

# ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА МАТЕРИАЛАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Бетц С.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф.

*В работе представлен обзор методов очистки воды от фенола и его производных. Рассмотрена возможность получения сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и растениеводства. Определена статическая сорбционная емкость полученных материалов по фенолу.*

*Ключевые слова: сорбция, древесные отходы, лузга гречихи, очистка воды, фенол*

## ВВЕДЕНИЕ

Фенолы представляют собой производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами [1].

В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. В воде они способны вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные устойчивые соединения. Образование фенолов возможно в естественных условиях в процессах метаболизма водных организмов, а также при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих в водной толще и донных отложениях.

Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. В летний период содержание фенолов в водных объектах падает вследствие увеличения скорости их распада с повышением температуры воды.

Фенолы являются одними из наиболее распространенных загрязнений поверхностных вод. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, поскольку, во-первых, данные соединения обладают токсическим действием, а во-вторых, они интенсивно поглощают растворенный в воде кислород, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности организмов водоемов [2].

Источниками загрязнения водных объектов фенолами являются стоки предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности, содержание фенолов в них может превышать 10-20 г/дм<sup>3</sup> при весьма разнообразных сочетаниях [1].

Очистка производственных стоков от фенолсодержащих соединений является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых проблем, несмотря на большое число отечественных и зарубежных

разработок. Это обусловлено следующими факторами: во-первых, различным химическим составом и условиям образования загрязнений, во-вторых, сложностью соблюдения технологического процесса очистки и, в-третьих, большими экономическими затратами, связанных с использованием дефицитных реагентов, последующей их регенерацией и необходимостью утилизации образующихся токсичных отходов. Учитывая все вышеизложенное, обеспечить высокоэффективную очистку от соединений фенолов на большинстве предприятий достаточно сложно.

В связи с этим, поиск новых эффективных технологий очистки фенолсодержащих сточных вод является очень актуальным направлением исследований. Существующие методы очистки от фенола можно условно разделить на регенеративные, позволяющие извлекать товарные продукты, и деструктивные, в результате реализации которых происходит разрушение загрязнений. Наиболее распространенными методами регенеративной очистки сточных вод являются экстракция, выпаривание, сорбция.

Среди методов экстракционной очистки можно отметить разработанный на ОАО «Элеконд» (РФ) способ локальной экстракционной очистки и отработанных растворов с содержанием фенолов выше 60 мг/л. В предложенном способе полученные жидкие фазы экстракта фенола и рафината сточной воды отделяют механически, после чего производят извлечение фенола разделением жидких фаз по составу. Достоинством метода является его доступность и простота в эксплуатации, он может быть применен на любом предприятии, имеющем производства с подобными отработанными растворами и позволяет значительно повысить эффективность очистки воды от фенолов при минимальных энерго- и ресурсозатратах [3].

При невысокой концентрации фенолов их невыгодно регенерировать, поэтому для доочистки сточных вод после регенеративного извлечения зачастую целесообразно ис-

пользовать деструктивные методы, такие как биологическое или химическое окисление. В частности, разработан метод каталитического окисления фенолов марганецсодержащим окислителем в термостатированном реакторе с автоматическим перемешиванием. В качестве окислителя используют железомарганцевые квасцы, процесс проводят при температурах от 30 °С до 70 °С и рН 5-6 [4].

Биохимическая очистка сточных вод от фенолсодержащих соединений может быть реализована путем введения в среду штамма аэробных бактерий, например, *Pseudomonas aeruginosa* XP-25 в концентрации до 150 мг/л [5].

Вместе с тем, в настоящее время активно ведется поиск сорбционных материалов, способных эффективно извлекать соединения фенолов из воды. Учеными из Курского государственного технического университета разработан метод сорбционной очистки сточных вод от фенолов. В качестве сорбента используют магнийсодержащий материал, состоящий из карбоната магния (51,62%-52,84%) и гидроксида магния (46,13%-47,28%), измельченный до зерен размером от 5 мм до 10 мм. Материал обладает высокой сорбционной емкостью по фенолу (32,6 мг/г), а процесс протекает при комнатной температуре [6].

Сорбционные методы очистки являются одними из наиболее распространенных при извлечении растворенных фенолов. Однако их применение зачастую ограничивается дороговизной сорбентов, получаемых главным образом на основе каменного угля. В этой связи перспективным направлением совершенствования систем очистки фенолсодержащих сточных вод является замена традиционных сорбентов на более доступные. Исследования последних лет показывают, что дорогие синтетические сорбенты могут быть заменены на полученные из природного сырья или отходов производств. В частности, известны материалы на основе древесных опилок, отходов переработки гречихи, подсолнечника, риса и др. Использование их является весьма перспективным, поскольку при этом одновременно решаются две задачи: очистка воды и утилизация объемных отходов.

Так, по данным управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования, в 2013 году в Российской Федерации образовалось более 1,3 млн. т. древесных опилок, более 635 тыс. т лузги подсолнечника и порядка 25 тыс. т лузги гречихи.

Учитывая, что в процессе переработки зерна гречихи в крупу до 22 % от общей мас-

сы составляет лузга, а доля Алтайского края в общероссийском объеме производства гречихи составляет до 50 %, в регионе ежегодно образуется более 12 тыс. тонн указанных отходов.

