

УДК 628.316.12/13

М. Е. РАЦУК

Херсонский национальный технический университет

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТОВ

Исследована возможность очистки сточных вод от фенолсодержащих загрязнений с помощью сорбентов. Предложено использовать в качестве адсорбента фенолов криогель-сорбент. Разработан способ получения криогель-сорбента на основе лигнинсодержащего осадка для очистки сточных вод. Показана целесообразность использования данного криогель-сорбента.

Ключевые слова: сточные воды, криогель-сорбент, лигнинсодержащий осадок, фенол.

М. Є. РАЦУК

Херсонський національний технічний університет

ОЧИЩЕНИЯ ПРОМЫСЛОВИХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛЬНЫХ ЗАБРУДНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТОВ

Досліджено можливість очищення стічних вод від забруднень, що містять фенол, за допомогою сорбентів. Запропоновано використовувати в якості адсорбенту фенолів криогель-сорбент. Розроблено спосіб одержання криогель-сорбенту на основі лігніновмісного осаду для очищення стічних вод. Показано доцільність використання даного криогель-сорбенту.

Ключові слова: стічні води, криогель-сорбент, лігніновмісний осад, фенол.

M. E. RACUK

Kherson National Technical University

CLEANING OF INDUSTRIAL EFFLUENTS FROM PHENOL CONTAMINATIONS BY MEANS OF SORBENTS

The treatability of effluents is investigational from contaminations that contains a lignin by means of sorbents. It offers to use a kriogel-sorbent as an adsorbent of phenols. The method of receipt of kriogel-sorbent is worked out on the basis of sediment that contains a lignin for cleaning of effluents. Expediency of the use of this kriogel-sorbent is shown.

Keywords: effluents, kriogel -sorbent, sediment that contains a lignin, phenol.

Постановка проблемы

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий. Фенол особо опасен ввиду его относительно хорошей растворимости в воде. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилиноокрасочной промышленности, в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности (переработка непищевого растительного сырья целлюлозно-бумажной и отчасти текстильной промышленности) [1].

Проблема полной очистки производственных стоков от растворенных в воде фенолов является одной из наиболее важных. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Причинами этого является, в частности, то, что многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов. Поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод является по-прежнему актуальным [2].

Анализ последних исследований и публикаций

Процесс самоочищения водоемов от фенола протекает относительно медленно и его следы могут уноситься течением реки на большие расстояния, поэтому до сброса фенолсодержащие стоки должны подвергаться достаточной очистке.

Как показывает анализ литературных источников [3-9], адсорбционные методы широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика и они биологически не разлагаются или являются сильно токсичными. Применение локальных установок целесообразно, если вещество хорошо адсорбируется при небольшом удельном расходе адсорбента [10].

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ.

Адсорбционная очистка сточных вод может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией и деструкцией, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80 — 95% и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и ее доступности, от химического строения вещества и его состояния в растворе.

В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки и др.) [10].

Постановка цели исследования

Целью данной работы являлось изучение возможности очистки производственных сточных вод от фенольных загрязнений с помощью адсорбентов, а именно криогель-сорбента, содержащего лигнин.

Изложение основного материала исследования

Как известно, фенолы в водах могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями играют незначительную роль.

В сточных водах промышленных предприятий содержание фенолов может превосходить 5-10 г/л при весьма разнообразных сочетаниях, при том что предельно допустимая концентрация фенолов в питьевой воде и воде рыбохозяйственных водоемов составляет 1 мкг/л.

Особенно велики концентрации фенола в стоках коксохимических заводов - до 20 г/л, а современный коксохимический завод сбрасывает в сутки в водоемы до 4-10 т фенола.

При концентрациях 75 мг/л фенол тормозит процесс биологической очистки в водоеме, при концентрации 0,01-0,1 мг/л в мясе рыб появляется неприятный привкус; неприятный вкус и запах воды исчезают только при разбавлении фенола до концентрации 0,11 мг/л.

В качестве сорбентов для очистки сточных вод от фенолов применяют различные природные, искусственные и синтетические материалы. При выборе учитывается не только эффективность, но и распространенность, доступность используемых сорбентов [9].

