

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

КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Исследована кинетика адсорбции фенола из водных растворов углеродными адсорбентами. Форма кинетических кривых адсорбции фенола на активных углях АГ-ОВ-1 и АБГ отличается от классической. Показано, что время достижения равновесия в системе фенол – вода – АУ варьируется в интервале 30–60 мин. Установлено, что процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией. Рассчитаны коэффициенты внешней диффузии. Величины коэффициентов внешнего массопереноса позволяют ожидать высокую степень извлечения фенола из очищаемой воды при средней скорости фильтрации через неподвижный плотный слой сорбента.

Фенол, углеродные адсорбенты, кинетика адсорбции.

Введение

В настоящее время для приготовления напитков различного типа главным образом используется вода централизованного водоснабжения. Качество воды систем централизованного и нецентрализованного водоснабжения фактически во всех регионах России вызывает серьезные опасения специалистов, медиков и экологов. Основным источником водоснабжения, в том числе и на хозяйственно-питьевые нужды, являются поверхностные и подземные воды. Поверхностные воды Кузбасса испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. Наиболее характерными загрязнителями рек Кемеровской области являются нефтепродукты, фенолы, соединения азота, легкоокисляемые органические соединения, соединения железа. Практически во всех подземных источниках Кузбасса встречаются фенолы, которые вымываются из угольных пластов. В период с 2005 по 2011 г. среднегодовые концентрации фенола в источниках водоснабжения превышали ПДК в 2–4 раза [1, 2].

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. Повышенное содержание фенола в воде приводит к ухудшению органолептического показателя, обуславливая появление специфического запаха. ПДК фенола для водоемов санитарно-бытового пользования $0,001 \text{ мг/дм}^3$ по органолептическому показателю [3]. Применение хлора в качестве обеззараживающего агента в процессе водоподготовки загрязненных фенолом вод ведет к образованию еще более токсичных хлорфенолов, малейшие следы которых ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$) придают воде характерный привкус [3]. Использование недостаточно очищенной воды при приготовлении напитков может ухудшать их товароведческие свойства (изменять стойкость окраски, вкус, запах, содержание некоторых витаминов) [4, 5].

Одним из эффективных методов извлечения небольших количеств веществ из водных растворов является адсорбция, обеспечивающая высокую степень извлечения компонентов, а также возможность многократного использования адсорбентов. В качестве поглотителей используют материалы на основе неорганических соединений (оксиды металлов, алюмосиликаты), полимеры различных классов и углеродные адсорбенты [6, 7]. При извлечении органических соединений из водных сред наиболее действенными являются углеродные адсорбенты.

Исследования адсорбции фенола из водных растворов в равновесных условиях показали эффективность использования активных углей (АУ) марок СКД-515, АГ-ОВ-1 и АБГ [8, 9]. Однако на практике при фильтровании очищаемой воды через слой адсорбента адсорбционное извлечение загрязнителей протекает в условиях, далеких от равновесия.

Одним из основных факторов, обуславливающих режим фильтрования (помимо высоты слоя загрузки и скорости фильтрования), является кинетика адсорбции. Определяющей стадией адсорбционного извлечения в зависимости от условий проведения процесса (свойств адсорбента и адсорбата, концентрации загрязняющего вещества, присутствия других примесей и т.д.) является скорость миграции компонента. При этом процесс может лимитироваться либо диффузией компонента к зерну активного угля (внешний массоперенос), либо диффузией вещества вглубь системы пор зерна адсорбента (внутренний массоперенос). По мере приближения к равновесию стадия, контролирующая процесс, может изменяться. Поэтому определение лимитирующей стадии и коэффициента массопереноса является одним из этапов разработки адсорбционных технологий.

Задача нахождения лимитирующей стадии процесса и расчета коэффициента массопереноса надежно и относительно просто решается при помощи метода Марутовского [8, 10], основывающегося на решении системы уравнений, описывающих внешнедиффузную кинетику адсорбции вещества из постоянного замкнутого объема. Этот метод позволяет определить теоретическую величину относительного приближения к равновесию, его зависимость от изменения адсорбированного во времени количества

вещества при условии соблюдения линейности изотермы адсорбции.

Целью работы было изучение адсорбции фенола активными углями в неравновесных условиях, определение времени достижения равновесия и лимитирующей стадии массопереноса, расчет коэффициента массопереноса.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись активные угли марок СКД-515 (ОАО «Сорбент», г. Пермь), АГ-ОВ-1 (ОАО «Сорбент», г. Пермь) и АБГ (ПО «Карбоника Ф», г. Красноярск). Все сорбенты предварительно отмывались от пылевых фракций дистиллированной водой и высушивались до воздушно-сухого состояния.

Адсорбция фенола из водных растворов изучалась при комнатной температуре (23 ± 2) °С из ограниченного объема при постоянном перемешивании. Навеска высушенного при (105 ± 1) °С образца активного угля массой ($0,2500 \pm 0,0100$) г вводилась в $100,0 \text{ см}^3$ раствора фенола с начальной концентрацией $0,100\text{--}0,140 \text{ г/дм}^3$. Время контакта раствора с образцами активного угля составляло от 1 мин до 3 ч.

