

УДК 628.16:547.56

О.В. Беляева, Н.С. Годубева, Е.С. Великанова, Н.В. Гора

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА

Исследована возможность использования новых дешевых углеродных адсорбентов для очистки воды с низким содержанием фенола. Определено, что адсорбционная емкость исследуемых адсорбентов значительно ниже по сравнению с традиционно используемыми активными углями. Показано, что с учетом расхода сорбентов для очистки низкоконцентрированных растворов и их стоимости использование новых углей экономически целесообразно.

Фенол, углеродные адсорбенты, адсорбция.

### Введение

Кемеровская область является одним из крупнейших промышленных регионов России. Сосредоточение на малой территории большого количества промышленных предприятий приводит к возникновению в области напряженной экологической ситуации. По данным экологического рейтинга регионов России, Кузбасс занимает 33 место в России (5 место в Западно-Сибирском федеральном округе), имея высокий уровень загрязнения атмосферы и почвы в совокупности с низкой ответственностью бизнеса [1].

Основным источником водоснабжения (~ 80 % от общего), в том числе и на хозяйственно-питьевые нужды, являются поверхностные водные объекты. Поверхностные воды региона испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. Общий объем сброса сточков достигает в среднем 2000 млн м<sup>3</sup>/год, при этом более 35 % сбрасываемых вод загрязнены, а около 21 % сбрасываются без очистки (рис. 1) [2, 3].

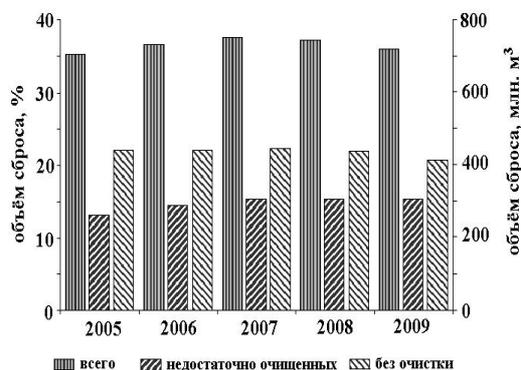


Рис. 1. Динамика сброса загрязненных сточных, транзитных, шахтно-рудничных и других вод в поверхностные водные объекты

Наиболее характерными загрязняющими веществами рек Кемеровской области являются нефтепродукты, фенолы, соединения азота, легкоокисляемые органические соединения, соединения железа.

Фенол относится к экологически опасным соединениям, так как приводит к нарушению функций нервной системы. Отравление фенолом проявляется в резком кратковременном возбуждении с последующим угнетением, судорогами и параличом дыхательного центра. Зачастую фенол является причиной онкологических заболеваний.

Спуск в водоемы и водостоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). ПДК фенола для водоемов санитарно-бытового пользования 0,001 мг/дм<sup>3</sup> по органолептическому показателю [4]. Кроме того, фенол является предшественником более опасных соединений. Так, при хлорировании содержащей фенолы воды образуются токсичные хлорфенолы, малейшие следы которых (0,1 мкг/дм<sup>3</sup>) придают воде характерный привкус.

По данным Кемеровского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, в 2009 г. общий сброс фенолов в реки Кузбасса уменьшился (рис. 2), однако в период с 2005 по 2009 г. среднегодовые концентрации фенола в реках превышали ПДК в 2–4 раза. При этом в разовых пробах на юге области концентрации фенолов достигали 8–10 ПДК [2, 3]. В водопроводной воде населенных пунктов содержание фенола в единичных пробах ряда водопроводов из р. Томи было выше ПДК, но при этом среднегодовые концентрации этого значения не превышали.

Одним из направлений повышения качества питьевой воды (особенно в период паводка) является адсорбционная очистка с использованием активных углей. В последнее время на рынке активных углей (АУ) появились углеродные адсорбенты, полученные по новой технологии [5]. Используемая технология отличается тем, что традиционный двухстадийный процесс карбонизации сырья в инертной среде и последующей активации заменен на одностадийный процесс карбонизации/активации воздухом. Это позволяет снизить энергозатраты на получение сорбента и, как следствие, его конечную цену. Использование таких адсорбентов в практике водоподготовки позволит снизить себестоимость очищенной воды.

