

УДК 628.312

И.Н. Липунов, Н.О. Толмачева, И.Г. Первова  
(I.N. Lipunov, N.O. Tolmacheva, I.G. Pervova)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ НАДСМОЛЬНЫХ  
ВОД ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ  
(SORPTION EXTRACTION OF PHENOL FROM THE OVER-RESIN  
WATERS IN PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN PRODUCTION)**

*Изучен процесс сорбции фенола из модельных растворов в статических условиях сорбентами на основе модифицированных мягких древесных отходов. Рассчитаны константы скорости, энергия активации и коэффициенты диффузии сорбционного процесса извлечения фенола из водных растворов. Степень извлечения фенола природными органическими сорбентами составляет 93...96 мас. %.*

*The phenol sorption from aqueous solutions under static conditions by sorbents based on modified soft wood waste was studied. The process rate constants, activation energy and diffusion coefficients for phenol sorption from aqueous solutions are calculated. The extraction ratio of phenol by natural organic sorbents is 93-96 % wt.*

Фенол является техническим сырьем для производства синтетических смол и пластических масс на их основе. Обладая смолообразующими свойствами и высокой реакционной способностью, фенол нашел широкое применение в технологических процессах получения фенолформальдегидных смол, где наряду с товарным продуктом образуются значительные объемы сточных (надсмольных) вод. Содержание свободного фенола в надсмольных водах, в зависимости от марки получаемой смолы, колеблется в широких пределах (от 1,5 до 22,9 мас. %) [1], что позволяет рассматривать такие сточные воды в качестве техногенного сырья для получения фенола с последующим его использованием по прямому назначению.

Цель работы – изучение процесса сорбции фенола сорбентами на основе мягких древесных отходов механической (древесные опилки) и химической (гидролизный лигнин) переработки древесного сырья, которые являются высококачественным, доступным и воспроизводимым сырьем.

Использовали древесные отходы дисперсностью 0,5...5,0 мм и влажностью 10...12 %. Увеличивали удельную поверхность древесных сорбентов путем их химической модификация 25 %-м раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Величину удельной поверхности модифицированных сорбентов оценивали качественно – по изменению их набухаемости, а количественную оценку –

по сорбционной активности к фенолу. Сорбцию фенола проводили в статических условиях из модельных низко- и высококонцентрированных растворов при различных температурах. Количество фенола определяли броматометрическим методом. Изотермы сорбции фенола получали методом ограниченного объема при температуре 293 К, а статическую обменную емкость сорбентов и степень их сродства к фенолу рассчитывали методом математической обработки соответствующих изотерм сорбции [2]. Кинетику сорбции фенола изучали методом отдельных навесок, а кинетические параметры процесса сорбции определяли по общепринятым методикам [3]. Характер изотерм сорбции (рис. 1) свидетельствует о наибольшей величине сорбции фенола модифицированными древесными опилками (кр. 4). S-образный характер этой изотермы, имеющий ярко выраженный выпуклый характер начального участка, говорит о высоком сорбционном сродстве данного сорбента к фенолу и мономолекулярном механизме процесса физической адсорбции. Для модифицированных сорбентов увеличение концентрации фенола в растворе приводит к эффекту полимолекулярной адсорбции, что способствует повышению величины сорбционного извлечения фенола (кр. 2 и 4).

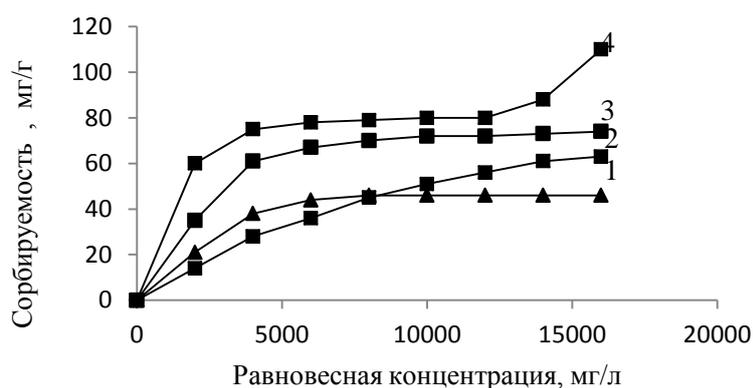


Рис. 1. Изотермы сорбции фенола сорбентами из модельных растворов: 1 и 2 – гидролизный лигнин исходный (ЛИ) и модифицированный (ЛМ); 3 и 4 – древесный опил исходный (ОИ) и модифицированный (ОМ)

Расчетные значения статической обменной емкости ( $\Gamma_{\infty}$ ) и степени сродства к фенолу ( $K$ ) исследуемых сорбентов приведены в табл. 1.

