

УДК 628.16: [66.081:547.412.123]

Разработка сорбционной технологии очистки воды от хлороформа

Т. А. КРАСНОВА, М. П. КИРСАНОВ, О. И. УШАКОВА

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности,
бульвар Строителей, 47, Кемерово 650056 (Россия)
E-mail: 070@kemtcl.ru

(Поступила 20.04.2001; после доработки 13.07.2001)

Аннотация

Проведено комплексное исследование адсорбции хлороформа из воды активными углями. Осуществлено моделирование динамики сорбции хлороформа из воды, основанное на уравнении внешнедиффузионной динамики и использовании экспериментальных данных по равновесию и кинетике адсорбции. Адекватность модели подтверждена экспериментальными выходными кривыми. На основании полученных результатов даны рекомендации по выбору сорбента, параметров фильтрующего слоя и режимов сорбционной очистки от хлороформа.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с возрастающим загрязнением поверхностных вод все более сложной становится задача получения высококачественной питьевой воды. В последние годы в поверхностных водах рек Кемеровской области отмечается превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по нефтепродуктам, фенолам, легко окисляемым органическим веществам [1]. Традиционные технологии подготовки питьевой воды с использованием в качестве дезинфектантов хлора или хлорсодержащих реагентов приводят к вторичному ее загрязнению. Галогенорганические соединения – одни из самых распространенных вторичных загрязнителей, основная доля среди которых приходится на хлороформ [2, 3]. Для него характерно негативное биологическое действие на организм человека, в частности на функции нервной системы, почек, мочевого пузыря [4]. Установлено, что хлороформ обладает канцерогенными свойствами (2 % от общего числа заболеваний раком печени, почек, мочевого пузыря отнесено за счет содержания хлороформа в питьевой воде) [5]. Поэтому очистка питьевой воды от хлороформа важна и актуальна.

Одним из эффективных способов извлечения микроколичеств органических соединений является адсорбционный метод. Цель данной работы – разработка технологии адсорбционной очистки воды от хлороформа с использованием углеродных сорбентов. Для этого необходимо провести комплексное исследование равновесия, кинетики и динамики адсорбции в системе водный раствор хлороформа – сорбент.

В работе изучены адсорбционные свойства активных углей (АУ) марок, выпускаемых промышленностью: АГ-ОВ-1, АГ-3, СКД-515, БАУ и экспериментальных образцов АУ, разработанных АО "Сорбент" (Пермь): КАУ (на основе скорлупы абрикосовых косточек) и ПФС (на основе полимерной фенолформальдегидной смолы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционное равновесие в системе водный раствор хлороформа – активный уголь изучалось следующим образом. Постоянная навеска каждого образца сорбента загружалась в водные растворы с переменной кон-

центрацией хлороформа, встряхивалась в течение времени, достаточного для достижения адсорбционного равновесия. Затем навеска отфильтровывалась и в фильтрате определялась концентрация хлороформа. Величина равновесной адсорбции рассчитывалась по формуле [6]

$$a = (C_0 - C_p) V / m \quad (1)$$

где a – адсорбция, мг/г; C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации хлороформа в растворе соответственно, мг/дм³; V – объем раствора, из которого ведется адсорбция, дм³; m – масса образца сорбента, г.

Предварительными исследованиями установлено, что для достижения адсорбционного равновесия достаточно 24 ч. Концентрация хлороформа в растворе изменялась от 0.06 до 6000 мг/дм³.

Из экспериментальных изотерм адсорбции хлороформа, представленных на рис. 1, следует, что адсорбционная способность изученных АУ по отношению к хлороформу уменьшается в ряду КАУ > СКД-515 > АГ-3 > АГ-ОВ-1 > ПФС > БАУ. Степень извлечения хлороформа АУ, определенная в равновесных условиях при сорбции из постоянного объема раствора с фиксированными значениями концентрации и отношения массы сорбента к массе раствора (1 : 100), составляет 70–95 % и увеличивается в ряду БАУ < ПФС < АГ-ОВ-1 < АГ-3 < СКД-515 < КАУ, что свидетельствует о высокой эффективности активных углей по отношению к хлороформу. Началь-

