

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

© 2018 г. И.Н. Липунов¹, А.Ф. Никифоров², И.Г. Первова¹,
Н.О. Толмачева¹

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Ключевые слова: фенольные воды, углеродсодержащие сорбенты на основе древесных отходов, сорбция и утилизация фенола, древесно-фенольная сырьевая смесь.



И.Н. Липунов

А.Ф. Никифоров

И.Г. Перова

Н.О. Толмачева

Исследованы сточные воды производства синтетических фенолформальдегидных смол, содержащие в своем составе высокотоксичные органические вещества – свободные фенол и формальдегид. Изучен процесс сорбции фенола из модельных растворов в статических условиях углеродсодержащими сорбентами на основе мягких древесных отходов: древесные опилки и гидролизный лигнин. Рассчитаны константы скорости, энергия активации и коэффициенты диффузии сорбционного процесса извлечения фенола из водных растворов. Установлена физическая природа взаимодействия фенола с сорбентами. Степень извлечения фенола природными органическими сорбентами составляет 93–96 мас. %.

На основании экспериментальных данных осуществлен выбор эффективного сорбента для получения древесно-фенольной сырьевой смеси из промышленных отходов, используемой в качестве техногенного сырья для производства древесно-полимерного термопластичного композита конструкционного назначения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одним из экологически опасных видов производственных сточных вод являются фенолсодержащие воды, которые выделяются в отдельную группу и подлежат строгому контролю ингредиентов. Предельно допустимая концентрация фенола в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также используемых для рыбохозяйственных целей, лимитирована величиной $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Это связано с токсичностью и высокой восстановительной способностью фенолов и их свойством накапливаться в теле гидробионтов.

Существенным источником фенольных загрязнений являются производства фенолформальдегидных смол. Исходное сырье, рецептура и технология получения фенолформальдегидных олигомеров различны, но их производство сопряжено с образованием значительных объемов так называемых «надсмольных» вод, содержащих свободные фенол и формальдегид. Количественное содержание свободного фенола в таких водах, в зависимости от марки производимой смолы, колеблется в широких пределах – от 1,5 до 22,9 мас. %.

Известные методы и технические решения очистки и обезвреживания фенольных вод, основанные на деструктивных процессах, приводят к потере фенола и формальдегида, которые являются ценным химическим сырьем. Смолообразующие свойства позволяют использовать их в качестве органического вяжущего в процессах получения композитов, наполнителем которых могут служить измельченные древесные и растительные материалы, обладающие одновременно и адсорбционной активностью по отношению к молекулам органических веществ. Таким образом, использование регенеративных методов обезвреживания фенолсодержащих сточных вод, основанных на сорбционных процессах, позволяет утилизировать эти ценные компоненты. Известно эффективное сорбционное извлечение фенола из водных растворов синтетическими высокомолекулярными сорбентами – ионитами с последующей его десорбцией раствором NaOH с образованием утильного продукта (фенолята натрия), который может быть возвращен в качестве сырьевого ресурса в технологию основного производства [1].

Для сорбционного извлечения фенола из водных растворов в качестве сорбентов – наполнителей в рамках проведенного исследования использованы мягкие отходы производств механической и химической переработки древесного сырья (древесные опилки и гидролизный лигнин), которые являются высококачественным, доступным и воспроизводимым сырьем и обладают высокоразвитой удельной поверхностью. В литературе имеются обширные сведения об успешном применении измельченной древесной массы в качестве твердофазного наполнителя при производстве древесно-

минеральных и древесно-полимерных композитов [2]. Применение древесных отходов для извлечения молекул фенола из водного раствора позволяет получить древесно-фенольную сырьевую смесь (техногенное сырье) для производства древесно-полимерного композита конструкционного назначения вместо измельченной деловой древесины и товарных фенолформальдегидных смол.

