

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ (НА ПРИМЕРЕ ТОО «АКТОБЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»)

Л. А. Николаева, Н. Е. Айкенова

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия

Рецензент д-р техн. наук, доцент И. Г. Шайхиев

Ключевые слова: адсорбция; гранулированный сорбционный материал; карбонатный шлам; механизм адсорбции; нефтеперерабатывающие предприятия; сточные воды; фенолы.

Аннотация: Изучен механизм адсорбционной очистки сточных вод нефтеперерабатывающего производства от фенолов модифицированным карбонатным шламом химводоподготовки (ХВП). Фенолы в сточных водах являются чрезвычайно токсичными веществами. В законодательном порядке санитарно-гигиеническими нормами установлена предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде, которая составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$. Предложена технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод от фенолов модифицированным карбонатным шламом, который является многотоннажным отходом энергетики. Рассчитан адсорбционный фильтр для эффективной доочистки на ТОО «Актобе нефтепереработка».

Одной из проблем охраны окружающей среды является ее загрязнение фенолсодержащими сточными водами. Фенолы не разлагаются и токсичны для людей, растений и животных [1].

Фенольные соединения присутствуют в сточных водах различных отраслей промышленности, таких как производство фенола кумольным методом, в лакокрасочной промышленности, нефтепереработке, нефтехимии, фармацевтике, коксовании, производстве смол, пластмасс, целлюлозы, бумаги и изделий из древесины. Загрязненные сточные воды содержат фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и его гомологи: одноатомные – крезол $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$, ксиленол $\text{C}_8\text{H}_8\text{OH}$; двухатомные – $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2$ (гидрохинон, резорцин, пирокатехин) [2 – 4].

Николаева Лариса Андреевна – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология воды и топлива»; Айкенова Нурия Еркиновна – аспирант кафедры «Технология воды и топлива», e-mail: twgrx99@mail.ru, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия.

В последние годы сформировалось актуальное направление в области охраны окружающей среды – использование отходов производства в качестве материальных ресурсов, в том числе и для очистки сточных вод (СВ) промышленных предприятий. В настоящее время в данных технологиях используются промышленно выпускаемые активированные угли. Для снижения антропогенного воздействия на окружающую среду и себестоимости процесса очистки СВ рассматривается возможность использования отходов производства для очистки сточных вод от фенола. К таким сорбционным материалам предъявляются определенные требования: соответствующая степень очистки на уровне промышленных адсорбентов, размер частиц, сопоставимый с промышленными образцами, невысокая стоимость.

В работе в качестве сорбционного материала выбран карбонатный шлам химводоподготовки (ХВП) АО «Актобе ТЭЦ». Рентгенографический качественный фазовый анализ на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальцит CaCO_3 – 73 %, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 8 %, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 1 %, кварц SiO_2 – 0,5 %, прочие вещества – 17,4 % [5].

На основе карбонатного шлама разработан модифицированный гранулированный сорбционный материал (ГрСМ-1), предназначенный для очистки СВ от фенолов на ТОО «Актобе нефтепереработка». В ранних работах [5] определены технологические характеристики полученного сорбционного материала ГрСМ-1 – насыпная плотность, влажность, удельная поверхность, суммарный объем пор, водопоглощение, адсорбционная емкость по метиленовому голубому и йоду, исследованы физико-химические свойства – адсорбционная емкость, рассчитана динамическая сорбционная емкость.

Для изучения механизма процесса адсорбции проведен эксперимент в статических условиях при различных температурах (293, 313, 323 и 333 К). На рисунках 1, 2 построены изотермы и изостеры адсорбции фенола из модельных растворов с исходной концентрацией 100 мг/дм^3 сорбционным материалом ГрСМ-1 [6].

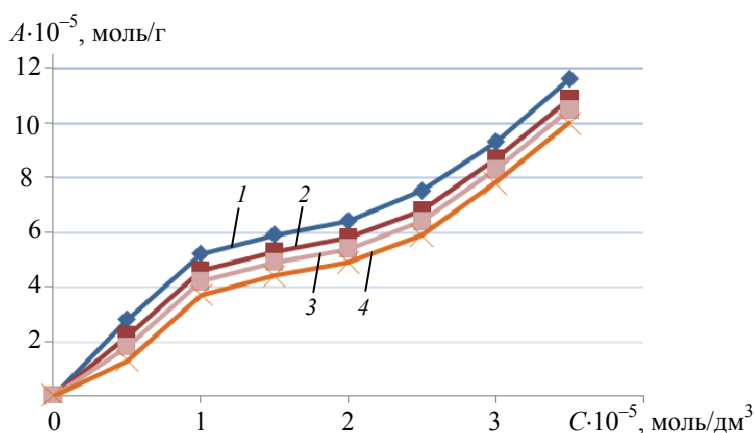


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола ГрСМ-1 при различных температурных значениях, К:
1 – 293; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333

