

К ВОПРОСУ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Проведено исследование адсорбции смеси фенола и формальдегида на активных углях АГ-3, АБГ, КсАУ, отличающихся природой, структурой, удельной поверхностью. Установлены основные закономерности, особенности и механизм адсорбции органических компонентов на АУ.

Адсорбция, активные угли, фенол, формальдегид.

Введение

Одной из главных экологических проблем человечества, которая напрямую связана с состоянием здоровья населения, экологической чистотой продуктов питания, с решением проблем медицинского и социального характера, является качество питьевой воды. На сегодняшний день классическая технология водоподготовки не обеспечивает очистку воды от органических веществ, приоритетными среди которых являются фенолы и формальдегид. Находясь в воде в концентрациях, превышающих ПДК, формальдегид и фенолы оказывают токсическое, аллергенное, мутагенное и канцерогенное действие на организм человека [1]. Именно на основе водопроводной воды сегодня производятся всевозможные напитки, соки, нектары, минеральные воды и т.п., поэтому воду необходимо подвергать дополнительной очистке.

Материалы и методы

К ведущему и наиболее перспективному направлению в технологии извлечения небольших количеств органических веществ из водных растворов относится сорбционный способ с использованием активных углей (АУ). Для создания адсорбционной технологии очистки природных вод от органических соединений необходимо провести комплексное исследование процесса адсорбции углеродными сорбентами, включающее изучение равновесия, кинетики и динамики адсорбционного процесса. Объектами исследования являлись промышленные активные угли марок АГ-3 (производитель ОАО «Сорбент», г. Пермь), кокосовый активный уголь КсАУ производства Eurocarb (Англия) и сорбент АБГ (буроугольный полукокс), отличающиеся природой, способом получения, пористой структурой и величиной удельной поверхности.

Известны публикации по адсорбции фенола и формальдегида из индивидуальных растворов [2, 3], в то время как адсорбция из смеси фенола и формальдегида практически не изучалась. Необходимо отметить, что в смесях компоненты могут вести себя иначе, чем в индивидуальных растворах. Для выяснения особенностей адсорбции фенола и формальдегида из смеси и разработки технологии очистки было проведено сравнительное исследование равновесия адсорбции фенола и формальдегида из растворов индивидуальных компонентов из смеси на активных углях (АГ-3, АБГ, КсАУ) в интервале концентраций фенола 0,000106–20 ммоль/дм³, формальдегида 0,001–230,33 ммоль/дм³. Соотношение concentra-

ций фенола к формальдегиду в растворе составляло 1:5. Выбранное соотношение органических веществ соответствует периодическому содержанию фенола и формальдегида в природной воде. Определение формальдегида и фенола в водных растворах проводили согласно стандартным методикам [4].

Результаты и их обсуждение

По полученным экспериментальным данным адсорбции формальдегида и фенола из индивидуальных растворов различными углеродными сорбентами были построены изотермы адсорбции (рис. 1 и 2), которые являются одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств исследуемых сорбентов и позволяют определять зависимость активности сорбента (сорбционной емкости) от концентрации адсорбата в условиях равновесия. Различная избирательная способность активных углей при адсорбции как формальдегида, так и фенола из растворов обусловлена физико-химическими свойствами сорбента: природой, способом его получения и распределением емкости по порам активных углей. Установлено, что адсорбционная емкость изученных адсорбентов по отношению как к фенолу, так и к формальдегиду уменьшается в ряду КсАУ > АГ-3 > АБГ.

