

2. Смертин Н. В., Шкуро А. Е., Кривоногов П. С. Древесно-полимерные композиты с шелухой кориандра. // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 9. – С. 95–98.

УДК 628.543

И. А. Клепалова, И. Н. Липунов, И. Г. Первова
(I. A. Klepalova, I. N. Lipunov, I. G. Pervova)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Yekaterinburg)

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД
С ПОМОЩЬЮ ДРЕВЕСНОГО СОРБЕНТА
(DEPHENOLIZATION OF THE WASTEWATER BY WOOD SORBENT)**

Представлены результаты исследований по очистке производственных фенолсодержащих сточных вод с использованием в качестве сорбента мягких отходов механической переработки древесного сырья и получением композиционного материала конструкционного назначения.

The results of research on the treatment of industrial phenol-containing wastewater by sorbent from soft waste of mechanical processing wood and with obtaining a composite material for structural purposes are presented.

Сточные воды, содержащие фенол, подлежат глубокому обезвреживанию перед их сбросом в природные водоемы, так как они являются причиной серьезных экологических последствий, сопровождающихся гибелью звеньев гидробионтов и ухудшением гидрохимического режима водоема. В основном известные технические решения обезвреживания таких промышленных сточных вод основаны на использовании деструктивных процессов, недостатком которых является уничтожение ценного химического сырья – фенола и формальдегида. Применение деструктивных методов обусловлено невозможностью или экономической нецелесообразностью извлечения примесей из сточных вод. В настоящее время надсмольные воды, содержащие фенол, чаще всего сжигаются на установках циклонного типа, что требует больших энергетических затрат и приводит к увеличению содержания оксида углерода (IV) в атмосферном воздухе с последующим нарушением кислород-углеродного баланса атмосферы Земли. Проблема глубокого обезвреживания сточных вод производства фенолформальдегидных смол остается актуальной экологической задачей.

Одним из решений данной проблемы для химических и нефтехимических предприятий является переход к малоотходным технологиям производства за счет внедрения регенерационных (или рекуперационных) методов. И хотя большинство известных регенерационных методов имеют зна-

чительные затраты временных, реагентных и энергетических ресурсов, возможно подобрать эффективный метод (или комплекс методов), позволяющий вести очистку стоков от широкого спектра загрязнителей с высокой эффективностью.

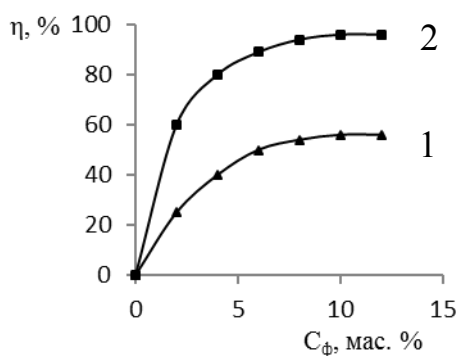
Одним из перспективных направлений обезвреживания фенолсодержащих сточных вод до экологически безопасного нормативного значения по фенолу, практически с полной его конверсией в технические высоколиквидные продукты, является рециклинг, представляющий собой комплекс приемов и методов промышленной переработки отходов с целью получения полупродуктов, продуктов или вторичного сырья. В данной статье представлена прогрессивная технология утилизации фенола и формальдегида с получением древесно-полимерного композита конструкционного назначения. Большинство современных конструкционных материалов – это композиции, которые придают изделиям определенные эксплуатационные свойства и в которых каждый компонент вносит свой вклад в формирование этих свойств.

Предлагаемое авторами технологическое решение переработки сточных вод производства фенолформальдегидных смол основано на возможности межотраслевой кооперации, позволяющей успешно вовлекать в передел техногенное сырье – отходы различных промышленных производств. Например, использовать сорбционную активность измельченной древесной массы по отношению к фенолу и смолообразующие свойства фенола и формальдегида (основных компонентов надсмольных вод) для получения древесно-полимерных композиционных материалов. При этом одновременно решаются две важных задачи – утилизация ценных компонентов надсмольных вод и их обезвреживание.

