

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

© 2014 г. И.Н. Липунов¹, А.Ф. Никифоров², И.Г. Первова¹,
И.В. Николаев¹, Л.А. Старыгин¹, Е.В. Аверихина¹

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

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

Ключевые слова: фенолсодержащие сточные воды, сорбционная очистка на ионитах, статические и динамические условия сорбции фенола.

Изучена сорбция фенола ионитами из модельных водных растворов и сточных вод в статических и динамических условиях. Рассчитаны константы скорости, энергия активации и коэффициенты диффузии процесса сорбции. Определены основные технологические параметры сорбции фенола из сточных вод.

Одним из источников образования фенолсодержащих сточных вод являются предприятия химической промышленности, в частности, производства фенолформальдегидных синтетических смол наволачного и резольного типа. В среднем при производстве 1 т фенолформальдегидной смолы образуется 0,7 т «надсмольной воды», содержащей в своем составе от 1,5 до 12,4 % фенола, и от 0,33 до 4,3 % формальдегида [1]. По степени воздействия на живой организм токсичные компоненты надсмольных вод относятся к классу особо опасных веществ и, попадая в поверхностные или подземные водные системы, вызывают негативные экологические последствия, проявляющиеся гибелью звеньев биоты и ухудшением гидрохимического режима.

Для обезвреживания фенолсодержащих сточных вод предложено и разработано несколько методов (химический, термический, биохимический), но ни один из них не нашел широкого практического применения. Существенным недостатком этих методов является потеря ценного химического сырья – фенола и формальдегида. Эти органические вещества, обладая смолообразующими свойствами, могут быть использованы в качестве органического полимерного вяжущего материала.

Разработан [2] и описан [3] способ обезвреживания надсмольных вод с рекуперацией и последующей утилизацией смолообразующих компонентов, заключающийся в адсорбции фенола твердофазным сорбентом (древесный опил) и его вторичной поликонденсации с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора.

Этот способ позволяет не только достичь высокой степени очистки сточных вод от фенола (99,3 % по массе), но и утилизировать смолообразующие компоненты совместно с дисперсными древесными отходами в продукт сополиконденсации – древесно-полимерный композиционный материал (ДПКМ), обладающий физико-механическими и эксплуатационными свойствами масс древесных прессовочных марки МДПО-В (ГОСТ 11368–89). Композит пригоден для изготовления деталей и изделий технического назначения методом горячего прессования [4]. Технология получения ДПКМ из промышленных отходов относится к ресурсосберегающей и малоотходной.

Единственным отходом данного технологического процесса являются сточные (конденсатные) воды, которые образуются при охлаждении парогазовой смеси, выделяющейся на стадии сушки композиционного материала. В процессе рекуперации 1 м³ надсмольной воды образуется 0,7 м³ конденсатных вод, содержащих до 526 мг/л свободного фенола.

С целью снижения остаточного содержания фенола до норматива ПДК конденсатные воды подвергали сорбционной очистке с использованием органических ионообменных материалов.

Известно [5], что сорбция фенола ионитами осуществляется достаточно эффективно при высоких его концентрациях в сточной воде. Сорбционный процесс при малых концентрациях фенола в водных растворах практически не изучен. В связи с этим для выбора ионита, обладающего высоким сорбционным сродством к фенолу, исследована большая группа ионообменных материалов.

Сорбцию фенола проводили из модельных водных растворов (рН 3,9÷4,2; $C_{\text{фен.}} = 550$ мг/л) в статических условиях при температуре 20 ± 2 °С на сильно- (КУ-2, КУ-23, КУ-36) и слабокислотных (КБ-2, КБ-4, КБ-51) катионитах, низко- (АН-31, АН-251) и высокоосновных (АВ-17) анионитах и амфолитах (АНКБ-1, АНКБ-2, АНКБ-35).

В стеклянные колбы емкостью 100 мл заливали 50 мл водного раствора фенола и помещали 0,5 г соответствующего ионита и при периодическом перемешивании выдерживали в течение 7 сут. В аналогичных условиях проводили сорбцию фенола из конденсатных вод (рН 8,0÷8,5; $C_{\text{фен.}} = 526$ мг/л) на ионитах, показавших высокую сорбционную активность по отношению к фенолу из модельных растворов.

Количество фенола, сорбируемого ионитами из модельных растворов и конденсатных вод, рассчитывали по разности его концентраций в исходных и равновесных растворах сорбата, определяемых броматометрическим методом [6]. Кинетику сорбции фенола на предварительно выбранных ионитах изучали методом отдельных навесок [7] при соотношении Ж:Т, равным 100, и температурах 20, 40 и 60 °С.

