

А.А. СИМОНЯН

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕОЛИТАМИ

Обсуждаются вопросы моделирования адсорбции фенола из сточных вод. В качестве адсорбентов были использованы искусственный морденит ZSM-5 и природный морденит, модифицированный HF, которые ранее показали высокие результаты сорбции. Выведена математическая модель изучаемого процесса.

Ключевые слова: фенол, цеолиты, адсорбция, моделирование.

Фенол является одним из важных и относительно дорогих органических продуктов, который в ощутимых количествах теряется со сточными водами ряда производств, в частности, при производстве самого фенола кумольным методом, в лакокрасочном, коксохимическом, кожевенном и других производствах [1]. В настоящее время мировое производство фенола составляет более 6 млн тонн.

Выделение фенола из сточных вод является актуальной проблемой, т.к. фенол - токсичное вещество, предельно допустимая концентрация которого составляет: в воде – 0,01...0,02 мг/л, в воздухе - 0,005 мг/л [1,2]. Для их очистки применяют прежде всего физико-химические и биохимические методы. Глубокая очистка от фенола и его гомологов до сих пор остается наиболее трудоемкой задачей, т.к. ни одним из известных методов не удается достичь требуемой степени очистки при сравнительно приемлемых технико-экономических показателях.

В литературе известно применение цеолитов для очистки сточных вод [3]. Простота процесса поглощения загрязнителей, низкая цена и доступность, а также дальнейшее практическое применение насыщенных органическими веществами цеолитов оправдывают применение данного метода при обезвреживании фенолсодержащих сточных вод. Уместно отметить, что адсорбированный на силикатных носителях фенол можно долго хранить и далее превращать в его производные [4].

Ранее была предложена сорбция фенола из тетрахлорметанового раствора на силикагели и на природном мордените [5]. Целью настоящей работы является исследование закономерностей поглощения цеолитами фенола из фенолсодержащих водных растворов для моделирования процесса адсорбции.

Экспериментальная часть. Сорбцию фенола из водных растворов, содержащих 0,1...0,5 моль/л фенола, проводили на модифицированных цеолитах разных марок: цеолит-1 (цеолит из семейства ZSM-5), цеолит-2 (ZSM1-5, модифицированный HF-ом).

В качестве исходного цеолита использован выделенный из природного цеолитного туфа морденит из Ширакского региона Армении.

Изучение процесса адсорбции в динамическом состоянии. Изучено адсорбционное равновесие с целью определения адсорбционной емкости исследуемых цеолитов по фенолу.

Адсорбция фенола цеолитами исследовалась в изотермических условиях при 20°C (293 K). Точно взвешенные порции цеолита вносились в определенные объемы фенола в воде, начальная концентрация которого варьировалась в широких пределах ($0 \dots 1,0$ моль/л). Смесь тщательно взбалтывалась в течение 6 ч. Сорбция проводилась при температуре 20°C . Процесс адсорбции практически завершается в первые 4 ч. За адсорбцией следили измерением коэффициента преломления фенольного раствора до и после адсорбции по достижении устойчивого результата для коэффициента преломления фенольного раствора рефрактометрическим методом. Степень извлечения фенола из раствора оценивали по изменению коэффициента преломления водного раствора фенола. Следует отметить, что имеет место частичное поглощение воды ($1 \dots 2$ мл из 10 мл раствора за 4 ч осаждения фенола на сорбенте).

Результаты сорбции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбция фенола из водного раствора на цеолитах при 20°C ($C_s = 1$ ммоль/л)

C_0	ZSM - 5	Цеолит-2
5	0,090	0,220
10	0,141	0,365
20	0,207	0,443
50	0,301	0,575
70	0,352	0,637
100	0,405	0,675
150	0,440	0,736

Обсуждение результатов. Как видно из табл.1, с увеличением начальной концентрации фенола в растворе почти во всех случаях увеличивается удельная эффективность цеолита, а также имеет место увеличение степени сорбции в области $0,1 \dots 0,3$ моль/л. Увеличение начальной концентрации фенола в растворе с $0,3$ до $0,5$ моль/л не приводит к существенным изменениям остаточной концентрации фенола. Анализ данных таблицы показывает, что наилучшими адсорбционными свойствами обладает модифицированный цеолит-2. При изменении начальной концентрации фенола в растворе от $0,1$ до $0,5$ моль/л остаточная концентрация варьирует в интервале $0,03 \dots 0,35$ моль/л.

