



УДК 662.717 + 662.749.31.

Э.О. БУТЕНКО, аспирант, А.Е. КАПУСТИН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой

Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ

Данная работа посвящена исследованию модифицированных углеродных материалов и слоистых двойных гидроксидов в качестве сорбентов для удаления смолистых веществ из избыточных вод коксохимического производства. Проведены эксперименты по удалению смолистых веществ и дана сравнительная характеристика сорбентов.

адсорбция, углеродные сорбенты, слоистые двойные гидроксиды, сорбционная активность

Существующая технология улавливания химических продуктов коксования связана с большим объемом выбросов в атмосферу, а также образованием жидких и твердых отходов. Основные летучие продукты высокотемпературного коксования (коксовый газ, пирогенетическая вода, нафталин, аммиак, сероводород и другие сернистые и цианистые соединения, бензолные углеводороды, высокотемпературная каменноугольная смола) [1] и нелетучие продукты коксохимического производства (непредельные углеводороды, смолы, кислоты, полициклические ароматические, нафтоароматические углеводороды, парафины) попадают в сточные воды, проникая в значительных количествах в водоемы и почву. Поэтому вопросы очистки сточных вод являются неотъемлемой частью проблемы охраны природы, оздоровления окружающей среды и обеспечения санитарного благоустройства городов и населенных пунктов.

Для удаления смолистых веществ в промышленности применяются химические, физико-химические, каталитические методы очистки воды [2–3]. Адсорбционная очистка сточных вод наиболее эффективна при удалении непредельных углеводородов, смол, кислот, а также полициклических ароматических и нафтоароматических углеводородов, а наиболее эффективным сорбентом, используемым в процессах химической технологии, является активированный уголь различных модификаций [4], применение которого обеспечивает возможность устранения почти всех органических загрязнителей в водной среде, интенсификацию обеззараживания в результате сорбции простейших, бактерий и других микроорганизмов.

Однако использование активированного угля ограничено его высокой стоимостью (на 1 января 2009 г. – от 1000 до 3000 долл. США за тонну), поэтому акту-

альным является поиск новых, альтернативных сорбентов для удаления смолистых веществ из избыточных вод коксохимического производства. Данная работа посвящена исследованию наиболее активных сорбентов с различной сорбционной способностью для удаления углеводородов.

В качестве сорбентов в настоящих исследованиях использованы следующие материалы: активированный уголь, углеродные сорбенты на основе кокса, слоистые двойные гидроксиды.

Применен активированный уголь марки FLUKA (удельная плотность – 0,41 г/см³, удельная емкость по йоду – выше 1050 мг/г, размер частиц – 1–8 мм).

Углеродные сорбенты (исходное сырье – коксовая мелочь мариупольского коксохимического завода) получены следующим образом: образцы сушили, отсеивали со сбором фракций 1–5 мм, карбонизировали при температуре от 300 до 800 °С, а затем активировали при температуре 800 °С перегретым паром в присутствии 1 % кислорода. Для получения различных образцов активированных углеродных материалов варьировались время и температура карбонизации и окислительные агенты, а также условия воздействия окислителей на углеродные материалы. В качестве окислителей использовались HNO₃, H₂SO₄, K₂Cr₂O₇, H₂O₂, а также растворы различной концентрации; окисление проводилось, как правило, при температуре кипения раствора.

Слоистые двойные гидроксиды [Mg₂Al(OH)₆]OH получали методом соосаждения: к раствору нитратов магния и алюминия, взятых в соответствующих соотношениях, прибавляли стехиометрическое количество основания. Увеличения кристалличности добивались выдерживанием осадка в маточном растворе при температуре 80 °С.

Синтетический таковит также получали методом осадительного синтеза (образец природного таковита был предоставлен профессором D. Bish, Indiana University).

Исследования по определению поверхностной основности углеродных материалов проводились методом титрования в присутствии индикаторов Гамета для определения кислотно-основных свойств углеродных материалов. Методика определений следующая: в стеклянный стаканчик объемом 20 мл, установленный на магнитной мешалке, помещался образец угля и магнитный размешиватель; стаканчик заполнялся бензолом, затем в него помещался стеклянный цилиндр, разделенный пористой перегородкой, на которой находился стандартный образец. В бензол добавлялся индикатор Гамета, при этом на поверхности стандартного образца можно было наблюдать изменение окраски. Использовались индикаторы: бромтимоловый синий ($pK_a = 7,2$), 2-хлор-4-нитроанилин ($pK_a = 17,2$), 4-хлоранилин ($pK_a = 26,5$), — (все-Aldrich); 2, 4, 6-тринитроанилин ($pK_a = 12,2$), 2, 4-динитроанилин ($pK_a = 15,0$), 4-нитроанилин ($pK_a = 18,4$). В качестве эталона сравнения использовали прокаленный MgO.

