

УДК 628.349.094.3:547.362.1

В.В. Трачевський, к.х.н., доц.
О.П. Никитюк, студ.

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОБЕЗФЕНОЛЮВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ

Національний авіаційний університет
E-mail: sg.kiev@zeos.net

Розглянуто основні напрями глибокої очистки промислових стоків від фенолів. Наведено їх недоліки. Показано, що перспективним методом очистки води від фенолів може бути їх окиснення на суспензійному MnO_2 .

Basic trends in deep treatment of waste waters for elimination of phenols have been studied. Their limits of application are pointed out. Prospective method of phenol elimination by oxidation on MnO_2 suspension has been proposed.

Рассмотрены основные направления глубокой очистки промышленных стоков от фенолов. Приведены их недостатки. Показано, что перспективным методом очистки воды от фенолов может быть их окисление на суспензионном MnO_2 .

Постановка проблеми

На підприємствах лакофарбової промисловості забрудненні стічні води утворюються у ході виробництва полімерних смол, лаків та миття обладнання.

Промислові стоки забруднені домішками вихідних компонентів та отриманих продуктів. Ці домішки знаходяться у розчиненому або суспензійному стані.

Кількість промислових стоків, що утворюються у процесі виробництва лакофарбових матеріалів, різко змінюється і залежить переважно від різновиду продукту, який виробляється, і апаратурного оформлення виробничого процесу. Виявлення джерел утворення стічних вод, установлення складу та кількості її у виробництві конкретного виду смоли є необхідною умовою розроблення методів очищення промислових стоків і проектування промислових установок.

Аналіз досліджень і публікацій

Феноли використовують для комерційного виробництва пластмас, смол, епоксидних смол, клейких речовин, пластиків як конструкційних матеріалів в автомобілебудуванні та електротехніці. Фенольні речовини містяться у стічних водах багатьох підприємств різних галузей під час:

- високотемпературної конверсії вугілля;
- нафтопереробки;
- виробництва смоли та пластмаси.

Такі ароматичні гідроксильні сполуки небезпечні для організмів навіть за низьких концентрацій. Тому перед викидом вод у поверхневі джерела феноли необхідно видаляти з промислових стоків.

Глибоке очищення промислових стоків від фенолів складне завдання. Жодним із відомих методів знешкодження стічних вод від фенолів не вдається досягти (за прийнятних техніко-економічних параметрів) необхідного ступеня очищення ($0,001 \text{ мг/дм}^3$). Тому очищені фенольні стоки не можна скидати у водойми загального користування без попереднього розбавлення.

Зазвичай промислові феноловмісні стічні води забруднені й іншими шкідливими речовинами, тому частіше розробляються комплексні методи очищення, що дозволяють підготувати стоки для повторного використання їх у виробництві, а не скидання у водойми загального користування.

Фенольні сполуки можна видалити зі стічних вод за допомогою:

- хімічного окиснення [1];
- сорбції на активованому вугіллі з наступною регенерацією [2];

- аеробного та анаеробного біорозкладу [3];
- окиснення озоном [4];
- електрохімічного окиснення [5];
- хімічної коагуляції [6].

Недоліками більшості методів очищення стічних вод від фенолів конденсацією за атмосферного тиску є велика тривалість процесу, затрати тепла та великий залишковий вміст фенолу у воді.

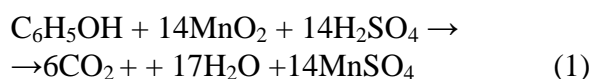
Постановка завдання

Перспективним методом очищення води від фенолів може бути їх окиснення на суспензійному MnO_2 . Цей метод ефективно застосований для видалення нафтопродуктів із води [7].

Мета роботи – запропонувати найбільш ефективний метод зменшення концентрації фенолу в стічній воді.

При взаємодії оксидів мангану з сірчаною кислотою утворюється кисень, який здатний окиснювати фенол, що міститься у стічній воді.

У результаті оброблення стічних вод виробництва фенолформальдегідних смол оксидами мангану в сірчанокислому середовищі концентрацію фенолу вдалося знизити на 98,6 – 99,6%. Процес окиснення фенолу можна описати таким рівнянням реакції:



Залежність зниження концентрації фенолу у стічній воді, що обробляється, від тривалості контакту з піролюзитом і вмісту останнього (у відсотках від теоретично необхідної кількості) показано на рисунку.

