

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕНОЛА, ЕГО МИГРАЦИЯ И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИБЕНЗОЛ

В.И. Вигдорович, А.Ю. Пудовкина

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р хим. наук, профессор Л.Е. Цыганкова

Ключевые слова и фразы: адсорбент; давление; критериальные величины; насыщенный пар; очистка; регенерация; сорбция; сточные воды; фенол.

Аннотация: Рассмотрены и сопоставлены предельно допустимые и рассчитанные временно допустимые концентрации фенола, методы расчета давления его насыщенного пара и равновесных концентраций в паровой фазе над растворами и чистым веществом.

Обобщены методы очистки фенолсодержащих сточных вод, в том числе и разработанные под руководством одного из авторов.

Введение

Фенол представляет собой высокотоксичное вещество, поэтому возможное превышение его фактической концентрации над критериальными величинами определяет необходимость оценки содержания, разработки эффективных методов и удаления его из атмосферы и гидросферы. Причем в последнем случае необходимо учитывать назначение воды: рекреационная; рыбохозяйственного использования; направляемая на подземную закачку. Не менее важен учет фактической концентрации C_6H_5OH в воздухе, в котором находится экотоксикант: рабочая зона; атмосфера спальных районов.

Токсикологическая характеристика

Согласно [1], ПДК_{р.з} фенола равна $0,1 \text{ мг/м}^3$, тогда как, по [2], ранее его предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляла $0,3 \text{ мг/м}^3$. Фенол – вещество 2-го класса опасности, выраженный ал-

Вигдорович Владимир Ильич – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия», e-mail: vits21@mail.ru; Пудовкина Анна Юрьевна – аспирант кафедры «Химия», ТамбГТУ, г. Тамбов.

лерген. Его предельно-допустимая среднесуточная концентрация (ПДК_{с.с.}), характеризующая предельное содержание в воздухе спальных районов, по [1], не регламентируется, согласно [2], составляет $3 \cdot 10^{-3}$ мг/м³.

Относительная интегральная опасность фенола

$$A_3 = a_3 \gamma_3 \delta_3 \lambda_3 \beta_3 \quad (1)$$

составляет 537 или 293 т/т, в зависимости от используемой в расчете величины ПДК_{с.с.}.

В первом случае используется значение, равное $3 \cdot 10^{-3}$, во втором – часто используемое 10^{-2} мг/м³. За единицу интегральной опасности принята соответствующая величина оксида углерода (II).

Величина a_3 представляет собой показатель относительной опасности присутствия загрязнителя в воздухе, вдыхаемом человеком. В соответствии с существующей нормативной базой, она рассчитывается по формуле

$$a_3 = \sqrt{\frac{\text{ПДК}_{\text{р.з}}(\text{CO}) \cdot \text{ПДК}_{\text{с.с}}(\text{CO})}{\text{ПДК}_{\text{р.з}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot \text{ПДК}_{\text{с.с}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}} \quad (2)$$

и составляет для фенола в зависимости от используемой величины ПДК_{с.с.} – $3 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} мг/м³ соответственно 447 или 245 условных единиц (a_3 , как следует из уравнения (2), является безразмерной величиной).

Охарактеризуем смысл остальных сомножителей правой части уравнения (1) и их величину для фенола:

- $\gamma_3 = 1,2$ [2, 3] учитывает вероятность накопления фенола или вторичных загрязнителей – продуктов его взаимодействия с окружающей средой (ОС) и в пищевых цепях, а также возможность поступления в организм человека неингаляционным путем [2, 3];

- $\delta_3 = 1$ учитывает действие загрязнителя на различные реципиенты;

- $\lambda_3 = 1$ представляет собой поправку на вероятность вторичного выброса;

- $\beta_3 = 1$ характеризует вероятность образования вторичных продуктов.

Для фенола – это, прежде всего, двухосновная ненасыщенная карбоновая малеиновая кислота (НООСН = СНСООН), ПДК_і которой неизвестны. Расчет ее временной допустимой концентрации рабочей зоны (ВДК_{р.з.}) по методу биологической активности химической связи с использованием зависимости [2, 3]

$$\text{ВДК}_{\text{р.з.}} = \frac{1000M}{\sum J_i} \quad (3)$$

дает величину 2,6 мг/м³. В формуле (3) M – молярная масса вещества, г/моль; J_i – биологическая активность химической связи в молекуле вещества.

Временная допустимая концентрация фенола в атмосферном воздухе ВДК_{а.в.}, рассчитанная по эмпирическому уравнению [2, 3]

$$\lg \text{ВДК}_{\text{а.в}} = 0,62 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з}}, \quad (4)$$

равна $8 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ при $\text{ПДК}_{\text{р.з}} = 0,3$ мг/м³ и $4 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ при использовании в расчете величины $\text{ПДК}_{\text{р.з}}$, равной 0,1 мг/м³. Соответственно $\text{ВДК}_{\text{а.в}}$ maleиновой кислоты, в которую при окислении переходит $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, рассчитанная по тому же уравнению (4), существенно выше и равна $3 \cdot 10^{-2}$ мг/м³.