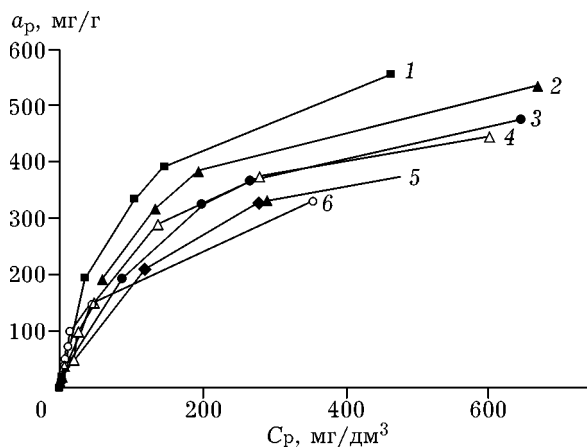


Рис. 1. Изотермы адсорбции хлороформа из водных растворов АУ: 1 – КАУ, 2 – СКД-515, 3 – АГ-3, 4 – АГ-ОВ-1, 5 – ПФС, 6 – БАУ.

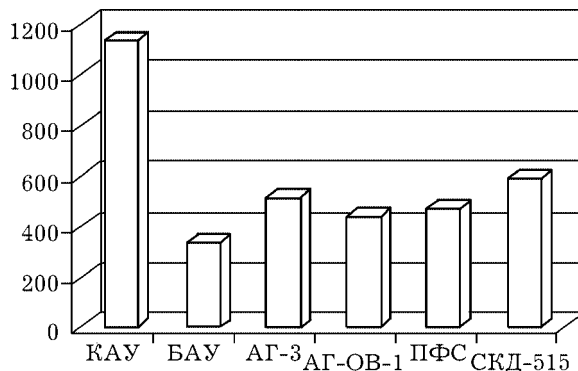


Рис. 2. Диаграммы адсорбции для разных марок сорбента при одинаковой равновесной концентрации хлороформа в растворе.

ный участок изотермы адсорбции, соответствующий области реальных концентраций хлороформа, содержащихся в очищаемой воде, имеет линейный характер. Диаграммы адсорбции для разных марок АУ (рис. 2) при равновесной концентрации хлороформа в растворе, равной 0.6 мг/дм³ (10 ПДК хлороформа), свидетельствуют о более высокой эффективности активных углей марок КАУ и СКД-515 по сравнению с другими изученными углями. В связи с этим их можно рекомендовать для использования в практике подготовки питьевой воды.

Исследование кинетики адсорбции хлороформа АУ проведено в области линейной изотермы адсорбции на модельном водном растворе с концентрацией хлороформа 0.6 мг/дм³ из ограниченного объема при постоянном перемешивании. Постоянная навеска образца сорбента помещается в коническую колбу, заливается заданным объемом раствора с известной (постоянной) концентрацией адсорбтива и встряхивается в течение некоторого времени (режим работы встряхивателя остается постоянным). Через определенное время t навеска отфильтровывается и в растворе определяется концентрация адсорбтива. Величина адсорбции, зависящая от времени контакта сорбента с раствором, рассчитывается по формуле

$$a_t = (C_0 - C_t) V_p / m_t \quad (2)$$

где a_t – адсорбция угля ко времени t контакта раствора хлороформа с сорбентом, мг/г; C_0 – исходная концентрация хлороформа в растворе, ммоль/дм³; C_t – концентрация хлорофор-

ма в растворе после контакта с сорбентом, мг/дм³; V – объем пробы раствора, дм³; m_n – масса сорбента, г.