Концентрации смолистых веществ в водных растворах определялись по такой методике: отобранные в ходе кинетических экспериментов пробы смолистых веществ (500 мл) загружались в коническую колбу, снабженную контактным термометром и обратным холодильником, добавлялся сорбент (10 г), затем взвесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение заданного времени при определенной температуре. Через определенные промежутки времени проводился отбор проб для анализа, экстрагировались четыреххлористым углеродом, из водного раствора извлекали смесь смолистых веществ, которую отделяли в делительной воронке, обезвоживали, фильтровали и использовали для приготовления стандартного раствора смолистых веществ в CCl_4 с концентрацией 0,01 г/мл. С помощью стандартного раствора и полученных на его основе рабочих растворов строили градуировочный график в процессе фотокolorиметрирования при длине волны $\lambda = 490$ нм, длине кюветы – 20 мм. Полученные для анализа образцы избыточных вод имели значения концентраций смолистых веществ от 0,1 до 0,12 г/л.

Проведенные исследования показали, что сорбционная активность углеродных материалов обусловлена наличием на поверхности кислородных комплексов. Дополнительная окислительная активация поверхности приводит, как правило, к существенному увеличению активности, окислительная обработка активированных углей – к образованию на поверхности целого спектра кислородсодержащих групп, среди которых основное место

занимают карбоксильные, фенольные, спиртовые, карбонильные. Результаты обработки показаны в табл. 1–3.

Таблица 1 – Зависимость концентрации основных центров от времени окисления

Время окисления, час	Концентрация основных центров, мэкв/г (по индикаторам Гамета)	Концентрация основных центров, мэкв/г (по HCl)
1	0,26	0,34
3	0,37	0,42
6	0,44	0,56
12	0,50	0,57
24	0,47	0,55

Таблица 2 – Зависимость концентрации основных центров от температуры обработки

Температура, °C	Концентрация основных центров, мэкв/г (по индикаторам Гамета)	Концентрация основных центров мэкв/г (по HCl)
400	0,40	0,41
600	0,62	0,55
800	0,79	0,84
1000	0,71	0,77

Таблица 3 – Зависимость концентрации основных центров от природы окислителя

Окислитель	Концентрация основных центров, мэкв/г (по индикаторам Гамета)	Концентрация основных центров, мэкв/г (по HCl)
$KMnO_4$	0,47	0,78
HNO_3	0,51	0,49
H_2O_2	0,37	0,40

Однако, само наличие основных групп на поверхности еще не свидетельствует о его сорбционной активности: прежде всего, это вызвано внутренней нейтрализацией присутствующими карбоксильными группами. Кроме того, активность определяется не только числом, но и силой основных центров. Важнейшей характеристикой веществ, используемых в качестве сорбентов, является концентрация основных центров на поверхности и распределение центров по силе.

Для того, чтобы оценить возможность использования сорбентов для очистки сточных вод от смолистых веществ, проводились эксперименты по их удалению при помощи указанных сорбентов. Полученные данные представлены в виде зависимости концентрации смолистых веществ от времени сорбции (рис. 1)

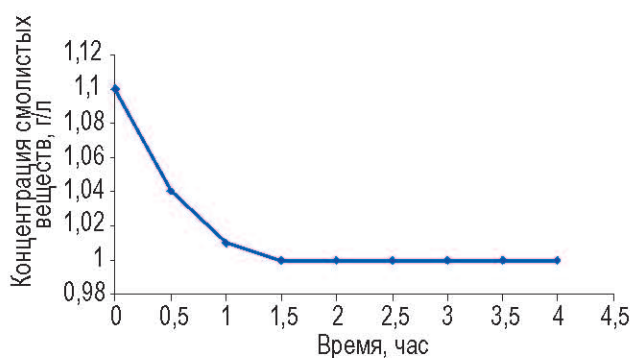


Рисунок 1 – Изменение концентрации смолистых веществ в растворе при обработке активированным углем

Представленные данные (рис. 1) демонстрируют высокую эффективность активированного угля данной системы очистки.