Предельно допустимая концентрация фенола в водах рыбохозяйственного назначения $\text{ПДК}_{\text{р.х}}$ равна 10^{-3} мг/л [4], а $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в этом случае – вещество 3-го класса опасности (умеренно опасное [4]).

Рекомендуемые в работе [1] методы оценки концентрации фенола в растворах: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография.

Острые отравления фенолом наблюдаются при попадании его на кожу [5] и при концентрации $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в атмосфере 8,8...12,2 мг/м³, то есть при 29...41 $\text{ПДК}_{\text{р.з}}$. Порог чувствительности – 4 мг/м³ [5] или 13 $\text{ПДК}_{\text{р.з}}$, растворимость в воде – 8,2 масс. % (15 °С, [6]).

Равновесие на границе «вода–воздух»

В силу высокой токсичности фенола важное значение имеет оценка возможности его миграции из жидкой в газовую фазу. В первом приближении, эти данные могут быть получены из расчета давления насыщенного пара фенола над собственно $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и его водными растворами [7].

Давление насыщенного пара фенола $P_{\text{н.п}}$ как функции температуры в интервале 0...40 °С может быть рассчитано по уравнению [10]

$$\lg P_{\text{н.п}} = A - \frac{B}{t + C_3}, \quad (5)$$

где A , B и C_3 – константы, равные 7,6385; 1913,8 и 280 соответственно. Соответствующие величины, рассчитанные по (5), приведены в [7]. Так, например, для 10, 20 и 30 °С значение $P_{\text{н.п}}$ составляет 10,34; 28,10 и 71,20 Па соответственно.

До концентрации 10 г/л включительно водные растворы фенола можно считать идеальными $X_{\text{ф}}$, так как мольная доля $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в них не превышает $1,9 \cdot 10^{-3}$. В силу этого давление насыщенного пара над растворами фенола $P_{\text{ф}}$ вполне допустимо рассчитывать по уравнению Рауля

$$P_{\text{ф}} = P_{\text{н.п}}^0 X_{\text{ф}}, \quad (6)$$

где $P_{\text{н.п}}^0$ – давление насыщенного пара чистого вещества.

Соответствующие данные для ряда концентраций фенола также приведены в [7]. С использованием уравнений (5) и (6) легко получить соответствующие номограммы в координатах $P_{\text{ф}}$, $C_{\text{ф}}$, где $C_{\text{ф}}$ – молярная или

любая другая концентрация фенола в жидкой фазе, а P_{ϕ} – давление его пара.

С учетом возможной оценки P_{ϕ} легко рассчитать равновесную концентрацию фенола над его растворами. С этой целью следует использовать уравнение

$$C_{\phi} = \frac{1,6 \cdot 10^4 P_{\phi} M_{\phi}}{t + 273}, \quad (7)$$

где t – температура, °С. При подстановке P_{ϕ} в мм рт. ст. и M_{ϕ} в г/моль расчет дает C_{ϕ} в мг/м³.

Зная C_{ϕ} над его водными растворами, с учетом известных величин ПДК_{р.з} и ПДК_{с.с} для С₆Н₅ОН, легко рассчитать коэффициенты превышения $K_{прi}$:

$$K_{пр1} = C_{\phi} / \text{ПДК}_{р.з} \quad \text{и} \quad K_{пр2} = C_{\phi} / \text{ПДК}_{а.в}.$$

Такой подход позволяет оценить унос фенола со свободной поверхности жидкости, например, при хранении вод в открытом резервуаре. Метод расчета подробно описан в [7], в связи с чем в настоящей работе он не приводится. Отметим лишь, что легко построить важные для оценки экологической ситуации (ЭС) номограммы в координатах C_{ϕ} , m_{ϕ} , где m_{ϕ} – масса уносимого в воздух фенола, и рассчитать для любых атмосферных условий кривые рассеяния фенола, как заключительный этап характера оценки ЭС.

Методы очистки сточных вод

Необходимо рассматривать по крайней мере два варианта сточных вод.

1. Высокотрированные по фенолу, которые характерны для коксохимической промышленности, производства фенолформальдегидных смол и других отраслей, содержание С₆Н₅ОН в которых составляет от десятых до единиц г/л.

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

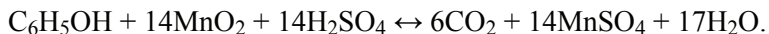
Очистка сточных вод первого типа. Метод окисления. Фенол в кислой среде легко окисляется СlO₂, водные растворы которого при рН ≈ 7 довольно устойчивы. С ростом температуры и кислотности среды [8] скорость разложения диоксида хлора возрастает. В щелочной среде он гидролизует с образованием хлоритов и хлоратов. Основной продукт окисления фенола – *n*-бензохинон. Расход СlO₂ на окисление 1 мг С₆Н₅ОН 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.

