

УДК 541 (542)

Сорбционная очистка растворов от нафтеновой кислоты

П.Н. Девяткин

*Мончегорский филиал МГТУ, кафедра естественнонаучных
и общепрофессиональных дисциплин*

Аннотация. В работе рассмотрен вопрос очистки отработанных или промежуточных растворов предприятий химического, металлургического, горнодобывающего и горно-перерабатывающего профиля от нафтеновых кислот сорбционным методом. Впервые испытан более эффективный сорбент – спецткань ПМ. В ходе экспериментальных исследований установлено, что спецткань ПМ обладает большей эффективностью при удалении нафтеновых кислот из растворов. Кроме того, применение этого сорбента на практике имеет ряд существенных преимуществ: не требует специального подкисления очищаемого раствора; обладает большей сорбционной емкостью; сопровождается меньшими механическими потерями при промышленной эксплуатации сорбента (общее преимущество тканевых сорбентов по сравнению с твердыми зернистыми материалами, например, углем, смолами и др.).

Abstract. In the paper the problem of cleaning of spent or intermediate solutions of chemical, metallurgical, mining and mining-refining enterprises from naphthenic acids by sorption method has been considered. For the first time a more effective sorbent – special tissue PM – has been tested. During experimental researches it has been established that the special tissue PM has the greater efficiency at deleting petroleum acids from solutions. Besides the application of this sorbent has a number of essential advantages: does not demand special acidification of cleaned solution; has greater sorbate capacitance.

Ключевые слова: сорбция, нафтеновая кислота, сорбент

Keywords: sorption, naphthenic acid, sorbent

1. Введение

Отработанные или промежуточные растворы предприятий химического, металлургического, горнодобывающего и горно-перерабатывающего профиля, использующие в своих технологиях нафтеновые кислоты, в большинстве случаев требуют снижения концентрации данного реагента до требуемых уровней. Целью настоящей работы являлся поиск более эффективного сорбента в сравнении с традиционными (активированный уголь и др.) для решения указанной важной технологической задачи. В качестве модельного раствора, подобного по своим параметрам промышленным, принят водный раствор с содержанием нафтеновой кислоты ~5 мг/л и щелочностью $pH=8,5-8,7$.

2. Результаты исследований

В этих условиях нафтеновая кислота представлена преимущественно анионами нафтенатов в растворе, т.к. соответствующая величина $pK_a=5,1$. Очистка от нафтеновой кислоты осуществлялась сорбционным методом (Смирнов, 1982). В качестве сорбентов испытаны традиционно применяемый для этой цели активированный уголь и спецткань типа ПМ, ранее рекомендованная для очистки вод от неионогенных нефтепродуктов (Клемятов и др., 1999; Клемятов, 2000).

Сорбционную очистку осуществляли в динамическом (непрерывном) режиме на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Учитывая возможные колебания содержания нафтеновой кислоты в воде, исходным раствором для опытов сорбционной очистки являлся раствор с искусственно увеличенной концентрацией нафтеновой кислоты в ~2 раза до 9,48 мг/л. Первоначальными опытами установлено влияние линейной скорости прохождения очищаемой воды через сорбционную колонну и величины pH исходного продукта для обоих сравниваемых сорбентов.

С увеличением линейной скорости потока очищаемой воды через сорбционную колонну остаточное содержание нафтеновой кислоты после сорбции несколько возрастает, причем наиболее интенсивно при скоростях более 1,5 м/час. Поэтому все последующие опыты сорбционной очистки проводили при линейной скорости потока воды в колонне, равной 1,2 м/час.

Влияние pH на полноту очистки при использовании обоих сравниваемых сорбентов иллюстрировано зависимостями на рис. 2. С уменьшением pH величина сорбции возрастает. При использовании активированного угля требуемая глубина очистки (остаточное содержание нафтеновой кислоты меньше соответствующих ПДК) достигается при $pH<5$, т.е. в условиях преимущественно молекулярной формы нафтеновой кислоты в растворе. Это обстоятельство требует подкисления раствора