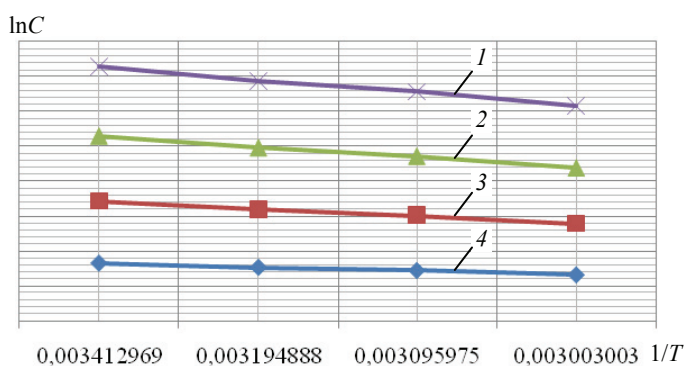


Рис. 2. Изостеры адсорбции фенола ГрСМ-1 при разных температурных значениях:
 1 – $2,5 \cdot 10^{-5}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1,0 \cdot 10^{-5}$.

Изотерма адсорбции относится к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы обычно встречается в присутствии микро- и макропор.

Изостеры показывают взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости сорбента. Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбционной емкости материала по отношению к фенолу, что характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о физической природе сил, удерживающих адсорбированные молекулы фенола на поверхности ГрСМ-1. Рассчитана теплота адсорбции процесса на основе изостерического метода при применении уравнения Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)} = -Q/R, \quad (1)$$

где C – равновесная концентрация нефтепродуктов в растворе, моль/дм³; T – температура, К; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль; R – молярная газовая постоянная, $R = 8,341$ Дж/(моль·К).

Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется по уравнению

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)}. \quad (2)$$

Результаты, приведенные в табл. 1, показали, что при увеличении температуры величина дифференциальной теплоты адсорбции уменьшается.

Таблица 1

Дифференциальные теплоты адсорбции фенола на ГрСМ-1

Дифференциальная теплота сорбции Q , кДж/моль	Адсорбционная емкость, $A \cdot 10^{-5}$, моль/г
10,4	1,0
4,64	1,5
3,83	2,0
0,13	2,5

Рассчитана энергия Гиббса адсорбции фенола по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln K_L, \quad (3)$$

где ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль; T – температура, К; K_L – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра.

Результаты расчета показывают, что полученные значения энергии Гиббса с повышением температуры изменяются незначительно (табл. 2). Данные значения подтверждают самопроизвольное протекание адсорбции фенола на ГрСМ-1.

Исследована кинетика адсорбции фенола при различных температурах. По полученным результатам построены кинетические кривые при разных температурах (рис. 3). На восходящем участке кинетической кривой скорость адсорбции максимальна, на горизонтальном – стремится к нулю. Адсорбция рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Расчет константы скорости адсорбции проводится по кинетическому уравнению, используя экспериментальные данные. Построены графические зависимости $\lg C = f(\tau)$ (рис. 3, б).

Уравнения скорости реакции для адсорбции в дифференциальной (4) и интегральной (5) формах имеют следующий вид:

$$\frac{dC}{d\tau} = k(C_0 - C); \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C}{C_0}, \quad (5)$$

где k – константа скорости адсорбции, с^{-1} ; C_0 , C – исходная и текущая концентрации фенолов соответственно, моль/дм^3 ; τ – время адсорбции, с^{-1} .

Константа скорости адсорбции определена по углу наклона прямой в соответствии с уравнением (5). Ниже представлены результаты расчета константы скорости:

Температура, К	293	313	323	333
$K \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	0,35	0,343	0,34	0,33

С повышением температуры константа скорости адсорбции фенолов уменьшается, что характерно для неактивированной адсорбции.