Кинетические параметры процесса сорбции (порядок реакции, константу скорости и энергию активации) рассчитывали по общепринятым методикам [7]. Изотермы сорбции фенола на ионитах получали методом ограниченного объема [8].

Сорбцию фенола в динамических условиях проводили в стеклянных колонках по методике [9] при объемной скорости пропускания конденсатных вод 0,1; 0,5; 1,0 мл/мин. Регенерацию отработанных ионитов – 2н. раствором NaOH.

Обсуждение экспериментальных результатов

Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, свидетельствует о возможности выбора ионитов, проявляющих относительно высокое сродство к фенолу как в модельных растворах, так и в конденсатных водах, для проведения последующих исследований и разработки технологии доочистки конденсатных вод от фенола.

Наибольшим сорбционным сродством к фенолу обладают: поликонденсационный катионит КУ-36, полученный на основе сульфированного сырого антрацена и формальдегида; высокоосновный анионит АВ-17, полученный на основе хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ с триметиламином; низкоосновный анионит АН-251, основой которого является 2,5-метилвинилпиридин и дивинилбензол.

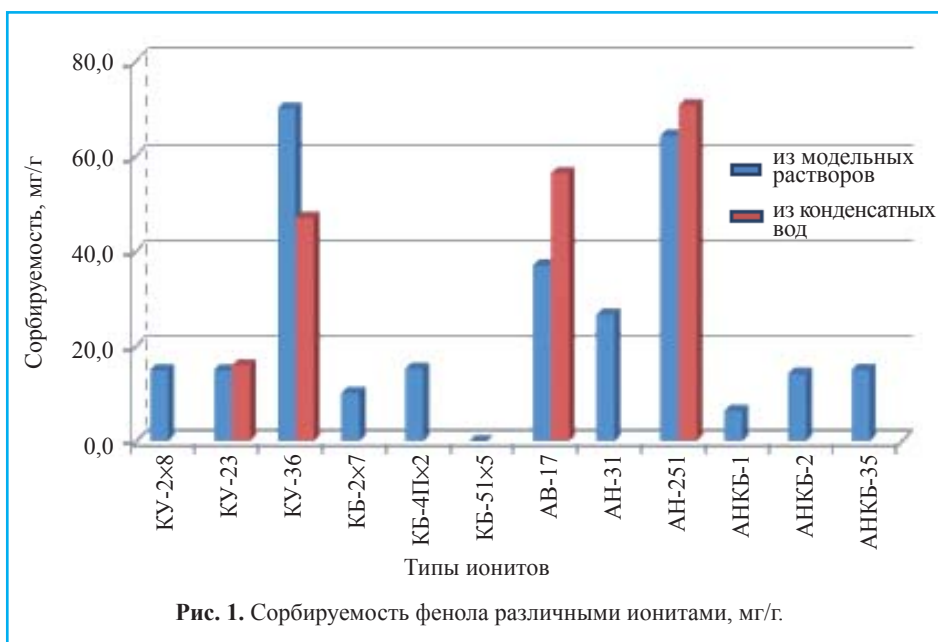


Рис. 1. Сорбируемость фенола различными ионитами, мг/г.

По увеличению сорбционной способности к фенолу из модельных растворов указанные иониты располагаются в ряду КУ-36 > АН-251 > АВ-17, а из конденсатных вод – в ряду АН-251 > АВ-17 > КУ-36. Обращение указанных выше рядов сорбционной способности ионитов связано с тем, что конденсатные воды (в отличие от модельных растворов) содержат фенолоспирты и низкомолекулярные продукты поликонденсации, которые блокируют поверхностные сорбционные центры ионитов. Это характерно в большей степени для катионита КУ-36, для которого наблюдается уменьшение величины сорбционного извлечения фенола из конденсатных вод по сравнению с модельным раствором, поскольку основным механизмом извлечения фенола из водных растворов данным сорбентом является необменная сорбция, реализуемая за счет сил физической адсорбции.

Извлечение фенола анионитами осуществляется по ионообменному механизму, осложненному процессом адсорбции. Взаимодействие сорбата и сорбента с участием более прочных сил химической природы позволяет преодолеть блокирующий эффект поверхностных центров низкомолекулярной органикой и усилить сорбционные возможности анионитов.