По эффективности извлечения фенола из водных растворов, исследуемые сорбенты можно расположить в следующей последовательности:

$$\text{ОМ} > \text{ОИ} > \text{ЛИ} > \text{ЛМ}.$$

Результаты кинетических исследований выявили некоторые характерные особенности сорбционного извлечения фенола модифицированными

древесными опилками из слабо концентрированных растворов при разных температурах (рис. 2).

Таблица 1

Сорбционная характеристика сорбентов по фенолу

Сорбент	$\Gamma_{\infty}$ , мг/г	$K$ , л/мг·10 <sup>3</sup>
ЛИ	38	2,0
ЛМ	29	0,1
ОИ	76	3,0
ОМ	81	5,0

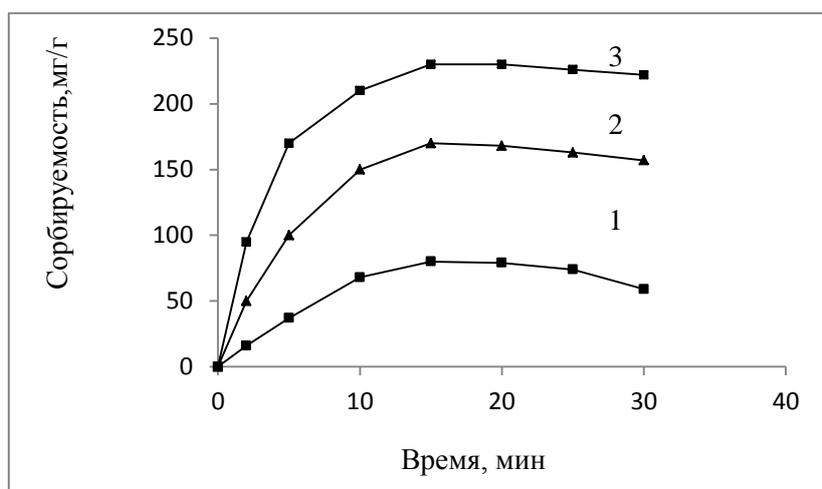


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции фенола из модельного раствора ( $C_{\text{фенола}} = 1000$  мг/л;  $pH = 3,9...4,1$ ) модифицированными древесными опилками при разных температурах: 1 – 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К

Степень извлечения фенола возрастает с увеличением температуры процесса и при температуре 333 К составляет 93 % против 64 и 30 % соответственно при температурах 313 и 293 К, что подтверждается и увеличением рассчитанных констант скорости процесса сорбции от величины  $0,11\text{с}^{-1}$  (293 К) до  $0,92 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$  (333 К), соответственно.

Проведено сопоставление сорбционной активности исходных и модифицированных сорбентов на основе древесных опилок при извлечении фенола из высококонцентрированных растворов. Максимальный адсорбционный эффект извлечения фенола (степень извлечения 96 %) модифицированным древесным сорбентом связан с увеличением его удельной поверхности в процессе набухания в аммиачном растворе, величина которой возрастает в 1,5 раза по сравнению с его величиной набухания в воде в течение 15 мин их контакта (рис. 3).