В работе для очистки воды от фенола использовали криогель-сорбент, представляющий собой хлопчатобумажный материал, пропитанный суспензией на основе поливинилового спирта и лигнинсодержащего осадка, полученного в результате очистки сточной воды Херсонского целлюлозно-бумажного комбината и являющийся отходом производства. Лигнин - сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу, получающийся в результате поликонденсации нескольких монолигнолов - коричных спиртов (паракумарового, кониферилового, синапового) (рис.1).

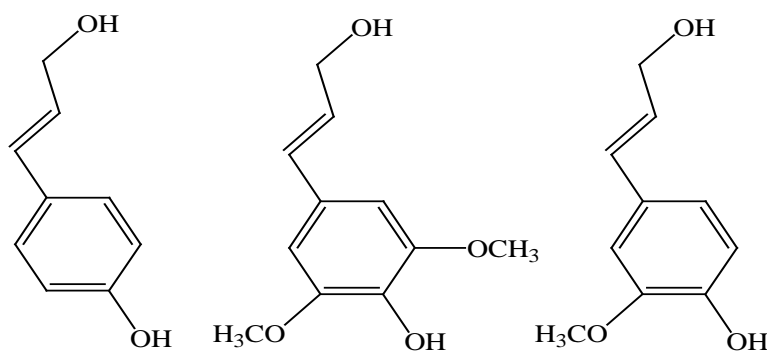


Рис. 1. Основные структурные единицы лигнина

При нормальных условиях лигнин плохо растворяется в воде и органических растворителях. В химических технологиях и в окружающей среде лигнин может участвовать в самых разнообразных химических реакциях и превращениях. Обладает биологической активностью.

Гидролизный лигнин - аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³ от светло-кремового до темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Молекулярная масса 5000 - 10 000. Размеры частиц лигнина от нескольких миллиметров до микронов(и меньше). Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40-88 %, трудногидролизуемых полисахаридов от 13 до 45 % смолистых и веществ лигногуминового комплекса от 5 до 19 % и зольных элементов - от 0.5 до 10 %.

Лигнин нетоксичен, обладает хорошей сорбционной способностью.

В сухом виде – хорошо горючее вещество, в распыленном виде может быть взрывоопасен. В целлюлозном производстве образуются водорастворимые формы лигнина. Существуют основные технологии варки целлюлозы, более распространенная сульфатная варка (щелочная) и менее употребляемая сульфитная (кислотная) варка.

Лигнин, получаемый в сульфатном производстве, т.н. сульфатный лигнин, в большой степени утилизируется в энергетических установках целлюлозных заводов.

В сульфитном производстве образуются растворы сульфитных лигнинов (лигносульфонатов), часть которых накапливается в лигнохранилищах, а часть уходит со сточными водами предприятия в реки и озера.

В той или иной степени утилизацией лигнина занимаются сами производящие его предприятия, но гидролизный лигнин, сульфатный лигнин и лигносульфонаты присутствуют на рынке и как товарные продукты.

Гидролизный лигнин можно использовать:

- как топливо (теплотворная способность до - 65000ккал/кг);
- как добавка в производстве редких металлов (хлорированием гидролизного лигнина получается хлорлигнин);
- для получения щавелевой кислоты с выходом 50% от веса лигнина (при окислении гидролизного лигнина концентрированной HNO₃);
- как сырье при получении пластмасс (фенольно-лигниновая смола); как дубитель в кожевенной промышленности ;
- в сельском хозяйстве как стимулятор роста растений, для улучшения структуры почвы;
- для очистки сточных вод от хлора, некоторых красителей, железа, фенола, и др.;
- для получения термоизоляционных плит лигнолитиз, изготовляемых из смеси бумажной массы и лигнина;
- для получения ванилина.

Лигнин является обязательной составляющей сточных вод предприятий хлопчатобумажной промышленности. Проблема обезвреживания лигнинсодержащих сточных вод является крайне актуальной в условиях ненормированного сброса их в бессточные накопители. Растворимая часть лигнина в составе сточных вод ЦБП практически не разрушается в ходе биологической очистки и попадает с очищенными сточными водами в водоем. Продуктами деградации лигнина являются такие вещества, как ароматические соединения фенольного ряда, метанол, органические кислоты, также в водоем могут поступать хлорлигнины, деградация которых приводит к образованию опасных и устойчивых соединений: хлорированных фенолов, гваяколов и т. п. В процессе биохимического разложения сульфатного лигнина на стадии биологической очистки появляются водорастворимые фракции, и может возникнуть дефицит кислорода из-за его потребления на окисление исходного лигнина и продуктов его распада [11]. Особенностью лигнина, обуславливающей его высокую опасность, является длительный период его биоразрушения – до 200 суток. Для уменьшения экологического риска необходимо очищать поступающие сточные воды, содержащие лигнин [12].

