

<https://doi.org/10.3176/oil.1999.4S.09>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОД СЛАНЦЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

USE OF UREA RESINS AS SORBENT FOR THE EXTRACTION OF PHENOLS FROM WASTEWATER OF OIL SHALE PROCESSING

Л. С. ГРИГОРЬЕВА
Н. Ю. КРАЙНЮКОВА

L. GRIGORYEVA
N. KRAINYUKOVA

Институт сланцев
при Таллинском техническом
университете
ул. Ярвекюла 12, Кохтла-Ярве
30328 Эстония

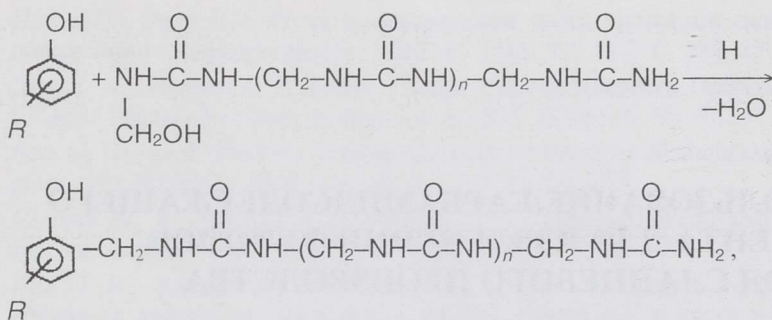
Institute of Oil Shale,
Tallinn Technical University
12 Järveküla St., Kohtla-Järve
30328 Estonia

A method has been proposed for the use of Estisorb as a sorbent for removal of phenols from wastewater of shale oil chemicals production. A preliminary study has been made to determine the conditions required for the wastewater treatment. It is shown that at the initial concentrations of shale oil phenols within the range of 100-350 mg · l⁻¹, a water purification efficiency of 92-96 % can be reached.

Вопрос очистки сточных вод от фенолов – как одноатомных, так и многоатомных – всегда был и остается актуальным. Предложенный ранее способ очистки сточных вод с содержанием фенолов 0,01-5,0 масс.%, основанный на использовании совместной конденсации мочевины, формальдегида и фенола [1], является многостадийным и требует предварительного концентрирования фенолов и большого расхода реагентов.

В то же время существует наиболее приемлемый способ очистки сточных вод от фенолов с помощью полиметиленмочевины, предложенный авторами [2, 3].

Полиметиленмочевина – нерастворимый в воде продукт конденсации формальдегида и мочевины – является высокоэффективным реагентом по отношению к фенолу в кислых средах. Процесс очистки описывается следующим химическим уравнением:



где $n = 4-6$.

Степень очистки сточных вод с содержанием фенола от 0,21 до 21,0 г · л⁻¹ достигает 99,8 %. Активность полиметилена мочевины зависит от соотношения мочевины : формалин при ее синтезе. Недостатком метода является загрязнение воды низкомолекулярными продуктами деструкции полиметилена мочевины в кислых средах, большая часть которых может быть удалена фильтрованием после охлаждения раствора.

В настоящей работе представлены результаты предварительных исследований по очистке промышленных сточных вод, содержащих суммарные сланцевые фенолы, с помощью синтетического сорбента «Этсорб». Основу «Этсорба» составляет карбамидоформальдегидная смола. После вспенивания и отверждения она приобретает сорбционные свойства. До сих пор «Этсорб» находит применение для сорбции нефтепродуктов с твердой поверхности и поверхности водоемов. Сорбент выпускается в Эстонии и представляет собой порошок или гранулы с кажущейся плотностью от 30 до 100 кг · м⁻³ и сорбционной способностью 0,8-0,9 дм³ · дм⁻³ (по нефтепродуктам). Согласно технической документации, он является биологически разлагаемым, не содержит токсических компонентов и не опасен для окружающей среды.

Очистке подвергалась вода с установки дефеноляции, остаточное содержание суммарных сланцевых фенолов в которой составляло 100-350 мг · м⁻³.

Экспериментальная часть

В стеклянную колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,5 л фенолсодержащей воды, раствор минеральной кислоты и порошок «Этсорба». Смесь перемешивали при температуре 60-100 °С в течение 60-220 мин. Содержимое колбы охлаждали и фильтровали через фильтр «синяя лента».

Количество суммарных сланцевых фенолов в воде до и после очистки определяли методом дифференциальной УФ-спектроскопии.

УФ-спектры снимали на приборе «Сресорд М 40». Значение оптической плотности водного раствора фенолятов в области 287-296 нм посредством калибровочного графика переводили в единицы концентрации. Для построения калибровочного графика использовали модельные смеси оксибензола с 5-метилрезорцином, а также суммарные водорастворимые фенолы, выделенные экстракцией из промышленных вод сланцевого производства. Методика разработана в Научно-исследовательском институте сланцев применительно к промышленным и хозяйственно-бытовым стокам сланцевого региона [4].

В опытах варьировали концентрацию минеральной кислоты, температуру, продолжительность процесса, количество сорбента. Результаты предварительных экспериментов приведены в таблице.