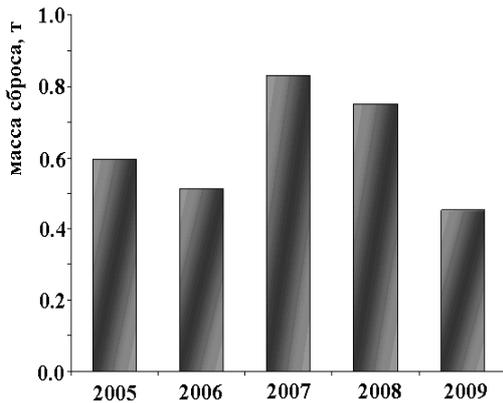


Рис. 2. Динамика среднегодового сброса фенолов в природные поверхностные воды объектов Кемеровской области

Целью работы было исследование возможности использования новых дешевых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенолов.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись углеродные адсорбенты марок АБГ (ПО «Карбоника Ф», г. Красноярск) и «Пуrolат-Стандарт» (ОАО «Синтез», г. Ростов-на-Дону), а также произведенный по традиционной технологии гранулированный активный уголь марки АГ-ОВ-1 (ОАО «Сорбент», г. Пермь).

Адсорбция фенола изучалась на модельных растворах в статических условиях в интервале концентраций от ПДК до 15 ммоль/дм<sup>3</sup> при соотношении адсорбент : водный раствор фенола, равном 1:100. Для исключения внешнедиффузных факторов при достижении равновесия система выдерживалась 24 ч при периодическом перемешивании.

Равновесная концентрация фенола определялась на фотоколориметре КФК-2М (ПО «ЗОМС», г. Загорск) по реакции окрашивания с 4-аминоантипирином при длине волны 490 нм.

Адсорбция фенола ( $a$ ) оценивалась по уравнению

$$a = \frac{(C - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация исходного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_p$  – концентрация равновесного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса адсорбента, г.

Предельное значение адсорбционной емкости в микропорах рассчитывалось с использованием уравнения Дубинина – Радускевича:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right] = \frac{W_0}{V_M} \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(C_s/C_p)}{E\beta} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $a_0$  – предельная адсорбционная емкость адсорбента, моль/г;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;  $\beta$  – коэффициент

аффинности;  $C_p$  – концентрация равновесного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_s$  – концентрация насыщенного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $W_0$  – предельный объем адсорбционного пространства, см<sup>3</sup>/г;  $V_M$  – мольный объем адсорбата, см<sup>3</sup>/моль.

Структурные характеристики адсорбентов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр М» (производство ИК СО РАН, г. Новосибирск).

Расчет минимальной дозы адсорбента ( $m^d$ ), необходимой для извлечения органического вещества, проводился с использованием уравнения

$$m^d = \frac{C_{ucx} - C_{np}}{a_{np}}, \quad (3)$$

где  $C_{ucx}$  – концентрация вещества в растворе при подаче на очистку, моль/м<sup>3</sup>;  $C_{np}$  – концентрация вещества в фильтрате при проскоке, моль/м<sup>3</sup>;  $a_{np}$  – удельная емкость адсорбента до проскока (может быть найдена из изотермы адсорбции при равновесной концентрации, равной  $C_{ucx}$ ), моль/кг [6].

#### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные изотермы адсорбции фенола представлены на рис. 3. Анализ полученных изотерм показал, что исследуемые новые сорбенты обладают меньшей адсорбционной емкостью по сравнению с АУ, полученным по традиционной технологии. При этом адсорбция фенола на бурогольном сорбенте АБГ несколько выше, чем на полученном из антрацита («Пуrolат-Стандарт»).

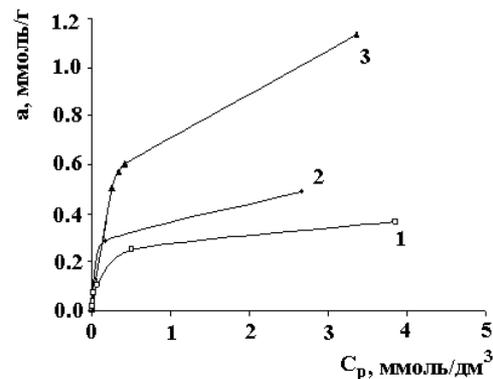


Рис. 3. Изотермы адсорбции фенола из водного раствора углеродными адсорбентами марок «Пуrolат-Стандарт» (1), АБГ (2) и АГ-ОВ-1 (3)

Рассчитанные по уравнению (2) значения предельной адсорбционной емкости ( $a_0$ ) и предельного адсорбционного объема ( $W_0$ ) сорбентов АБГ и «Пуrolат-Стандарт» близки по значению и приблизительно в 3 раза хуже по сравнению с АГ-ОВ-1 (табл. 1).