Таблица 2

Влияние температуры на постоянные Ленгмюра и энергию Гиббса при адсорбции фенола сорбционным материалом ГрСМ-1

Параметр	Температура, К			
	293	313	323	333
$A_m \cdot 10^5, \text{г/моль}$	6,40	5,8	5,4	4,90
$K_L \cdot 10^{-3}$	4,07	3,9	4,0	3,93
$\Delta G, \text{кДж/моль}$	-3,18	-3,5	-3,7	-3,77

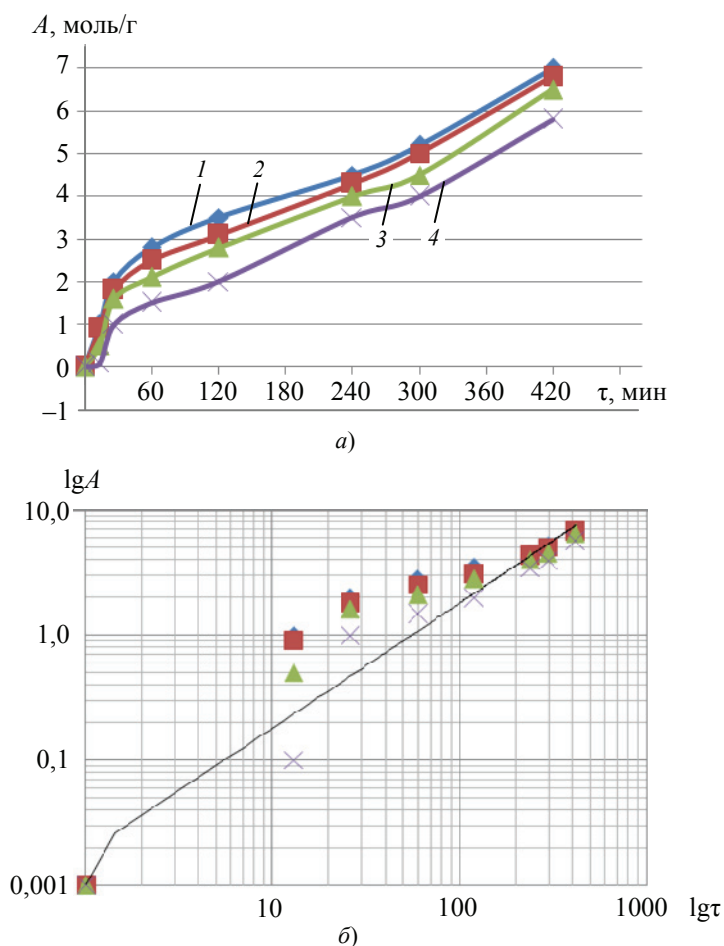


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции фенола при различных температурах (а) и их логарифмический вид (б):
 1 – 293; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333

При адсорбции не все молекулы могут проникать в поры, а лишь те, которые обладают избытком энергии – энергией активации E_a . Расчет проводится по уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6)$$

Определена дифференциальная теплота адсорбции по уравнению Клаузиуса–Клайперона [6]. Результаты представлены на рис. 4.

Рассчитанное значение кажущейся энергии активации $E_a = 15,4$ кДж/моль свидетельствует о протекании процесса физической адсорбции. Процесс адсорбции фенола исследовали с помощью гранулированного ГрСМ-1.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция органических примесей в динамических условиях. На рисунке 5 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях. В ходе эксперимента определены динамическая сорбционная (ДСЕ) и полная сорбционная емкости (ПСЕ) ГрСМ-1 (табл. 3).

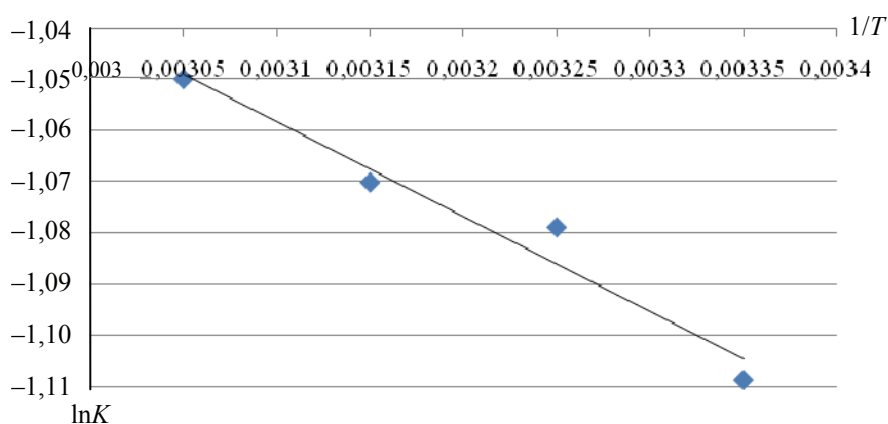


Рис. 4. Графический метод расчета энергии активации процесса адсорбции фенола ГрСМ-1