Лучшие результаты по сорбции фенола ионитами были получены при значениях рН конденсатных вод 8,0–8,5. При более высоких значениях рН водных растворов сорбционная способность ионитов КУ-36 и АН-251 резко сокращается, поскольку образующийся фенолят труднее поглощается сорбентами.

Степень сорбционного извлечения фенола возрастает с повышением температуры для всех исследуемых ионитов как из модельных растворов, так и из конденсатных вод (рис. 2).

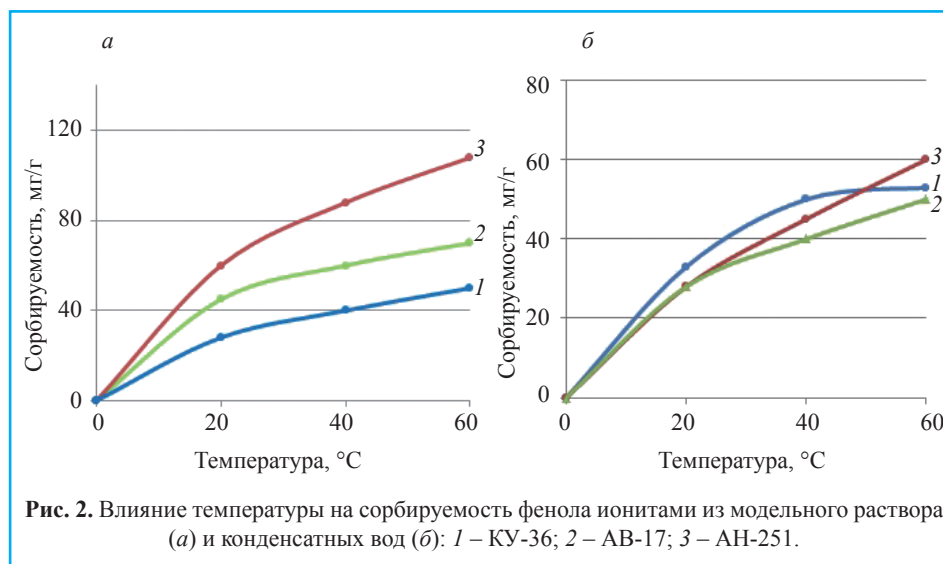


Рис. 2. Влияние температуры на сорбируемость фенола ионитами из модельного раствора (а) и конденсатных вод (б): 1 – КУ-36; 2 – АВ-17; 3 – АН-251.

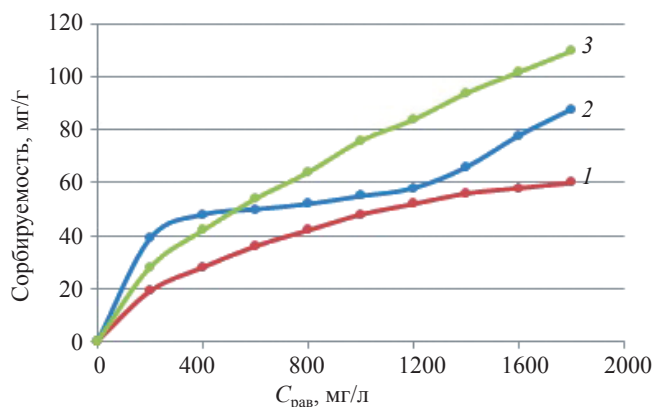


Рис. 3. Изотермы сорбции фенола ионитами из модельных растворов ($C_{\text{фенола}} 550$ мг/л; рН 3,9–4,2): 1 – АВ-17; 2 – КУ-36; 3 – АН-251.

При прочих равных условиях все иониты показали максимальную сорбцию фенола при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с наибольшей величиной растворимости фенола при данной температуре и увеличением скорости диффузии сорбата к сорбенту.