Величину удельной адсорбции определяли как

$$a = (C_0 - C) \cdot V / g, \quad (1)$$

где a – удельная адсорбция, ммоль/г; C_0 и C – соответственно начальная и равновесная концентрации фенола в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; g – навеска адсорбента, г.

Равновесные концентрации фенола в растворе определяли по вышеописанной методике согласно результатам рефрактометрического анализа.

Результаты исследования приведены в таблице, где величина адсорбции в зависимости от начальной концентрации раствора фенола C_0 равна C_s .

Изотермы адсорбции представлены на рис. 1 в координатах $a = f(C/C_s)$.

Здесь C_s – концентрация насыщенного раствора фенола; при 20 °С эта концентрация равна $C_s = 1$ моль/л [6].

Интерпретацию изотерм производили в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [7], применимой и к адсорбции растворенных веществ. Согласно ТОЗМ, доля заполнения объема пор адсорбента Θ является функцией дифференциальной молярной работы адсорбции A :

$$\Theta = a / a_s = \exp (-A / E_0 \beta)^n. \quad (2)$$

Здесь E_0 – характеристическая энергия адсорбции адсорбата, принятого в качестве стандарта; β – коэффициент аффинности исследуемого адсорбата по отношению к стандарту; n – параметр, зависящий от вида функции распределения объема пор по размерам; при нормальном (гауссовском) распределении $n = 2$.

Если в качестве стандарта принять исследуемый адсорбат, $\beta=1$, тогда $E_0 = E$, далее, выражая работу адсорбции через $A = RT \ln (C_s / C)$ и учитывая, что в большинстве случаев объемы пор распределены по нормальному закону, уравнение (2) примет вид

$$\ln a = \ln a_s - (RT/E)^2 \cdot \{ \ln (C_s / C) \}^2, \quad (3)$$

где C_s и C – концентрации соответственно насыщенного и равновесного растворов; a и a_s – соответственно равновесная и максимальная адсорбции.

Уравнение (3) известно как уравнение Дубинина-Радушкевича (уравнение $ДР$). На рис. 2 приведены изотермы адсорбции фенола на исследованных адсорбентах в координатах уравнения $ДР$.

Максимальная адсорбция (a_s) и характеристическая энергия адсорбции (E) фенола из водных растворов на исследованных цеолитах были определены методом наименьших квадратов (МНК) [8].

На рис. 1 приведены параметры уравнений $ДР$, полученные обработкой изотерм МНК.

Коэффициенты корреляции, рассчитанные для полученных регрессионных уравнений, весьма близки к единице, что свидетельствует о применимости ТОЗМ к процессу адсорбции фенола на исследованных цеолитах.

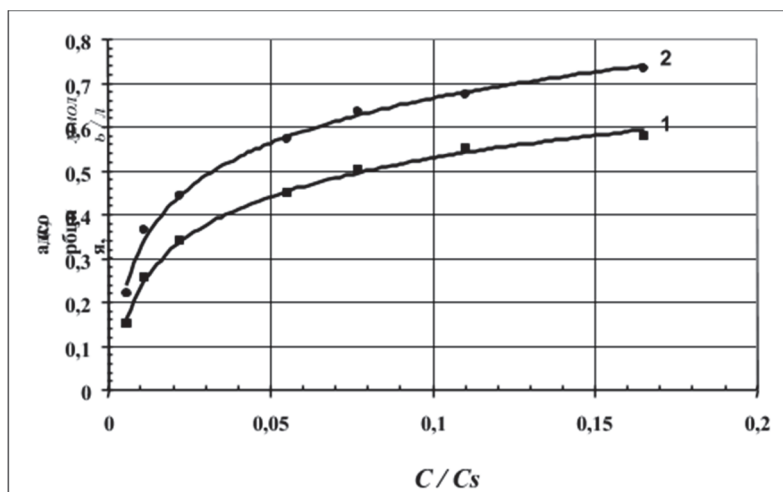


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на цеолитах: 1 - ZSM – 5; 2 - цеолит-2

