



Озонирование как способ интенсификации сорбции органических веществ гумусовой природы ионитами

Славинская Г.В., Ковалева О.В.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Бычковская Г.И.

Российский университет кооперации, Воронеж

Аннотация

В статье представлены результаты по влиянию озонирования при сорбции гумусовых веществ ионитами различной природы

Введение

Одной из причин недостаточной селективности ионитов к ГК и ФК является несоответствие размера пор смолы и радиуса поглощаемых молекул. Уменьшение размера последних должно приводить к росту сорбционной емкости анионитов. С целью деструкции ФК их водные растворы обрабатывали озоном.

Эксперимент

Влияние озона на структуру и свойства фульвокислот. Продукты озонирования фульвокислот исследованы методами УФ- и ИК- спектроскопии, гель-хроматографии, ВЭЖХ, потенциометрического титрования; определен их элементный состав. Установлено изменение состояния ФК при озонировании (табл. 1).

Таблица 1. Изменение свойств невыхских фульвокислот в процессе озонирования

Поглощено озона, мг/мг ФК	СФК, г/дм ³	C_{COOH} , гФК / мг – экв	pH ±0,04	Эквив. масса ФК	pKa	χ_{104} , Ом ⁻¹ см ⁻¹
0	1,016	4,15	2,37	242	4,2	3,87
0,13	0,930	6,46	2,17	148	3,7	7,17
0,23	0,883	6,62	2,18	138	3,5	7,82
0,29	0,831	6,68	2,22	153	3,6	9,90

Оказалось, что потеря массы ФК невелика и составляет при озонировании в нейтральной среде 78 %, в щелочной - 1719 %. Продукты озонолиза имеют меньшую степень ароматичности, чем исходные ФК, и меньшую молекулярную массу. Увеличивается на 50 % содержание карбоксильных групп. Рост электропроводности свидетельствует о большей подвижности продуктов деструкции в сравнении с исходными фульвокислотами.

Изменяется элементный состав ФК: становится меньше углерода, но больше кислорода.

Отмечено значительное уменьшение доли легко окисляющихся фракций ФК: перманганатная окисляемость стала ниже на 40 %. Независимо от pH исходного раствора ФК (7,0 или 9,0) на ВЭЖХ-хроматограммах озонированных образцов высота всех пиков снижается тем в большей мере, чем больше озона поглощено препаратом. Это свидетельствует о разрушении первоначальной структуры вещества, хотя новых пиков на хроматограммах не появляется.

Сорбция озонированных фульвокислот анионитами. В статических условиях сорбционная емкость анионитов разной основности (АВ-17-2П, Wofatit AD-41 и АНТ-511) по ФК возросла в 4; 2,5 и 2 раза. Причем на АВ-17-2П, судя по значениям коэффициента β , увеличение сорбции озонированных ФК выражено наиболее ярко (рис. 1, кривая 1).

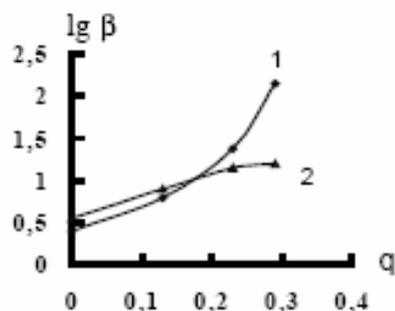


Рис. 1. Зависимость параметра β уравнения Фрейндлиха от количества поглощенного фульвокислотами озона при их адсорбции анионитами АВ-17-2П (1) и АНТ-511 (2)

Очевидно, такой положительный эффект обусловлен уменьшением размера молекул ФК и ростом содержания в препарате COOH-групп. Последнее обстоятельство увеличило долю поглощения по ионообменному механизму. Уменьшение размера молекул снижает влияние стерического фактора. Длительное озонирование, приводящее к углублению деструкции молекул ФК, закрепляет преимущество в сорбции озонированных ФК.

Характер влияния предозонирования растворов ФК на эффективность их сорбции анионитами определен также в динамических условиях методом выходных кривых, так как при этом проявляются не только равновесные, но и кинетические характеристики анионитов (рис. 2). Содержание исходных и озонированных фульвокислот в средних пробах фильтрата после анионитов показано в табл. 2.