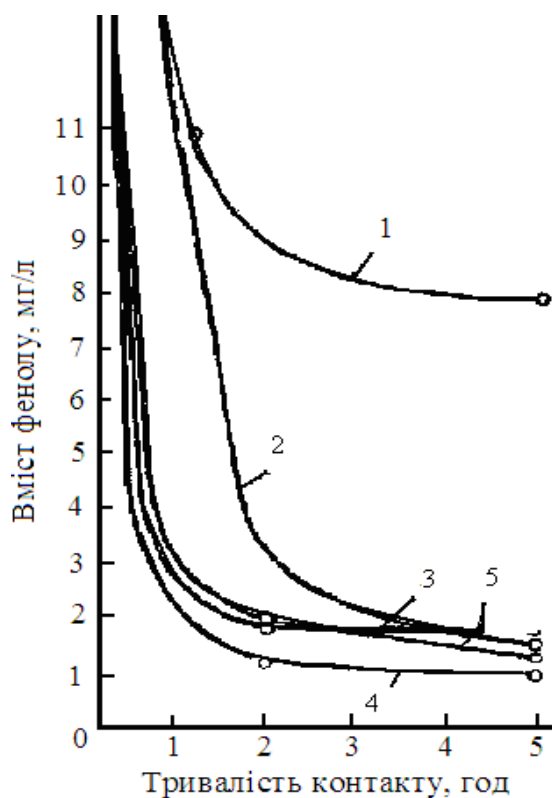
Найбільш повна деструкція фенолу спостерігається під час використання піролюзиту в кількості, що перевищує теоретично необхідну в 5–6 разів.

Окиснення фенолу у воді найбільш інтенсивно проходить у початковому періоді процесу. Протягом першої години вміст фенолу зменшується на 98,6%, а за наступні чотири години – лише на 1,4%.

Зниження концентрації фенолу у стічних водах з 800 до 1–3 мг/дм³ під час оброблення їх оксидами мангану досягається за таких умов:

Температура, °С97–98
 Вміст H_2SO_4 у реакційній масі, %2,5–3,5
 Вміст MnO_2 , від теоретичного %500–600
 Тривалість окиснення, год..... 4–5

Вилучення фенолу з води оксидами мангану в середовищі сірчаної кислоти дає найкращі результати у разі перероблення стічних вод зі вмістом фенолу в кількості, що не перевищує 1000 мг/дм³ (табл. 1).



Залежність вмісту фенолу від тривалості контакту та кількості оксиду мангану:

- 1 – 25%;
- 2 – 50%;
- 3 – 100%;
- 4 – 300%;
- 5 – 600%

Таблиця 1

**Показники ефективності
очищення стічних вод**

Домішки	Вміст, г/дм ³	
	до очищення	після очищення
Водорозчинні продукти конденсації	1,5	–
Феноли	14	0,003
Формальдегід	3	0,05–0,15

Синтез окисника проводили змішуванням тривідсоткових розчинів $MnCl_2$ і $KMnO_4$ з наступним відмиванням суспензії MnO_2 водою від непрореагованих компонентів.

Ефективність очищення модельних розчинів фенолу діоксидом маргану визначали в статичних умовах, вміст окисника суспензії – гравіметрично як вміст зважених речовин.

Окисник дозували від 100, 200, 500, 1000 і 2000 мг/дм³ у вигляді суспензії MnO_2 і підтримували в завислому стані за допомогою магнітної мішалки. Об'єм води, що підлягав очищенню, становить 100 мл.

Очищення проводили при значеннях рН 6 і 2. Проби води на аналіз відбирали через 1, 2, 3, 5 діб, в яких визначали залишковий вміст фенолу по його полосі поглинання в ультрафіолетовій області спектра на довжині хвилі 270 нм.

Процес окиснення більш інтенсивно перебігав при рН 2, при кількості внесеного MnO_2 100 мг/дм³ – більше ніж у 10 разів.

Збільшення концентрації суспензії окисника в 20 разів призвело до зниження остаточної концентрації в п'ять разів, що можна пояснити так. В описаних умовах синтезу MnO_2 , утворюється кристалічна модифікація бірнесит [8] з площею поверхні зерен MnO_2 близько 160 м²/г, яку визначали за методом БЕТ [9].