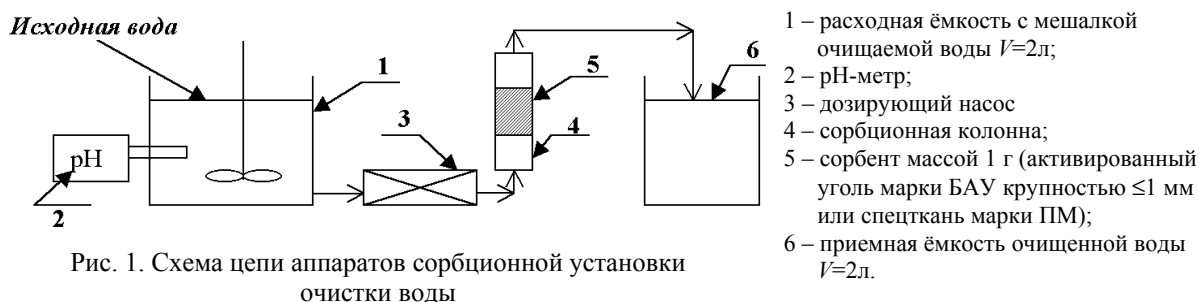


Рис. 1. Схема цепи аппаратов сорбционной установки очистки воды

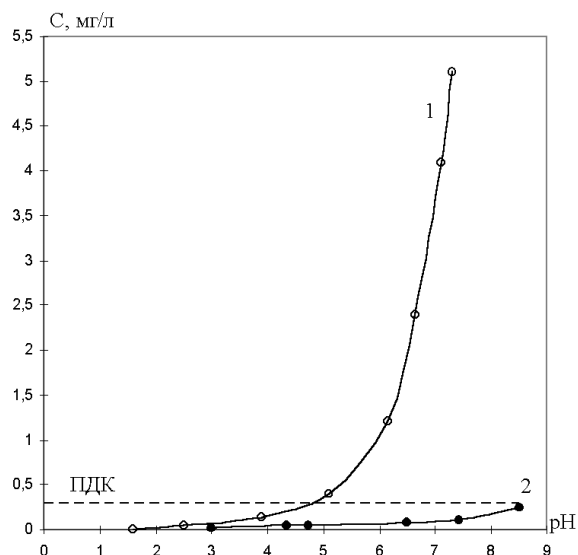


Рис. 2. Влияние рН на остаточную концентрацию нефтенной кислоты (С) после сорбции активированным углем (1) и спецканью ПМ (2)

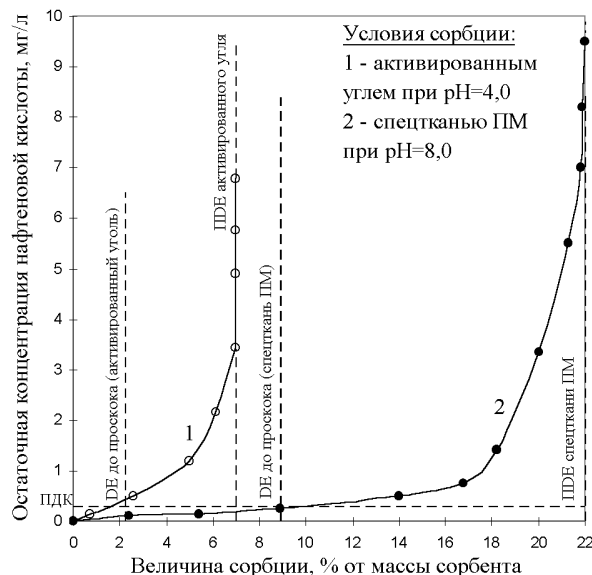


Рис. 3. Выходные кривые сорбции нефтенной кислоты при использовании в качестве сорбентов активированного угля (1) и спецкани ПМ (2)

перед сорбцией, т.к. в камерном продукте флотационной очистки величина рН=8,5-8,7, что не свидетельствует в пользу применения активированного угля. При использовании спецкани ПМ требуемая глубина очистки достигается во всем исследованном диапазоне рН $\leq 8,5$. Спецкань ПМ эффективно сорбирует нефтенную кислоту как в её молекулярной, так и в ионной формах в растворе, что не требует специального подкисления камерного продукта флотационной очистки.