По истечении заданного времени растворы отфильтровывались. Затем аликвоту фильтрата объемом $5,00 \text{ см}^3$ помещали в колбу на $100,0 \text{ см}^3$, добавляли $1,00 \text{ см}^3$ аммиачного буферного раствора и $2,00 \text{ см}^3$ 2 % раствора 4-аминоантипирина, перемешивали, приливали $2,00 \text{ см}^3$ 8 % раствора гексацианоферрата (III) калия и оставляли на 15 мин для завершения реакции с фенолом [11].

Остаточная концентрация фенола определялась методом абсолютной калибровки на фотокориметре КФК-2М (ПО «ЗОМС», г. Загорск) при длине волны 490 нм, кювета длиной 5 см.

Адсорбция фенола (a) оценивалась по уравнению [8]:

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

где C – концентрация исходного раствора, моль/дм³; C_p – концентрация равновесного раствора, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса адсорбента, г.

Относительное приближение адсорбции к равновесию (γ) рассчитывалась по уравнению [8]:

$$\gamma = \frac{a}{a_{\max}}, \quad (2)$$

где a_{\max} – адсорбция при достижении равновесия, моль/дм³.

Изменение адсорбированного количества вещества от времени (T) рассчитывалось по уравнению [8]:

$$T = -\ln(1 - \gamma) = -\ln \frac{a - a_{\text{н}}}{a_{\max} - a_{\text{н}}} \quad (3)$$

Коэффициент внешнEDIффузионного массопереноса (β_n) для случая линейной изотермы адсорбции рассчитывался с использованием уравнения

$$\beta_n = \frac{\text{tg } \alpha}{T}, \quad (4)$$

где $\text{tg } \alpha$ – тангенс угла наклона линейного участка графика зависимости коэффициента T от времени (t).

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции фенола представлены на рис. 1. Для АУ марок СКД-515 и АГ-ОВ-1 наблюдается высокая скорость адсорбции фенола в начальный период (до 20 мин). С увеличением времени контакта скорость адсорбции существенно уменьшается. Время достижения адсорбционного равновесия зависит от марки АУ (табл. 1) и пропорционально адсорбционной способности адсорбента.

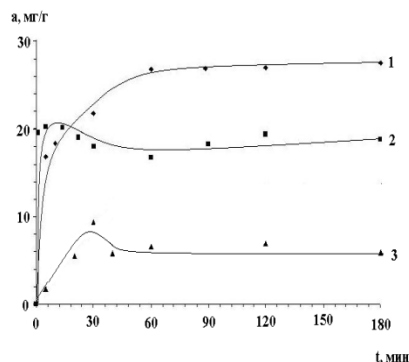


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции фенола из водного раствора активными углями марок СКД-515 (1), АГ-ОВ-1 (2) и АБГ (3)

Таблица 1

Параметры кинетики адсорбции фенола из водных растворов активными углями

Марка АУ	Время достижения адсорбционного равновесия, t , мин	Коэффициент внешнего массопереноса, β_n , мин ⁻¹
СКД-515	40	0,0303
АГ-ОВ-1	30	0,0340
АБГ	60	0,0171

Для активных углей марок АГ-ОВ-1 и АБГ наблюдается отклонение от классического вида кинетической кривой, впервые установленное для адсорбции фенолов из смесей [12]. Такое поведение можно качественно связать с нелинейностью процесса достижения адсорбционного равновесия, которая может быть связана с изменением коэффициентов активности компонентов в растворе и на поверхности адсорбента. Возможно, при переходе органического компонента из раствора на поверхность активного угля происходит изменение структуры системы фенол – вода.

Начальный участок кривой зависимости степени достижения адсорбционного равновесия (γ) от времени (рис. 2) прямолинеен в течение первых 10 мин для АГ-ОВ-1 и СКД-515 и 20 мин для АБГ. Высокие величины γ на данном участке (0,3–0,9) предполагают соответствие гранул используемого угля квазигомогенной модели [10], что позволяет использовать данную модель для расчета параметров кинетики адсорбции.

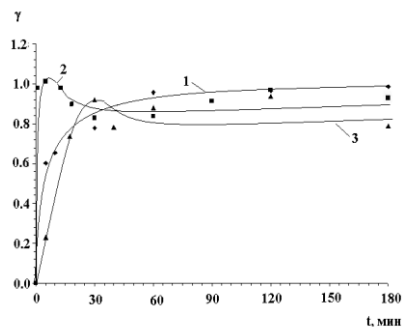


Рис. 2. Степень достижения адсорбционного равновесия при адсорбции фенола из водного раствора активными углями марок СКД-515 (1), АГ-ОВ-1 (2) и АБГ (3)

Кинетические данные в области до 10 мин для АУ марок АГ-ОВ-1 и СКД-515 и 30 мин для АБГ удовлетворительно ($R^2 = 0,95-0,99$) описываются уравнением кинетики I порядка (рис. 3), т.е. скорость адсорбции зависит только от концентрации фенола в растворе [13]. Прямолинейная зависимость начального участка кривой $T = f(t)$ свидетельствует о том, что на этом этапе процесс адсорбции лимитируется внешним массопереносом. Последующее отклонение от прямой показывает в дальнейшем усиление влияния внутренней диффузии на скорость адсорбции фенола.