Древесные отходы предварительно подвергали процессу регенерации, который заключался в их фракционировании ситовым анализом на вибрационном грохоте для удаления примесных включений и получения рабочей фракции дисперсностью 0,5–5,0 мм и последующей их сушке при температуре 105–110 °С до остаточной влажности 10–12 %. С целью увеличения удельной поверхности и пластификации древесных сорбентов была осуществлена химическая модификация 25 % раствором NH_4OH , для чего 0,1 г регенерированного сорбента помещали в мерный цилиндр емкостью 50 мл, заливали водой или 25 % раствором аммиака и отслеживали изменение объема. Изменение величины удельной поверхности модифицированных древесных сорбентов оценивали качественно по уровню набухаемости, а количественную оценку – по изменению сорбционной активности к фенолу.

Сорбцию фенола проводили в статических условиях из модельных растворов при низких (от 200 до 2000 мг/л) и высоких (от 20 до 140 г/л) концентрациях и различной температуре. В стеклянные колбы помещали 1 г подготовленного древесного сорбента, заливали 250 мл фенолсодержащего раствора и при непрерывном перемешивании при температурах 293, 313 и 333 К выдерживали на вибростенде для оценки сорбционного сродства исследуемых сорбентов к фенолу. Для поддержания соответствующей температуры в реакционной массе колбы помещали в песочную ванну, где заданная температура поддерживалась автоматически терморегулятором УТУ–4.

Количество извлекаемого сорбентами из растворов фенола рассчитывали по разности его концентраций в исходном и равновесном растворах, определяемых броматометрическим методом [3]. Кинетику сорбции фенола при выборе сорбента изучали методом отдельных навесок [4]. Изотермы сорбции фенола получали методом ограниченного объема. Статическую обменную емкость сорбентов и степень их сродства к фенолу рассчитывали методом математической обработки всех изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра в диапазоне равновесных концентраций фенола 200–1000 мг/л, а кинетические параметры процесса сорбции – по общепринятым методикам [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты предварительных исследований сорбции фенола из слабо концентрированных модельных растворов ($C_{\text{фенола}} = 1000 \text{ мг/л}$), приведенные в табл. 1, указывают, что исследуемые сорбенты обладают различной величиной сорбируемости фенола, которая возрастает с увеличением температуры процесса сорбции. Характерно, что сорбционная активность модифицированных сорбентов к фенолу выше по сравнению с исходными. Меньшая величина сорбируемости фенола наблюдается для сорбентов на основе гидролизного лигнина. Наибольшей величиной сорбируемости фенола обладает модифицированный сорбент на основе древесных опилок (ДОМ), степень извлечения фенола которым при температуре 333 К составляет 96,1 % мас., что в два раза превышает аналогичный показатель при прочих равных условиях для сорбента на основе модифицированного гидролизного лигнина (ГЛМ).

Учитывая, что разница в величине сорбируемости фенола из водных растворов при температуре 293 К составляет значительно меньшую величину, чем при повышенных температурах, изотермы сорбции для всех сорбентов получены при данной температуре (рис. 1).

Таблица 1. Сорбционная активность исследуемых сорбентов при извлечении фенола из модельного раствора в зависимости от температуры

Сорбент*	Величина сорбируемости						Степень извлечения, %		
	мг/г			ммоль/г					
	293 К	313 К	333 К	293 К	313 К	333 К	293 К	313 К	333 К
ГЛИ	38,4	53,7	80,6	0,41	0,57	0,86	15,4	21,5	32,3
ГЛМ	46,7	79,4	116,7	0,50	0,84	1,24	18,7	31,76	46,7
ДОИ	58,3	104,9	163,2	0,62	1,12	1,74	23,3	41,9	65,3
ДОМ	73,6	186,4	240,3	0,78	1,98	2,56	29,4	74,6	96,1

Примечание: *ГЛИ и ГЛМ – исходный и модифицированный гидролизный лигнин; ДОИ и ДОМ – исходный и модифицированный древесный опил.

Изотермы сорбции фенола сорбентами ГЛИ и ДОИ (рис. 1) имеют вид кривой с насыщением, причем сорбционная емкость древесных опилок в два раза превышает таковую для гидролизного лигнина.

Для сорбента ГЛМ изотерма сорбции фенола носит практически линейный характер, а для сорбента ДОМ на основе древесных опилок – ярко выраженный S-образный характер (рис. 1), что и представляет практический интерес. Ярко выраженный выпуклый характер начального участка данной изотермы свидетельствует о высоком сорбционном сродстве сорбента к фенолу и мономолекулярном механизме процесса физической адсорбции.

