дм<sup>3</sup>, 0,9 мг/дм<sup>3</sup>, 0,31 мг/дм<sup>3</sup>, 0,09 и 0,023 мг/дм<sup>3</sup>.

Удельная сорбционная емкость загрузки фильтра определялась как:

$$A = (C_0 - C_T) \cdot q \cdot T/M, \text{ мг/г};$$

а скорость сорбции:

$$r = \Delta A / \Delta T, \text{ мг/(г*мин)}$$

Температура раствора при проведении экспериментов была практически постоянной (18 - 20 °С), что исключало влияние температуры на результаты экспериментов [1, 3].

Методика проведения эксперимента, описание разработанной установки подробно даны в [4].

### **Результаты исследования**

Исследования работы сорбционных фильтров с однородными и комплексной загрузками были проведены в 6 различных режимах, отличающихся, концентрацией исходных загрязнений в растворе и скоростью фильтрации.

Результаты работы СФ в динамических условиях показали, что комплексная загрузка КСЗ -1 имела лучшие показатели по сорбции нефтепродуктов, в сравнении с однородной загрузкой из активированных углей марок МАУ-2А, БАУ-А. Сорбция фенолов протекала примерно с одинаковой скоростью на всех испытанных видах загрузок.

В качестве примера на рисунке 1 приведены графики, где представлены динамика сорбции нефтепродуктов на однородных загрузках (МАУ-2А, БАУ-А) и комплексной загрузке КСЗ-1 при начальной концентрации нефтепродуктов - 0,38 мг/дм<sup>3</sup>.

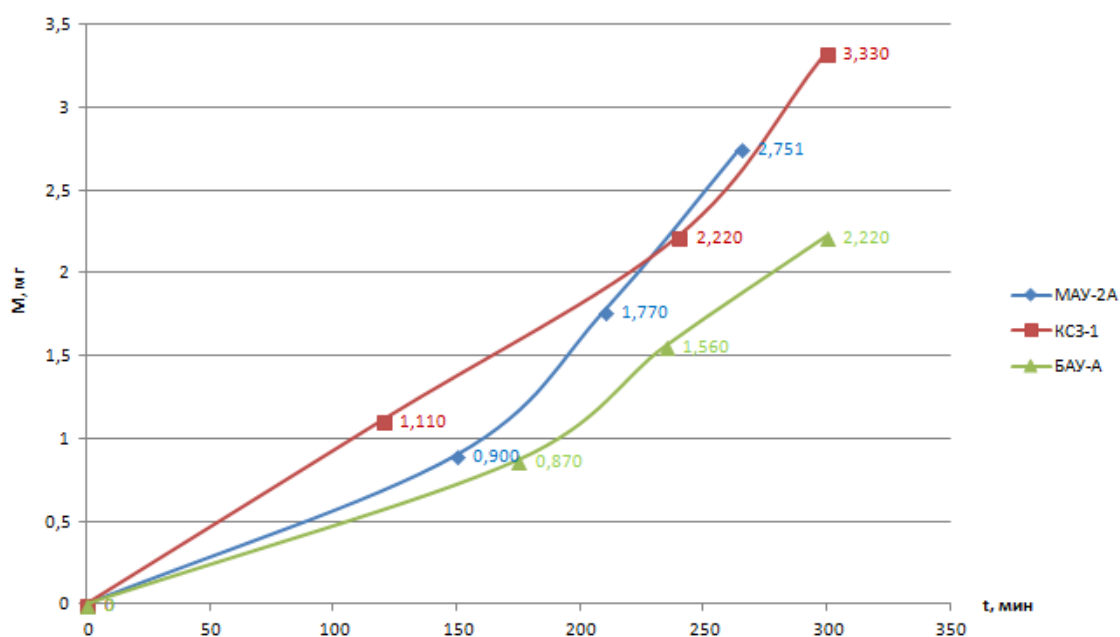


Рис. 1. Сравнение массы извлеченных нефтепродуктов на однородных загрузках (МАУ-2А, БАУ-А) и комплексной загрузке КСЗ-1 (начальная концентрация нефтепродуктов - 0,38 мг/дм<sup>3</sup>)

Обобщающие результаты исследований комплексной сорбционной загрузки КСЗ-1 проведенные в 6 режимах работы СФ при разных исходных концентрациях загрязнений, сведены в таблицу 1.

