

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Краснова Т.А., Соловьев Н.В., Соловьева Ю.В.

Изучена возможность термической и химической регенерации активных углей после адсорбции диметилформамида из водных растворов. Установлены особенности и температурный интервал термической регенерации активных углей различной природы. Показана эффективность химической регенерации. Для практических целей рекомендовано проводить не более пяти циклов адсорбция – химическая десорбция.

Ключевые слова: активный уголь, водные растворы диметилформамида, регенерация

Вследствие прогрессирующего антропогенного загрязнения водного бассейна проблема очистки сточных вод промышленных предприятий чрезвычайно актуальна. Ранее была предложена адсорбционная технология переработки сточных вод одной из стадий производства диметилформамида (ДМФА) [1]. В качестве сорбентов в данной технологии предлагается использовать активные угли (АУ). Известно, что диметилформамид является канцерогенным веществом, вызывающим появление врождённых патологий. Раздражает слизистые оболочки глаз. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК) диметилформамида – 10 мг/м³.

Одним из факторов определяющих эффективность и экономичность сорбционных технологий является возможности многократного использования углеродных сорбентов. В связи с этим разработка технологии регенерации сорбентов после их использования для очистки сточных вод имеет важное значение.

Традиционно для регенерации активных углей используют термические и реагентные методы.

Низкотемпературная термическая регенерация – обработка сорбента парами или газами при 100-400°C. Термическая регенерация – обработка сорбента при высоких температурах (800-900°C) в атмосфере инертного газа или перегретого водяного пара. Адсорбированные органические вещества при этом удаляются из пор угля и окисляются до газообразных. Под химической регенерацией понимают какую-либо обработку сорбента жидкими или газообразными органическими реагентами при температуре, как правило, не выше 110°C [2].

Нами исследована регенерация активных углей после адсорбции диметилформамида как термическим, так и реагентным ме-

тодами. Объектом исследования являлись образцы промышленного активного угля АГ-5 и СКД-515, которые отличаются природой исходного сырья и способом их получения. Исследованию подвергались образцы активных углей после адсорбции диметилформамида из производственных сточных вод АГ-5_{ДМФА} и СКД-515_{ДМФА}.

Возможность использования термической регенерации определяли методом термогравиметрии.

Исследуемые образцы анализировали на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, I. Erdey при следующих условиях:

- масса навесок 100-300 мг;
- скорость нагревания образцов 2,5 °С/мин;
- чувствительность кривой дифференциального термического анализа (ДТА) 1/1 от максимальной чувствительности.

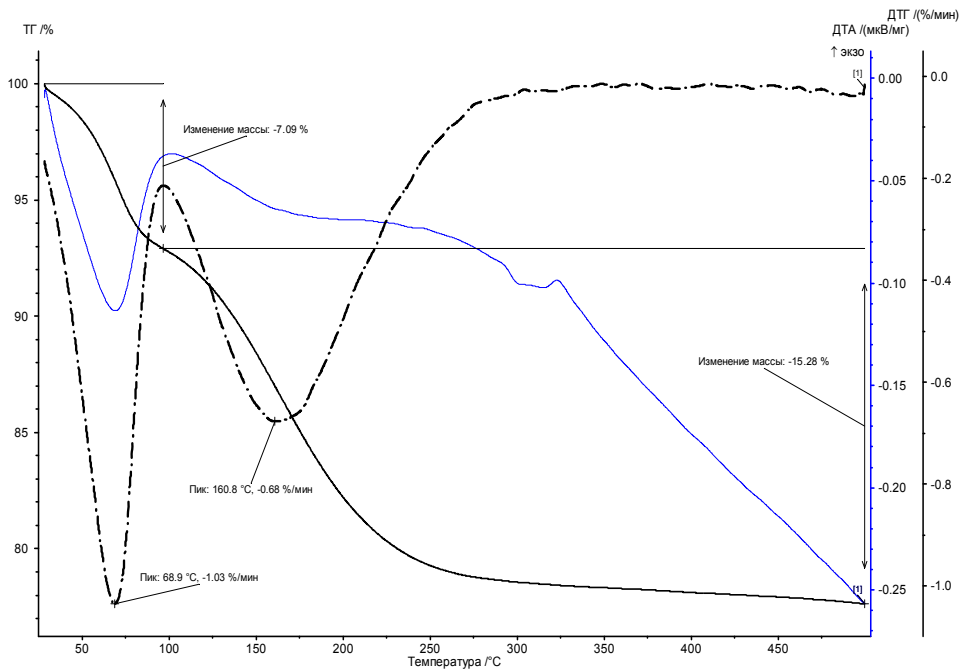
Установка работала автоматически, кривые, характеризующие наблюдаемые изменения, записывались на светочувствительной бумаге, закрепленной на фоторегистрационном барабане. Тигель с исследуемым образцом АУ нагревали в печи дериватографа, температура которой равномерно увеличивалась во времени.