Для сопоставления сорбционной способности сравниваемых сорбентов определена их полная динамическая емкость (ПДЕ) и динамическая емкость (ДЕ) до проскока. За концентрацию проскока принята величина ПДК=0,3 мг/л нефтенной кислоты (НР) для рыбохозяйственных водоемов. Сорбцию активированным углем проводили при подкислении исходного продукта до рН $\approx 4,0$, а спецканью ПМ – без подкисления при рН=8,0. Сорбционные ёмкости сравниваемых сорбентов определяли по выходным кривым в координатах остаточная концентрация НР (мг/л) – величина сорбции (% от массы сорбента), приведенным на рис. 3.

Как следует из приведенных данных, для активированного угля ДЕ до проскока составляет $\sim 2,4$ %, а ПДЕ $\approx 7,1$ %. Соответствующие величины при использовании спецкани ПМ в 3-3,75 раза выше и составляют ДЕ до проскока $\sim 9,0$ %, а ПДЕ $\approx 21,7$ %.

На основании полученных экспериментальных данных в качестве сорбента нефтенной кислоты и её водорастворимых солей рекомендовано использовать спецкань ПМ.

Спецкань ПМ поддается регенерации. При промывке полностью насыщенной спецкани ПМ 0,1N водным раствором гидроксида натрия степень регенерации составляет 81,1 %. Спецкань ПМ разработана СПбГУ технологии и дизайна и рекомендована как сорбент неионогенных нефтепродуктов. В настоящей работе она впервые использована для сорбции ионогенных анионоактивных гетерополярных веществ, каковыми являются нефтенная кислота и её водорастворимые мыла. Поэтому определенный научный интерес представляют основные закономерности данного вида сорбции.

Изотерма адсорбции нафтеновой кислоты спецтканью ПМ приведена на рис. 4. При остаточной концентрации нафтеновой кислоты в растворе менее $\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ (0,11 мг/л) имеет место линейная зависимость величин сорбции (Γ , моль/кг) от концентрации (C , моль/м³), т.е. $\Gamma = K_G \cdot C$; где K_G (м³/кг) – величина, часто называемая константой Генри, имея в виду аналогию с законом Генри для зависимости давления насыщенного пара растворенного компонента от его концентрации в растворе (Каранетьяни, Дракин, 1994). Константа Генри, рассчитанная как среднеарифметическая по экспериментальным данным в области остаточных концентраций нафтеновой кислоты, меньших $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м (область Генри), составляет величину, равную:

$$K_G = \frac{0,17}{0,2} + \frac{0,33}{0,4} + \frac{0,47}{0,5} * 10^3 = 0,87 * 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

По данным изотермы сорбции (рис. 4) величина предельной сорбции (Γ_∞), отвечающая ПДЕ, равна $\Gamma_\infty = 0,95$ моль/кг.

На рис. 5 показано, что сорбция нафтеновой кислоты спецтканью ПМ в динамическом режиме при малых линейных скоростях потока раствора в сорбционной колонне (1,2 м/час) подчиняется уравнению Ленгмюра: $\Gamma = \Gamma_\infty [K_L \cdot C / (K_L \cdot C + 1)]$, где K_L – адсорбционная константа Ленгмюра, имеющая размерность обратную концентрации.

При справедливости уравнения Ленгмюра для данного вида сорбции зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ является линейной, что показано на рис. 5. Линейная зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ выражается уравнением:

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_\infty + (1/\Gamma_\infty K_L) \cdot (1/C) \text{ (Фридрихсберг, 1995),}$$

что позволяет графическим путем определить постоянные уравнения Ленгмюра (Γ_∞ и K_L). Графическое нахождение этих постоянных, используя линейную зависимость рис. 5, дает следующие значения этих величин:

- $\Gamma_\infty = 1/1,04 = 0,96$ моль/кг, что отвечает экспериментальным данным изотермы рис. 4;
- $K_L = 1/(tg\alpha \cdot \Gamma_\infty) = 1,04 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{моль}.$