Для модифицированных сорбентов повышение концентрации фенола в водной фазе приводит к эффекту полимолекулярной (многослойной) адсорбции, что способствует увеличению сорбционного извлечения фенола. Расчетные значения статической обменной емкости (Γ_{∞}) и степень сродства к фенолу (K) исследуемых сорбентов приведены в табл. 2.

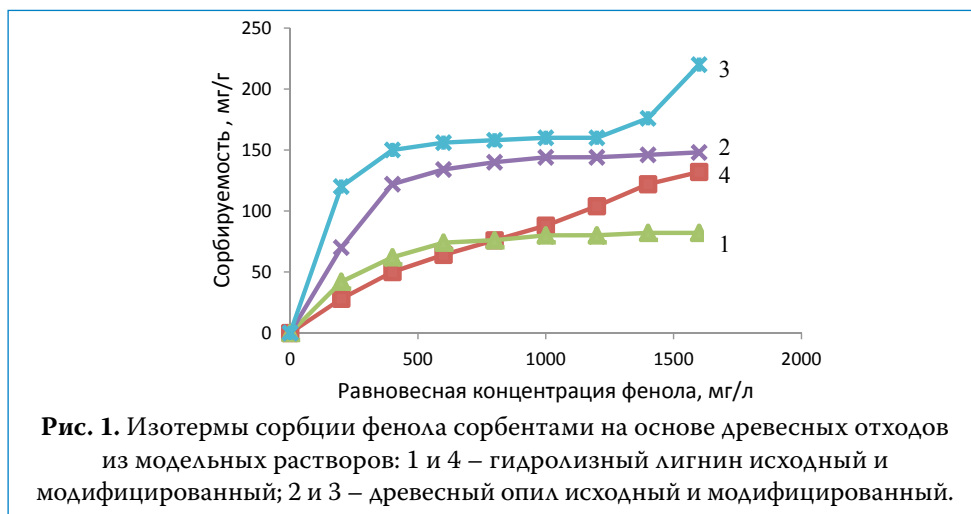


Таблица 2. Сорбционная характеристика сорбентов по фенолу

Сорбент	Γ_{∞} , мг/г	K , л/мг·10 ³
ГЛИ	38	2,0
ГЛМ	29	0,1
ДОИ	76	3,0
ДОМ	81	5,0

По эффективности извлечения фенола из водных растворов, исследуемые сорбенты образуют следующий ряд: ДОМ > ДОИ > ГЛИ > ГЛМ. Наибольшей величиной статической обменной емкости и степенью сродства к фенолу обладают сорбенты на основе древесных опилок. Низкая степень сродства к фенолу сорбентов на основе гидролизного лигнина связана, вероятно, с его частичной растворимостью в водных растворах за счет вымывания из структуры легкорастворимых углеродсодержащих соединений и, как следствие, уменьшения массы сорбента и величины удельной поверхности.

Результаты кинетических исследований, представленные на рис. 2, показывают, что наибольшую сорбционную способность по отношению к фенолу также имеют сорбенты на основе древесных опилок. Модифицированный сорбент показывает большее сродство к фенолу и наибольшую величину

сорбции (80 мг/г), которая реализуется сорбентом в течение первых 15 мин взаимодействия с ним сорбата. Рассчитанные в результате математической обработки экспериментальных данных кинетические характеристики процесса сорбции фенола позволяют оценить природу взаимодействия сорбата с сорбентом, скорость протекания процесса сорбции и лимитирующую стадию процесса (табл. 3).

На основе анализа значений кинетических характеристик можно обоснованно выбрать эффективный сорбент для извлечения фенола из водных растворов. Таким сорбентом являются модифицированные древесные опилки, имеющие значение константы скорости процесса сорбции ($0,90 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) и коэффициента диффузии фенола ($0,45 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$). Значение коэффициента диффузии, рассчитанное для данного сорбента, указывает на протекание процесса сорбции фенола во внешнедиффузионной области, что свидетельствует о физической природе взаимодействия фенола с поверхностью сорбента.

