

Адсорбционная очистка **СТОЧНЫХ ВОД** ОТ ХЛОРФЕНОЛА И ФЕНОЛА

Изучены закономерности и установлен механизм адсорбции хлорфенола и фенола из водной смеси на углеродных сорбентах, определены кинетические и динамические характеристики процесса сорбции, необходимые для выполнения инженерных расчетов. На основании проведенных исследований рекомендовано технологическое решение для очистки сточных вод, содержащих смесь хлорфенола и фенола.

Введение

Одной из серьезных проблем современной цивилизации является нарастающее загрязнение природных водоисточников, которое обусловлено, в основном, сбросом сточных вод (СВ), содержащих различные химические соединения. Очистка СВ от ряда специфических загрязнителей является актуальной задачей в охране окружающей среды.

К числу таких загрязнителей относятся фенол и хлорфенол. Данные соединения относятся ко второму классу опасности, токсичны, обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. Их токсичность обусловлена кумулятивными свойствами, способностью образовывать комплексные соединения с гемоглобином крови. Кроме того, они раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, вызывают экзему и ожоги кожи, поражение печени [1]. Главная опасность присутствия хлорфенолов в воде состоит в том, что при конденсации двух любых молекул хлорфенолов происходит образование чрезвычайно опасных ксенобиотиков — полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых в 10^5 - 10^6 раз меньше, чем исходных хлорфенолов.

СВ, содержащие преимущественно хлорфенол и фенол, характерны для предприятий химической (производство пестицидов, красителей, лаков) и целлюлозно-бумажной промышленности.

Т.А. Краснова*,
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

А.К. Горелкина,
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Существующие методы очистки СВ от фенола и хлорфенола (экстракция, пароциркуляционный метод, гальванохимическое окисление и т.д.) имеют ряд существенных недостатков: довольно дороги, длительны, требуют значительных количеств реагентов и электроэнергии, часто сопровождаются образованием вторичных загрязнителей и потерей ценных компонентов, содержащихся в СВ, что не позволяет выбрать приоритетный метод очистки СВ.

Таким образом, разработка эффективной технологии очистки СВ от хлорфенола и фенола является перспективной задачей. Одним из направлений в создании экологически безопасных промышленных производств является локальная очистка жидких отходов и возвращение в производство очищенной воды и ценных компонентов. Реализация поставленной задачи в случае малоконцентрированных СВ может быть осуществлена с использованием адсорбции на активных углях (АУ).

Для разработки эффективной технологии адсорбционной очистки СВ, содержащих хлорфенол и фенол, необходимо провести комплекс исследований, включающий стати-

* Адрес для корреспонденции: Ecolog1528@yandex.ru

ку, кинетику, динамику адсорбции хлорфенола и фенола из водной смеси на углеродных сорбентах, установить механизм взаимодействия органического компонента с поверхностью АУ, выполнить инженерные расчеты параметров адсорбционного фильтра и режима непрерывного процесса с использованием адсорбционных, кинетических характеристик процесса и фундаментального уравнения внешнедиффузионной динамики адсорбции.

Материалы и методы исследования

Проведено комплексное исследование процесса адсорбции хлорфенола и фенола углеродными сорбентами, включающее изучение равновесия, кинетики и динамики адсорбционного процесса. Объектами исследований являлись а) промышленные АУ, отличающиеся природой сырья: АГ-ОВ-1 - каменный уголь, АГ-3 – каменноугольная пыль, СКД-515 - каменный уголь марки Д, БАУ – древесный уголь; способом получения (однотайная или двустайная карбонизация и активация); пористой структурой и величиной удельной поверхности; б) водные растворы смеси хлорфенола и фенола, моделирующие СВ производства сульфатной целлюлозы.

Результаты и их обсуждение

По полученным данным сорбционного извлечения хлорфенола из смеси его с фенолом в статических условиях построены экспериментальные изотермы адсорбции, (рис. 1).