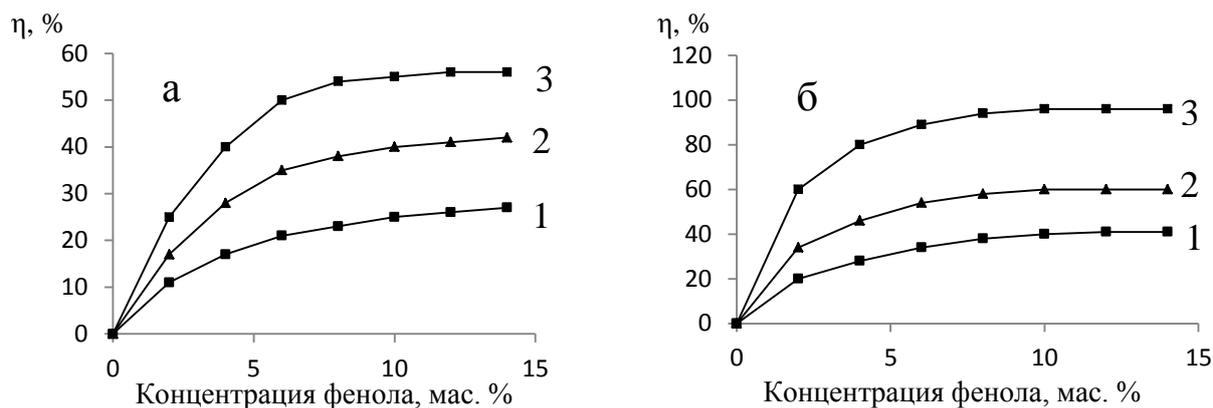


Рис. 3. Влияние концентрации фенола на степень его извлечения исходным (а) и модифицированным (б) древесным сорбентом при температурах: 1 – 293 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К (фракционный состав сорбента 0,5... 5,0 мм,  $\tau = 15$  мин)

Кинетические характеристики процесса сорбции фенола, рассчитанные в результате математической обработки кинетических кривых сорбции фенола из модельного раствора, имитирующего надсмольную воду с содержанием свободного фенола 13,8 мас. %, при разных температурах, приведены в табл. 2

Таблица 2

Кинетические характеристики сорбционного извлечения фенола древесным сорбентом из высококонцентрированного модельного раствора

Сорбент	Константа скорости ( $K \cdot 10^3$ ), $s^{-1}$			Энергия активации $\Delta E$ , кДж/моль	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$ , $cm^2/s$
	Температура, К				
	293	313	333		
ДОИ	0,22	0,43	0,68	18,4	0,57
ДОМ	0,57	0,71	1,19	14,3	0,94

Для модифицированного сорбента значение константы скорости адсорбции фенола при температуре 333 К в 2 раза выше, чем для исходного сорбента. Величина энергии активации адсорбции фенола (14,3 кДж/моль) указывает на протекание процесса извлечения фенола исследуемым сорбентом в смешено-диффузионной области, которая характеризуется энергией активации процесса сорбции в пределах 12,6...42 кДж/моль. Лимитирующей стадией для древесного сорбента является процесс внешнедиффузионной адсорбции фенола за счет сил Ван-дер-Ваальса. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ( $0,94 \cdot 10^{-6}$ ,  $cm^2/s$ ) фенола характерны для процессов сорбционного извлечения органических молекул.

Результаты исследований показали, что при прочих равных условиях наиболее высокой степенью извлечения фенола ( $\eta = 96$  мас. %) из водных

растворов обладает модифицированный сорбент на основе древесных опилок при температуре 333 К.

*Библиографический список*

1. Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод / И.Н. Липунов, А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, И.В. Николаев, Л.А. Старыгин, Е.В. Аверихина // Водное хозяйство России, 2014. № 4. С. 85–94.
2. Никифоров А.Ф., Василенко Л.В., Лобухина Т.В. Межфазовые переходы в адсорбционных процессах. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
3. Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Воронина А.В. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды. Екатеринбург: УрГУ, 2014. 100 с.

УДК 530.145:(547+541.49)

П.А. Маслаков, И.Г. Первова  
(P.A. Maslakov, I.G. Pervova)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

**РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПРИМЕНЕНИЯ  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ  
ДЛЯ КОНКРЕТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ  
(DEVELOPMENT OF ALGORITHM OF QUANTUM-CHEMICAL  
CALCULATIONS APPLICATION FOR SPECIFIC CHEMICAL TASKS)**

*Разработан «алгоритм» применения и выбора методов квантово-химических расчетов для прогнозирования структуры органических веществ класса гетарилформазанов как в кристаллическом виде, так и в условиях адсорбции на целлюлозосодержащих матрицах.*

*The «algorithm» of application and choice of quantum chemical calculation methods for predicting the structure of organic substances at the class of hetarylformazanes both in crystalline forms and adsorption onto cellulose-containing matrices has been developed.*

Прогнозирование свойств и конкретной координации электронодонорных и акцепторных центров сложных органических молекул, состоящих из разных гетероатомов, особенно востребовано в прикладных исследованиях гибридных материалов, где подобные соединения закреплены на поверхности твердофазной матрицы-носителя. Именно при выявлении