В области низких концентраций для всех изотерм адсорбции характерен линейный участок, свидетельствующий о том, что максимальная адсорбционная емкость еще не достигнута. При высоких концентрациях адсорбционная емкость для всех сорбентов различна. Изотермы, представленные на рис. 1, имеют классический вид, и по классификации Брунауэра изотермы адсорбции фенола относятся к типу I, а адсорбции формальдегида к типу IV, что предполагает адсорбцию в микропорах. По классификации Гильса изотермы являются изотермами класса L. Причем изотермы адсорбции фенола относятся к типу L₂, достигая насыщения в области концентраций около 50 мг/дм³ и более, изотермы адсорбции формальдегида к типу L₄ (такие изотермы характерны для адсорбции с образованием бимолекулярного слоя). Анализ изотерм сорбции по классификации Гильса позволяет сделать заключение о том, что взаимодействие между адсорбируемыми молекулами мало и энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности сорбента. Степень извлечения формальдегида и фенола представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Степень извлечения фенола АУ

Концентрация, мг/дм ³	КсАУ	АГ-3	АБГ
10	99,997	99,806	99,313
30	99,872	99,771	99,028
50	99,741	99,681	98,863
100	99,715	98,473	96,537
150	99,740	97,593	95,821
250	99,834	97,471	94,096
500	99,729	95,151	83,977
750	99,233	89,318	62,102
1000	97,629	69,8023	48,352

Таблица 2

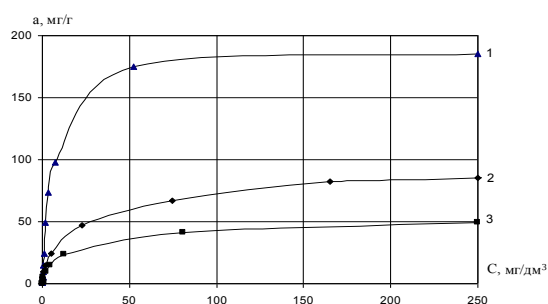
Степень извлечения формальдегида АУ

Концентрация, мг/дм ³	КсАУ	АГ-3	АБГ
15	96,567	95,744	93,284
40	96,525	95,174	93,578
70	95,975	94,674	92,573
150	95,147	93,165	92,183
400	94,846	93,047	91,481
600	93,730	92,678	91,153
1000	93,159	92,130	90,545
1250	92,834	91,345	90,045
2500	91,582	90,241	88,349
3750	90,572	86,382	88,045
5000	90,196	86,205	86,904

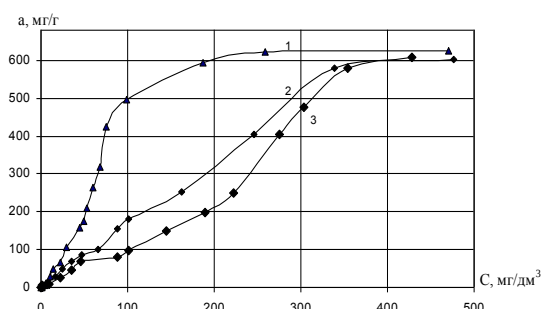
Сопоставление изотерм адсорбции фенола и формальдегида из их смеси в водном растворе с термами адсорбции из их индивидуальных водных растворов (рис. 2–5) показало несколько неожиданные результаты. Согласно теоретическим предположениям при адсорбции смеси компонентов должна возникать конкуренция за адсорбционные места. При этом адсорбция компонентов уменьшается по сравнению с адсорбцией из индивидуальных растворов. Это изменение связано с растворимостью ($C_{\text{фенола}} = 925 \text{ ммоль/дм}^3$, $C_{\text{формальдегида}} = 12\,400 \text{ ммоль/дм}^3$): при близких значениях растворимости веществ уменьшение адсорбции обоих компонентов по их соотношению в смеси.

При значительном различии растворимостей адсорбция менее растворимого компонента изменяется незначительно, тогда как более растворимого компонента сильно снижается. В случае системы формальдегид – фенол – вода такая закономерность наблюдается только при высоких концентрациях формальдегида.

В области малых концентраций (30–80 мг/дм³) установлено отсутствие влияния компонентов на адсорбцию друг друга. В области больших концентраций из смеси адсорбция фенола не изменяется, а формальдегид адсорбируется немного слабее, чем из его индивидуального водного раствора. Кроме того, при извлечении органических веществ из смеси наблюдается изменение формы изотермы для формальдегида (уменьшение крутизны изотермы), что может свидетельствовать об изменении характера взаимодействия компонентов в растворе и с поверхностью углеродных сорбентов.

