

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛ

Фенол представляет собой высокотоксичное вещество, поэтому возможное превышение его фактической концентрации над критерийными величинами определяет необходимость разработки эффективных методов удаления его из атмосферы и гидросферы. Причем в последнем случае необходимо учитывать характер вод его пребывания: рекреационные, рыбохозяйственного назначения, направляемые на подземную закачку.

Следует рассматривать, по крайней мере, два варианта сточных вод:

1. Высококонцентрированные по фенолу, которые характерны для коксохимической промышленности, производства фенолформальдегидных смол и других отраслей, содержание C_6H_5OH в которых составляет от десятых до единиц г/л.

2. Низкоконцентрированные с содержанием фенола 20...40 мг/л, которые, тем не менее, в силу его высокой летучести и малых величин ПДК_г ведут к высоким коэффициентам превышения $k_{пр,i}$, существенно большим единицам. Такие концентрации, например, характерны для сточных вод производства связующих пленкообразователей, клеев и лаков на основе фенолформальдегидных смол.

Высококонцентрированные сточные воды очищаются методом окисления. Фенол в кислой среде легко окисляется ClO_2 , водные растворы которого при $pH \approx 7$ довольно устойчивы. С ростом температуры и кислотности среды [2] скорость разложения диоксида хлора возрастает. В щелочной среде он гидролизует с образованием хлоритов и хлоратов. Основным продуктом окисления фенола – *n*-бензохинон. Расход ClO_2 на окисление 1 мг C_6H_5OH до *n*-бензохинона – 1,0...1,2 мг.

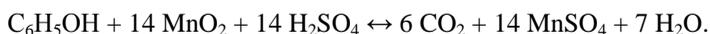
В щелочной среде основные продукты окисления – малеиновая и щавелевая кислоты, продолжительность процесса до перехода C_6H_5OH в $R-(COOH)_2$ – 15...20 мин.

В целом, обработка сточных вод, загрязненных фенолами, посредством ClO_2 ведет к образованию хиноидных соединений (кислые среды) или к разрыву бензольного кольца с образованием органических кислот.

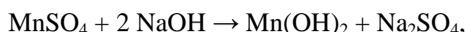
* Работа выполнена под руководством заслуженного деятеля науки и техники РФ, д-ра хим. наук, проф. ГОУ ВПО ТГТУ В.И. Вигдоровича.

Фенолы сточных вод легко окисляются O_2 , претерпевая при этом глубокие структурные изменения: гидроксилируются, образуют хиноны, оксихиноны, карбоновые и гуминовые кислоты, пироксидные соединения [2]. Дальнейшее окисление ведет к получению оптимальных продуктов превращения – CO_2 и H_2O . Глубина окисления зависит от параметров процесса. Многоатомные фенолы разрушаются легче одноатомных, особенно в области $pH \approx 7$. Метод реализуется за счет воздействия атмосферного кислорода в окислительных башнях.

Пероксид водорода окисляет фенол на 95% за 7 – 9 минут (катализатор – ионы металлов переменной валентности – Fe, Cu, Mn, Cr). Оксиды марганца фенол окисляется, в частности, по уравнению



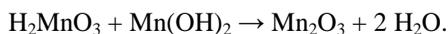
Регенерация сульфата марганца протекает по реакциям:



далее

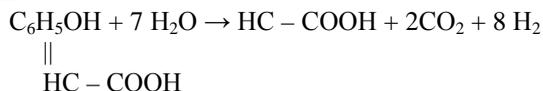


и затем



В качестве окислителя можно использовать и пиролюзит, в частности, в производстве фенолформальдегидных смол и дифенилпропана. Подробности деталей и экономичности метода в [2].

При электрическом окислении фенола процесс идет по суммарному уравнению



и сопровождается образованием малеиновой кислоты. При малой концентрации C_6H_5OH процесс протекает медленно [3] и связан с большим расходом электроэнергии, который можно снизить минерализацией сточных вод хлоридом натрия (2...3 г/л).

Второй метод очистки высококонцентрированных сточных вод – сорбционная очистка. Для обесфеноливания сточных вод используется сорбционная очистка на активированных углях. Их удельная поверхность – 400...900 m^2/g , а адсорбционная способность в значительной мере зависит от величины пор и фракционного состава. Размер пор (0,1...0,2) нм [3], удельная пористость – (0,56...2) m^2/g .

Цель регенерации – десорбция частиц адсорбата или их деструктивное разрушение с восстановлением сорбционной способности адсорбента.

Для удаления частиц адсорбата в виде органических соединений используют восстановительную деструкцию за счет смещения равновесия в системе в результате концентрационных изменений адсорбата и температуры или степени электролитической диссоциации.

При деструктивной регенерации применяют окисление [1, 2] химическими реагентами и термодеструкцию. Деструктивные реагенты – Cl_2 , O_3 . При значительной одновременной концентрации в сточной воде фенола и формальдегида их целесообразно выделить в виде фенолформальдегидной смолы. Однако для протекания процесса необходим избыток HCOOH . Для эффективной регенерации адсорбента целесообразно использовать противоток и блок адсорбционных колонн, оптимально три.

В случае извлечения фенола из его низкоконцентрированных растворов эффективной является адсорбционная очистка с применением глауконита или его фракций в качестве адсорбента. В этом случае фенол с концентрацией порядка 20 мг/л извлекается при стадийной периодической очистке на 99,9% [4, 5], а при непрерывной очистке из проточного раствора – до глубины 99,96 мас. %, т.е. до остаточной концентрации 0,020...0,008 мг/л [6]. Подобным образом можно снижать и ХПК фенолсодержащих сточных вод на 65...67% при однократной периодической очистке [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка производственных сточных вод / под ред. Ю.И. Турского и И.В. Филиппова. – Л. : Химия, 1967. – 332 с.
2. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л. : Химия, 1977. – 464 с.
3. Вигдорович, В.И. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, И.В. Зарапина. – М. : КАРТЭК, 2008. – 215 с.
4. Справочник химика. – Л. – М. : Химия, 1963. – Т. 1. – 1071 с.
5. Вигдорович, В.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 4. – С. 500 – 505.
6. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 6. – С. 930 – 937.
7. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов, Ф.А. Румянцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 1. – С. 126 – 130.

Секция «Химия наноматериалов» ГОУ ВПО ТГТУ