В работе очистку от лигнина осуществляли методом комплексообразования: в сточную воду добавляли соли различных металлов в присутствии оксида кальция. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. В результате проведенной работы установлено, что наибольшее количество осажденного лигнина образуется при использовании в качестве комплексообразователя хлорида цинка (ZnCl₂). В этом случае достигается также максимальная степень очистки производственной сточной воды, которую оценивали по показателям мутности и цветности. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Образовавшийся лигнинсодержащий осадок высушивали и использовали для очистки сточной воды от фенолов в составе криогель-сорбента на основе поливинилового спирта (ПВС). Известно, что криогели поливинилового спирта формируются замораживанием – размораживанием концентрированных водных растворов полимера. Структура и свойства криогелей зависят от концентрации ПВС в исходной системе и его характеристик, от режимов криогенного воздействия.

Кроме лигнинсодержащего осадка вводили также глицерин в качестве пластификатора и хлорид натрия, выполняющий роль структурирующего агента [9]. Сорбционные свойства данного криогель-сорбента сравнивали со свойствами криогель-сорбентов, в состав которых вместо лигнинсодержащего осадка вводили соли различных металлов. Пропитанный материал замораживали в течение суток при температуре -25°C , после этого размораживали при 20°C и помещали в модельные водные растворы, содержащие фенол концентрацией $0,5 \text{ г/л}$. В течении 15 минут происходила сорбция фенола из модельных растворов, после чего образцы криогель-сорбента вынимали и проверяли остаточное содержание фенола в растворах колориметрированием и бромат-бромидным титрованием. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации солей и количества лигнинсодержащего осадка в составе криогель-сорбента количество фенола, оставшегося в модельной воде, уменьшается. Анализируя данные, представленные на рис. 2, следует отметить, что все три соли и лигнинсодержащий осадок, использованные в составе криогель-сорбента, оказывают примерно одинаковое влияние на процесс сорбции фенола из модельной воды.

Таблица 1

Влияние солей металлов на степень очистки сточных вод от лигнина

№ п/п	Название соли	Количество CaO, мл	Количество соли, г	Прозрачность, см	Цветность, в ⁰ цветности	Масса осадка, г
1.	ZnCl ₂	10	0,01	7,2	0	0,16
			0,03	8,9	0	0,23
			0,05	9,5	0	0,29
			0,07	9,9	0	0,36
			0,1	10,3	0	0,41
2.	Al ₂ (SO ₄) ₃	10	0,01	5,2	10	0,13
			0,03	5,8	10	0,2
			0,05	6,3	10	0,23
			0,07	6,7	10	0,28
			0,1	7,1	10	0,3
3.	FeSO ₄	10	0,01	3,5	60	0,19
			0,03	4,9	60	0,21
			0,05	5,8	30	0,22
			0,07	6,4	20	0,24
			0,1	6,9	20	0,27