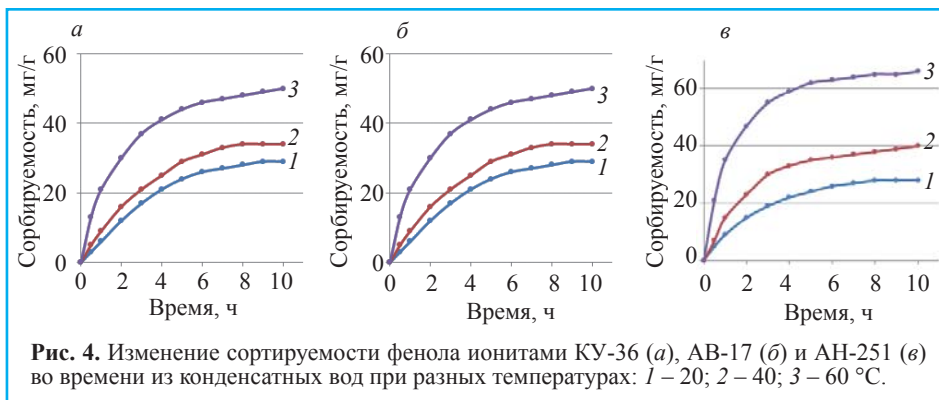
При повышении температуры наблюдается значительная разница в величине сорбируемости фенола ионитами из модельного раствора. Сорбции фенола при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ макропористым анионом АН-251 в два раза выше, чем катионом КУ-36. Существенной разницы в сорбционном поведении исследуемых ионитов при извлечении фенола из конденсатных вод в зависимости от температуры практически не наблюдается.

Относительную величину сорбционного средства исследуемых ионитов к фенолу можно установить и по изотермам сорбции. Изотермы сорбции фенола из модельных растворов были получены для всех ионитов (рис. 3).

Изотерма сорбции фенола анионом АВ-17 представляет собой вид кривой с насыщением, изотерма сорбции для катионита КУ-36 имеет ярко выраженный S-образный, а для анионита АН-251 – прямолинейный характер.

Практический интерес представляет S-образная изотерма сорбции фенола катионом КУ-36. Выпуклый характер начального участка данной изотермы свидетельствует о высоком сорбционном средстве катионита к фенолу и мономолекулярном механизме процесса адсорбции с участием сил физической природы. При высокой концентрации фенола в водной фазе наблюдается эффект полимолекулярной (многослойной) адсорбции, что способствует увеличению сорбционного извлечения фенола.

При выборе ионита для разработки сорбционной технологии недостаточно иметь данные только о сорбционной активности сорбента к извлекаемому из



раствора веществу. Необходимо знание кинетических и динамических характеристик сорбентов, что важно для установления оптимальных параметров процессов сорбции фенола и последующей регенерации отработанного сорбента.

Результаты проведенных кинетических исследований позволили выявить некоторые характерные особенности сорбционного извлечения фенола ионитами из конденсатных вод (рис. 4).

Константы скорости сорбции фенола ионитами, рассчитанные в результате математической обработки кинетических кривых, возрастают с увеличением температуры процесса, наибольшее значение характерно во всем интервале исследованных температур для анионита АН-251, матрица которого имеет макропористую структуру (табл. 1).

Величины энергии активации диффузии фенола ($8,96 \div 14,19$, кДж/моль) указывают на протекание процесса извлечения фенола ионитами в смешанно-диффузионной области [10]. Лимитирующей стадией процесса для ионитов КУ-36 и АН-251 является внутренняя диффузия, а для ионита АВ-17 – внешняя диффузия.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ($\sim n \cdot 10^{-12}$, см²/с) фенола характерны для ионообменных процессов сорбционного извлечения органических молекул [11].

Таблица 1. Кинетические характеристики сорбционного извлечения фенола ионитами из конденсатных вод

Тип ионита	Константа скорости ($K \cdot 10^8$), с ⁻¹			Энергия активации ΔE , кДж/моль	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{12}$, см ² /с
	Температура, °С				
	20	40	60		
КУ-36	1,24	1,79	2,49	13,65	6,32
АВ-17	1,51	1,93	2,63	8,96	1,34
АН-251	1,79	2,68	3,74	14,19	9,48

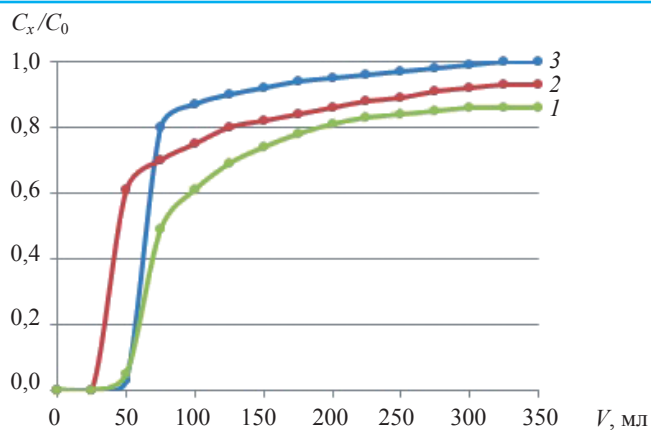


Рис. 5. Выходные кривые сорбции фенола катионитом КУ-36 из конденсатных вод в зависимости от скорости пропуска раствора (V , мл/мин): 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,1.