За концентрації суспензій MnO_2 декілька грамів у 1 дм³ спостерігається злипання зерен оксиду, тому реальна площа контакту з розчином становить близько 10% номінальної поверхні.

У ході дослідження процесу окиснення нафти в статичних умовах встановлено, що в нейтральному середовищі за низьких концентрацій MnO_2 вміст фенолу змінювався в дуже малій кількості, а при концентрації MnO_2 2000 мг/дм³ він за добу зменшувався у чотири рази.

Залежність остаточної концентрації фенолу в модельному розчині від кількості внесеного MnO_2 і часу контакту при рН 2 наведено в табл. 2 (початкова концентрація фенолу C_0 – 98,35 мг/дм³).

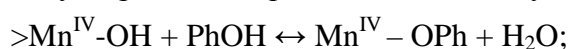
Таблиця 2

**Залежність концентрації фенолу
в модельному розчині
від кількості внесеного MnO_2**

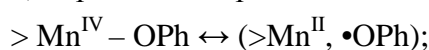
Доза MnO_2 , мг/дм ³	Кінцева концентрація фенолу, мг/дм ³		
	1 доб.	2 доб.	3 доб.
100	49,76	25,84	20,51
200	42,55	14,27	10,18
500	25,64	6,99	3,59
1000	19,95	4,49	3,04
2000	9,62	3,73	1,14

Механізм реакції фенолу з поверхнею MnO_2 можна описати таким рівняннями реакцій:

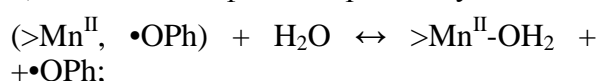
1) утворення поверхневого комплексу:



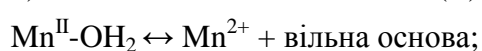
2) перенос електронів:



3) вивільнення фенокси-радикалу:



4) видалення відновленого Mn (II):



5) зв'язування та подальше окиснення:

$\bullet OPh \rightarrow$ хіони, димери, полімерізовані продукти окиснення.

Висновки

Ступінь видалення фенолу з води значно підвищується у разі зниження кислотності розчину. Подальше поглиблення очищення можливе за рахунок збільшення площі контакту окисника з середовищем, що очищується, наприклад, змінюючи спосіб синтезу оксиду марганцю (IV) для отримання іншої кристалічної модифікації з більшою площею поверхні або осаджуючи MnO_2 на інший носій. Зниження ефективної площі контакту вдасться також уникнути за рахунок злипання часток окисника.

Література

1. *Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution using TiO_2/Ti thin film photocatalyst* / C. Fan, Y. Sun, Y. Min et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* – 2003. – N 13. – P. 1008-1012.
2. *Khan A.R.* Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multicomponent dilute aqueous solution / A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad // *Water Res.* – 1997. – N 8. – P. 2102–2112.
3. *Fang H.H.* Toxicity of phenol towards aerobic biogranules / H.H. Fang, O. Chen // *Ibid.* – N 31. – P. 2229–2242.
4. *Wu J.* Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase / J. Wu, K. Rudy, J. Sapark // *Adv. Environ. Res.* – 2000. – N 4. – P. 339–346.
5. *Tomaszewska M.* Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC / M. Tomaszewska, S. Mozia, W. Morawski // *Desalination.* – 2004. – N 162. – P. 79–87.
6. Гомеля Н.Д. Очистка нефтесодержащих вод окислением на MnO_2 / Н.Д. Гомеля, А.П. Хохотова // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* – 2006. – №2. – С. 59–61.
7. *A Review of Porous Manganese Oxide Materials* / S.L. Brock, N. Duan, Zheng Rong Tian et al. // *Chem. Materials.* – 1998. – Vol. 10. – P. 2619–2628.
8. *Laha S.* Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide / S. Laha, R.G. Luthy // *Environ. Sci. Technol.* – 1990. – Vol. 24. – P. 363–373.
9. *Stone A.T.* Reductive Dissolution of Manganese (III/IV) Oxides by Substituted Phenols / A.T. Stone // *Ibid.* – 1987. – Vol. 21. – P. 979–988.

Стаття надійшла до редакції 11.02.2011.