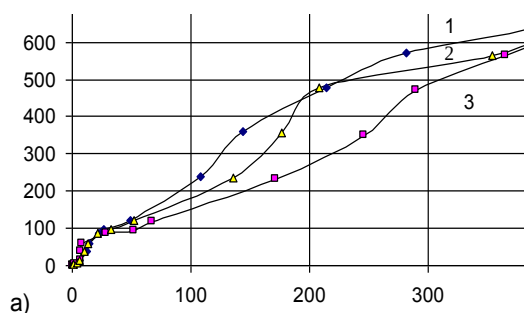


а)

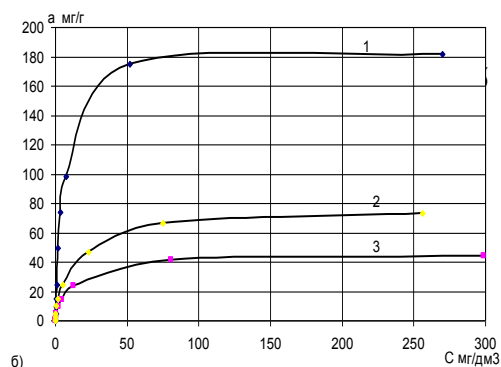


б)

Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции фенола (а) и формальдегида (б) из воды на активных углях: 1 — КсАУ; 2 — АГ-3; 3 — АБГ



а)



б)

Рис. 2. Изотермы адсорбции формальдегида (а) и фенола (б) из водных растворов при совместном присутствии адсорбентами: 1 — КсАУ; 2 — АГ-3; 3 — АБГ

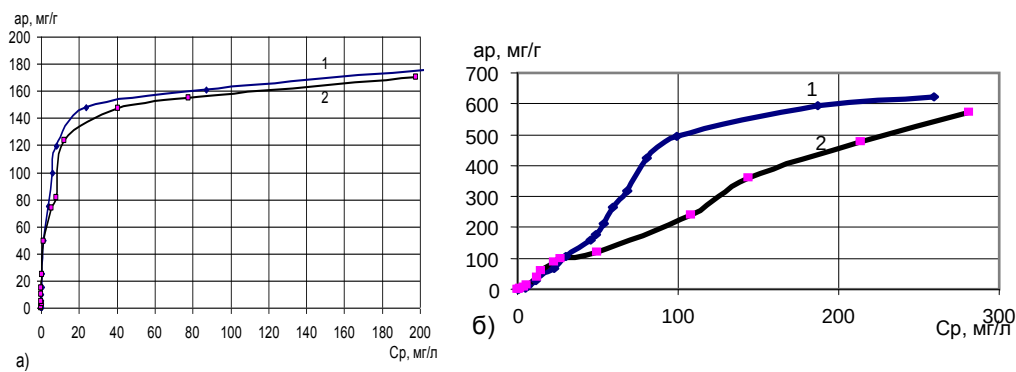


Рис. 3. Изотермы адсорбции фенола (а) и формальдегида (б) на АУ КсАУ: 1 – индивидуальный компонент; 2 – смесь компонентов

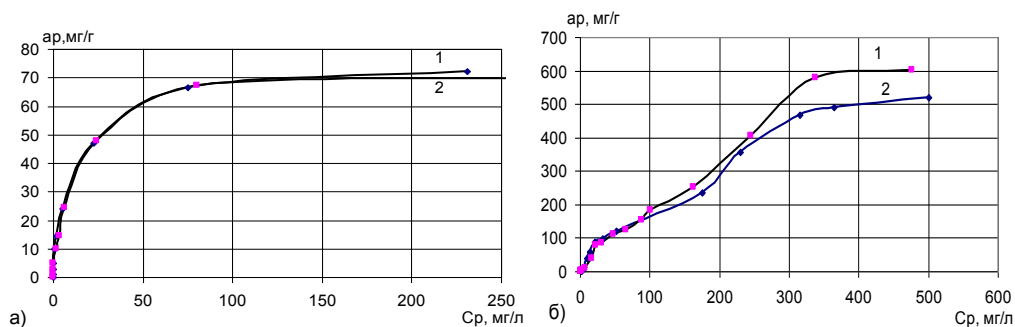


Рис. 4. Изотермы адсорбции фенола (а) и формальдегида (б) на АУ АГ-3: 1 – индивидуальный компонент; 2 – смесь компонентов