Высокая скорость процесса сорбции фенола ионитами КУ-36 и АН-251 наблюдается в течение первых 5 ч контакта сорбента с сорбатом и величина сорбционного извлечения фенола составляет 56,3 и 60,1 мг/г соответственно.

Изучена динамика сорбции фенола катионитом КУ-36 из конденсатных вод при разных скоростях фильтрования раствора (рис. 5).

При уменьшении объемной скорости фильтрования раствора улучшаются динамические характеристики процесса сорбции фенола. Для сравнения исследована динамика сорбции фенола анионитом АН-251 при объемной скорости фильтрования 0,1 мл/мин (рис. 6).

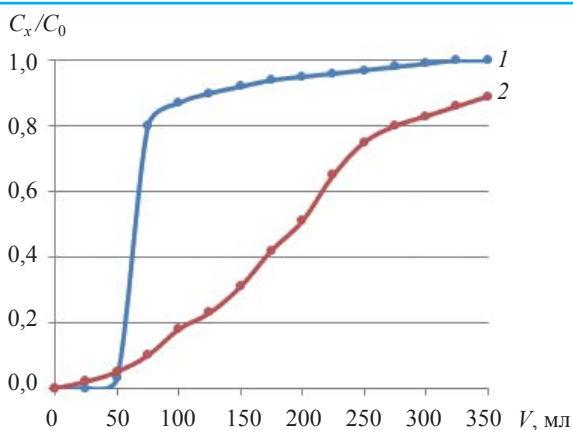


Рис. 6. Выходные кривые сорбции фенола катионитом КУ-36 (1) и анионитом АН-251 (2) из конденсатных вод при скорости пропуска раствора 0,1 мл/мин.

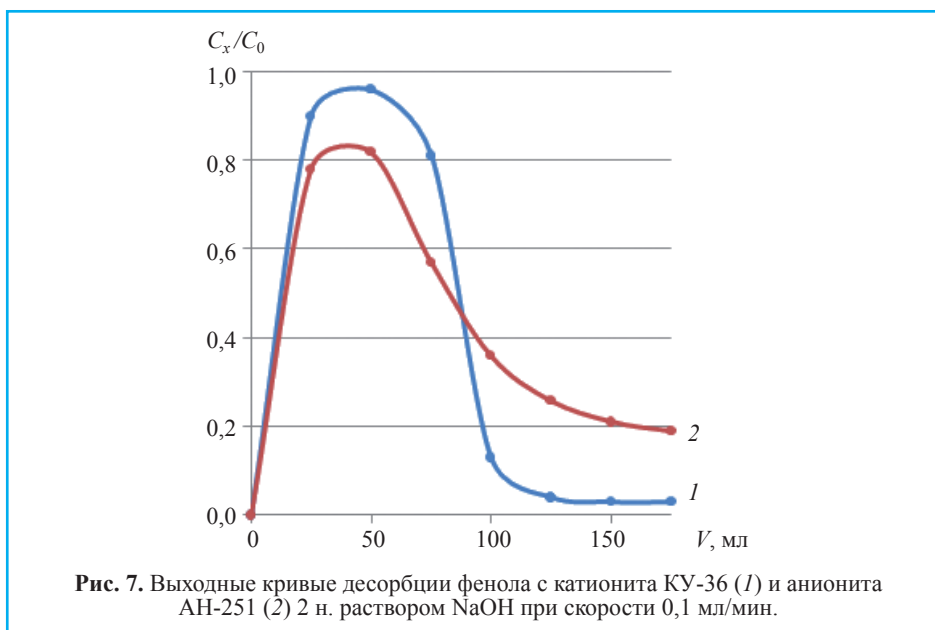
Таблица 2. Динамические характеристики ионитов сорбционного извлечения фенола из конденсатных вод

Тип ионита	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	Время защитного действия фильтра, мин	Степень регенерации, %
КУ-36	5,6	82,0	31,2	100
АН-251	3,0	32,0	4,3	80

Полученные экспериментальные кривые сорбции использованы для расчета времени защитного действия слоя ионитов графическим методом по уравнению Шилова [12]. Время защитного действия слоя катионита КУ-36 в 6 см и скорости пропускания раствора 0,1 мл/мин составляет 31,2 мин, а время защитного действия слоя анионита АН-251 при тех же условиях – всего лишь 4,3 мин (табл. 2).