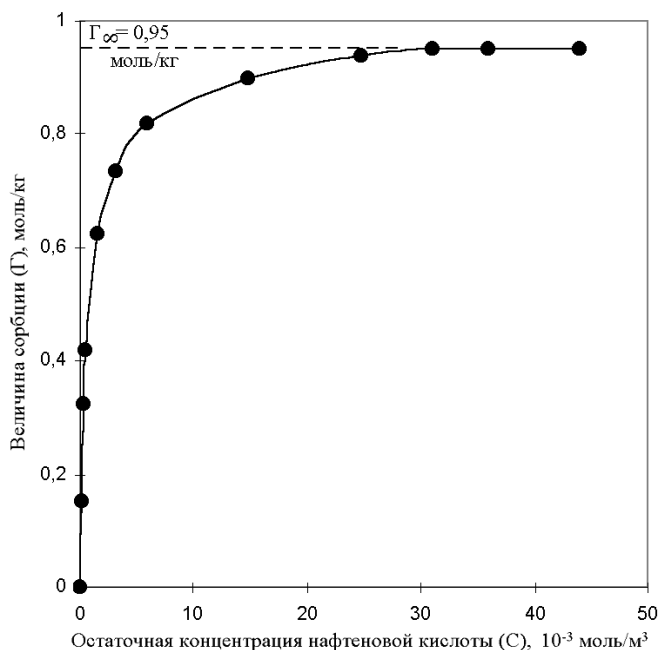


Рис. 4. Изотерма сорбции нафтеновой кислоты спецтканью ПМ

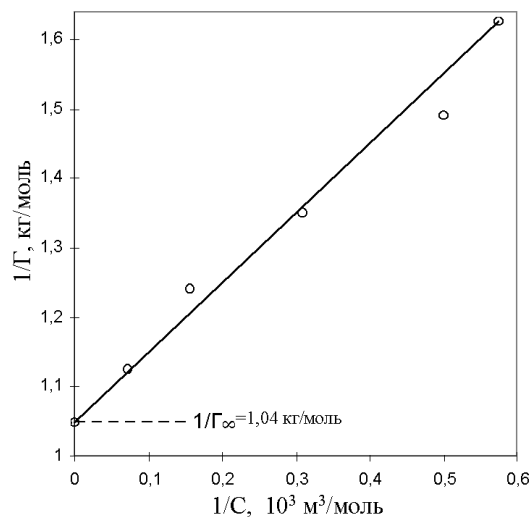


Рис. 5. Зависимость $1/\Gamma = f(1/C)$ для изотермы сорбции рис. 4

Зная величину адсорбционной константы Ленгмюра (K_L), можно определить константу Генри по уравнению:

$$K_G = K_L \Gamma_\infty = 1,04 \cdot 10^3 \cdot 0,96 = 0,99 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Расхождение теоретически вычисленной константы Генри с её величиной, найденной экспериментальным путём, составляет всего $[(0,99 - 0,87)/0,87] \cdot 10^2 = 13,8 \%$, что является вполне приемлемым, учитывая возможность отсутствия равновесных условий при динамическом режиме сорбции в области малых концентраций (области Генри).

3. Заключение

Рассмотренный в данной работе сорбент – спецкань ПМ – обладает большей эффективностью при удалении нефтяных кислот из растворов в сравнении с традиционно применяемыми – активированным углем. Кроме того, применение этого сорбента на практике имеет ряд существенных преимуществ:

- не требует специального подкисления очищаемого раствора;
- обладает большей сорбционной емкостью;
- сопровождается меньшими механическими потерями при промышленной эксплуатации сорбента (общее преимущество тканевых сорбентов по сравнению с твердыми зернистыми материалами, например, углем, смолами и др.).

Литература

- Карапетьянец М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. М., Химия, 632 с., 1994.
- Клемятов А.А.** Изучение основных закономерностей флотации органических жидкостей с целью разработки технологий очистки сточных вод от нефтепродуктов и переработки растворов молибдена (VI). Автореферат кандидатской диссертации. СПб., СПГИ (ТУ), 21 с., 2000.
- Клемятов А.А., Дибров И.А., Воронин Н.Н.** Комбинированная флотационно-сорбционная технология очистки сточных вод от нефтепродуктов. Химическая промышленность, № 7, с.54-58, 1999.
- Смирнов А.Д.** Сорбционная очистка воды. М., Химия, 168 с., 1982.
- Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии. СПб., Химия, 400 с., 1995.