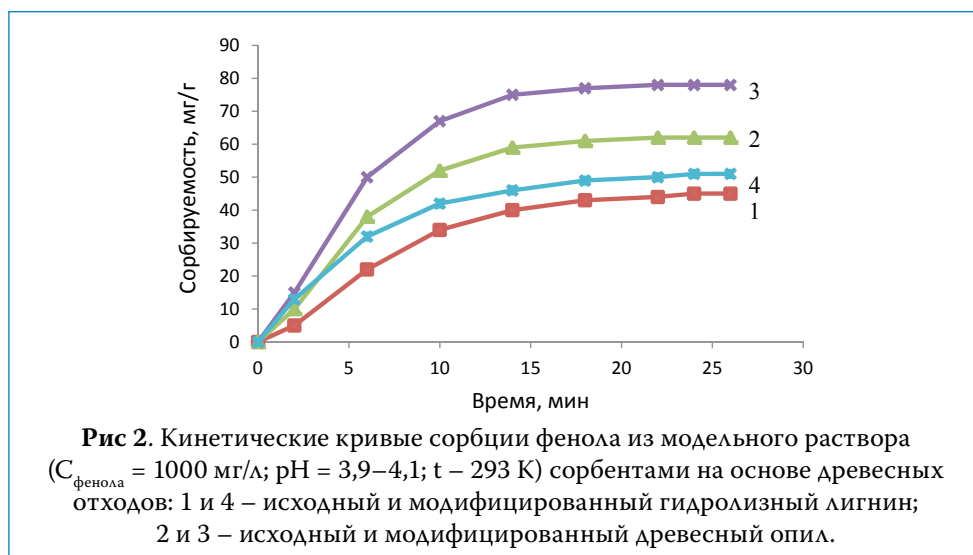


Таблица 3. Кинетические характеристики сорбционного извлечения фенола древесными сорбентами из слабоконцентрированных модельных растворов

Сорбент	Константа скорости ($K \cdot 10^3$), с^{-1}	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$
ГЛИ	0,11	0,15
ГЛМ	0,18	0,19
ДОИ	0,27	0,30
ДОМ	0,90	0,45

Наблюдаемый максимальный адсорбционный эффект извлечения фенола (степень извлечения 96 % мас.) модифицированным древесным сорбентом связан с увеличением его удельной поверхности в процессе набухания в аммиачном растворе (рис. 3). Величина набухаемости древесных опилок в 25 % растворе NH_4OH возрастает в 1,5 раза по сравнению с величиной набухаемости в воде в течение 15 мин их контакта с растворами (рис. 3), что способствует увеличению удельной поверхности модифицированного сорбента и, как следствие, его адсорбционной активности к фенолу.