Графическим расчетом выходных кривых сорбции получены значения динамических характеристик сорбции фенола (ДОЕ и ПДОЕ) для исследованных ионитов (табл. 2).

Экспериментальные результаты процесса десорбции фенола с ионитов 2 н. раствором NaOH представлены в виде кривых вымывания на рис. 7. Катионит КУ-36 легче и полнее, чем анионит АН-251, подвергается регенерации. Степень десорбции фенола из катионита 2 н. раствором гидроксида натрия составляет практически 100, а из анионита только 80 %.



При прочих равных условиях (скорость пропускания раствора, отношение диаметра к высоте слоя ионита) динамические характеристики процессов сорбции и десорбции фенола значительно выше у катионита КУ-36. Величина ПДОЕ катионита КУ-36, время защитного действия его фильтра в 2,5 и 7 раз соответственно выше, чем у анионита АН-251, а степень регенерации отработанного катионита составляет 100 %.

На основании анализа совокупности экспериментальных данных для разработки технологии и технологической установки сорбционной доочистки конденсатных вод от фенола предложен сульфосодержащий катионит поликонденсационного типа КУ-36.

Регенерация отработанного катионита растворами гидроксида натрия позволит подвергать дальнейшей переработке богатые элюаты с получением целевого продукта – фенолята натрия, который может быть использован в основной технологии производства фенолформальдегидных смол.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных проведен сопоставимый анализ по выбору наиболее эффективного ионита для последующей разработки сорбционной технологии глубокой доочистки конденсатных вод от фенола.

Поликонденсационный сульфосодержащий катионит КУ-36 в сравнении с анионом АН-251 показал более высокие динамические характеристики как на стадии сорбции (ПДОЕ = 82 мг/г), так и на стадии десорбции (степень десорбции 100 %) фенола.

Время защитного действия слоя катионита КУ-36 (31,2 мин), рассчитанное по уравнению Шилова, значительно превышает данную характеристику для анионита АН-251 (4,3 мин).

Для разработки технологии установлены оптимальные параметры процесса сорбционной очистки конденсатных вод от фенола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липунов И.Н., Чарина М.В., Бабина М.Д. Переработка надсмольных вод на предприятиях Уральского региона. Свердловск: ВСНТО, 1988. 71 с.
2. Патент 2299224 РФ. Способ получения прессовочной композиции / И.Н. Липунов, Л.А. Старыгин; опубл. 20.05.2007. Бюл. № 14.
3. Липунов И.Н., Василенко Л.В., Николаев И.В. Обезвреживание фенолосодержащих сточных вод // Экология и промышленность России. 2010. Июль. С. 4–7.
4. Липунов И.Н., Николаев И.В., Кудрявский Ю.П. Композиционный материал конструкционного назначения из промышленных отходов // Экология и промышленность России. 2010. Август. С. 4–7.
5. Зверев В.М., Сметанина Е.К., Зверева Н.Н. Очистка сточных вод от фенола ионитами // ЖПХ. 1983. Т. 56. № 3. С. 547–551.

6. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: ГНТИХЛ, 1963. 284 с.
7. Никифоров А.Ф., Василенко Л.В., Лобухина Т.В. Межфазные переходы в адсорбционных процессах. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2010. 186 с.
8. Хураמיшина И.З., Никифоров А.Ф. Сорбционная доочистка медьсодержащих водных растворов // Экология и промышленность России. 2013. Июнь. С. 29–31.
9. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев [и др.]. Воронеж: ВГУ, 2004. 160 с.
10. Калинина М.Д., Николаев Н.И. Зависимость диффузии противоионов в ионитах от температуры // Журнал физической химии. 1971. Т. 14. № 9. С. 2284–2287.
11. Аникин Ю.В., Никифоров А.Ф., Ничкова И.И. Сорбция четвертичных аммониевых солей макропористым катионитом КУ-23 // ЖПХ. 1981. Т. 54. № 2. С. 439–442.
12. Шурба М.Г. Водоснабжение. Т. 2. Улучшение качества воды. М.: АСВ, 2008. 544 с.

Сведения об авторах:

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

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

Первова Инна Геннадьевна, д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химической технологии защиты биосферы (ФГБОУ ВПО УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37; e-mail: biosphere@usfeu.ru

Николаев Игорь Васильевич, аспирант кафедры физико-химической технологии защиты биосферы ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВПО УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Старыгин Лев Алексеевич, магистрант, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВПО УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Аверихина Елена Владимировна, магистрант, кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВПО УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.