

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2012 г. Е.Г. Филатова, В.И. Дударев, А.А. Соболева,
О.И. Помазкина

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск

Ключевые слова: очистка воды, водоподготовка, адсорбция, углеродные сорбенты, катионы железа.

Установлена возможность извлечения катионов железа из промывных сточных вод цеха гальванопокрытий с помощью углеродных сорбентов. Получены закономерности сорбции в статических и динамических условиях, определены численные значения предельной сорбимости катионов железа в интервале температур от 293 до 313 К. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции: свободная энергия Гиббса, изменение энтальпии и энтропии.

Обезжелезивание сточных вод является одной из самых сложных задач в водоочистке. Для удаления железа из сточных вод применяют аэрацию, реагентные методы, электродиализ, обратный осмос, коагуляцию, сорбцию и др. Несмотря на разнообразие существующих способов удаления железа, на данный момент нет универсального экономически оправданного метода, используемого для большинства процессов очистки. Каждый из существующих методов применим только в определенных пределах и имеет как достоинства, так и существенные недостатки. Выбор метода удаления железа или их комбинации в большей степени зависит от конкретного состава сточных вод.

В работе изучена поглощающая способность углеродных сорбентов марки ИПИ-Т, синтезированных в Иркутском государственном техническом университете (ИрГТУ) [1], по отношению к Fe^{2+} . Углеродные сорбенты ИПИ-Т представляют собой черные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от 2 до 5 мм, с удельной поверхностью $480 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор равен $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор – $0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

В качестве объектов исследования использовали промывные сточные воды цеха гальванопокрытий, содержащие от 20 до 50 мг/л Fe^{2+} . Известно, что Fe^{2+} стабильны в воде с низким содержанием кислорода. В загрязненных сточных водах растворенного кислорода либо не бывает совсем, либо его концентрация не превышает $0,5\text{--}1,0 \text{ мг/л}$.

Концентрацию Fe^{2+} контролировали перманганатометрическим методом количественного анализа [2], относительная погрешность измерений не превышала $\pm 0,1 \%$. Исходная концентрация Fe^{2+} составила 34 мг/л .

Сорбцию железа из растворов выполняли в динамических и статических условиях. Сорбция в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях. Процесс сорбции в динамических условиях проводили в колонке с внутренним диаметром 16 мм. Колонку заполняли сорбентом в количестве 10 г (высота слоя – 12 см). Скорость пропускания сорбата (раствора Fe^{2+}) через слой сорбента составила 10 мл/мин. Динамическую активность сорбента характеризовали временем от начала пропускания сорбата до его «проскока», т. е. до появления железа за слоем сорбента.

Изучение сорбционной способности углеродного сорбента марки ИПИ-Т по отношению к катионам железа в статических условиях проводили с помощью изотерм и кинетических кривых сорбции. В работе использован метод переменных навесок (2,0; 1,0; 0,75; 0,5 и 0,25 г) и неизменных концентраций Fe^{2+} (34 мг/л). Кинетическими опытами в статических условиях определяли время установления равновесия в системе углеродный сорбент – раствор соли металла. Метод изучения сорбции из растворов сводится к определению концентрации исходного раствора, перемешиванию навески сорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления сорбционного равновесия, и определению концентрации вещества, оставшегося несорбированным.

В работе [3] было установлено, что максимальная сорбция Fe^{2+} углеродными сорбентами происходит в слабокислой среде при $\text{pH}=4$. Изучение сорбции в динамических и статических условиях проводили при оптимальном значении pH .

На рис. 1 представлена изотерма сорбции в динамических условиях, построенная по полученным экспериментальным данным. Из графика видно, что время защитного действия сорбента ИПИ-Т составляет два часа, далее в течение часа концентрация катионов железа за слоем сорбента остается в пределах ПДК. При этом время, в течение которого концентрация вещества в фильтрате изменяется от концентрации сорбата при допустимом «проскоке», соответствующем концентрации железа в пределах ПДК до начальной концентрации составило около 6 часов.