Объектами исследования являлись следующие промышленные отходы: сточные воды производства фенолформальдегидных смол; мягкие отходы механической переработки древесного сырья; измельченные отходы производства и переработки слоистых пластиков. Фенол и формальдегид, содержащиеся в сточных водах, служат полимерным вяжущим компонентом. Содержание фенола в сточных водах производства фенолформальдегидных смол составляло 12,4–13,8 мас. %. Модифицированные 25 % раствором NH_4OH древесные опилки хвойных пород гранулометрического состава 0,5–5,0 мм использованы в качестве органического растительного наполнителя и эффективного природного сорбента. К полезным свойствам таких отходов относятся уникальный химический состав, высокие физико-механические свойства и текстурные характеристики, в частности высокоразвитая удельная поверхность, кроме того они являются дешевым, качественным, доступным и воспроизводимым сырьем. В качестве пластификатора выбраны измельченные отходы производства и переработки текстолита дисперсностью 0,15–3,0 мм.

Исследования проводили на пилотной лабораторной установке в статическом режиме, температура в реакционной зоне химического реактора на соответствующих стадиях процесса поддерживалась в автоматическом режиме в пределах $60\div 98$ °С, массовое соотношение Ж:Т = $3\div 5$, а мольное соотношения $(\text{CH}_2\text{O}) : (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = (1,4\div 2,9) : (1)$. Преимуществом адсорбционного метода очистки является возможность адсорбции веществ многокомпонентных смесей, а адсорбционные установки отличаются своей компактностью, простотой оформления и управления процессом. Такой метод позволяет обезвреживать сточные воды и извлекать фенол с последующим применением, тем самым снижая количество сбрасываемых токсичных отходов различных химических производств.

Установлено, что степень извлечения фенола (η) при всех исследуемых значениях его концентрации в водных растворах и оптимальных параметрах температуры и времени сорбции в $2,0\text{--}2,5$ раза для модифицированного древесного сорбента выше по сравнению с исходным сорбентом (рисунок).



Степень сорбционного извлечения фенола исходным (1) и модифицированным (2) древесным сорбентом ($t = 60$ °С; гранулометрический состав $0,5\text{--}5,0$ мм; $\tau = 15$ мин.)

Сорбционная эффективность модифицированного древесного сорбента подтверждается и кинетическими характеристиками сорбции фенола из раствора, содержащего 124 г/л свободного фенола. Рассчитанная константа скорости процесса извлечения фенола для модифицированного сорбента ($k = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) при 60 °С в два раза выше, чем для исходного сорбента ($k = 0,68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Значение коэффициента диффузии ($0,94 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) характерно для адсорбции органических молекул [1], а величина энергии активации (14,3 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса извлечения фенола древесным сорбентом по внешне диффузионному механизму.

Эти данные позволяют объяснить, в чем состоит сорбционное преимущество именно модифицированного древесного сорбента. Известно, что адсорбционная способность измельченной древесной массы к фенолу, обусловленная восстановительными свойствами ее поверхности, зависит от величины ее удельной поверхности. Увеличению удельной поверхности

модифицированного сорбента и, как следствие, его адсорбционной активности способствует обработка 25 % раствором NH_4OH . Прямым подтверждением этому являются результаты экспериментальных исследований, подтверждающие более высокую степень извлечения фенола модифицированным сорбентом (96 мас. %) по сравнению с исходным (55 мас. %) [1]. В результате процесса иммобилизации молекул фенола на поверхности древесного сорбента образуется полупродукт – древесно-фенольный олигомер (ДФО), который обладает высокой химической активностью и может быть вовлечен в реакцию поликонденсации с формальдегидом как содержащимся в сточной воде, так и дополнительно вводимого в реакционную смесь в виде раствора формалина.