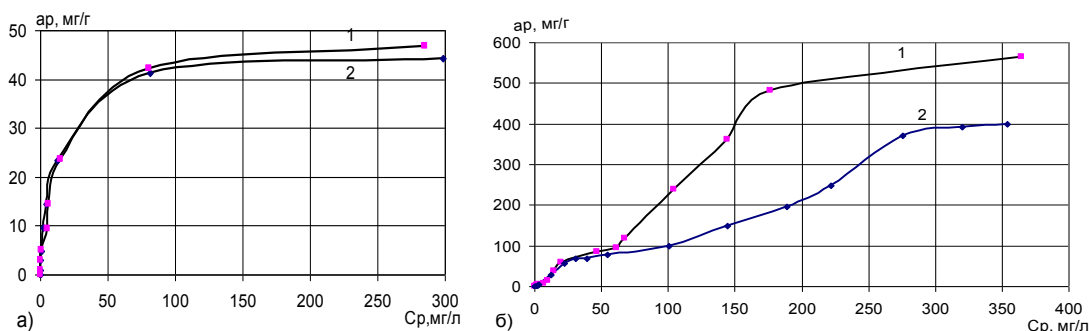


Рис. 5. Изотермы адсорбции фенола (а) и формальдегида (б) на АУ АБГ: 1 – индивидуальный компонент; 2 – смесь компонентов

Снижение суммарной адсорбции формальдегида при адсорбции их из смеси в области больших концентраций (более 30–80 мг/дм³ в зависимости от марки угля), вероятно, объясняется тем, что формальдегид – это полярный органический низкомолекулярный электролит, который является и химически активным веществом. Так, при взаимодействии с водой (растворителем) он образует моно- и полигидраты формальдегида. С учетом того что формальдегид способен полимеризоваться в водных растворах при концентрациях 10–20 %, можно было бы предположить увеличение суммарной адсорбции формальдегида при адсорбции их из смеси в области больших концентраций, однако наблюдающееся снижение адсорбции из смеси может быть обусловлено образованием незначительных количеств фе-

нолформальдегидных связей за счет взаимодействия ранее адсорбированных молекул фенола и формальдегида, что подтверждает анализ ИК-спектроскопии (увеличение алифатических (-CH) и -С-О-групп) вместо адсорбции димерных структур на поверхности активного угля. Следовательно, между компонентами фенола и формальдегида происходит взаимодействие и в водном растворе, и на поверхности активного угля, где молекулы формальдегида способны выступать в качестве вторичных адсорбционных центров для молекул фенола.

Установлено, что адсорбционная емкость кокосового угля КсАУ в 2,5 раза превышает адсорбционную емкость АГ-3 и в 4 раза АБГ. Максимальной адсорбционной способностью по отношению как к фенолу, так и формальдегиду обладает новый ад-

Таблица 4

Параметры адсорбции формальдегида в присутствии
Фенола из водных растворов исследуемыми
Активными углями в статических условиях

Марка сорбента	Тип уравнения				
	Дубинина – Радушкевича			Фрейндлиха	
	$a_{\max}$, ммоль/г	E, кДж/моль	W, дм ³ /кг	β	1/n
КСАУ	33,458	13,576	33,458	2,5816	1,0308
АГ-3	21,832	13,701	21,832	2,872	0,9456
АБГ	9,002	14,668	9,002	1,378	0,8425

Таблица 5

Параметры адсорбции фенола в присутствии
Формальдегида из водных растворов исследуемыми
Активными углями в статических условиях