Емкость сорбента в статических условиях (A , мг/г) вычисляли по формуле

$$A = \frac{c_{\text{н}} - c_{\text{к}}}{m} \cdot V,$$

где $c_{\text{н}}$ и $c_{\text{к}}$ – исходная и конечная концентрации металла в растворе, мг/л;

V – объем раствора, л;

m – навеска сорбента, г.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции, построенные по полученным экспериментальным данным в статических условиях в интервале темпера-

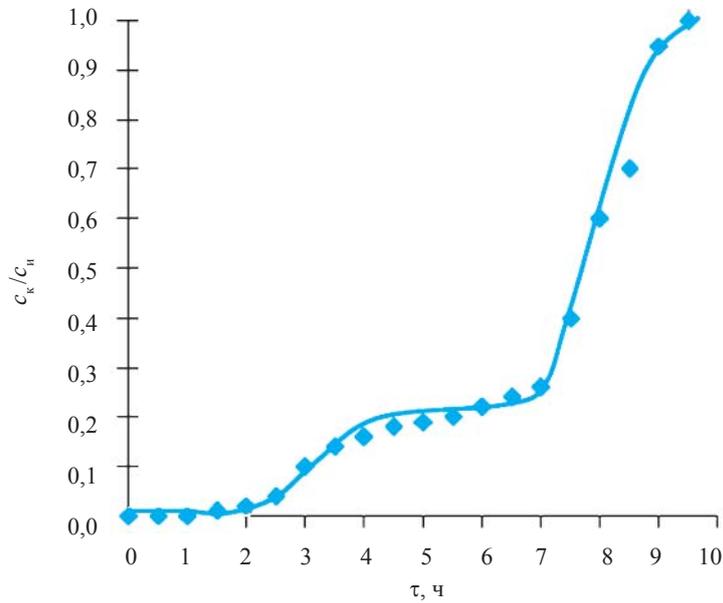


Рис. 1. Сорбция Fe^{2+} в динамических условиях при температуре 298 К.

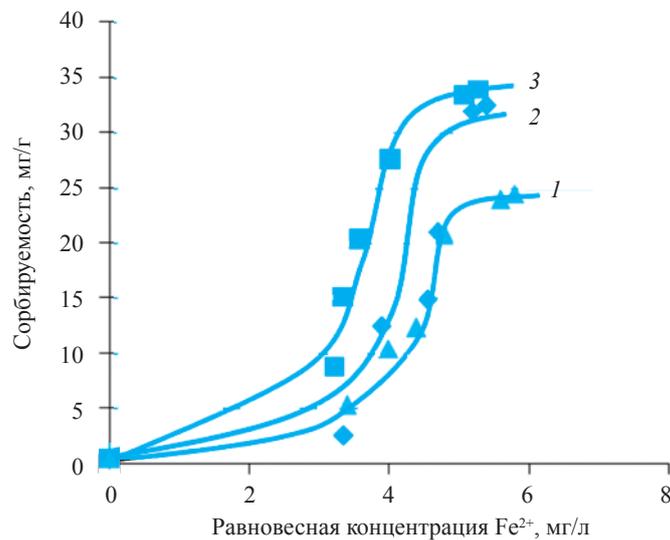
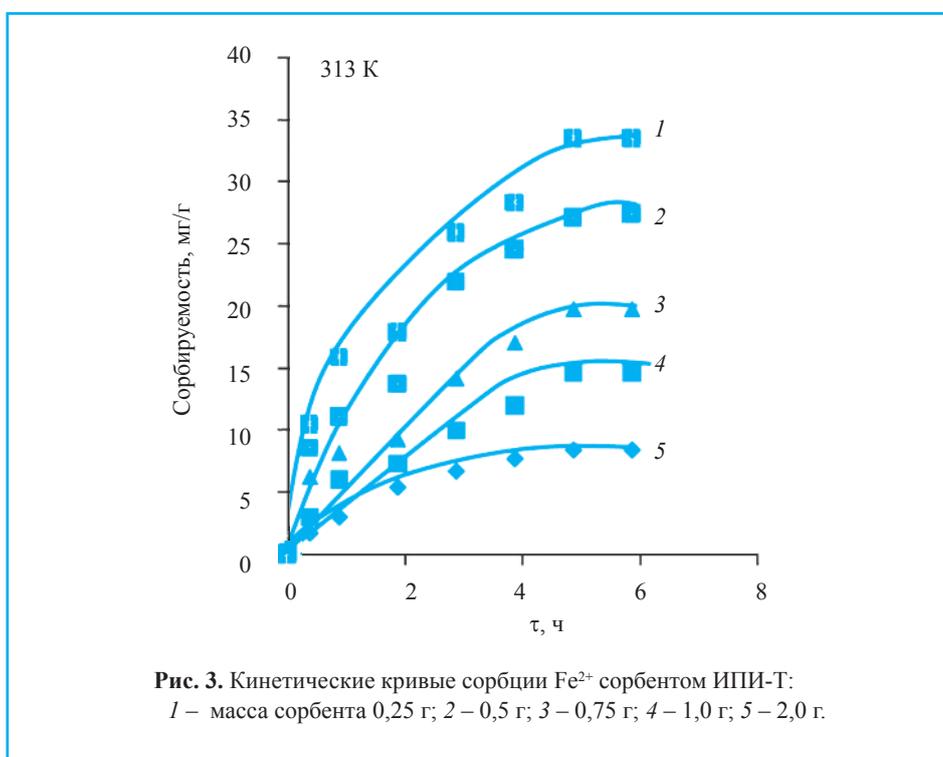