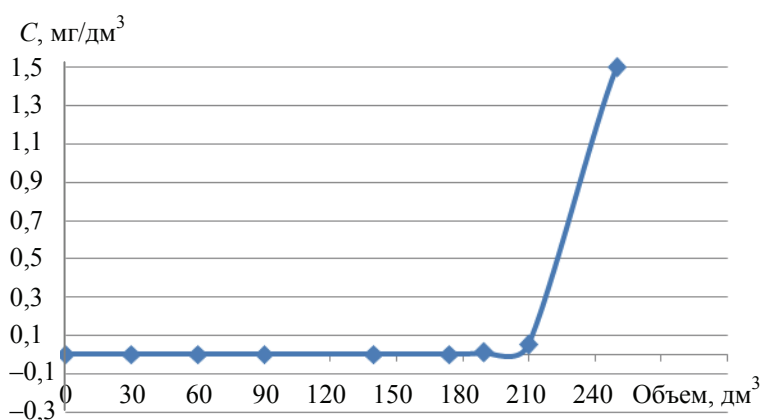


Рис. 5. Выходная кривая адсорбции фенола ГрСМ-1 в динамических условиях

Таблица 3

Значение динамической сорбционной емкости и полной сорбционной емкости ГрСМ

Показатель, мг/г	Значение	Объем пропущенной воды, дм³
ДСЕ	4,8	174,5
ПСЕ	6,9	250,4

По уравнению Шилова рассчитано время τ и коэффициент K защитного действия слоя ГрСМ: $\tau = 95,2$ ч; $K = 612,6$ ч/м [5, 6].

Для очистки СВ на ТОО «Актобе нефтепереработка» от фенолов предлагается технологическая схема с производительностью $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ [5, 7], включающая в себя последовательно пять этапов:

- 1) подкисление СВ серной кислотой;

- 2) адсорбционная очистка;
- 3) экстракция ацетофеноном;
- 4) регенерация экстрагента;
- 5) выпаривание обесфеноленной воды.

Основным оборудованием технологической схемы очистки СВ ТОО «Актобе нефтепереработка» является адсорбционный фильтр. В адсорбционный фильтр предлагается загружать ГрСМ-1. Проведен расчет фильтра. По техническим параметрам, представленным в табл. 4, подобран адсорбционный фильтр согласно [8, 9].

Расчет ФСУ 3,0–0,6 проведен в работе [5] согласно [10 – 14]. Сорбционный фильтр представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, который состоит из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки (рис. 6).

Габаритные размеры адсорбционного фильтра: диаметр – 3020 мм, диаметр с учетом смотровых окон – 3580 мм, диаметр с учетом внешних трубопроводов – 3520 мм, высота – 5405 мм, высота загрузки адсорбционного материала – 2500 мм.

Для изучения механизма процесса адсорбции фенола из модельных растворов с исходной концентрацией фенола 100 мг/дм^3 сорбционным материалом ГрСМ-1 проведен эксперимент в статических условиях при различных температурах (293, 313, 323 и 333 К). Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбционной емкости материала по отношению к фенолу, что характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о физической природе сил, удерживающих адсорбированные молекулы фенола на поверхности ГрСМ-1.

Построенные при исследовании кинетики адсорбции фенола при различных температурах кинетические кривые показывают, что с повышением температуры константа скорости адсорбции фенола уменьшается.

Таблица 4

**Технические характеристики
адсорбционного фильтра типа ФСУ 3,0–0,6**

Параметр	Значение
Производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$	120
Давление, МПа:	
рабочее	0,6
пробное	0,9
Температура рабочей среды, °С	2...40
Внутренний объем, м^3	26,4
Масса, кг:	
фильтрующей загрузки	34210
аппарата	5983