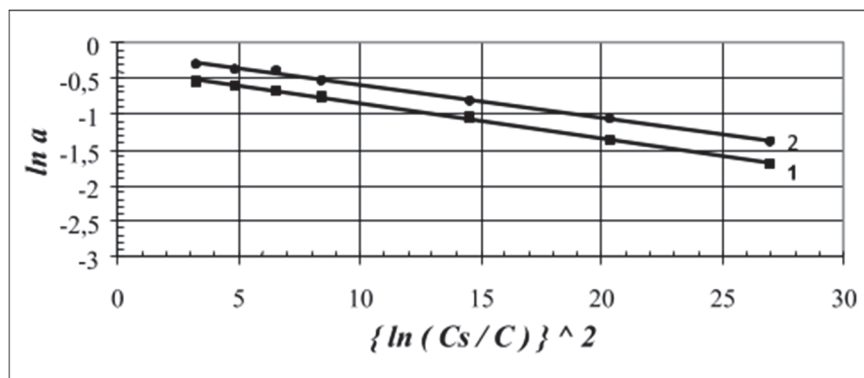


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича $\ln a = f \{ \ln (C_s / C) \}^2$ на цеолитах: 1 - ZSM – 5; 2 - цеолит-2

Как видно из рис.2, величина a_s максимальна в случае цеолита **ZSM-5**. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что средний диаметр его пор (0,75 нм) больше ван-дер-ваальсовского диаметра молекулы фенола (0,63 нм), в связи с чем адсорбция фенола становится возможной не только на поверхности кристаллов цеолита (как в случае природных морденита и клиноптилолита), но и при частичном внедрении молекул фенола в устья пор.

При переводе морденита в *H*-форму, по-видимому, имело место частичное деалюминирование цеолита с разрушением части тетраэдров $(Al_4O)^{-5}$ и, как следствие, расширением некоторой части пор, что и привело к увеличению количества сорбируемого фенола по сравнению с исходным морденитом.

Значения характеристической энергии адсорбции фенола на исследованных сорбентах близки меж собой, и с доверительной вероятностью 0,95 можно принять $E = 10,5 \pm 1,5$ кДж / моль.

Математическая модель адсорбционной водоочистки от фенола.

Из уравнения (1) следует, что расход адсорбента, отнесенный к объему очищаемой воды (m), при этом равен

$$m = (C_0 - C_k) / a_k . \quad (4)$$

Здесь C_0 и C_k - соответственно начальная и конечная концентрации фенола; a_k - величина адсорбции, равная C_k . Как правило, C_k имеет весьма малую величину; даже при использовании очищенной воды только в системе замкнутого водооборота C_k обычно не превышает $\sim 0,1$ ммоль/л.

Если учесть, что столь низким концентрациям отвечают низкие величины равновесной адсорбции, легко видеть, что расход адсорбента при таком оформлении процесса недопустимо велик. Преобразуя уравнение (4) с учетом (3) к виду

$$m = (C_0 - C_k) / a_k = (C_0 - C_k) / \exp \{ \ln a_s - (RT/E)^2 \cdot [\ln (C_s/C_k)]^2 \} \quad (5)$$

и подставляя соответствующие значения в (3), получаем, что при снижении концентрации фенола до приемлемой для замкнутой системы водооборота (0,1 ммоль/л) удельный расход сорбента (m) составит для *H* - морденита 1,745 кг/л, а для цеолита *ZSM-5* – 1,04 кг/л.

С технологической точки зрения, представляется удобным использование равных доз адсорбента на каждой из ступеней ($m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m$). Тогда математическая модель процесса с учетом (5) при четырехступенчатой адсорбции фенола, например, цеолитом *ZSM-5*, может быть представлена в виде системы уравнений

$$\begin{cases} (20 - C_1) / \exp \left\{ -0,1362 - 0,046 \left[\ln (909 / C_1) \right]^2 \right\} = m, \\ (C_1 - C_2) / \exp \left\{ -0,1362 - 0,046 \left[\ln (909 / C_2) \right]^2 \right\} = m, \\ (C_2 - C_3) / \exp \left\{ -0,1362 - 0,046 \left[\ln (909 / C_3) \right]^2 \right\} = m, \\ (C_3 - 0,1) / \exp \left\{ -0,1362 - 0,046 \left[\ln (909 / 0,1) \right]^2 \right\} = m. \end{cases} \quad (6)$$