Дериватограф позволял одновременно определять изменение веса образца активного угля (ТГ), скорость изменения веса (ДТГ), изменение теплосодержания (ДТА) и изменение температуры (Т).

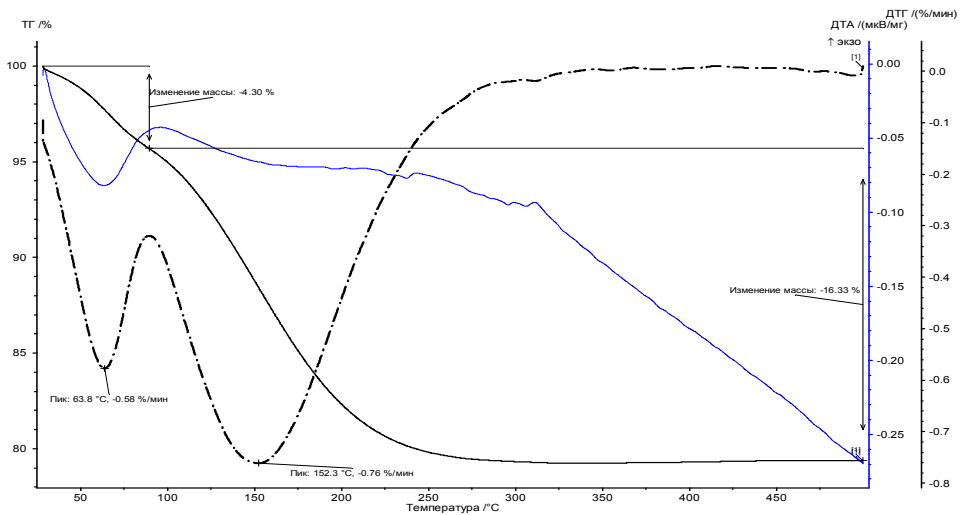
Химическую регенерацию проводили гидроксидом натрия в динамических условиях с концентрацией 2 моль/дм³ (концентрация гидроксида натрия была подобрана предварительными исследованиями). В качестве сорбентов использованы образцы активных углей: АГ-5_{ДМФА}, СКД-515_{ДМФА}.

Для обоснования особенностей процесса десорбции ДМФА на активных углях различной природы были определены параметры пористой структуры.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА



а



б

Рисунок 1 – Дериватограммы активных углей после адсорбции диметилформамида: А: СКД-515, Б: АГ-5.

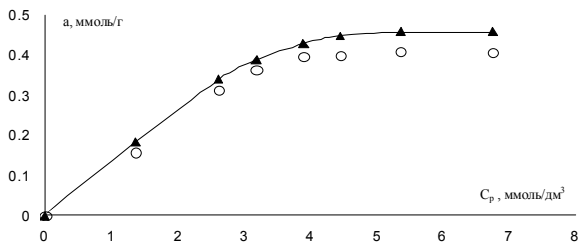


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции ДМФА из водных растворов активными углями: СКД-515 (●), СКД-515 регенер. (○); (4 цикла регенерации).