**Таблица 1**

Результаты исследований сорбционного фильтра с КСЗ-1 в динамических условиях (1-6 режимы)

Режим работы сорбционного фильтра с загрузкой КСЗ-1	Исходная концентрация нефтепродуктов $C_{онф}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Средняя скорость сорбции нефтепродуктов $r_{нф}$ , мг/(г*мин)	Исходная концентрация фенолов $C_{оф}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Средняя скорость сорбции фенолов $r_{ф}$ , мг/(г*мин)
1	0,17	0,00003	0,023	0,0000056
2	0,2	0,00003	0,31	0,000088
3	0,38	0,00008	0,09	0,000019
4	2,8	0,0008	0,9	0,00026
5	4	0,00088	5	0,00095
6	10	0,002976	10	0,002976

Анализ результаты проведенных исследований показал, что сорбционная емкость всех испытанных видов загрузок по нефтепродуктам и фенолам определялась, прежде всего, начальной концентрацией загрязнений  $C_0$  [5].

Изменение сорбционной емкости комплексной загрузки по нефтепродуктам и фенолам во времени работы сорбционного фильтра (6-ой режим работы установки) показано на рисунках 2 и 3.

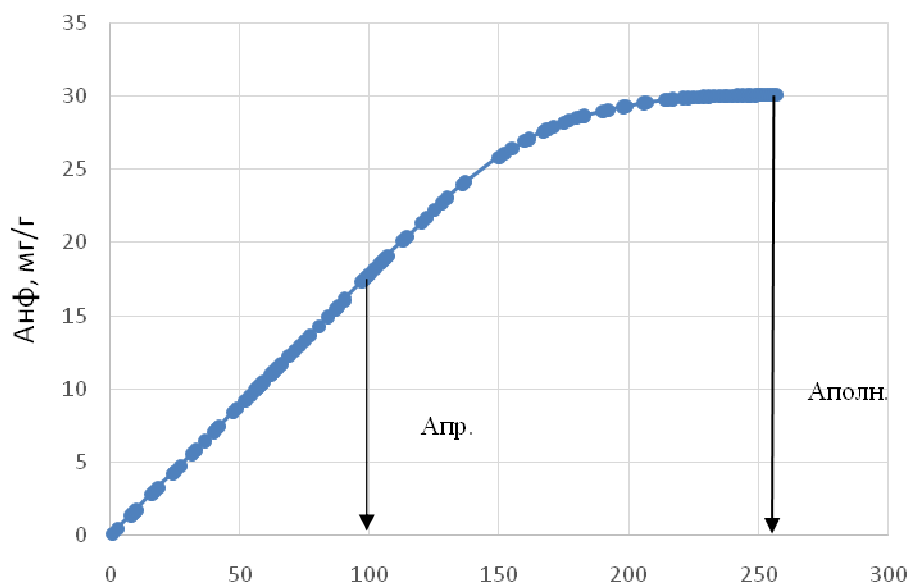


Рис. 2. Зависимость динамической сорбционной емкости загрузки КСЗ-1 по нефтепродуктам от времени работы сорбционного фильтра