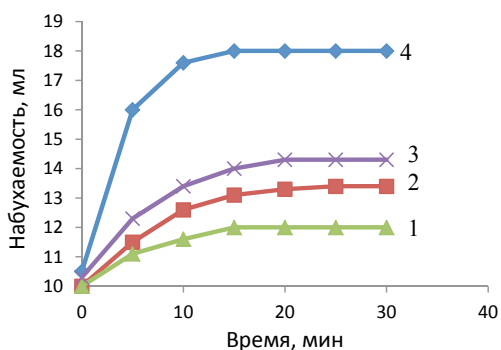
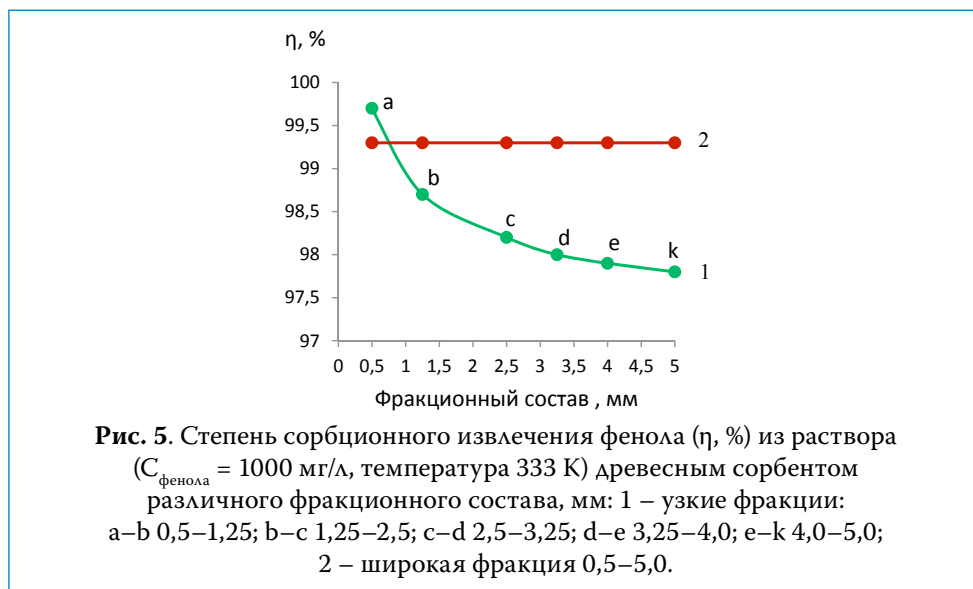
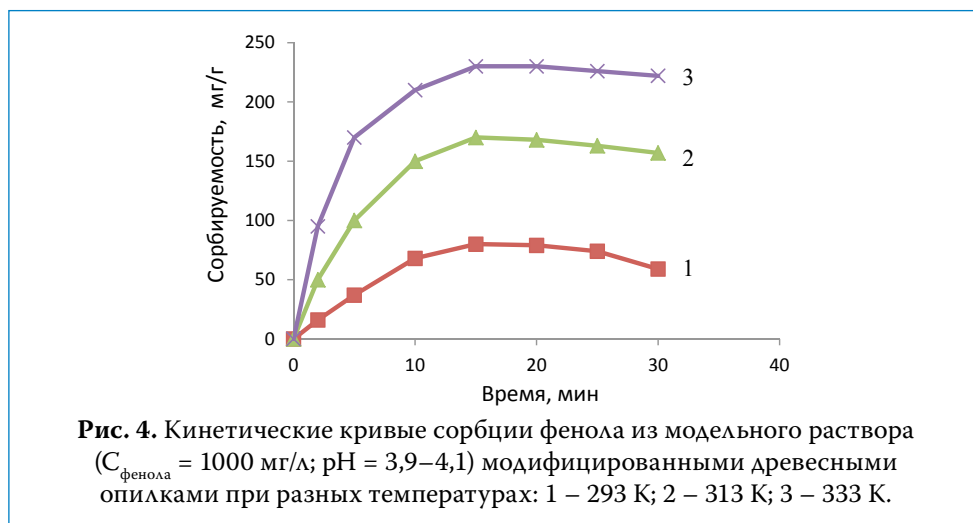


Рис. 3. Изменение объема древесных сорбентов во времени в процессе их экспозиции в воде (1 и 2) и 25 % растворе аммиака (3 и 4): 1 и 3 – гидролизный лигнин; 2 и 4 – древесный опил.

Результаты кинетических исследований позволили выявить некоторые характерные особенности адсорбционного извлечения фенола модифицированным древесным сорбентом из слабokonцентрированных водных растворов при разных температурах (рис. 4). Для всех температур максимальное адсорбционное извлечение фенола достигается в течение 15 мин взаимодействия сорбента с сорбатом. Степень извлечения фенола возрастает с повышением температуры и при 333 К составляет 96 % против 64 и 30 %, соответственно, при температурах 313 и 293 К. Это подтверждается и увеличением рассчитанных значений констант скорости процесса адсорбции от 0,11 до $0,92 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температурах 293 и 333 К соответственно.