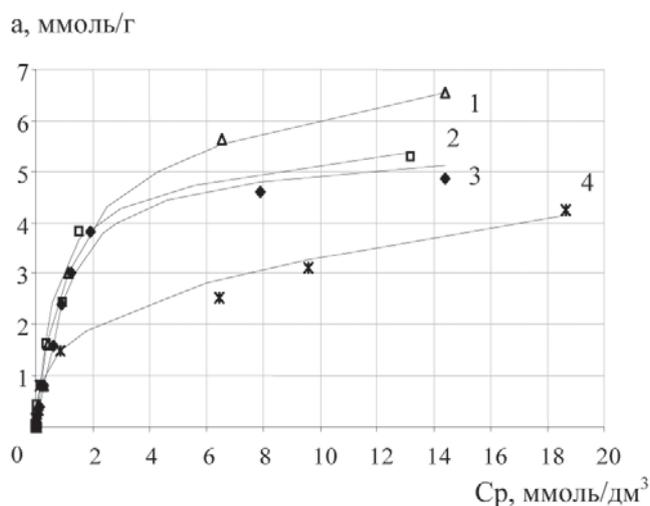


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции хлорфенола из водных растворов АУ марок: 1 - БАУ, 2 – АГ-ОВ-1, 3 – АГ-3, 4 – СКД-515.

И.В. Тимошук,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Аналитическая химия и экология», ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

А.В. Ожерельева,
студентка, ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности



Изотермы имеют классический вид и относятся по классификации Гильса к изотермам L типа, вид кривой свидетельствует о физическом характере адсорбции. [2].

Экспериментальные данные показывают, что адсорбционная активность исследуемых марок АУ в процессе извлечения хлорфенола и фенола при совместном присутствии в соотношении 90:10; 99:1, соответственно, уменьшается в ряду БАУ > АГ-ОВ-1, АГ-3 > СКД-515, что обусловлено природой, структурой и химическим состоянием поверхности исследуемых АУ. По степени извлечения смеси АУ можно говорить о том, что все исследуемые марки сорбентов в области концентраций, соответствующих реальному содержанию компонентов в СВ, полностью извлекают адсорбтив.

Для характеристики углеродных материалов и расчета адсорбционных параметров использованы теории мономолекулярной адсорбции (уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра), теория объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина-Радускевича, модифицированное для случая адсорбции из водного раствора) и обобщенная теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). [3]

Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических изотерм адсорбции показал, что все используемые уравнения хорошо описывают экспериментально полученные изотермы адсорбции. Обработка данных с использованием уравнения Фрейндлиха показала, что для АУ марок АГ-ОВ-1, АГ-3, БАУ в координатах данного уравнения наблюдается два линейных участка, появление которых можно связать с переориентацией молекулы хлорфенола на поверхности в области равновесных концентраций выше 0,31 ммоль/дм³.

Рассчитанный средний размер полуширины щелевидных пор, заполненных молекулами

хлорфенола, составляет 1,1-1,9 нм. Максимальный эффективный диаметр молекулы хлорфенола по разным расчётам не более 1,0 нм. Следовательно, можно считать, что процесс сорбции хлорфенола протекает в объеме доступных микропор. Значения характеристической энергии, находящиеся в пределах 9,40-14,4 кДж/ммоль, свидетельствуют о том, что сорбция хлорфенола идет, в основном, в микро- и мезо-порах адсорбентов. Величины предельного адсорбционного объема (W_0) для всех углеродных сорбентов находятся в пределах 0,50-0,68 дм³/кг; полученные параметры позволяют оценить степень заполнения поверхности молекулами, что еще раз подтверждает протекание процесса адсорбции хлорфенола по объемному механизму заполнения пор.

Для всех изучаемых марок АУ значение энергии Гиббса адсорбции ($-\Delta G_{\text{адс}}$) сопоставимо с энергией водородной связи (8–40 кДж/моль), что помимо неспецифического дисперсионного взаимодействия также предполагает специфическую физическую адсорбцию. Специфичность обусловлена образованием водородной связи с поверхностными функциональными группами и заместителями ароматического кольца. Кроме того, исходя из акцепторных свойств ароматического кольца хлорфенола можно предположить, что специфическое взаимодействие хлорфенола с поверхностью АУ при адсорбции из водных растворов протекает с образованием донорно–акцепторных комплексов. Связь в таких комплексах можно объяснить простым притяжением типа диполь – диполь, поскольку донор может отдавать свою электрон-

ную пару, а акцептор не имеет вакантной орбитали. В случае хлорфенола роль донора электронов выполняет кислород поверхностных карбонильных, хиноидных, пиронных групп, акцептора – π -электронная система бензольного кольца. Таким образом, можно считать, что механизм адсорбции водной смеси хлорфенола и фенола является сложным процессом, обусловленным неспецифическим дисперсионным взаимодействием органических компонентов с адсорбентом, протекающим в микро- и мезо-порах и специфическим взаимодействием поверхностных функциональных групп АУ с заместителями ароматического кольца.