Углеродные сорбенты имеют структуру, состоящую из ароматических колец (такую же, как и в смолистых соединениях – нефтепродуктах) [3], и могут обладать высокой адсорбционной способностью. Поэтому были изучены различные углеродные сорбенты на основе кокса, полученные термической обработкой и дополнительным окислением различными окислителями – наиболее распространенными из них являются концентрированная серная кислота, азотная кислота, смесь серной кислоты и бихромата калия. Полученные данные представлены на рис. 2.

Наиболее высокую активность показали сорбенты, полученные обработкой смесью серной кислоты и бихромата калия, что отчетливо видно на рис. 2 – кривая 4 демонстрирует наибольшую эффективность. Эта смесь обладает высокой окислительной способностью, что приводит к высокой концентрации активных центров на внутренней поверхности углеродного материала.

Большое влияние на активность сорбента оказывает температура обработки углеродного материала (рис. 3), хотя в условиях действующего предприятия варьировать температуру обработки затруднительно: изменение данного параметра может приводить к резкому увеличению сорбционной способности.

Рассмотрим результаты исследования адсорбционной способности двойных гидроксидов, которые представляют собой природные или синтетические минералы. На рис. 4 показаны зависимости поглощения смолистых веществ слоистыми двойными гидроксидами различного состава.

Представленные результаты (рис. 4) показывают, что увеличение степени изоморфного замещения (увеличение содержания MgO) приводит к увеличению адсорбционной способности (по мере увеличения содержания MgO увеличивается эффективность адсорбции). Степень кристалличности данных соединений зависит от

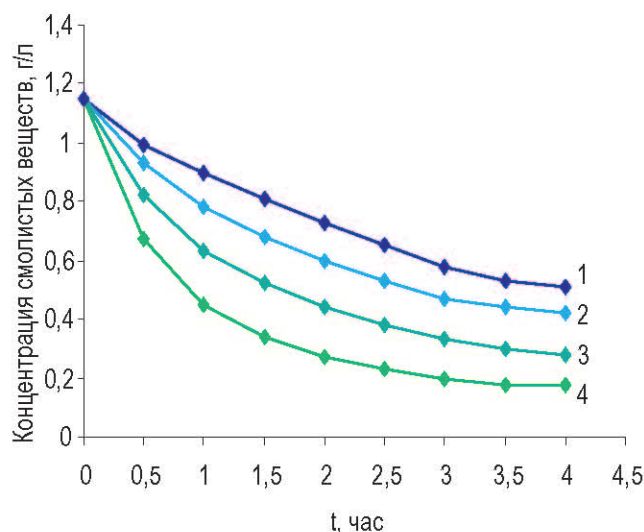


Рисунок 2 – Поглощение смолистых веществ углеродными сорбентами, обработанными различными окислителями в течение различного времени (1 – H₂SO₄; 2 – K₂Cr₂O₇; 3 – HNO₃; 4 – H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇)

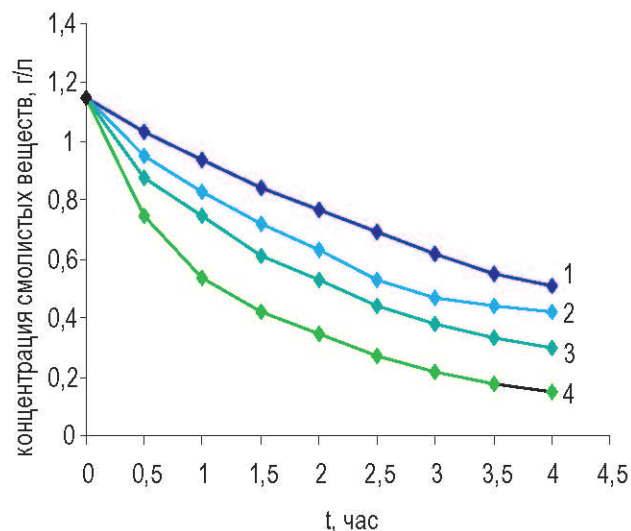


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной способности от температуры карбонизации (1 – 400 °C; 2 – 600 °C; 3 – 800 °C; 4 – 1000 °C)

условий гидротермального синтеза и в первую очередь – от времени и температуры выдержки в маточном растворе. Наибольшая разница должна наблюдаться между природными глинами и их синтетическими аналогами. Время выдержки таких соединений отличается в миллионы раз. Данные сравнения поглотительной способности синтетического таковита и его природного аналога представлены на рис. 5.