Марка сорбента	Тип уравнения				
	БЭТ			Ленгмюра	
	$a_{\max}$, ммоль/г	K	Q, кДж/моль	$a_{\max}$, ммоль/г	K
КСАУ	2,007	93,991	11,282	2,0458	0,179
АГ-3	1,438	94,021	13,448	0,754	0,155
АБГ	0,0458	944,065	16,963	0,458	0,168

Величины предельного адсорбционного объема (W) для всех углеродных сорбентов находятся в пределах 0,0862–1,0641 см³/г (для фенола), 0,33–1,231 см³/г (для формальдегида) и позволяют предположить, что адсорбция фенола и формальдегида при совместном присутствии подчиняется объемному механизму заполнения микропор. Значения характеристической энергии, находящиеся в пределах 14,932–15,902 кДж/моль (для фенола) и 13,576–14,668 кДж/моль (для формальдегида), свидетельствуют о том, что сорбция фенола и формальдегида при совместном присутствии идет в основном в микро- и мезопорах адсорбентов.

Таблица 6

Параметры адсорбции формальдегида в присутствии
Фенола из водных растворов исследуемыми активными
углями в статических условиях

Марка сорбента	Тип уравнения				
	БЭТ			Ленгмюра	
	$a_{\max}$, ммоль/г	K	Q, кДж/моль	$a_{\max}$, ммоль/г	K
КСАУ	33,333	5400	22,106	20,833	0,0046
АГ-3	23,809	700	22,243	11,111	0,0047
АБГ	17,543	950	16,704	3,921	0,0087

О механизме взаимодействия сорбтива с поверхностью сорбента можно сделать предположение на основании формы изотермы и значений теплот адсорбции. Изотермы адсорбции фенола и формальдегида активными углями имеют L-форму (см. рис. 1, 2), что по классификации Гильса предполагает физическую природу адсорбции.

сорбент – КСАУ вследствие большей удельной адсорбционной поверхности. Кроме того, его прочность превосходит другие активные угли, что предполагает длительность использования сорбента.

Для аналитического описания изотерм адсорбции и определения адсорбционных параметров, необходимых для инженерных расчетов, использованы уравнения фрейндлиха, ленгмюра, дубинина – радушкевича и бэт [5]. Установлено, что уравнение ленгмюра не применимо для описания адсорбционного равновесия в системе вода – фенол – формальдегид – активный уголь. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям дубинина – радушкевича, фрейндлиха и бэт, свидетельствуют о возможности применения данных уравнений для расчета равновесных параметров адсорбции в системе ау – вода – фенол – формальдегид.

Линеаризованное уравнение Ленгмюра позволило рассчитать для всех образцов углеродных сорбентов количество предельно адсорбированного вещества ($a_{\max}$) и константу адсорбционного равновесия (K). Величины предельной адсорбции формальдегида, полученные по уравнению Ленгмюра, для всех активных углей ниже, чем экспериментальные, как в области малых степеней заполнения, так и в области высоких. Величина константы адсорбционного равновесия (K) характеризует распределение формальдегида между адсорбентом и водой. Чем больше величина константы, тем лучше извлекает адсорбент формальдегид из раствора. Значения констант для углеродных сорбентов, рассчитанных по уравнению Ленгмюра, находятся в пределах 0,155–0,179 и показывают, что адсорбция идет более активно для угля КСАУ. Экспериментальные результаты позволяют считать, что уравнение Ленгмюра может быть использовано только в области низких концентраций формальдегида, когда процесс образования ассоциатов затруднен. Следовательно, уравнение Ленгмюра не применимо для описания адсорбционного равновесия в системе вода – фенол – формальдегид – активный уголь.

В табл. 3–6 приведены полученные значения адсорбционных параметров для всех анализируемых активных углей при адсорбции фенола (совместно с формальдегидом) и формальдегида (совместно с фенолом).