Исследования кинетики адсорбции водной смеси хлорфенола и фенола проведены из ограниченного объема при постоянном перемешивании на АУ всех исследуемых марок. Для определения лимитирующей стадии массопереноса на основании данных эксперимента рассчитаны основные кинетические параметры, построены зависимости степени достижения адсорбционного равновесия γ от времени адсорбции τ . Зависимость γ от τ для всех изученных углей носит прямолинейный характер вплоть до $\gamma = 0,1-0,8$.

Следовательно, можно предположить, что гранулы изученных углей соответствуют квазигомогенной модели и последующий расчет кинетики можно вести по этой модели. Рассчитаны безразмерные кинетические параметры T и построены графики зависимости T от τ . Наличие линейного участка на кривой $T=f(\tau)$ позволяет достаточно надежно судить о том, что процесс адсорбции хлорфенола и фенола из водных растворов при сов-



Таблица 1

Коэффициент внешнего массопереноса, β , с-1

сорбтив	Марка угля			
	АГ-ОВ-1	АГ-3	БАУ	СКД-5151
хлорфенол	0,043	0,016	0,095	0,254
фенол	0,048	0,029	0,068	0,036

местном присутствии лимитируется внешним массопереносом в течение 600-1500 с в зависимости от свойств АУ. Отклонение от прямолинейной зависимости показывает, что со временем на скорость процесса сорбции все большее влияние оказывает внутренняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса, необходимые для инженерных расчетов, определены по тангенсу угла наклона прямой зависимости безразмерного коэффициента T от τ (табл. 1).

Близость величин коэффициентов внешнего массопереноса для изученной системы показывает, что процесс адсорбции в начальный момент времени лимитируется внешним массопереносом. Исследования кинетики адсорбции хлорфенола и фенола свидетельствуют о высокой скорости сорбционного процесса, лимитируемого внешним массопереносом в течение первых 10-25 мин. Это позволяет ожидать высокую скорость извлечения компонентов из очищаемой воды при фильтрации через неподвижный слой сорбента.

Экспериментальное изучение динамики сорбции предполагает последовательный подбор параметров (тип сорбента, длина неподвижного слоя, скорость потока и др.) и получение экспериментальных выходных кривых, зависящих от одной варьируемой переменной (например, скорости потока раствора) при фиксированных значениях остальных параметров.

Исследование динамики адсорбции смеси хлорфенола и фенола из водных растворов, моделирующих СВ различных производств (сульфатной целлюлозы, пестицидов), показало, что продолжительность работы колонны до проскока хлорфенола и фенола отличается незначительно. При существующем в реальных СВ соотношении компонентов во время проскока фенол выходит с концентрацией значительно меньше ПДК, что позволяет моделировать процесс сорбции в динамических условиях для доминирующего компонента – хлорфенола.

Расчеты динамики адсорбции для всех исследуемых марок АУ проводились на основе уравнения внешедиффузионной динамики адсорбции для случая изотермы Ленгмюра с использованием рассчитанных

адсорбционных констант и экспериментально определенного коэффициента внешнего массопереноса.

На рис. 2 представлены экспериментальные и теоретические выходные кривые адсорбции хлорфенола АУ АГ-ОВ-1, совпадение которых говорит о том, что используемое уравнение практически полностью описывает экспериментальные выходные кривые и подтверждает правомерность предложенного подхода к моделированию адсорбции.

По результатам расчета получены динамические характеристики процесса сорбции – длина рабочего слоя, длина неиспользованного слоя, коэффициент защитного действия, продолжительность работы колонны и количество очищаемой воды в зависимости от скорости фильтрования, высоты неподвижного слоя и размеров колонны. Можно отметить, что время работы фильтрующего слоя до проскока уменьшается в ряду: АГ-ОВ-1 – АГ-3 – БАУ – СКД-515. В связи с этим для практической реализации можно рекомендовать угли марок АГ-ОВ-1 и АГ-3.

Эффективность и экономичность сорбционных технологий зависит от возможности многократного использования углеродных сорбентов. В связи с этим большое значение имеет выбор способов их регенерации. Экспериментально изучена возможность использования следующих методов регенерации: паром, раствором NaOH, потоком воздуха, прогретым до температуры 250 °С. Установлено, что наиболее эффективной регенерацией сорбентов после адсорбции смеси хлорфенола и фенола является регенерация потоком воздуха при 250 °С.