Численное решение этой системы относительно C_1 ; C_2 ; C_3 и m произведено методом последовательных итераций; результаты, полученные для случаев применения наиболее перспективных адсорбентов - *ZSM-5* и *H*-морденита, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные технические показатели очистки воды от фенола

№№ п/п	Наименование технологического параметра процесса	Сорбент			
		цеолит-2	ZSM-5		
1					
	Начальная концентрация фенола в воде, C_0 , моль/м ³	20,00	20,00		
2	Конечная концентрация фенола в воде, C_k , моль/м ³	0,10	0,10		
3	Расчетные значения концентрации фенола по ступеням очистки, моль/м ³	1	начальная, C_0	20,048	20,05
			конечная, C_1	9,216	8,781
		2	начальная, C_1	9,216	8,781
			конечная, C_2	3,054	2,750
		3	начальная, C_2	3,054	2,750
			конечная, C_3	0,654	0,592
		4	начальная, C_3	0,654	0,592
			конечная, C_k	0,10	0,10

Как видно из табл. 2, расход адсорбентов, по сравнению с одноступенчатой адсорбцией, при той же степени очистки снизился на порядок. Тем не менее он остается довольно высоким; это вызвано тем, что большая часть сорбента, особенно с последних ступеней, где равновесная адсорбция мала, вынужденно выводится из контакта с очищаемой водой, далеко не исчерпав своей адсорбционной емкости.

Наиболее полно используется адсорбционная емкость сорбента при противоточном взаимном перемещении адсорбента и очищаемой воды. Противоточная адсорбция может осуществляться как в виде периодического, так и непрерывного процессов.

Как правило, противоточные схемы используют в высокопроизводительных установках непрерывного действия. Наряду с неоспоримыми преимуществами такие установки имеют существенный недостаток – они требовательны к постоянству состава и концентрации загрязняющих примесей.

Математическое описание процесса реализовано пошаговым методом (“от ступени к ступени”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Грушко Я.М.** Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник.- Л.:Химия, Ленинградское отделение, 1982. - 214 с.
2. **Мазур И.И., Молдаванов О.И.** Курс инженерной экологии. -М.: Высшая школа, 1999. - 447 с.
3. **Colella C.** Porous materials in environmentally friendly processes studies// Surfaces Science and Catalysis.- 1999. - Vol. 125. - P.641-65.
4. **Jaganath Das, Annual V. Halgery, Apple. Catalysis A., General,** 194-195. -2001.- P. 359-363.
5. **Саргсян С.Х., Григорян А.Ш., Арутюнян С.А., Торосян Г.О.** // Бюллетень строителей Армении.- 2000. - N2. - 28 с.
6. Справочник химика. Т. III / Под ред. Б.П. Никольского.- М.-Л.: Химия, 1964.- 1008 с.
7. **Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.** Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наукова думка, 1977.- 224 с.
8. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. -М.: Высш. школа, 1978.- 319 с.

Հ.Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

ՀՈՍՔԱԶՐԵՐԻՑ ՖԵՆՈԼԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐՈՎ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Քննարկվում է հոսքաչրերից ֆենոլի ադսորբման գործընթացի մոդելավորումը: Ադսորբումն ուսումնասիրվել է դինամիկ եղանակով: Որպես ադսորբենտներ օգտագործվել են արհեստական ZSM-5 և ֆտորաջրածնով մոդիֆիկացված բնական մորդենիտները, որոնք նախկինում ցուցաբերել են սորբման բարձր արդյունքներ: Արտածվել է ուսումնասիրվող գործընթացի մաթեմատիկական մոդելը:

Առանցքային բաներ. ֆենոլ, ցեոլիտ, ադսորբում, մոդելավորում:

H.A. SIMONYAN

MODELING THE PHENOL ADSORPTION FROM WASTEWATER BY ZEOLITES

The phenol adsorption modeling from wastewater is considered. The adsorption has been studied by the dynamic method. Artificial ZSM-5 and a modified HF natural mordenite as zeolites having show high sorption activities has been previously used. The mathematical model of the studied process has been derived.

Keywords: phenol, zeolite, adsorption, modeling.