Рис. 2. Изотермы сорбции Fe^{2+} при температуре:
1 – 293 К; 2 – 303 К; 3 – 313 К.



тур 293–313 К. Из рисунка видно, что с ростом температуры происходит увеличение сорбции. Известно [4], что при сорбции на микропористых сорбентах веществ, размеры ионов которых близки к эффективным размерам пор, проникновение этих ионов в поры зависит от их кинетической энергии. При достаточной энергии (температуре) молекулы сорбата проникают в окна пор и сорбируются; в противном случае происходит лишь незначительная их сорбция на поверхности мезо- и макропор.

В качестве основной кинетической зависимости сорбции из растворов Fe²⁺ были получены кинетические кривые (рис. 3), отражающие зависимость изменения величины сорбции от времени.

Анализируя полученные зависимости, очевидно, что через пять часов от начала опыта достигается значение предельной сорбции Fe²⁺ сорбентом ИПИ-Т.

Полученные экспериментальные данные изменения концентрации металла во времени $c = f(\tau)$ были обработаны расчетными и графическими методами с использованием дифференциальной и интегральной форм основного кинетического уравнения. Расчеты и графические зависимости свидетельствуют о том, что для процесса сорбции катионов железа сорбентом

Таблица 1. Зависимость величины адсорбции и константы скорости от температуры

| Масса навески ИПИ-Т, г | 293 К | | 303 К | | 313 К | |
|------------------------|---------|---|---------|---|---------|---|
| | А, мг/г | Константа скорости $k \cdot 10^5, c^{-1}$ | А, мг/г | Константа скорости $k \cdot 10^5, c^{-1}$ | А, мг/г | Константа скорости $k \cdot 10^5, c^{-1}$ |
| 2,0 | 8,4 | 3,1 | 8,6 | 4,2 | 8,9 | 5,1 |
| 1,0 | 10,5 | 2,6 | 12,5 | 3,7 | 15,2 | 4,5 |
| 0,75 | 12,4 | 2,5 | 14,9 | 3,2 | 20,3 | 4,3 |
| 0,5 | 20,8 | 2,0 | 23,1 | 2,8 | 27,9 | 4,1 |
| 0,25 | 26,3 | 1,9 | 32,2 | 2,5 | 34,0 | 3,9 |

ИПИ-Т формальный порядок реакции в большинстве случаев, как правило, близок к единице. Вычисленные значения констант скоростей для различных температур и навесок сорбента ИПИ-Т приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1, следует, что с ростом температуры возрастает значение константы скорости, а следовательно и увеличивается скорость сорбции. При повышении температуры на 10 °С увеличивается не только скорость процесса в среднем 1,2–1,4 раза, но и величина сорбции в 1,2 раза. Наибольшее значение величины сорбции и наименьшее значение скорости процесса соответствует массе навески сорбента 0,25 г при всех исследуемых температурах. Очевидно, что величина сорбции катионов тем выше, чем более доступная для этих катионов поверхность сорбента ИПИ-Т.