По данным комплексных лабораторий мониторинга загрязнения окружающей среды Алтайского ЦГМС – филиала ФГБУ «Западно-Сибирское УГМС», фенолы летучие являются одними из основных веществ, обуславливающих загрязнение поверхностных вод в крае на протяжении последних лет. Средние концентрации их в 2013 году превысили уровень 2,5 ПДК в 6 створах из 23. В р. Барнаулка наблюдалась наибольшая средняя концентрация 3,8 ПДК [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью исследований являлось изучение возможности использования сорбентов на основе растительных отходов для очистки воды от фенолов. Основой для получения сорбентов стали сосновые и осиновые опилки, а также лузга гречихи, образующихся на предприятиях Алтайского края.

Изучение статической сорбционной емкости производилось при постоянной температуре 20 °С. Для этого наводились модельные растворы с содержанием фенолов от 10 до 1000 мг/л. В каждый раствор добавлялось по 1 г сорбента. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение заданного времени, затем производился анализ раствора на содержание фенолов фотоколориметрическим методом.

Результаты определения статической сорбционной емкости осиновых и сосновых опилок в нативной форме представлены на рисунке 1.

Из графиков видно, что максимальная сорбционная емкость в статических условиях для осиновых опилок составляет 12,8 мг/г, что больше, чем для сосновых (9,5 мг/г). По типу изотермы сорбенты можно отнести к непористым или макропористым материалам, для которых характерна свободная послойная адсорбция.

С целью увеличения сорбционной емкости была проведена модификация опилок 5%-м раствором ортофосфорной кислоты, на полученных материалах также была изучена сорбционная емкость по фенолу. Результаты представлены на рисунке 2.

## ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА МАТЕРИАЛАХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

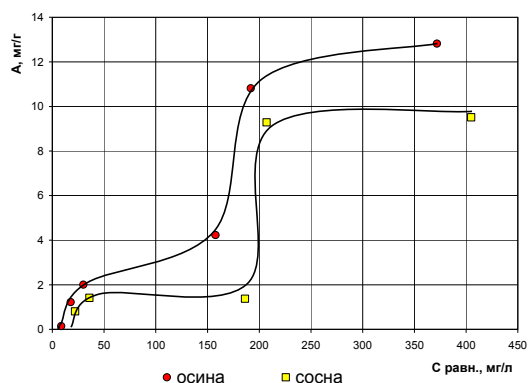


Рисунок 1 – Изотермы сорбции фенола сосновыми и осиновыми опилками в нативной форме.

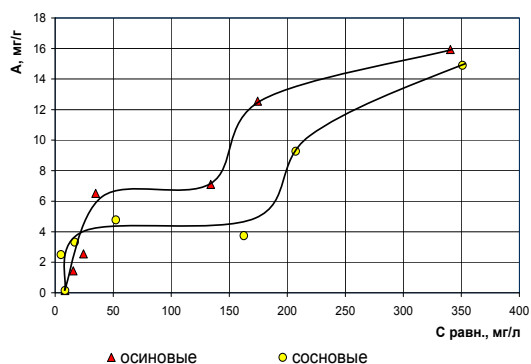


Рисунок 2 – Изотермы сорбции фенола модифицированными сосновыми и осиновыми опилками.

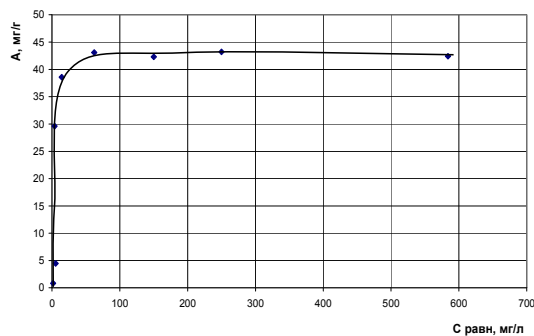


Рисунок 3 – Изотерма сорбции фенола на лузге гречихи в нативной форме.

Как видно, обработка опилок раствором ортофосфорной кислоты незначительно увеличивает их сорбционную емкость по фенолу: модифицированные осиновые опилки показали максимальное значение емкости 16 мг/г, сосновые – 15 мг/г.

Аналогичные исследования были проведены на лузге гречихи, образующейся на одном из предприятий Алтайского края. Результаты представлены на рисунке 3.

Как видно, сорбционная емкость лузги гречихи по фенолу достаточно высока и в максимуме достигает 44 мг/г, что в несколько раз превышает значение статической емкости модифицированных опилок. Изотерма относится к IV типу по классификации Гильса, что свидетельствует о наличии в материале наряду с микропорами мезо- и макропор.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов показали, что модификация опилок раствором ортофосфорной кислоты незначительно увеличивает сорбционную емкость опилок по фенолу, при этом лузга гречихи в нативной форме обладает примерно в 3 раза большей емкостью по отношению к модифицированным опилкам. Таким образом, для очистки фенолсодержащих сточных вод более перспективным является использование лузги гречихи.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014–2016 гг. (№ проекта 773).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т.В. Гусева [и др.]. М.: Эколайн, 2000. 87 с.
2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
3. Способ локальной экстракционной очистки отработанных растворов от фенолов: пат. 2306261 РФ; заявл. 12.12.2005; опубл. 20.09.2007.
4. Способ очистки сточных вод от фенолов: пат. 2476384 РФ; заявл. 05.04.2011; опубл. 10.10.2012.
5. Заявка на изобретение 2004110627 RU. Способ биохимической очистки сточных вод от фенолсодержащих соединений; заявл.:07.04.2004; опубл.:20.09.2005
6. Способ сорбционной очистки сточных вод от фенолов: пат. 2424193 РФ; заявл. 23.11.2009; опубл. 20.07.2011.
7. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2013 году». Барнаул, 2014. 114 с.