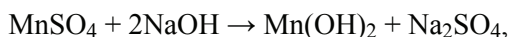
В целом, обработка сточных вод, загрязненных фенолами, посредством ClO_2 ведет к образованию хиноидных соединений (кислые среды) или к разрыву бензольного кольца с образованием органических кислот.

Фенолы сточных вод легко окисляются O_2 , претерпевая при этом глубокие структурные изменения: гидроксилируются, образуют хиноны, оксихиноны, карбоновые и гуминовые кислоты, пироксидные соединения [8]. 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 реализуют за счет воздействия атмосферного кислорода в окислительных башнях.

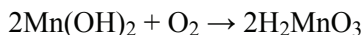
Пероксид водорода окисляет фенол на 95 % за 7...9 мин (катализатор – ионы металлов переменной валентности – Fe, Cu, Mn, Cr). Оксидами марганца фенол окисляется, в частности, по уравнению



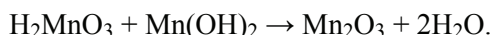
Регенерация сульфата марганца протекает по реакциям:



далее



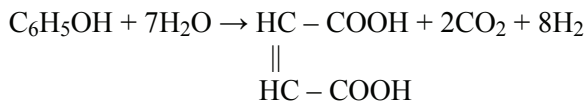
и затем



За 1 час фенол окисляется с глубиной до 99,7 %.

В качестве окислителя можно использовать и пиролюзит, в частности, в производстве фенолформальдегидных смол и дифенилпропана. Подробности деталей и экономичности метода в [8].

При электрическом окислении фенола процесс идет по суммарному уравнению



и сопровождается образованием малеиновой кислоты. При малой концентрации C_6H_5OH процесс протекает медленно [7] и связан с большим расходом электроэнергии, который можно снизить минерализацией сточных вод хлоридом натрия (2...3 г/л).

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 [7], удельная пористость – 0,56...2 m^2/g .

Регенерация активных углей. Цель регенерации – десорбция частиц адсорбата или их деструктивное разрушение с восстановлением сорбци-

онной 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 химическими реагентами и термодеструкцию [8, 9]. 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.

Очистка сточных вод второго типа. 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 % [10, 11], а при непрерывной очистке из проточного раствора – до глубины 99,96 масс. %, то есть до остаточной концентрации 0,020...0,008 мг/л [12]. Подобным образом можно снизить и химическое потребление кислорода фенолсодержащих сточных вод на 65...67 % при однократной периодической очистке [13].

Список литературы

1. Предельные допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны : ГН 2.2.5.1313–03 : утв. Гл. санитар. врачом РФ 27.04.2003 : введ. в действие с 15.06.2006. – М. : Минздрав России, 2003. – 220 с.
2. Беспаятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспаятнов, Ю.А. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
3. Вигдорович, В.И. Экология. Химические аспекты и проблемы / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 1994. – 150 с.
4. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочных безопасных уровней воздействия веществ для воды рыбохозяйственного назначения. – М. : Медикор, 1995. – 220 с.
5. Вредные вещества в промышленности. В 3 т. Т. 1. Органические вещества / под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. – М. : Химия, 1976. – 592 с.
6. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 252 с.
7. 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.
8. Проскураков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскураков, Л.И. Шмидт. – Л. : Химия, 1977. – 464 с.

9. Очистка производственных сточных вод / под ред. Ю.И. Турского и И.В. Филиппова. – Л. : Химия, 1967. – 332 с.
10. Справочник химика. – Л. ; М. : Химия. – 1963. – Т. 1. – 1071 с.
11. Вигдорович, В.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Акулов // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2010. – Т. 10, № 4. – С. 500–505.
12. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2010. – Т. 10, № 6. – С. 930–937.
13. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области / В.И. Вигдорович [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2010. – Т. 10, № 1. – С. 126–130.
14. Вигдорович, В.И. Основы промышленной экологии / В.И. Вигдорович, Н.В. Габелко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 252 с.
15. Вигдорович, В.И. Деятельность ОАО «Пигмент», направленная на снижение негативного воздействия на окружающую среду / В.И. Вигдорович, А.Ю. Пудовкина // Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. Вернадского. – 2010. – № 7–9(30). – С. 30–37.
-

Ecological Characteristics of Phenol, its Migration and Cleaning of Waste Waters Containing Oxybenzen

V.I. Vигdorovich, A.Yu. Pudovkina

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: adsorbent; cleaning; criteria values; phenol; pressure; regeneration; saturated vapor; sorption; waste waters.

Abstract: The paper examines and compares the maximum permissible and calculated temporary permissible concentrations of phenol as well as the methods of calculating its vapor pressure and equilibrium concentrations in the vapor phase above the solutions and pure substances.

Methods for purification of phenol-containing wastewater, including those developed under the guidance of one of the authors are generalized.

© В.И. Вигдорович, А.Ю. Пудовкина, 2011