Адсорбционная способность измельченной древесины к фенолу, обусловленная восстановительными свойствами ее поверхности, зависит от размера древесных частиц. Изучение влияния гранулометрического состава древесного сорбента на величину адсорбции фенола показало, что степень его извлечения возрастает с увеличением удельной поверхности сорбента (рис. 5). Для фракции 0,1–0,5 мм степень извлечения фенола при температуре 333 К составляет 99,7 мас. %, уменьшаясь по мере увеличения

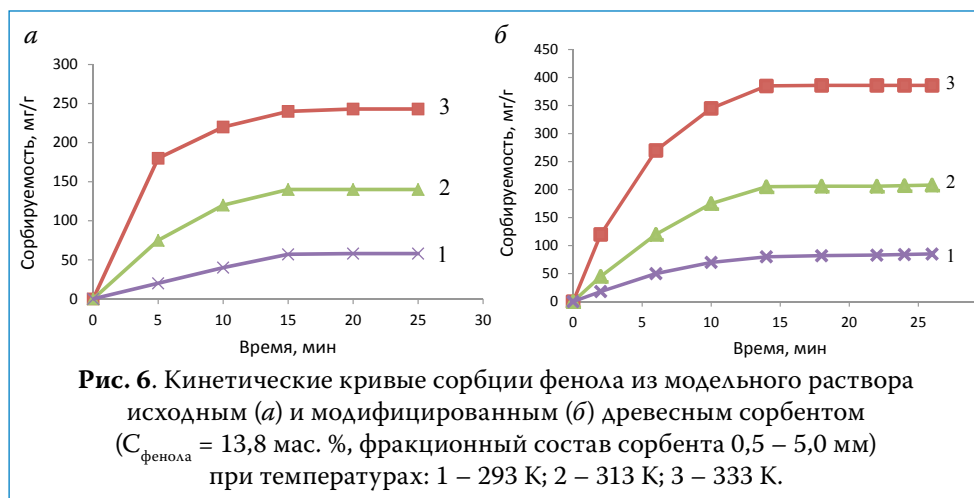
размера частиц сорбента. Такая закономерность свидетельствует о том, что извлечение фенола из водных растворов в основном осуществляется за счет процесса адсорбции: чем выше удельная поверхность, тем больше его вклад и меньше остаточное содержание фенола в воде.



Проведено сопоставление сорбционной активности сорбентов на основе древесных опилок при извлечении фенола из высококонцентрированных растворов. Результаты экспериментов по сорбируемости фенола из модель-

ного раствора, имитирующего «надсмольную» воду с содержанием свободного фенола 138 г/л, в зависимости от температуры приведены на рис. 6.

Константы скорости адсорбции фенола исходными и модифицированными древесными опилками, рассчитанные при математической обработке кинетических кривых, возрастают с увеличением температуры процесса (табл. 4). При этом для модифицированного сорбента значение константы скорости адсорбции фенола при температуре 333 К в два раза выше, чем для исходного сорбента. Величина энергии активации адсорбции фенола (14,3 кДж/моль) указывает на протекание процесса извлечения фенола исследуемым сорбентом в смешанно-диффузионной области, характеризующейся энергией активации процесса сорбции в пределах 12,6–42 кДж/моль.



Лимитирующей стадией для древесного сорбента является процесс внешнедиффузионной адсорбции фенола за счет сил Ван-дер-Ваальса. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ($0,94 \cdot 10^{-6}$ см²/с) фенола характерны для процессов сорбционного извлечения органических молекул [5].

Таблица 4. Кинетические характеристики сорбционного извлечения фенола древесным сорбентом из высококонцентрированного модельного раствора

Сорбент	Константа скорости ($k \cdot 10^{-3}$) с ⁻¹			Энергия активации ΔE , кДж/моль	Коэффициент диффузии ($D \cdot 10^{-6}$) см ² /с
	Температура, К				
	293	313	333		
ДОИ	0,22	0,43	0,68	18,4	0,57
ДОМ	0,57	0,71	1,19	14,3	0,94

Результаты проведенных исследований по изучению влияния концентрации фенола на степень его извлечения из высококонцентрированных растворов (20–140 г/л) показали, что при прочих равных условиях наиболее высокой степенью извлечения фенола обладает сорбент ДОМ (рис. 7). Максимальная степень его извлечения ($\eta = 96$ мас. %) наблюдается при температуре 333 К, что связано, по-видимому, с наибольшей величиной растворимости фенола при данной температуре и увеличением скорости диффузии фенола из ядра потока жидкости к поверхности сорбента.