Очевидно, что повышенная активность слоистых двойных соединений определяется совершенной структурой их слоев и доступностью активных центров для сорбции органических веществ.

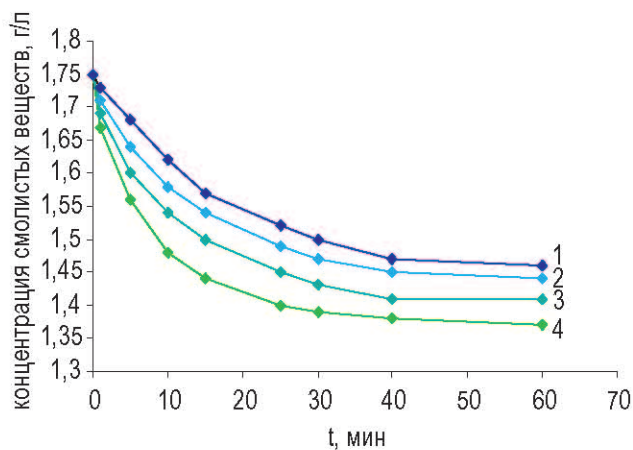


Рисунок 4 – Поглощение смолистых веществ слоистыми двойными гидроксидами различной степени изоморфного замещения (содержание MgO: 1–30; 2–60; 3–63; 4–70 %)

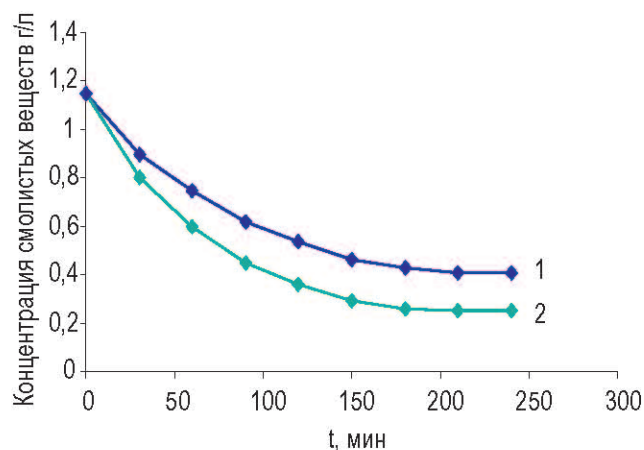


Рисунок 5 – Сопоставление активности природного и синтетического таковитов:
1 – таковит природный, 2 – таковит синтетический

ВЫВОДЫ

1. Исследованные в данной работе адсорбенты могут применяться для очистки избыточных вод коксохимического производства от смолистых веществ.

2. Исследования адсорбентов на основе кокса, полученных термической обработкой и дополнительным окислением различными окислителями, показали, что наиболее высокую активность имеют сорбенты, полученные обработкой смесью серной кислоты и бихромата калия (данная смесь обладает высокой окислительной способностью, что приводит к высокой концентрации активных кислородных центров на внутренней поверхности углеродного материала).

3. В качестве сорбентов могут быть использованы также слоистые двойные гидроксиды, исследованные в данной работе.

4. И сорбенты на основе кокса, и слоистые двойные гидроксиды могут с успехом найти применение для удаления смолистых веществ вследствие своей дешевизны по сравнению с активированным углем, стоимость которого на 1 января 2009 г. – 1000–3000 долл. США за тонну.

Надана робота присвячена дослідженню модифікованих вуглецевих матеріалів та шаруватих подвійних гідроксидів як сорбентів для видалення смолистих речовин з надлишкових вод коксохімічного виробництва. Проведено експерименти щодо видалення смолистих речовин та порівняльну характеристику сорбентів.

Предварительные расчеты показывают, что стоимость сорбентов на основе кокса не превысит 200 долл. США за тонну, а слоистых двойных гидроксидов – 150 долл. США за тонну.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зарецкий М.И. Выделение азотистых оснований из фракций коксохимического производства / М.И. Зарецкий // Кокс и химия. – 2003. – № 5. – С. 24.
2. Кагасов В.М. Развитие технологии и техники очистки и использования сточных вод / В.М. Кагасов, Ю.В. Коновалова // Кокс и химия. – 2003. – № 10. – С. 36.
3. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская. – К.: Наукова думка, 1981. – 318 с.

Поступила в редакцию 20.10.2008

This work is devoted to research of modify carbons and layered double hydroxides as sorbents to delete resin substance from surplus waters of by-product coking production. The experiments on deleting resinous matters were carried out; comparative description of sorbents was done.