Таблица 3

Параметры адсорбции фенола в присутствии
Формальдегида из водных растворов исследуемыми
Активными углями в статических условиях

Марка сорбента	Тип уравнения				
	Дубинина – Радушкевича		Фрейндлиха		
	$a_{\max}$, ммоль/г	E, кДж/моль	W, дм ³ /кг	β	1/n
КСАУ	14,932	14,932	1,0641	20,281	0,637
АГ-3	2,04	15,902	0,1795	7,998	0,463
АБГ	0,986	15,845	0,0862	5,007	0,328

Значения предельного адсорбционного объема, рассчитанные по уравнению БЭТ, для всех активных углей характеризуются значительными величинами (см. табл. 5, 6). При сравнении теоретически рассчитанной и экспериментальной изотерм адсорбции формальдегида наблюдается хорошее их совпадение в изучаемом интервале концентраций. Следовательно, уравнение БЭТ может быть применено для расчета сорбционных параметров изучаемых сорбентов. Значения теплот адсорбции при малом заполнении пор активных углей близки между собой и находятся в пределах 11,282–16,963 кДж/моль фенола, 16,704–22,243 кДж/моль формальдегида. Это позволяет предположить, что адсорбция для всех углеродных сорбентов независимо от природы углей обусловлена вандерваальсовыми силами. Физический механизм адсорбции подтверждает L-форма изотерм адсорбции и исследования ИК-спектроскопии.

Следовательно, на основании экспериментальных исследований равновесия и рассчитанных адсорбционных параметров можно считать, что адсорбция фенола и формальдегида как из индивидуально-водного раствора, так и из смеси независимо от природы углей носит физический характер и не приводит к прочному связыванию с адсорбентом. В области малых концентраций установлено отсутствие влияния компонентов на адсорбцию друг друга. В области высоких концентраций из смеси адсорбируется фенол не изменяется, а формальдегид адсорбируется немного слабее, чем из его индивидуального водного раствора. Очевидно, при совместной адсорбции формальдегида и фенола проявляется эффект образования водородной связи между этими соединениями, которая является достаточно непрочной, что позволяет предположить возможность эффективной регенерации активного угля после адсорбционной очистки воды от смеси фенола и формальдегида.

Следовательно, на основании экспериментальных исследований равновесия и рассчитанных адсорбционных параметров можно считать, что адсорбция фенола и формальдегида как из индивидуально-водного раствора, так и из смеси независимо от природы углей носит физический характер и не приводит к прочному связыванию с адсорбентом. В области малых концентраций установлено отсутствие влияния компонентов на адсорбцию друг друга. В области высоких концентраций из смеси адсорбируется фенол не изменяется, а формальдегид адсорбируется немного слабее, чем из его индивидуального водного раствора. Очевидно, при совместной адсорбции формальдегида и фенола проявляется эффект образования водородной связи между этими соединениями, которая является достаточно непрочной, что позволяет предположить возможность эффективной регенерации активного угля после адсорбционной очистки воды от смеси фенола и формальдегида.

Список литературы

1. Грушко, Я.Н. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник. – Л., 1982.
2. Краснова, Т.А. Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах / Т.А. Краснова, Ю.Л. Сколубович, Н.А. Самойлова, Н.В. Сапина // Известия вузов. Строительство. – 2001. – № 11. – С. 98–102.
3. Краснова, Т.А. Выбор АУ для адсорбционного извлечения формальдегида из питьевой воды / Т.А. Краснова, М.П. Кирсанов, Н.А. Самойлова, И.В. Чеканникова // Вестник СОАН ВШ. – 2002. – № 1 (8). – С. 106–109.
4. Шицкова, А.П. Санитарно-химический контроль в области охраны водоемов. – М.: МНИИГ им. Ф.Ф. Эрисмана, 1964.
5. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, И.Г. Левченко, Т.М. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

I.V. Timoschuk

The problem of water preparation for the food industry

Investigation of phenol and formaldehyde adsorption by activated carbons AG-3, ABG, KAC differed by nature, structure, specific surface has been done. The basic regularities, peculiarities and adsorption mechanism of organic components by activated carbons have been established.

Adsorption, activated carbon, phenol, formaldehyde.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
E-mail: office@kemtipp.ru