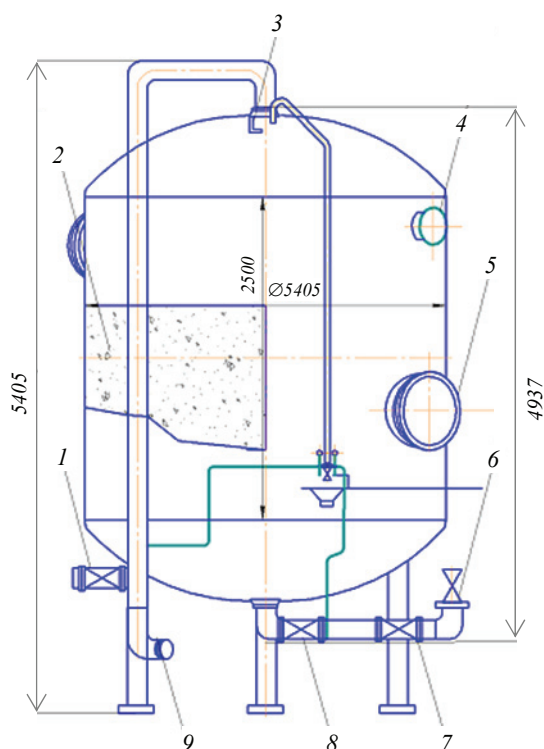


Рис. 6. Вертикальный адсорбционный фильтр типа ФСУ 3,0–0,6:

1, 6 – трубопроводы для подачи воды на очистку и промывной воды соответственно; 2 – слой зернистого фильтрующего материала; 3 – верхнее распределительное устройство; 4, 5 – контрольный эллиптический и круглый лазы соответственно; 7, 8, 9 – трубопроводы для отвода первого фильтрата, очищенной и промывочной воды соответственно

Предложена технологическая схема очистки СВ на ТОО «Актобе нефтепереработка» от фенолов, рассчитан адсорбционный фильтр типа ФСУ 3,0–0,6 с производительностью 120 м³/ч. Эффективность очистки составляет более 90 %.

Список литературы

1. Studies on Different Methods for Removal of Phenol in Waste Water / S. Lakshmi, M. Harshitha, G Vaishali [er al.] // International Journal of Science, Engineering and Technology Research. – 2016. – Vol. 5, Issue 7. – P. 2488 – 2496.
2. Michałowicz, J. Phenols – Sources and Toxicity / J. Michałowicz, W. Duda // Polish Journal of Environmental Studies. – 2007. – Vol. 16, No. 3. – P. 347 – 362.
3. Impact of Industrial Effluents on Soil Health and Agriculture – Indian Experience: Part I – Distillery and Paper Mill Effluents / P. K. Chonkar, S. P. Datta, H. C. Joshi, H. Prathak // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2000. – Vol. 59 (05). – P. 350 – 361.
4. Phenol Removal from Industrial Wastewaters: a Short Review / S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur [er al.] // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 53. – P. 2215 – 2234.
5. Айкенова, Н. Е. Очистка промышленных сточных вод от фенолов / Н. Е. Айкенова, Л. А. Николаева // Вопр. соврем. науки и практики университет им. В. И. Вернадского. – 2019. – № 3 (73). – С. 9 – 18. doi: 10.17277/voprosy.2019.03.pp.009-018

6. Николаева, Л. А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом : дис. ... д-ра техн. наук : 03.02.08 / Николаева Лариса Андреевна. – Казань, 2016. – 267 с.
7. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы : учеб. пособие / Ю. И. Шумяцкий. – М. : Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.
8. Каталог-перечень оборудования. Оборудование котельно-вспомогательное. Том 2. КПО-01.05.12-05. – М. : ФГУП «Государственный проектный институт специального строительства», 2005. – 124 с.
9. ОСТ 24.271.26–74. Фильтры сорбционные угольные. Конструкция и основные размеры. Технические требования. – М. : Министерство тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения, 1974. – 9 с.
10. Лупейко, Т. Г. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) / Т. Г. Лупейко, Е. М. Баян, М. О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 87 – 91.
11. Николаева, Л. А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама / Л. А. Николаева, М. А. Голубчиков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 7. – С. 51 – 58.
12. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н. И. Лихачев, И. И. Ларин, С. А. Хаскин [и др.] ; под общ. ред. В. Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1981. – 639 с.
13. Лаптев, А. Г. Модели пограничного слоя и расчет теплообменных процессов / А. Г. Лаптев. – Казань : Изд-во Казанского ун-та, 2007. – 500 с.
14. Ларин, Б. М. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б. М. Ларин, Е. Н. Бушуев. – М. : МЭИ, 2000. – 310 с.