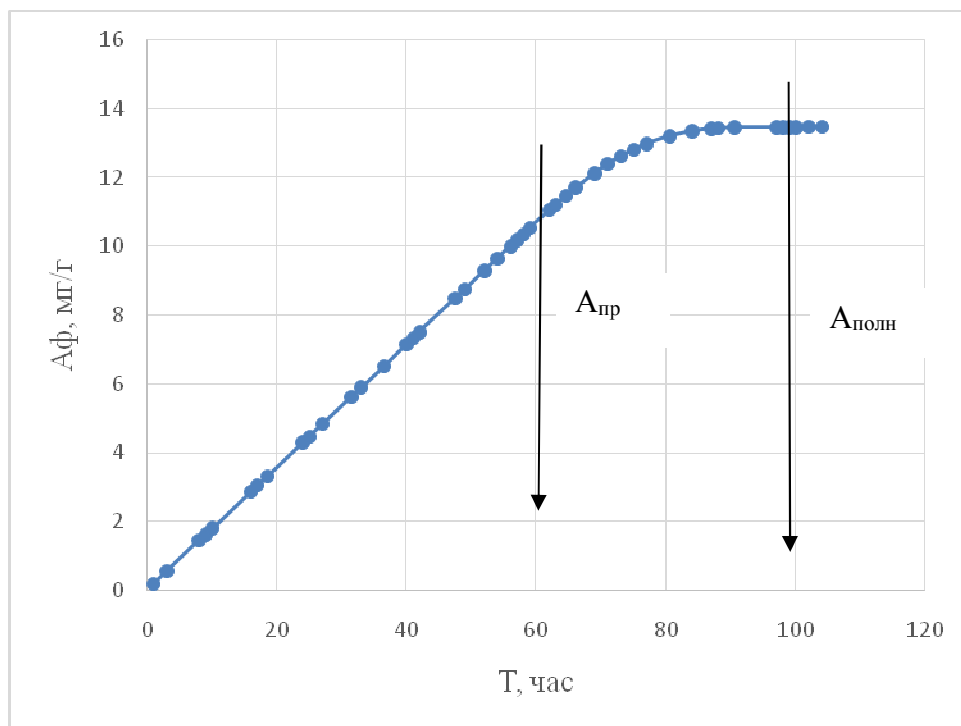


Рис. 3. Зависимость динамической сорбционной емкости загрузки КСЗ-1 по фенолу от времени работы сорбционного фильтра

Обработкой экспериментальных данных сорбционной емкости в динамических условиях получены зависимости изменения скорости сорбции загрязнений в процессе работы СФ с комплексной загрузкой КСЗ-1. Характер изменения скорости сорбции во

времени работы фильтра показан на рисунке 4 (а - по нефтепродуктам, б – по фенолам).