Зависимость степени очистки воды, содержащей суммарные фенолы, от условий проведения процесса (количество сорбента 2,5 г на 1 л очищаемой воды)

Dependence of the Purification Efficiency of Wastewater Contaminated by Shale Oil Phenols on the Conditions of the Process (2.5 g of Sorbent for 1 l of Water Treated)

Опыт	Начальная концентрация суммарных сланцевых фенолов, мг л ⁻¹	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль л ⁻¹	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Степень очистки, %
1	265	0,01	60	60	69,8
2	265	0,1	60	60	63,8
3	265	0,01	60	180	90,2
4	265	0,1	60	180	92,5
5	265	0,01	100	60	81,1
6	265	0,1	100	60	80,4
7	260	0,01	100	180	83,5
8	260	0,1	100	180	85,0
9	300	0,121	80	120	80,0
10	300	0,012	80	120	91,4
11	260	0,055	80	220	84,3
12	265	0,055	80	70	88,7
13	300	0,055	100	120	86,0
14	265	0,055	70	120	94,7
15	265	0,055	80	120	86,0

Как следует из представленных данных, наибольшая степень очистки воды от сланцевых фенолов достигается при концентрации

серной кислоты $0,055 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности опыта 120 мин. Эксперимент, проведенный в условиях опыта 14 (см. таблицу), но без нагревания, дает 30 %-ное извлечение фенолов. Аналогичный результат получен при выдерживании фенолсодержащей воды (начальная концентрация суммарных сланцевых фенолов $330 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) в присутствии $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ серной кислоты без перемешивания при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 180 мин.

Опыты по изучению влияния количества «Этсорба» на степень извлечения фенолов показали, что для очистки воды с содержанием суммарных сланцевых фенолов $100\text{--}350 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ достаточно $1,0\text{--}2,5 \text{ г}$ сорбента. При $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации серной кислоты $0,055 \text{ моль}$ это количество за 3 часа обработки обеспечивает $92\text{--}96 \%$ -ное извлечение сланцевых продуктов.

Таким образом, предварительные данные по очистке фенолсодержащих сточных вод указывают на эффективность исследованного сорбента по отношению к соединениям фенольного типа. Вопросы утилизации продукта взаимодействия фенолов с сорбентом, а также поиск областей его использования пока остаются открытыми и являются предметом дальнейших исследований.

Выводы

1. Сорбент «Этсорб», основной областью использования которого является сорбция нефтепродуктов с твердой и водной поверхности, может быть успешно использован для хемсорбции одно- и двухатомных фенолов из сточных вод.
2. Степень связывания фенолов сорбентом «Этсорб» зависит от температуры, продолжительности процесса и концентрации минеральной кислоты.
3. В случае если содержание суммарных сланцевых фенолов в воде составляет $100\text{--}350 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, оптимальное количество «Этсорба», обеспечивающее их максимальное извлечение, равно $1,0\text{--}2,5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

USE OF UREA RESINS AS SORBENT FOR THE EXTRACTION OF PHENOLS FROM WASTEWATER OF OIL SHALE PROCESSING

L. GRIGORYEVA, N. KRAINYUKOVA

Summary

Results of preliminary studies on the use of urea-derived sorbent *Estsorb* for purification of water contaminated by shale oil phenols are presented.

The sorbent has a porous structure and is chemically active in contact with phenolic compounds. Wastewater samples tested contained dissolved shale oil phenols in concentrations ranging from 100 to 350 mg·l⁻¹. Purification experiments were performed under the following conditions: temperature 60-100 °C, mixing time 60-220 min, mineral acid added 0.01-0.1 moles per liter. *Estsorb* concentration of the mix 1-25 g·l⁻¹. After purification *Estsorb* was separated by filtration.

The initial concentration of shale oil phenols and their residual concentration after the *Estsorb* treatment were determined by the method of differential spectroscopy on *Specord M 40* UV-spectrophotometer. Calibration curves were prepared both against hydroxybenzene and 5-methylresorcinol mixes, and also shale oil phenols. The phenols were determined as phenolates at 287-296 nm according to the method developed by Oil Shale Research Institute.

The results of the study demonstrated the effectiveness of the use of the sorbent *Estsorb* for purification of phenol-containing wastewater. The best results for wastewater purification (phenol initial concentration 100-300 mg·l⁻¹) were obtained at temperatures 60-70 °C, mixing time 3 h, sulfuric acid concentration 0.055 moles·l⁻¹, and *Estsorb* quantity 1.0-2.5 g·l⁻¹. The purification efficiency was as high as 92-96 %.

Problems of utilization of used *Estsorb* have not been investigated so far, representing a matter for further studies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3869387 США, МКИ C02 61/18. Process for extraction of phenol from wastewaters in the form of urea-formaldehyde-phenol condensates.
2. Заманциков В. В., Маслош О. В., Безбожная Т. В. // Укр. хим. журнал. 1995. Т. 61, № 2. С. 69-71.
3. Заманциков В. В., Маслош О. В., Безбожная Т. В. Полиметиленмочевина – эффективный реагент для химического связывания фенолов // ЖПХ. 1996. Т. 69, Вып. 4. С. 693-695.
4. Жиряков Ю. Н., Кундель Х. А., Романченко Л. В., Сурнина М. В., Халевина Т. А. Выбор метода и определение содержания фенолов в сточных водах сланцеперерабатывающего производства // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 2. С. 195-202.

Presented by V. Yefimov

Received May 10, 1999