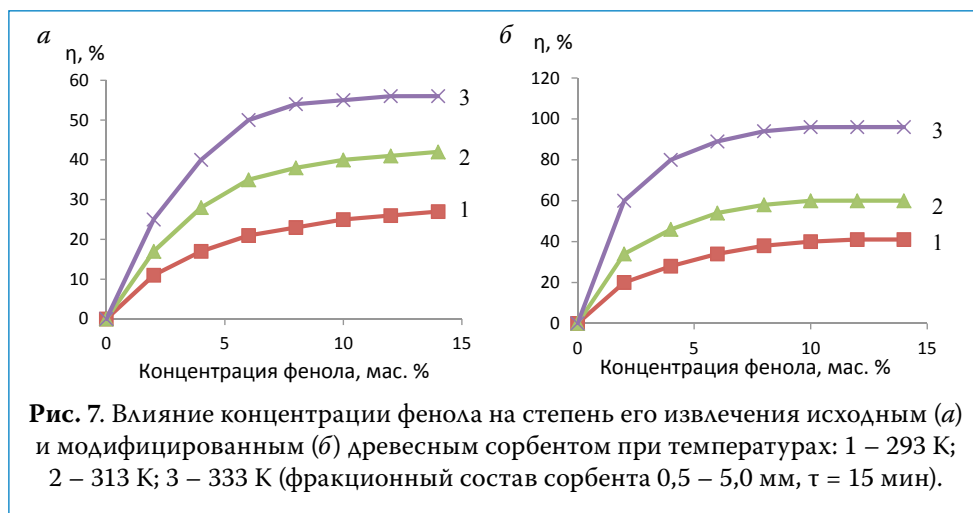


Рис. 7. Влияние концентрации фенола на степень его извлечения исходным (а) и модифицированным (б) древесным сорбентом при температурах: 1 – 293 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К (фракционный состав сорбента 0,5 – 5,0 мм, $\tau = 15$ мин).

ВЫВОДЫ

На основании результатов проведенных исследований по сорбционному извлечению фенола из модельных слабо- и высококонцентрированных водных растворов осуществлен выбор эффективного сорбента для извлечения фенола из сточных вод производства фенолформальдегидных смол. Химически модифицированный сорбент на основе мягких древесных отходов обладает высокой сорбционной активностью по отношению к фенолу в статических условиях (степень извлечения 96 мас. %, температура 333 К, время сорбции 15 мин). На основании кинетических исследований рассчитаны константы скорости, энергия активации и коэффициенты диффузии процесса сорбции фенола из высококонцентрированных растворов. Установлена природа взаимодействия фенола с сорбентом. Процесс иммобилизации молекул фенола осуществляется за счет процесса адсорбции на развитой поверхности твердофазного природного полимера.

Высокая концентрация обладающего смолообразующими свойствами фенола на поверхности древесного сорбента делает образующуюся

древесно-фенольную смесь хорошим техногенным сырьем для производства древесно-полимерного композита, что будет способствовать увеличению степени извлечения фенола из «надсмольной» воды до 99,3 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липунов И.Н., Никифоров А.Ф., Первова И.Г., Николаев И.В., Старыгин Л.А., Аверихина Е.В.* Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод // Водное хозяйство России. 2014. № 4. С. 85–94.
2. *Липунов И.Н.* Композиционные материалы на основе техногенного сырья: физико-химические основы, разработка, освоение технологий и оборудования. Екатеринбург: УГЛТУ, 2015. 159 с.
3. *Кастерина Т.Н., Калинина Л.С.* Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: ГНТИХЛ, 1963. 284 с.
4. *Никифоров А.Ф., Василенко Л.В., Лобухина Т.В.* Межфазовые переходы в адсорбционных процессах. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
5. *Никифоров А.Ф., А.С. Кутергин, А.В. Воронина.* Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2014. 100 с.

Сведения об авторах:

Липунов Игорь Николаевич, канд. хим. наук, профессор, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ), Россия, 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: biosphera@usfeu.ru

Никифоров Александр Федорович, д-р хим. наук, профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (ФГАОУ ВО УрФУ), Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; e-mail: vypper@rambler.ru

Первова Инна Геннадьевна, д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ), Россия, 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: biosphera@usfeu.ru

Толмачева Наталья Олеговна, магистрант кафедры физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО УГЛТУ), Россия, 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: biosphera@usfeu.ru