В присутствии щелочного катализатора (NaOH) и регенерированного пластификатора (текстолитовая крошка) древесно-фенольный олигомер на стадии поликонденсации трансформируется в древесно-полимерный композит (ДПК) конструкционного назначения. Древесные композиционные материалы являются объемным сочетанием различных компонентов: древесным целлюлозосодержащим наполнителем, вяжущим минеральной или органической полимерной природы, затворителя и модификаторов в виде различных химических веществ.

Степень конверсии фенола сточных вод в древесно-полимерный композит за счет процессов адсорбции и поликонденсации составляет 99,5 %. Установлены оптимальные значения основных факторов, влияющих на степень конверсии: содержание смолообразующих компонентов в фенольной воде – $11 \div 15$ мас. %; t – $98 \div 80$ °С; $\nu\text{CH}_2\text{O} : \nu\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - 2 : 1$; $m\text{Ж} : m\text{T}$ (гидромодуль) – 3, масса пластификатора – 20 мас. % от массы твердофазного наполнителя. Процесс поликонденсации инициируется повышением температуры в реакционной зоне с 60 до 98 °С, при которой начинается химическое взаимодействие древесно-фенольного олигомера с молекулами формальдегида сточной воды. По мере дополнительно вводимого в реакционную массу раствора формалина и измельченных отходов текстолита процесс поликонденсации устойчиво протекает при 80 °С. Введение пластификатора в реакционную смесь способствует улучшению кинетики процесса поликонденсации и повышению эксплуатационного показателя композита – текучести.

Основные физико-механические показатели древесно-полимерного композита не уступают аналогичным показателям масс древесных прессовочных марки МПДО-В (ГОСТ 11368-89). Методом биотестирования водных вытяжек композита с использованием синхронизированной модели *Daphnia magna Straus* и суточной культуры *Chlorella vulgaris beijer* [2] доказано отсутствие острого токсического воздействия, следовательно, древесно-полимерный композит, полученный по предлагаемой технологии, является безопасным.

Таким образом, в результате предлагаемого подхода комплексной утилизации промышленных отходов различных производств на основе межотраслевого рециклинга может быть повышена степень использования техногенного сырья и снижено воздействие на природные водные объекты высокотоксичных органических веществ.

Библиографический список

1. Извлечение фенола из сточных вод сорбентами на основе древесных отходов / И. Н. Липунов, А. Ф. Никифоров, И. Г. Первова, Н. О. Толмачева // Водное хозяйство России. – 2018. – № 6. – С. 101–111.

2. Жмур Н. С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. М. : АКВАРОС, 2001. – 52 с.

УДК 547.556.9

Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, П. А. Маслаков
(Т. I. Maslakova, I. G. Pervova, P. A. Maslakov)
УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Yekaterinburg)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТРИЦ-НОСИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-СРЕДСТВ (STUDY OF CARRIER MATRICES INFLUENCE ON THE CHARACTERISTICS OF ANALITICAL TEST-SYSTEMS)

Представлено сравнительное исследование характеристик твердофазных индикаторных систем, созданных на основе различных по природе матриц-носителей (силикагели, ткани, техническая целлюлоза из растительного недревесного сырья) и применимых для предварительной оценки наличия и содержания ионов тяжелых металлов в водных средах.

A comparative study of the characteristics of solid-phase indicator systems created on the basis of different carrier matrices (silica gels, fabrics, technical cellulose from non-wood plant raw materials) and used for preliminary assessment of the presence and content of metal ions in aqueous media is presented.

Арсенал высокочувствительных современных физических и физико-химических методов (хроматография, масс-спектрометрия и др.), используемый в настоящее время для аналитического контроля за содержанием токсичных металлов в объектах охраны окружающей среды, пополнился тест-средствами, позволяющими проводить измерения оперативно, в режиме online, без длительной пробоподготовки и без привлечения высоко-