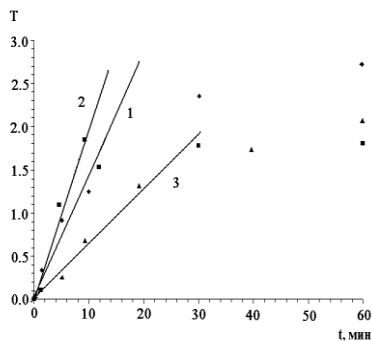


Рис. 3. Изменение количества адсорбированного вещества при адсорбции фенола из водного раствора активными углями марок СКД-515 (1), АГ-ОВ-1 (2) и АБГ (3)

Коэффициент внешнего массопереноса при адсорбции из растворов может быть найден из общего коэффициента массопереноса, если лимитирующей стадией процесса адсорбции в данном интервале времени является внешняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса (β_n) рассчитаны с использованием уравнений (3) и (4). Расчеты показали (см. табл. 1), что величины β_n для адсорбентов марок АГ-ОВ-1 и СКД-515 близки по значению. Поскольку внешний массоперенос – это миграция вещества из объема раствора к поверхности адсорбента, то его скорость будет зависеть от градиента концентраций, который, в свою очередь, будет тем больше, чем выше скорость отвода вещества из приповерхностного слоя вглубь адсорбента. В этом случае существенное влияние могут оказать такие характеристики АУ, как наличие большого количества адсорбционных центров (т.е. величина предельной адсорбционной емкости a_0) и развитая система транспортных пор (макро- и мезопор). Незначительное отличие данных параметров для АГ-ОВ-1 и СКД-515 (табл. 2), вероятно, и обуславливает малое различие коэффициентов внешнего массопереноса фенола из водных растворов для данных активных углей.

Таблица 2

Характеристики углеродных адсорбентов [8, 9]

Марка АУ	a_0 , ммоль/г	V_s^* , м ³ /г	$V_{\text{микро}}$, м ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, м ³ /г
СКД-515	2,87	0,56	0,36	0,20
АГ-ОВ-1	2,58	0,46	0,22	0,24
АБГ	0,80	0,26	0,02	0,24

*Суммарный объем пор с диаметром до 150 нм.

Проведенные исследования показали, что время достижения равновесия в системе фенол – вода – АУ варьируется в интервале 30–60 мин. Процесс адсорбции в течение 10–20 мин лимитируется диффузией вещества из глубины раствора к поверхности адсорбента (внешнедиффузионным массопереносом). Величины коэффициентов внешнего массопереноса позволяют ожидать высокую степень извлечения фенола из очищаемой воды при средней скорости фильтрации через неподвижный слой сорбента.

Список литературы

1. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2007 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/004/sod.html>
2. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2009 г.» [электронный ресурс]: <http://www.ecokem.ru/006/sod.html>
3. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1982. – С. 151.
4. Тимошук, И.В. Влияние качества воды на товароведческие свойства напитков / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Пиво и напитки. – 2010. – № 1. – С. 28–30.
5. Тимошук, И.В. Влияние приоритетных загрязнителей воды на стойкость окраски напитков / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Н.А. Саргина и др. // Пиво и напитки. – 2011. – № 3. – С. 54–55.

6. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
7. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
8. Краснова, Т.А. Извлечение фенола из органоминеральных смесей / Т.А. Краснова, Н.С. Голубева, О.В. Беляева // Актуальные проблемы современной науки. – 2006. – № 4. – С. 137–138.
9. Беляева, О.В. Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола / О.В. Беляева, Н.С. Голубева, Е.С. Великанова и др. // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 1. – С. 143–146.
10. 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.
11. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
12. Рода, И.Г. Волнообразный характер достижения равновесия при сорбции смеси веществ из ограниченного объема / И.Г. Рода, Н.Г. Антонюк, Р.М. Марутовский // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 1. – С. 29–30.
13. Abdel Salam M. Effect of oxidation treatment of multi-walled carbon nanotubes on the adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions: Kinetics study // Arabian Journal of Chemistry (2010), doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.021 [электронный ресурс]: <http://www.sciencedirect.com>

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

N.S. Golubeva, O.V. Belyaeva, N.V. Gora, E.S. Velikanova

KINETICS OF PHENOL EXTRACTION FROM AQUEOUS MEDIUM WITH CARBON ADSORBENTS

The kinetics of phenol adsorption in aqueous solutions with carbon adsorbents was investigated. The form of kinetic curves of phenol adsorption with AG-OV-1 and ABG activated carbons differs from a classical one. It is shown that the time of adsorption equilibrium achievement in a phenol – water – AC system varies in the range of 30–60 minutes. It is established that adsorption process is limited by external diffusion. Coefficients of external diffusion were calculated. The values of external diffusion coefficients allow predicting high extent of phenol extraction from purified water at average rate of filtration through a fixed filter bed of a sorbent.

Phenol, carbon adsorbents, kinetics of 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