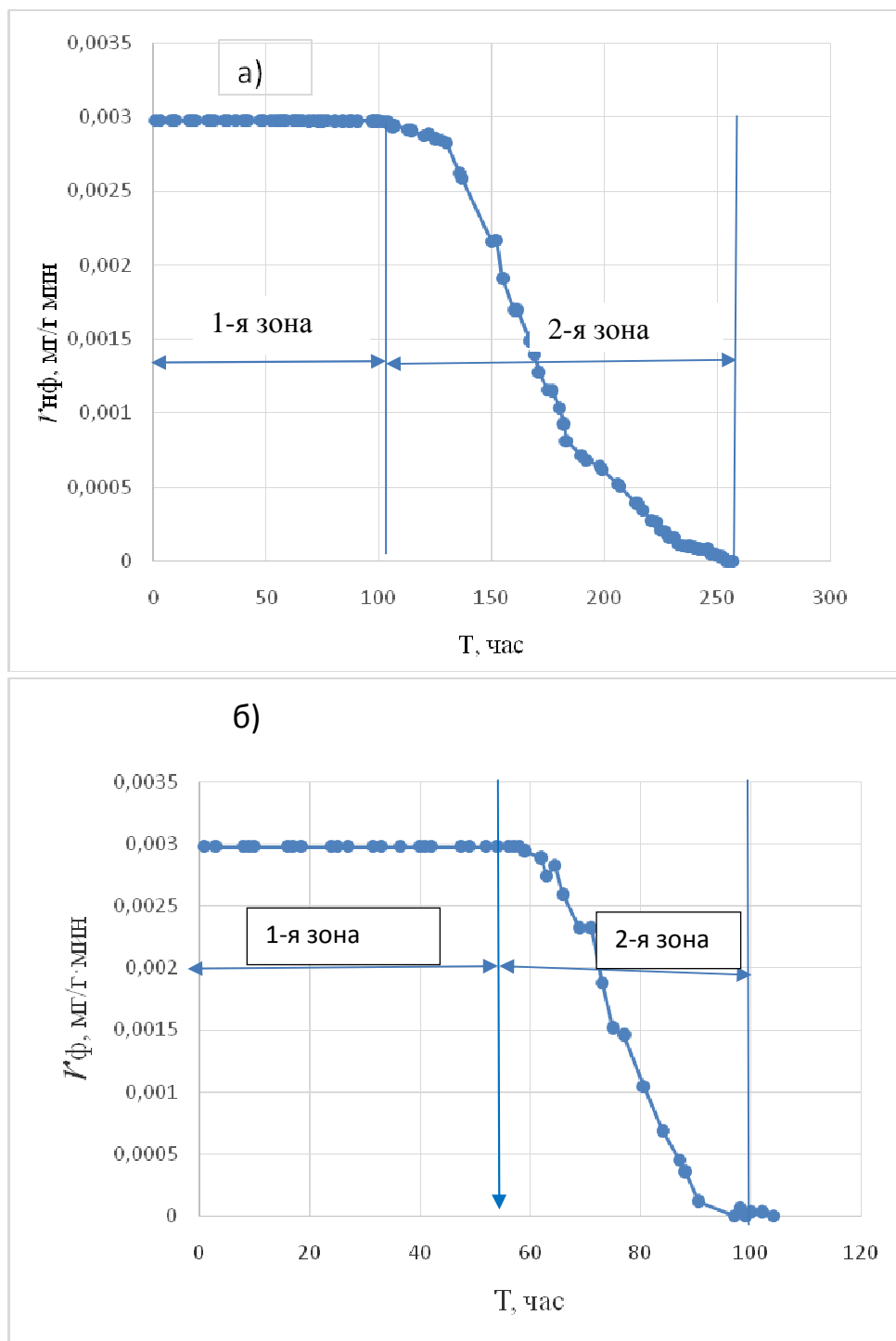


Рис. 4. Изменение скорости сорбции: а) нефтепродуктов; б) фенола во времени на комплексной загрузке КСЗ-1

Как видно из рисунка 4 в динамической картине работы сорбционного фильтра можно выделить две зоны: 1-ая зона, где скорость изъятия загрязнений постоянна и не зависит от продолжительности работы фильтра  $T$ ; во 2-ой зоне скорость сорбции меняется во времени  $T$ , постепенно снижаясь от максимальной (равной скорости сорбции в 1-ой зоне) до нуля. Граница между этими зона близка к продолжительности работы фильтра до проскока

загрязнений, конец 2-ой зоны наступает при полном исчерпании сорбционной емкости загрузки фильтра.

Динамические емкости КСЗ-1, скорость изъятия загрязнений на фильтре с сорбционной загрузкой КСЗ-1 для нефтепродуктов и фенолов показаны в таблице 2.

**Таблица 2**

Динамическая емкость комплексной сорбционной загрузки КСЗ-1

Показатели	Вид загрязнений	
	нефтепродукты	фенолы
Полная удельная динамическая емкость, загрузки ПДУС, мг/г	30,1	13,47
Удельная динамическая емкость загрузки до проскока загрязнений, мг/г	17,85	10,53
Скорость сорбции загрязнений в 1-ой зоне $r_1$ , мг/г·мин.,	Постоянная = 0,00298	Постоянная = 0,00298
Скорость сорбции загрязнений во 2-ой зоне $r_2$ , мг/г·мин	Переменная от 0,00298 до 0,0	Переменная от 0,00298 до 0,0

### Выводы

Результаты сравнительных исследований эффективности работы однородных и комплексной загрузок в динамическом режиме показали, что комплексная загрузка КСЗ-1 имела лучшие показатели по сорбции нефтепродуктов, в сравнении с однородной загрузкой из активированных углей марок МАУ-2А, БАУ-А. Сорбция фенолов протекала примерно с одинаковой скоростью на всех испытанных видах загрузок.

При исследовании динамической сорбционной емкости СФ с комплексной загрузкой КСЗ-1 установлено, что в процессе его работы имеются две зоны: 1-ая зона, где скорость изъятия загрязнений постоянна и не зависит от продолжительности работы фильтра; во 2-ой зоне скорость сорбции постепенно снижалась от максимальной (равной скорости сорбции в 1-ой зоне) до нуля. Граница между этими зонами близка к продолжительности работы фильтра до проскока загрязнений, конец 2-ой зоны наступает при полном исчерпании сорбционной емкости загрузки фильтра.

### Список литературы

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.
2. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 174, 176 с.
3. Трусова В. В. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов

сорбентом на основе бурых углей: дис. канд. техн. наук: – Иркутск. 2014. – С. 40, 51, 58, 64-66.

4. Феофанов Ю. А., Ряховский М. С. Результаты исследований по выбору сорбентов для комплексной загрузки фильтра // Научно - технические ведомости СПбГПУ. Природопользование. 2013. №1 (166). С. 269 – 273.

5. Феофанов Ю. А., Ряховский М. С. Сравнительная оценка сорбционных емкостей однородных и комплексной загрузок при очистке воды // ВОДА: ХИМИЯ и ЭКОЛОГИЯ. 2015. №7. С. 82-87.

**Рецензенты:**

Феофанов Ю.А., д.т.н., профессор, кафедра водопользования и экологии ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г.Санкт-Петербург;

Мишуков Б.Г., д.т.н., профессор, кафедра водопользования и экологии ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г.Санкт-Петербург.