References

1. Lakshmi S., Harshitha M., Vaishali G., Keerthana S.R., Rhea Muthappa Studies on Different Methods for Removal of Phenol in Waste Water, *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 2016, vol. 5, issue 7, pp. 2488-2496.
2. Michałowicz J., Duda W. Phenols - Sources and Toxicity, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, vol. 16, no. 3, pp. 347-362.
3. Chonkar P.K., Datta S.P., Joshi H.C., Prathak H. Impact of Industrial Effluents on Soil Health and Agriculture – Indian Experience: Part I - Distillery and Paper Mill Effluents, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2000, vol. 59 (05), pp. 350-361.
4. Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrh E. Phenol Removal from Industrial Wastewaters: a Short Review, *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 53, pp. 2215-2234.
5. Aykenova N.Ye., Nikolayeva L.A. [Purification of industrial waste water from phenols], *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo* [Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University], 2019, no. 3 (73), pp. 9-18, doi: 10.17277/voprosy.2019.03.pp.009-018 (In Russ., abstract in Eng.)
6. Nikolayeva L.A. *PhD Dissertation (Technical)*, Kazan, 2016, 267 p. (In Russ.)
7. Shumyatskiy Yu.I. *Adsorbtsionnyye protsessy: ucheb. posobiye* [Adsorption processes: textbook allowance], Moscow: Izdatel'stvo RKHTU im. Mendeleeva, 2005, 164 p. (In Russ.)
8. *Katalog-perechen' oborudovaniya. Oborudovaniye kotel'no-vspomogatel'noye. Tom 2. KPO-01.05.12-05* [Catalog-list of equipment. Boiler-auxiliary equipment. Volume 2. KPO-01.05.12-05], Moscow: FGUP «Gosudarstvennyy proyektnyy institut spetsial'nogo stroitel'stva», 2005, 124 p. (In Russ.)

9. OST 24.271.26-74. *Fil'try sorbtsionnyye ugol'nyye. Konstruktsiya i osnovnyye razmery. Tekhnicheskiye trebovaniya* [OST 24.271.26-74. Sorption charcoal filters. Construction and main dimensions. Technical requirements], Moscow: Ministerstvo tyazhelogo, energeticheskogo i transportnogo mashinostroyeniya, 1974, 9 p. (In Russ.)

10. Lupeyko T.G., Bayan Ye.M., Gorbunova M.O. [Research of technogenic carbonate-containing waste for the purification of aqueous solutions of nickel (II) ions], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2004, vol. 77, no. 1, pp. 87-91. (In Russ., abstract in Eng.)

11. Nikolayeva L.A., Golubchikov M.A. [Purification of industrial wastewater from oil products with modified sorption materials based on carbonate sludge], *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary technology], 2016, no. 7, pp. 51-58. (In Russ., abstract in Eng.)

12. Likhachev N.I., Larin I.I., Khaskin S.A. [et al.], Samokhin V.N. [Ed.] *Spravochnik proyektirovshchika. Kanalizatsiya naseleennykh mest i promyshlennykh predpriyatiy* [Designer handbook. Sewerage of populated areas and industrial enterprises], Moscow: Stroyizdat, 1981, 639 p. (In Russ.)

13. Laptsev A.G. *Modeli pogrannichnogo sloya i raschet teplomassoobmennyykh protsessov* [Models of the boundary layer and calculation of heat and mass transfer processes], Kazan': Izdatel'stvo Kazanskogo universiteta, 2007, 500 p. (In Russ.)

14. Larin B.M., Bushuyev Ye.N. *Osnovy matematicheskogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov obrabotki teplonosityelya na TES i AES* [Fundamentals of mathematical modeling of chemical-technological processes of processing coolant at thermal power plants and nuclear power plants], Moscow: MEI, 2000, 310 p. (In Russ.)

The Mechanism of Adsorptive Purification of Industrial Waste Water from Phenols (the Example of Aktobe Oil Refining LLP)

L. A. Nikolaeva, N. E. Aikenova

Kazan State Energy University, Kazan, Russia

Keywords: adsorption; granular sorption material; carbonate sludge; adsorption mechanism; oil refining enterprises; wastewater; phenols.

Abstract: The mechanism of adsorptive purification of oil refining wastewater from phenols by modified carbonate sludge of chemical water treatment (CWT) has been studied. Phenols in wastewater are extremely toxic substances. In the legislative order, the sanitary and hygienic standards set the maximum permissible concentration (MPC) of phenol in water, which is 0.001 mg/dm³. A process scheme of adsorption purification of wastewater from phenols with modified carbonate sludge, which is a large-tonnage waste from the power industry, is proposed. An adsorption filter has been designed for effective additional cleaning at Aktobe Oil Refining LLP.

© Л. А. Николаева, Н. Е. Айкенова, 2020