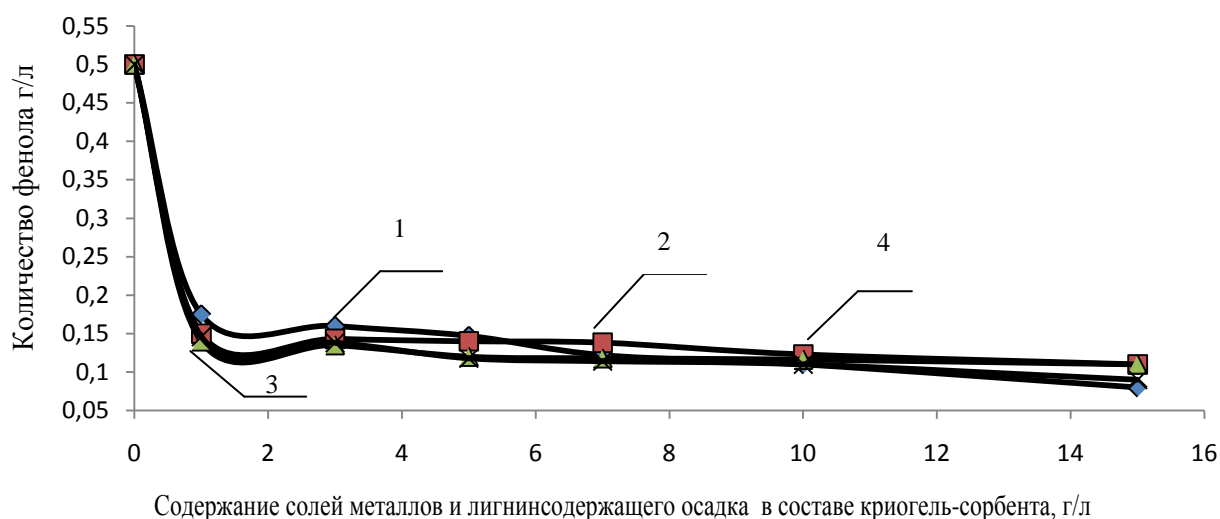


Рис. 2. Зависимость содержания остаточного фенола в модельной воде от состава криогель сорбента:

1- соль ZnCl₂; 2 - соль FeSO₄; 3 - соль Fe₂(SO₄)₃;
4-лигнинсодержащий осадок

Выводы

Криогель-сорбент на основе лигнинсодержащего осадка является эффективным сорбентом для очистки сточных вод от фенольных загрязнений. Целесообразно использовать лигнин в составе криогель-сорбента, поскольку по эффективности действия данный комплексный сорбент не уступает криогель-сорбентам на основе солей металлов, обладая достаточно высокими сорбционными свойствами, и является более экономичным, экологичным и доступным.

Список использованной литературы:

1. Общая экология: Учеб. / Под ред. А. С. Степановских. - М.: ЮНИТИ, 2000. 510с.
2. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. - М.: Высшая школа, 2002. - 334с.
3. Краснова Т.А. Адсорбционная очистка воды от фенола / [Т.А.Краснова, М.Л.Кирсанов, Н.В. Сапина и др.] // Материалы 4 Международной научно-технической конференции [«Пища. Экология. Человек»], Москва, 2001. - С. 298.
4. Ушакова О.И. Оценка адсорбируемости органических веществ из водных растворов активными углями / О.И. Ушакова, Н.В.Сапина, В.Г.Никитина : Сб. научных работ «Продукты питания и рациональное использование природных ресурсов». - КемТИПП, Кемерово, 2003. -Выпуск 6.- С. 105.
5. Козлов К.А. Использование минеральных сорбентов для обезвреживания сточных вод коксохимического производства / К.А. Козлов / Современные проблемы экологии: доклады всероссийской научно-технической конференции. Книга II – Москва – Тула 2006 г. – С. 83-86.
6. С.М.Рустамов. Локальная адсорбционная очистка производственных сточных вод от фенола / С.М. Рустамов, Ф.Т. Махмунов, З.З. Баширов //«Химия и технология воды». – 1994. - т.16. - № 1. - С.69-71.
7. Дорошенко В.Е. Сорбция фенола полусинтетическими и природными сорбентами / В.Е. Дорошенко, Ю.И. Тарасович, Г.А. Козуб // «Химия и технология воды». – 1995. - т.17. - № 3. - С.248-250.
8. Алыков Н.М. Очистка воды природным сорбентом / Н.М. Алыков, А.С. Реснянская. // «Экология промышленности России». – 2003. - № 2. - С.13-14.
9. Сироткина Е.Е. Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды / Е.Е. Сироткина, Н.И. Погодаева, М.С. Фуфаева // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. - № 3. – С. 49-53.
10. Соколов М.П. Очистка сточных вод. - Учебное пособие, Наб. Челны: КамПИ, 2005. -197 с.
11. Криульков В.А. Лигнин в природных водоемах / Криульков В.А., Каплин В.Т. // Гидрохимические материалы, 1968. Т.46. с. 152-153.
12. Рацук М.Е. Очистка сточных вод от лигнинсодержащих загрязнений / М.Е. Рацук: матеріали IV регіональної науково-практичної конференції [«Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність»], (Херсон, 7 – 8 жовтня 2015 р.). – Херсонський національний технічний університет, 2015. – С. 89.