Таблица 1

Адсорбционные характеристики углеродных адсорбентов

Марка АУ	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$a_0$ , ммоль/г
АГ-ОВ-1	0,226	2,57
АБГ	0,070	0,80
Пуrolат-Стандарт	0,068	0,77

Различие в адсорбционном поведении исследуемых сорбентов связано, вероятно, с их структурными характеристиками. Суммарная площадь поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) АУ марки АГ-ОВ-1 значительно больше, чем для остальных исследуемых адсорбентов (табл. 2). Кроме того, этот АУ можно отнести к сорбенту с порами смешанного типа (объемы микро- и мезопор для него практически равны). АУ марки АБГ можно отнести к мезопористым, а «Пуrolат-Стандарт» – к макропористым адсорбентам. Особенности структуры адсорбентов играют важную роль при извлечении фенола из водных растворов, поскольку он адсорбируется преимущественно за счет дисперсионного взаимодействия в доступных по размерам микропорах. Это подтверждается приблизительно равными значениями величин предельного адсорбционного объема ( $W_0$ ) и объема микропор ( $V_{\text{микро}}$ ) для сорбентов АГ-ОВ-1 и «Пуrolат-Стандарт» (см. табл. 2).

Таблица 2

Структурные характеристики углеродных адсорбентов

Марка АУ	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_3^*$ , м <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , м <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , м <sup>3</sup> /г
АГ-ОВ-1	682	0,46	0,22	0,24
АБГ	419	0,26	0,02	0,24
Пуrolат-Стандарт	311	0,07	0,07	–

\*Суммарный объем пор с диаметром до 150 нм.

Исходя из экспериментально полученных изотерм адсорбции для молекулярно растворенных веществ, адсорбирующихся за счет дисперсионного

взаимодействия, можно приближенно оценить равновесный расход адсорбента при разных способах осуществления адсорбционного процесса [6] в локальных адсорбционных установках.

Минимальная доза адсорбента ( $m^d$ ) рассчитывалась для случая фильтрования раствора через плотный неподвижный слой сорбента (уравнение 3) при условиях очистки растворов с исходной концентрацией фенола 0,01 мг/дм<sup>3</sup> (10 ПДК) до значения ПДК. Рассчитанные величины  $m^d$  представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расход адсорбентов и себестоимость очистки фенолсодержащих вод

Марка АУ	$m^d$ , кг/м <sup>3</sup>	Стоимость АУ, руб./кг	Сб*, руб./м <sup>3</sup>
АГ-ОВ-1	0,028	120,0	3,36
АБГ	0,096	45,0	4,32
Пуrolат-Стандарт	0,100	54,0	5,40

\*Себестоимость очистки воды (при прочих равных условиях) с учетом цен сорбентов на 2011 г.

Полученные значения  $m^d$  позволили оценить приблизительный вклад стоимости сорбентов в общую себестоимость очистки воды. Расчеты показали (см. табл. 3), что стоимость очистки 1 м<sup>3</sup> воды (с концентрацией фенола до 0,01 мг/дм<sup>3</sup>) с использованием исследуемых адсорбентов различается незначительно. Поэтому возможно использование углеродных сорбентов марок АБГ и «Пуrolат-Стандарт» для очистки низкоконцентрированных фенолсодержащих вод, при этом целесообразней использовать адсорбент марки АБГ.

Для более точных расчетов экономической эффективности очистки воды от фенолов предложенными адсорбентами необходимо изучить динамику адсорбции с учетом режимов фильтрации и параметров адсорбционных фильтров.

## Список литературы

1. Экологический рейтинг регионов России [электронный ресурс]: <http://www.greenpatrol.ru/ecoreiting/> 30.06.2011
2. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2005 г.» / Администрация Кемеровской области. – Кемерово: ИНТ, 2006. – 320 с.
3. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2007 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/004/sod.html>
4. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2009 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/006/sod.html>
5. Щипко, М.Л. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края / М.Л. Щипко, А.О. Еремина, В.В. Голovina // Journal of Siberian Federal University/ Chemistry 2. – 2008. – № 1. – P. 166–180.
6. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

ФГБОУ 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

**O.V. Belyaeva, N.S. Golubeva, E.S. Velikanova, N.V. Gora****USE OF NEW CARBON ADSORBENTS FOR WATER CLEANING FROM PHENOL**

The possibility to use new low cost carbon adsorbents for cleaning of water containing a low concentration of phenol has been investigated. It is determined that adsorption capacity of investigated adsorbents is much lower in comparison with traditionally used activated carbons. It is shown that taking into account the sorbent consumption for cleaning of solutions with low concentration and their cost the use of new carbons is economically expedient.

Phenol, carbon adsorbents, adsorption.

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

