

И.В. Тимощук, Н.А. Ермолаева, И.В. Проскунов

**АДСОРБЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

Проведено комплексное исследование процесса адсорбции ацетальдегида (равновесие, кинетика, динамика) из воды активными углями марок АГ-3, КсАУ, АБГ, отличающихся природой, структурой, величиной удельной поверхности. Установлено, что для расчета процесса адсорбции ацетальдегида применимы все уравнения адсорбции, за исключением БЭТ. Определен механизм массопереноса и рассчитаны коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса. Получены равновесные, кинетические данные, необходимые для инженерных расчетов. Выявлена наиболее эффективная марка угля.

Адсорбция, активные угли, питьевая вода, ацетальдегид.

Введение

Питьевая вода является необходимым элементом жизнеобеспечения населения, от ее качества зависит состояние здоровья людей. Усиление антропогенного воздействия на поверхностные источники водоснабжения, в которые поступает все большее количество химических соединений, приводит к снижению качества воды, а также наносит значительный ущерб водной экосистеме. Кемеровская область является крупным территориально-производственным комплексом РФ. Большое количество металлургических, химических предприятий, шахт, карьеров, расположенных на ее территории, служит источником интенсивного загрязнения главной водной артерии области – реки Томи. Поэтому в Кузбассе для водоподготовки также используются и подземные воды. Подземная вода добывается из источника и подвергается очистке непосредственно в месте добычи с применением современных технологий, в том числе озонирования. Однако в процессе водоподготовки при обеззараживании воды озоном могут образовываться кислородсодержащие органические соединения, преимущественно альдегиды (формальдегид, ацетальдегид) [1]. Альдегиды обладают канцерогенными и токсическими свойствами, приводят к нарушению работы центральной нервной системы, поражают печень, почки [2].

Материалы и методы исследований

Существующие методы очистки вод от альдегидов (пароциркуляционный метод, гальванохимическое окисление и т.д.) имеют ряд существенных недостатков: довольно дороги, длительны, требуют значительных количеств реагентов либо электроэнергии, часто сопровождаются образованием вторичных загрязнителей. При этом в технологии подготовки воды они с большей вероятностью будут неэффективны, так как концентрации альдегидов в природных водах малы [3]. В связи с этим разработка эффективной технологии очистки от альдегидов является перспективной задачей [4].

Для очистки малоконцентрированных водных растворов часто эффективной является адсорбция на активных углях (АУ) [5].

Адсорбция формальдегида достаточно изучена, в то время как сведения об адсорбции ацетальдегида

единичны. Поэтому изучение адсорбционного поведения ацетальдегида является актуальным.

Для разработки адсорбционной технологии очистки питьевой воды от ацетальдегида необходимо провести комплексное изучение адсорбции из водной смеси на углеродных сорбентах (равновесие, кинетика, динамика), определить механизм взаимодействия органического вещества с поверхностью АУ, выявить наиболее эффективную марку угля и определить равновесные и кинетические параметры, необходимые для инженерных расчетов.

Адсорбционные исследования проводились на модельных растворах ацетальдегида с концентрацией 10–360 мг/дм³. В качестве сорбентов использовались АУ марок: АГ-3 – на каменноугольной основе, КсАУ – косточковый уголь, АБГ – уголь на древесной основе. Все сорбенты предварительно отмывались дистиллированной водой и высушивались до сухого состояния. Экспериментальные исследования в статических условиях проводились при соотношении АУ : раствор 1:100. Время контакта АУ с раствором составляло 24 ч. Определение содержания ацетальдегида проводили фотоэлектроколориметрическим методом при длине волны 400 нм по реакции взаимодействия ацетальдегида с резорцином в щелочной среде [6].

Результаты и их обсуждение

По экспериментальным данным извлечения ацетальдегида из воды в статических условиях построены изотермы адсорбции (рис. 1).

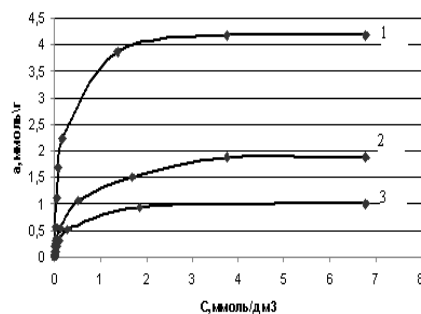


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции ацетальдегида из водных растворов на АУ: 1 – КсАУ; 2 – АГ-3; 3 – АБГ

Как следует из данных, представленных на рис. 1, в области низких концентраций изотерма совпадает с осью ординат, что позволяет отнести ее к типу Н по классификации Гильса. В этих условиях происходит полное насыщение сорбента ацетальдегидом и система в этой области неравновесна. Адсорбция сопровождается образованием химических соединений за счет специфического взаимодействия с поверхностными функциональными группами. При повышении концентрации адсорбция ацетальдегида протекает в микропорах за счет вандерваальсовых сил. Отличие в величинах адсорбции при равновесии обусловлено различным содержанием микропор в сорбентах.