Задача нахождения лимитирующей стадии процесса и расчета коэффициента массопереноса надежно и относительно просто решается при помощи метода [7, 8], основывающегося на решении системы уравнений, описывающих внешнедиффузионную кинетику адсорбции вещества из постоянного замкнутого объема. Этот метод позволяет определить теоретическую зависимость относительного приближения к равновесию $g = a_p/a_t$ от безразмерного параметра T . Для определения T в случае линейной изотермы адсорбции $a = k_T C$ (где a – адсорбция, ммоль/г; C – концентрация адсорбтива, ммоль/дм³; k_T – постоянная Генри, равная отношению равновесной величины адсорбции к равновесной концентрации $k_T = a_p/C_p$) при адсорбции из ограниченного объема воспользуемся уравнением

$$g = 1 - e^{-T} \quad (3)$$

Выразив T из уравнения (3), рассчитываем его для экспериментальных данных. Из сопоставления теоретической $g - T$ и экспериментальной $g - t$ кинетических кривых при одинаковых значениях g строится график зависимости $T - t$. Связь параметра T со временем t описывается уравнением

$$T = Abt \quad (4)$$

Таким образом, зависимость T от t выражается прямой, выходящей из начала координат, в том случае, если кинетика адсорбции описывается внешним массопереносом.

Используя линейный график $T = f(t)$, можно найти тангенс угла наклона прямой

$$\text{tga} = Ab = b(V_{\text{ад}}/V_p + k_1) \quad (5)$$

где $V_{\text{ад}}$ – суммарный объем массы адсорбента, см³; V_p – объем раствора, контактирующего с сорбентом, см³; k_1 – константа, обратная константе Генри. Выразив коэффициент массопереноса b из соотношения (5), получим уравнения

$$\beta = \text{tga}/A, A = (V_c/V_p) + k \quad (6)$$

Кинетические кривые на примере системы водный раствор хлороформа – СКД-515

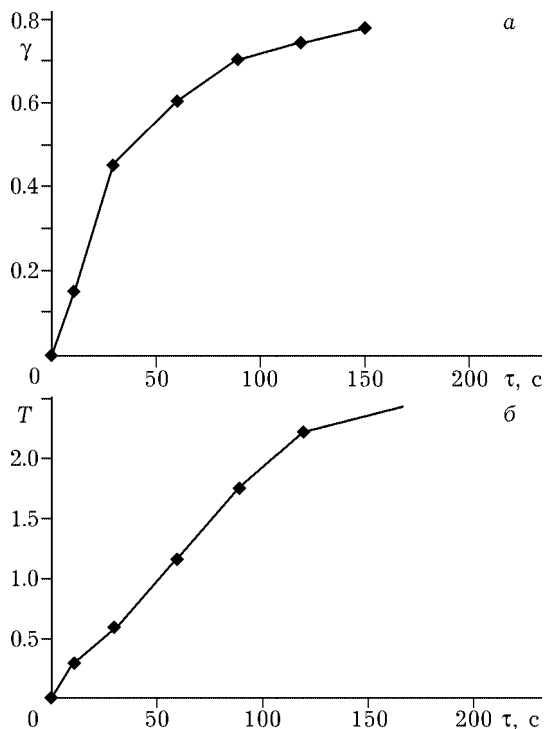


Рис. 3. Кинетические кривые для системы водный раствор хлороформа – АУ СКД-515: а – эксперимент; б – расчет.

приведены на рис. 3. Характер кинетических кривых аналогичен для всех изученных углей. Начальный участок кривых прямолинеен в течение первых 90 с для АГ-ОВ-1, 110 с – для СКД-515 и АГ-3, 160 с – для КАУ, 300 с – для ПФС и 1800 с – для БАУ. Это свидетельствует о том, что процесс сорбции хлороформа из водных растворов лимитируется внешним массопереносом. Отклонение от прямолинейной зависимости показывает, что со временем на скорость процесса сорбции все большее влияние оказывает внутренняя диффузия. Коэффициенты внешнего массопереноса b_n , рассчитанные по формулам (4)–(6) для разных марок АУ, составляют, с⁻¹: 0.9837 для АГ-3, 1.0034 для СКД-515, 0.9986 для АГ-ОВ-1, 1.0104 для КАУ, 0.8203 для ПФС, 0.6265 для БАУ.

Полученные данные по равновесию и кинетике адсорбции использованы для оптимизации динамики сорбционного процесса путем математического моделирования. В связи с тем что экспериментальное изучение динамики 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, нахождение оптимального режима адсорбционной очистки сопряжено со значительными затратами времени. Математическое моделирование динамики, осуществленное на основе теоретических зависимостей, описывающих массоперенос, и экспериментальных данных по равновесию и кинетике сорбции, значительно сокращает объем экспериментальных исследований динамики сорбции.