Для нахождения значений кажущейся энергии активации применяли уравнение Аррениуса, которое показывает, что натуральный логарифм константы скорости ($\ln k$) линейно зависит от обратной абсолютной температуры ($1/T$). По тангенсу угла наклона прямых в так называемых аррениусовых координатах $\ln k = f(1/T)$ определяли энергию активации E_a (табл. 2).

Таблица 2. Значения кажущейся энергии активации

| Масса навески ИПИ-Т, г | Уравнение зависимости $\ln k = f(1/T)$ | Энергия активации $E_a, \text{кДж/моль}$ | Коэффициент корреляции |
|------------------------|--|--|------------------------|
| 2,0 | $\ln k = -2500 (1/T) - 1,863$ | 20,785 | 0,986 |
| 1,0 | $\ln k = -2800 (1/T) - 1,013$ | 23,279 | 0,973 |
| 0,75 | $\ln k = -2850 (1/T) - 0,921$ | 23,694 | 0,995 |
| 0,5 | $\ln k = -3700 (1/T) + 1,750$ | 30,761 | 0,997 |
| 0,25 | $\ln k = -3750 (1/T) + 1,845$ | 31,177 | 0,974 |

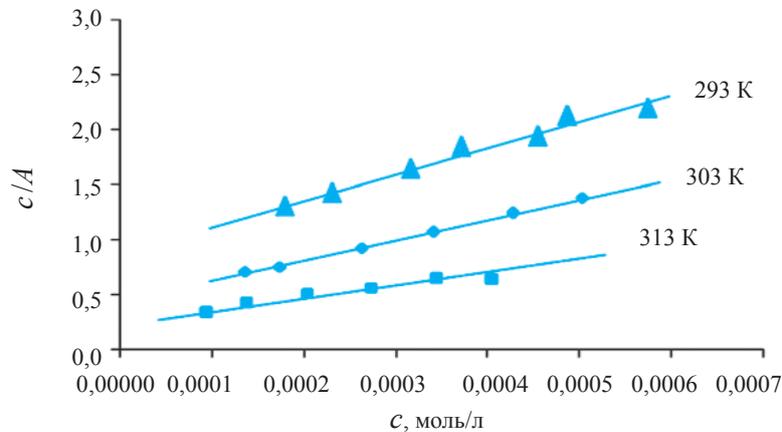


Рис. 4. Изотермы сорбции Лэнгмюра в линейаризованном виде.

Анализ табличных данных показывает, что чем меньше значение активации, тем больше константа скорости, а следовательно и больше скорость сорбции катионов железа.

В целом изотерма сорбции описывается уравнением изотермы сорбции Лэнгмюра, которое адекватно для описания процесса достижения предельного значения сорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c},$$

где A – текущая величина адсорбции, моль/г;

A_{∞} – предельная величина адсорбции, моль/г;

K – константа адсорбционного равновесия;

c – концентрация раствора, моль/л.

На рис. 4 представлена зависимость изотермы сорбции Лэнгмюра при разных температурах в линейных координатах. Из рисунка определяли предельную сорбцию A_{∞} и константу сорбционного равновесия K , значения которых представлены в табл. 3.

Свободную энергию Гиббса рассчитывали по формуле

$$-\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K,$$

где ΔG – энергия Гиббса;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

Таблица 3. Предельная сорбция, константы сорбционного равновесия и свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры

| Температура, К | Предельная адсорбция $A_{\infty} \cdot 10^4$, моль/г | Константа сорбционного равновесия К | Свободная энергия Гиббса ΔG , кДж/моль |
|-------------------|--|--|--|
| 313 | 8,15 | 5700 | -22,505 |
| 303 | 5,49 | 4200 | -21,016 |
| 293 | 4,17 | 2800 | -19,335 |

T – температура реакции, К;

K – константа сорбционного равновесия.