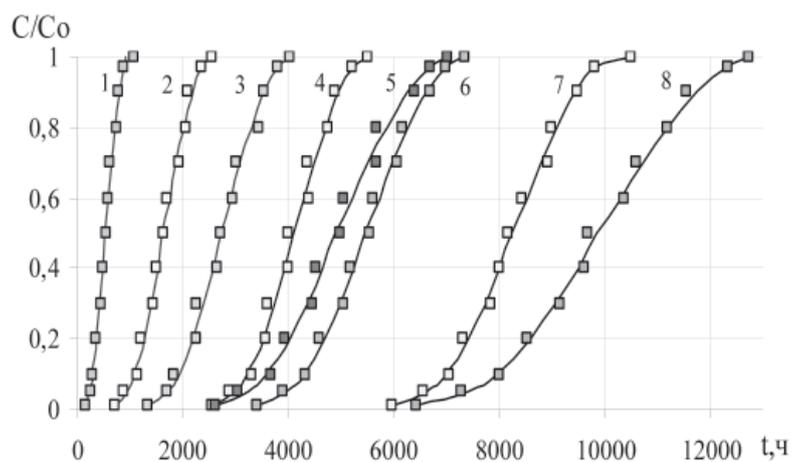


Рис. 2. Выходные кривые динамики адсорбции хлорфенола для плотного слоя активного угля АГ-ОВ-1 (на теоретические кривые точками нанесены экспериментальные данные) при разных скорости потока (V) и высоте слоя сорбента (H), $C_0=0,0040$ мг/дм³: 1 - $V=2,5$ м/ч, $H=2,5$ м; 2 - $V=2,5$ м/ч, $H=1$ м; 3 - $V=2,5$ м/ч, $H=2$ м; 4 - $V=5$ м/ч, $H=2$ м; 5 - $V=5$ м/ч, $H=2,5$ м; 6 - $V=8$ м/ч, $H=2$ м; 7 - $V=2,5$ м/ч, $H=3$ м; 8 - $V=5$ м/ч, $H=3$ м.

Заклучение

На основании экспериментальных и теоретических исследований можно рекомендовать технологическое решение для очистки СВ, содержащих смесь хлорфенола и фенола.

Для повышения экологической безопасности и ресурсосбережения производства сульфатной целлюлозы, в состав СВ которого входят хлорфенол и фенол в изучаемом соотношении, нами предлагается в технологическую схему цеха отбелки целлюлозы добавить адсорбционную очистку СВ, накапливаемых в резервуаре. Для очистки СВ направляются на установку, которая имеет неподвижный слой сорбента и включает три последовательно соединенных адсорбционных фильтра, заполненных АУ марки АГ-ОВ-1 или АГ-3. Цикл работы предлагаемой установки включает стадии адсорбции и регенерации. Очищенная вода возвращается в производственный цикл, а образующийся в процессе регенерации концентрированный раствор загрязняющих веществ поступает на дальнейшую утилизацию (на консервацию древесины).

Ключевые слова:

адсорбция,
хлорфенол,
фенол,
углеродные сорбенты

Реализация предлагаемого технологического решения позволяет исключить загрязнение окружающей среды СВ, содержащими опасные органические компоненты, как для производства сульфатной целлюлозы, так и в других производствах, СВ которых содержат смесь хлорфенола и фенола.

Литература

1. Грушко Я.Н. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Справочник, 1982. 215 с.
2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных водв промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Г. Рода. М.: Химия, 1983. 288 с.
3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. 256 с.



T.A. Krasnova, A.K. Gorelkina, I.V. Tymoschuk, A.V. Ozhereleva

WASTEWATER PURIFICATION BY CHLOROPHENOL AND PHENOL ADSORPTION

The mechanism of phenol and chlorophenol carbon adsorption from aqueous mixture has been analyzed. Kinetic and dynamic characteristics of the sorption process have been determined. Technology concept for wastewater purification from chlorophenol and phenol has

been developed. The laws and established a mechanism of adsorption of phenol and chlorophenol from an aqueous mixture of carbon sorbents determined the kinetic and dynamic characteristics of the sorption process required to perform engineering calculations.

Based on the studies recommended technology solution for wastewater containing a mixture of chlorophenol and phenol.

Key words: adsorption, chlorophenol, phenol, carbon sorbents.