Математическое моделирование динамики для системы водный раствор хлороформа – углеродный сорбент осуществлено путем расчета выходных кривых с использованием фундаментального уравнения внешне-диффузионной динамики адсорбции для области низких концентраций. В уравнение модели входят экспериментально полученные величины: содержание вещества в неподвижной фазе a_0 (см. рис. 2), коэффициент внешнего массопереноса b (см. выше) и варьируемые параметры: средняя скорость потока u и длина неподвижного слоя L .

Рассчитаны выходные кривые сорбции хлороформа для всех изученных АУ при различных параметрах фильтрующего слоя и режимах динамики сорбции. На рис. 4 представлены выходные кривые, характеризующие зависимость времени работы фильтрующего слоя до "проскока" хлороформа в фильтрат

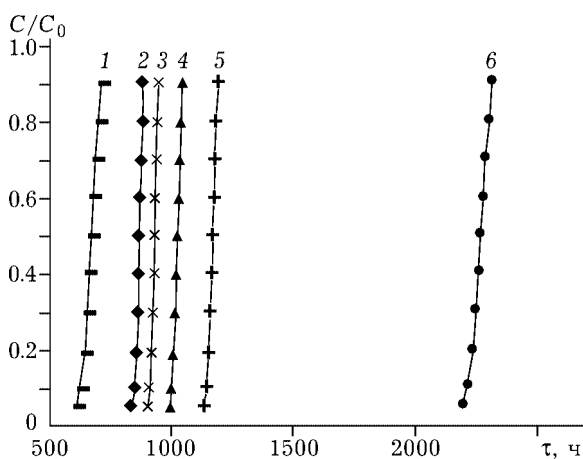


Рис. 4. Время защитного действия фильтрующего слоя АУ высотой 3 м (скорость фильтрования 2.5 м/ч, концентрация хлороформа в воде $C = 0.6 \text{ мг/дм}^3$): 1 - БАУ, 2 - ПФС, 3 - АГ-3, 4 - АГ-ОВ-1, 5 - СКД-515, 6 - КАУ.

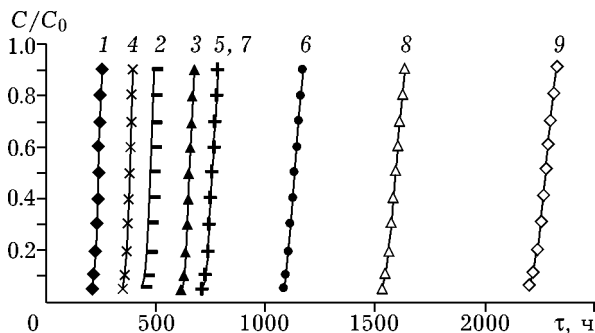


Рис. 5. Теоретические выходные кривые сорбции из водных растворов хлороформа с концентрацией $C = 0.6 \text{ мг/дм}^3$ АУ КАУ. Скорость потока, м/ч: 8 (1-3), 5 (4-6), 2.5 (7-9); L , м: 1 (1, 4, 7), 2 (2, 5, 8), 3 (3, 6, 9).

от марки угля при одних и тех же параметрах ($L = 3 \text{ м}$, $u = 2.5 \text{ м/ч}$). "Проскоком" считается обнаружение в фильтрате концентрации хлороформа, равной 5 % от исходной, т. е. 0.03 мг/дм^3 . Можно отметить, что время работы фильтрующего слоя до "проскока" уменьшается в ряду КАУ > СКД-515 > АГ-3 > АГ-ОВ-1 > ПФС > БАУ. Следовательно, для очистки воды из-за большей продолжительности работы фильтрующего слоя рационально использование АУ марок КАУ и СКД-515. На рис. 5 приведены рассчитанные выходные кривые на примере системы водный раствор хлороформа – АУ КАУ при различных параметрах фильтрующего слоя и режима сорбции. Характер кривых для других сорбентов аналогичен. С увеличением длины фильтрующего слоя от 1 до 3 м время работы слоя до "проскока" хлороформа в фильтрат увеличивается (см. рис. 5, кривые 1-3, 4-6 и 7-