Вычисленные значения энергии Гиббса в интервале температур 293–313 К представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что значения константы сорбционного равновесия значительно больше единицы, что свидетельствует о смещении равновесия процесса сорбции катионов железа в сторону прямой реакции. Силу сорбционного взаимодействия целесообразно оценивать уменьшением свободной энергии ΔG при сорбции вещества в определенных стандартных условиях. Из полученных экспериментальных данных установлено, что сила сорбционного взаимодействия Fe^{2+} сорбентом ИПИ-Т уменьшается с ростом температуры.

Изменение энтальпии сорбции определяли из экспериментальной зависимости константы равновесия сорбции от температуры в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 \cdot T_2}.$$

Изменение энтропии вычисляли по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Полученные значения изменения энтальпии и энтропии представлены в табл. 4.

Таблица 4. Термодинамические показатели сорбции

| Интервал температур, К | Изменение энтальпии ΔH , кДж/моль | Изменение энтропии ΔS , Дж/моль·К |
|---------------------------|--|--|
| 313–303 | -24,443 | -8,71 |
| 303–293 | -29,524 | -31,37 |

Отрицательное значение всех определенных термодинамических параметров еще раз подтверждает, что процесс сорбции идет самопроизвольно при низких температурах, а процесс десорбции при высоких температурах.

Выводы

Установлена возможность извлечения катионов железа (Fe^{2+}) из промывных сточных вод цеха гальванопокрытий с помощью углеродного сорбента ИПИ-Т.

При изучении сорбции в динамических условиях при температуре 293 К установлено, что время защитного действия сорбента ИПИ-Т составляет два часа, далее в течение часа концентрация катионов железа за слоем сорбента остается в пределах ПДК.

При изучении сорбции в статических условиях установлено, что, величина сорбции катионов железа сорбентом ИПИ-Т составляет 0,4 ммоль/г при 293 К; 0,58 ммоль/г при 303 К; 0,61 ммоль/г при 313 К. С помощью уравнения Лэнгмюра определена предельная сорбция Fe^{2+} , которая составляет 0,815 ммоль/г при температуре 313 К.

С использованием дифференциальной и интегральной форм основного кинетического уравнения расчетными и графическими методами определен формальный порядок реакции сорбции, а также вычислены значения констант скоростей для различных температур и навесок сорбента ИПИ-Т.

Определены кажущиеся энергии активации, значения которых изменяются от 20,785 до 31,177 кДж/моль в зависимости от массы сорбента. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции: свободная энергия Гиббса, изменение энтальпии и энтропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2098176 РФ. Способ получения углеродного сорбента / С.Б. Леонов, Б.И. Зельберг, В.В. Елшин, В.И. Дударев, Л.М. Ознобихин, О.И. Рандин, А.Ф. Ращенко, И.С. Петренко; опубл. 10.12.1997. Бюл. № 34.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2002. 366 с.
3. Филатова Е.Г., Дударев В.И., Сырых Ю.С., Нгуен Нгок Ань Туан. Извлечение ионов железа (II) из водных растворов углеродными сорбентами // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 8. С. 42–46.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 463 с.

Сведения об авторах:

Филатова Елена Геннадьевна, докторант, к. т. н., доцент, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: efila@list.ru

Дударев Владимир Иванович, д. т. н., профессор, кафедра общеобразовательных дисциплин, факультет заочно-вечерний, Иркутский государственный технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: vdudarev@istu.edu

Соболева Алена Алексеевна, учебный мастер, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: alensobo@yandex.ru

Помазкина Ольга Ивановна, аспирант, кафедра химии и пищевой технологии, химико-металлургический факультет, Иркутский государственный технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: olga_pomazkina@mail.ru