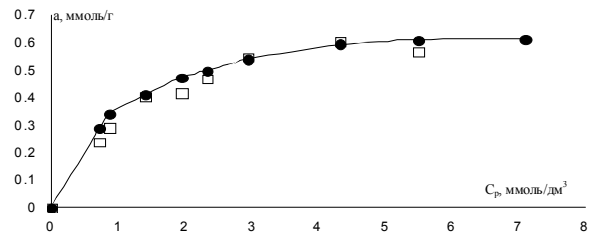


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции ДМФА из водных растворов активными углями: АГ-5 (●), АГ-5 регенер. (○); (4 цикла регенерации).

Параметры пористой структуры адсорбентов были рассчитаны по изотермам адсорбции – десорбции азота при 77 К на установке ASAP-2400. Измерения были выполнены по стандартной методике прибора. Тренировка (дегазация) образцов была осуществлена при 300 °С до остаточного давления 4 Па. Параметры пористой структуры представлены в таблице 1.

Исследование параметров пористой структуры позволили определить, что наибольшие значения общей удельной поверхности и поверхности микропор ($S_{БЭТ}$, м²/г, $S_{микро}$, м²/г), а также объем микропор ($V_{микро}$, см³/г) имеет образец активного угля АГ-5. Необходимо также отметить, что активный уголь СКД-515 характеризуется большим объемом микропор.

Дериватографические исследования показывают (рис.1), что для всех представленных образцов наблюдается два экстремума потери массы. Для активного угля АГ-5_{ДМФА} первый экстремум потери массы значительно больше, чем второй. Дериватограмма образца СКД-515_{ДМФА}, отличается тем, что первый экстремум потери массы меньше, чем второй. Это связано с тем, что образцы активного угля АГ-5 характеризуются сравнительно большими значениями суммарной поверхности БЭТ и микропор (табл.1). Дериватограммы показывают, что для всех образцов активных углей наблюдается первичный эндоэффект с T_{max} 80-100°С. В этом же температурном интервале термогравиметрические (ТГ) кривые показывают убыль массы образцов, обусловленную десорбцией воды и газов из пор адсорбентов.

Для всех представленных образцов в интервале температур 70-100°С происходит переструктуризация поверхности активного угля, так как на кривой ДТГ потери массы не наблюдается, а на кривой ДТА выявлен экзоэффект. Полная десорбция ДМФА на представленных образцах происходит при температуре свыше 160°С.

Таким образом, проведенные исследования показывают принципиальную возможность температурной регенерации образцов. Отработанный уголь для полной десорбции ДМФА необходимо нагреть до температуры свыше 160°С. Однако следует отметить канцерогенные свойства ДМФА, а также невоз-

можность полного улавливания ДМФА при высоких температурах.

Для оценки возможности использования химической регенерации провели адсорбцию диметилформамида восстановленными активными углями после регенерации гидроксидом натрия в динамических условиях с концентрацией 2 моль/дм³

Совпадение изотерм адсорбции исходными и прошедшими химическую регенерацию образцами (рисунок 2, 3) активных углей свидетельствует о практически полном восстановлении адсорбционных свойств АУ после регенерации.

Для активного угля марки АГ-5 в лабораторных условиях осуществлено многократное повторение циклов сорбция – химическая десорбция, при этом адсорбционная емкость после пяти циклов снизилась на 19%, а после десяти циклов на 43%.

Таблица 1 - Параметры пористой структуры

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	$V_{s,3}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г
АГ-5	925	554	0,6	0,47	0,13
СКД-515	791	404	0,561	0,359	0,202

Проведенная работа позволяет рекомендовать для регенерации отработанных в процессе очистки сточных вод производства диметилформамида активных углей химическую регенерацию с использованием гидроксида натрия при пятикратном повторении циклов.

Образующийся регенерационный раствор, содержащий щелочь и ДМФА может быть направлен в накопительные емкости цеха кальцинированной соды, а затем в печи сжигания с получением товарного продукта – раствора кальцинированной соды Na₂CO₃.

Очистка сточных вод производства диметилформамида с утилизацией регенерационных растворов позволит повысить экологическую безопасность производства диметилформамида и сберечь материальные ресурсы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т.А Краснова, Н.В. Соловьев, Ю.В. Соловьева. Исследование адсорбции диметилформамида активными углями.// Экология и промышленность России. -2013- № 2. - С. 57 - 59.
2. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995.