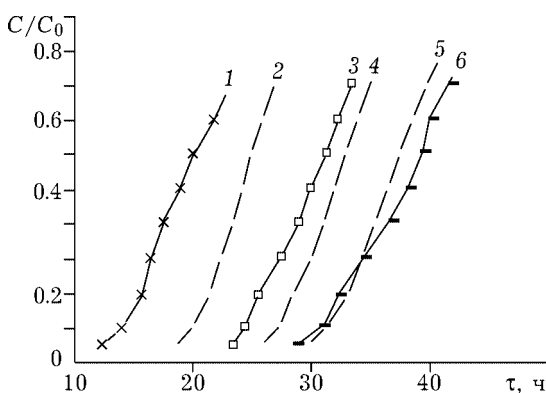


Рис. 6. Экспериментальные (1, 3, 6) и рассчитанные (2, 4, 5) выходные кривые сорбции хлороформа из водных растворов при скорости потока 8 м/ч: 1, 2 - АУ СКД-515, $L = 0.2 \text{ м}$; 3, 4 - АУ СКД-515, $L = 0.3 \text{ м}$; 5, 6 - АУ АГ-3, $L = 0.3 \text{ м}$.

9), с увеличением скорости потока (от 2.5 до 8 м/ч) – уменьшается (см. рис. 5, кривые 1, 4, 7; 2, 5, 8 и 3, 6, 9). Минимальное время работы фильтрующего слоя до проскока хлороформа для всех сорбентов достигается при параметрах: $L = 1$ м, $u = 8$ м/ч, максимальное – $L = 3$ м, $u = 2.5$ м/ч.

Критерием применимости математической модели для расчета динамики служит совпадение экспериментальных и рассчитанных динамических кривых (при заданных параметрах извлечения). На рис. 6 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению модели выходные кривые для неподвижного фильтрующего слоя сорбента (АГ-3 и СКД-515) длиной 0.2–0.3 м и средней скорости потока 8 м/ч. Видно, что они имеют одинаковую форму и совпадают во всех случаях в пределах ошибки эксперимента (15 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплексного изучения адсорбции хлороформа из водных растворов активными углями различных марок можно сделать заключение о том, что для очистки воды от хлороформа эффективно использование активных углей марок КАУ и СКД-515. В связи с тем что КАУ – это экспериментальный образец угля, для практической реализации процесса сорбционной очистки воды от хлороформа можно рекомендовать АУ марки СКД-515, который уступает по адсорбци-

онной способности только КАУ. Основываясь на результатах моделирования, оптимальными можно считать следующие параметры фильтрующего слоя и режим сорбции: длина слоя $L = 3$ м, скорость потока $u = 2.5$ м/ч.

Таким образом, на основании проведенных исследований сорбции хлороформа из водных растворов активными углями разработана технология адсорбционной очистки, которая прошла промышленную апробацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мониторинг загрязнения поверхностных вод, Западно-Сибирское межрегиональное территориальное Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, изд. КЦГМОС, Кемерово, 2000.
- 2 Л. И. Кузубова, В. И. Кобрин, *Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование)*: Аналит. обзор, Изд-во ГПНТБ СО РАН, Новосибирск, 1996.
- 3 Вода питьевая: Государственный доклад по распоряжению правительства РФ № 18-20, Москва, 1993, с. 6-10.
- 4 В. В. Гончарук, Н. Г. Потапенко, *Химия и технология воды*, 20, 2 (1998) 190.
- 5 Г. В. Славинская, Там же, 13, 11 (1991) 1013.
- 6 Адсорбция на поверхностях твердых тел: Пер. с англ., Под ред. Г. Парфита, К. Почестера, Мир, Москва, 1986.
- 7 И. М. Федоткин, А. М. Когановский, И. Г. Рода, Р. М. Марутовский, *Журн. физ. химии*, 48, 2 (1974) 473.
- 8 А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода, *Адсорбция органических веществ из воды*, Химия, Ленинград, 1990.
- 9 К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков, *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*, Изд. 8-е пер. и доп., Химия, Ленинград, 1976.