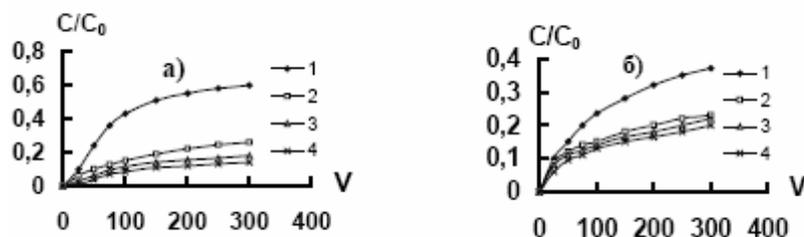


Рис. 2. Выходные кривые сорбции фульвокислот анионитами АВ-17-2П (а) и АНТ-511 (б) до поглощения O_3 (1) и после поглощения 0,13 (2), 0,23 (3) и 0,29 (4) мг O_3 /мг. $C_{ФК}=19,6$ мг/дм³; $V=10$ см³; $u=10$ м/ч

Согласно данным табл. 2, в динамических условиях самым эффективным сорбентом в отношении ФК до и после их деструкции является низкоосновный конденсационный фенольный анионит ИА-2.

Таблица 2. Содержание исходных и озонированных фульвокислот в средних пробах фильтрата после анионитов

Аниониты	Поглощено озона, мг О ₃ /мг ФК			
	0	0,13	0,23	0,29
АВ-17-2П	7,9	2,2	1,6	1,4
Wofatit AD-41	5,8	2,8	2,5	2,5
АНТ-511	5,4	2,7	3,0	2,6
ИА-2	3,5	0,9	0,4	0,3
ИА 1	4,6	2,0	-	-

Эксперименты с изменением высоты слоя загрузки анионитов ИА-2-С1 и АВ-17-2П-ОН (от 8 до 32 см) показали, что при сорбции озонированных ФК слоем анионита минимальной высоты (8 см) получен более высокий результат, чем в случае сорбции исходных ФК слоем анионита в 32 см. То есть увеличение объема загрузки в 4 раза приводит к такому же эффекту, что и предварительное озонирование ФК.

Влияние скорости потока раствора на величину поглощения ФК прослежено на примере выходных кривых адсорбции исходных и озонированных ФК при 6, 10 и 15 м/ч анионитами ИА-1, АНТ-511, Wofatit AD-41 и АВ-17-2П. Снижение интенсивности подачи раствора в колонку увеличивает объем очищенного раствора, причем эффективность сорбции при любой скорости потока выше в случае озонированных ФК.

Сорбция озонированных ФК сочетанием анионитов. Для установления эффективности двухступенчатой сорбционной очистки раствора от озонированных ФК испытаны схемы: ИА-2, АНТ-511 и ИА-2→АВ-17-2П. Содержание ФК с 19,0 снижено до 0,7 мг/дм³, перманганатная окисляемость - с 8,6 до 0,8 мг О₂/дм³.

Способ очистки воды от ФК с предозонированием и использованием двух разнотипных анионитов проверен в системе двухступенчатого обессоливания воды по схеме: КУ-2-8-Н → ИА-2-С1 → ЭДЭ-10П-ОН → АВ-17-2П-ОН → ФСД (КУ-2-8 + АВ-17-8).

Из воды, содержащей 19,5 мг ФК/дм³ с окисляемостью 8,8 мг О₂/дм³, получен фильтрат с окисляемостью 0,30,4 мг О₂/дм³ и удельным сопротивлением 28 Мом·см. Удалено 98 % ФК.

Глубокая очистка от ФК достигается также применением на первой ступени низкоосновного анионита АНТ-511: результат анализа фильтрата после сочетания анионитов АНТ-511 и АВ-17-2П методом ВЭЖХ на рис. 3.

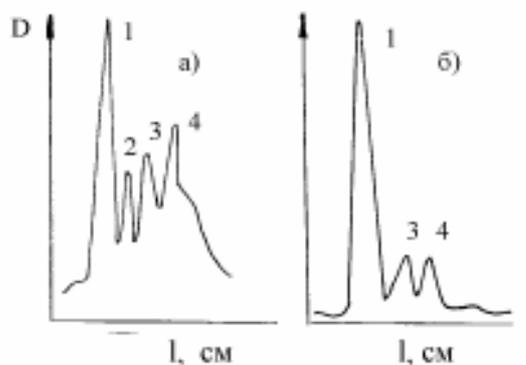


Рис. 3. Хроматограммы исходных (а) фульвокислот и озонированных (б), оставшихся в фильтрате после системы анионитов АНТ-511-АВ17-2П (упарен в 1000 раз)

Оказалось, что при таком способе очистки в фильтрате остаются, в основном, аминокислоты, которые удалось обнаружить только после 1000-кратного концентрирования.

Таким образом, предварительное озонирование воды является перспективным методом повышения сорбционной емкости анионитов в отношении гумусовых кислот.