Степень извлечения ацетальдегида (в зависимости от исходных концентраций) представлена в табл. 1.

Таблица 1
Степень извлечения ацетальдегида 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

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных изотерм показало возможность применения для описания адсорбции теории мономолекулярной адсорбции (уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра) и теории объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина – Радускевича, модифицированное для случая адсорбции из водного раствора). Поскольку предельная растворимость ацетальдегида бесконечна, уравнение БЭТ для описания процесса адсорбции не может быть использовано, что подтвердили расчеты.

Для более полной характеристики углеродных сорбентов и расчета адсорбционных параметров использованы уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радускевича.

Рассчитанные значения адсорбционных параметров для всех АУ по теории мономолекулярной адсорбции и теории объемного заполнения микропор приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения адсорбционных параметров для углеродных сорбентов

Марка угля	Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Ленгмюра		Уравнение Дубинина – Радускевича		
	1/n	b, ммоль/г	a _м , ммоль/г	K	a _м , ммоль/г	E, кДж/моль	W ₀ , см ³ /г
АГ-3	0,857	2,969	4,351	0,062	0,281	12,865	0,212
АБГ	0,799	1,272	2,595	0,025	0,087	4,453	0,095
КсАУ	0,983	3,240	8,605	0,488	1,635	16,317	0,335

Из приведенных в таблице данных видно, что значения характеристической энергии, находящиеся в пределах 4,45; 12,86; 16,31 кДж/моль, свидетельствуют о том, что сорбция ацетальдегида идет в мезопорах (для угля АБГ) и микропорах (для углей АГ-3 и КсАУ). Данные пористой структуры активных углей были получены из работ, проведенных ранее. Результаты представлены в табл. 3 [7].

Таблица 3

Характеристика пористой структуры активных углей

Показатель	Марка сорбента		
	АГ-3	КсАУ	АБГ
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,87	0,95	0,38
Объем пор, см ³ /г:			
микро	0,27	0,62	0,02
мезо	0,07	0,11	0,24
макро	0,53	0,22	0,12
S _{БЭТ} , м ² /г	540	1512	419

Величины предельного адсорбционного объема (W₀) для всех углеродных сорбентов находятся в пределах 0,09–0,33, что свидетельствует о протекании процесса адсорбции ацетальдегида по объемному механизму заполнения пор. Значения констант адсорбционного равновесия для углеродных сорбентов, рассчитанных по уравнению Ленгмюра, находятся в пределах 0,025–0,488 и показывают, что адсорбция идет более активно для угля КсАУ. Полученные величины адсорбции активных углей могут быть использованы для инженерных расчетов. Экспериментальные данные показывают, что адсорбционная активность углей различных марок уменьшается в ряду: КсАУ > АГ-3 > АБГ, что обусловлено природой, структурой и химическим состоянием поверхности исследуемых АУ [8, 10].

Для оптимизации процесса адсорбции необходимы данные кинетических и динамических исследований.

Исследование кинетики адсорбции ацетальдегида из водных растворов активными углями проведено

из ограниченного объема при постоянном перемешивании на АУ КсАУ, АГ-3, АБГ при концентрации 0,784 ммоль/дм³. Экспериментальные кинетические кривые представлены на рис. 2.

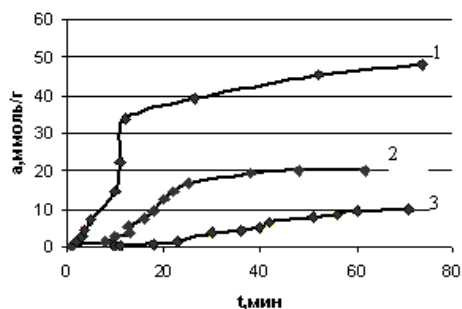


Рис. 2. Экспериментальные кинетические кривые адсорбции ацетальдегида на АУ: 1 – КсАУ; 2 – АГ-3; 3 – АБГ

Наличие линейного участка на кривой $a = f(t)$ свидетельствует о том, что процесс сорбции ацетальдегида из водных растворов лимитируется внешним массопереносом. По данным кинетических исследований установлен механизм массопереноса (внешняя диффузия). Рассчитаны по тангенсу угла наклона прямой зависимости безразмерного коэффициента a от t , коэффициенты внешнелинейной диффузии (табл. 4), которые могут быть использованы для инженерных расчетов.

Таблица 4

Коэффициенты внешнего массопереноса в системе АУ – вода – ацетальдегид

Вещество	Уголь	КсАУ	АГ-3	АБГ
Ацетальдегид	$\beta_{вз}, \text{с}^{-1}$	0,3	0,13	0,05

Список литературы

1. Грушко, Я.Н. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник. – Л., 2002.
2. Щицкова, А.П. Санитарно-химический контроль в области охраны водоемов. – М.: МНИИГ им. Ф.Ф. Эрисмана, 2004.
3. Федоткин, И.М. Об определении коэффициента внешнего массопереноса при адсорбции из растворов / И.М. Федоткин и др. // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 48. – № 2. – С. 473–475.
4. Киселев, А.В. Некоторые вопросы адсорбции // Вестник АН СССР. – 2007. – Т. 43. – № 10. – С. 456–458.
5. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский и др. – Л.: Химия, 2000. – 256 с.
6. Краснова, Т.А. Выбор АУ для адсорбционного извлечения органических веществ из питьевой воды / Т.А. Краснова, М.П. Кирсанов, Н.А. Самойлова, И.В. Чеканникова // Вестник СОАН ВШ. – 2002. – № 1 (8). – С. 106–109.
7. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений: монография / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2011. – 146 с.
8. Краснова, Т.А. Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах / Т.А. Краснова, Ю.Л. Сколупович, Н.А. Самойлова, Н.В. Сапина // Известия вузов. Строительство. – 2001. – № 11. – С. 98–102.
9. Клячко, В.А. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. – М.: Госстройиздат, 2002. – С. 180.
10. Беляева, О.В. Использование новых углеродных сорбентов для очистки воды от фенола / О.В. Беляева, Н.С. Голубева, Е.С. Великанова, Н.В. Гора // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 1. – С. 143–146.
11. Кирсанов, М.П. Сорбционная доочистка питьевой воды для производства продуктов питания // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 3. – С. 97–101.

Близость величин коэффициентов внешнего массопереноса между собой подтверждает, что процесс адсорбции на всех исследуемых углях в начальный момент времени контролируется внешней диффузией. Это позволяет рекомендовать повышение скорости фильтрования при сохранении высокой эффективности извлечения органических веществ из воды [9, 11].

Динамические исследования проводились на модельном водном растворе с концентрацией ацетальдегида 0,784 ммоль/дм³, в качестве сорбентов были использованы АУ марки КсАУ, АГ-3 и АБГ.

По данным непрерывного извлечения АУ построены экспериментальные выходные кривые (рис. 3).

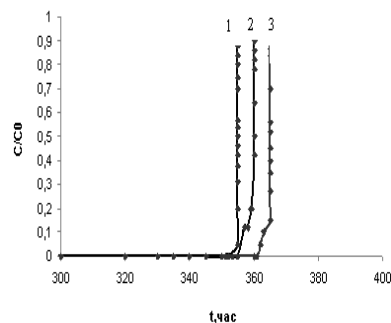


Рис. 3. Экспериментальные динамические кривые адсорбции ацетальдегида на АУ: 1 – КсАУ; 2 – АГ-3; 3 – АБГ.

Экспериментальные данные позволяют отметить, что время работы фильтрующего слоя до проскака уменьшается в ряду: КсАУ > АГ-3 > АБГ.

Проведенная работа показала возможность использования АУ для очистки водных растворов от ацетальдегида. Полученные равновесные, кинетические и динамические данные необходимы для выбора углеродного сорбента и оптимизации режима работы установки по очистке от ацетальдегида.

SUMMARY**I.V. Timoschuk, N.A. Ermolaeva, I.V. Proscunov****ACETALDEHYDE ADSORPTION FROM WATER MIXES BY MEANS OF CARBON SORBENTS**

Complex research on acetaldehyde adsorption (balance, kinetics, dynamics) from water by means of activated carbon AG-3, ABG, KAC differed by nature, structure, specific surface value has been done. It is established that all equations of adsorption except for BAT can be applied to calculate the acetaldehyde adsorption. The mechanism of mass transfer has been defined and the outer diffusive mass transfer factors have been calculated. The equilibrium kinetic data necessary for engineering calculations have been obtained. The most effective rank of activated carbon has been revealed.

Adsorption, activated carbons, potable water, acetaldehyde.

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