

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2476384

СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011113133

Приоритет изобретения 05 апреля 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 февраля 2013 г.

Срок действия патента истекает 05 апреля 2031 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





(51) МПК

C02F1/72 (2006.01)*B01J23/34* (2006.01)*C02F101/34* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2011113133/05, 05.04.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента: **05.04.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **05.04.2011**(43) Дата публикации заявки: **10.10.2012**(45) Опубликовано: **27.02.2013**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SONG Yin-xian at al. The Kinetics of Oxidizing Phenol in Wastewater by Natural Manganese Oxide Minerals // Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. - 2006, v.5, N 4, p.324-329. RU 22339494 C1, 10.11.2004. RU 2084282 C1, 20.07.1997. SU 1143456 A, 07.03.1985. US 6719908 B2, 13.04.2004. CN 101269841 A, 24.09.2008. CN 101891297 A, 24.11.2010. KR 20030055929 A, 04.07.2003.**

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2, ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный", отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

**Черемисина Ольга Владимировна (RU),
Чиркст Дмитрий Эдуардович (RU),
Сулимова Мария Алексеевна (RU),
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при очистке фенолсодержащих сбросных вод, промышленных стоков, а также попутных вод нефтепромыслов. Для осуществления способа проводят каталитическое окисление фенолов марганецсодержащим окислителем в термостатированном реакторе с автоматическим перемешиванием. В качестве марганецсодержащего окислителя используют железомарганцевые конкреции, содержащие оксид железа(III) в мольном отношении 1:2 к активному оксиду марганца(IV). Процесс окисления проводят при соотношении объема жидкой фазы к массе твердой фазы 50-55 л на 1 кг железомарганцевых конкреций при температурах 303-343 К и pH=5-6. Способ обеспечивает снижение содержания фенола в высококонцентрированных по фенолам сточных водах (не менее 1 г/л) до 0,15-0,18 г/л, причем степень очистки возрастает с увеличением температуры и времени контакта. Содержание фенола в низкоконцентрированных по фенолам сточных водах (не менее 1,2 мг/л) снижается до значений ПДК - 0,001 мг/л. 2 ил., 2 пр.

Изобретение относится к деструктивным способам очистки сточных вод от фенолов высоких и низких концентраций и может быть использовано при очистке фенолсодержащих сбросных вод, промышленных стоков, а также попутных вод нефтепромыслов.

Известен способ адсорбционной очистки воды от фенолов (пат. RU № 2111172, опубл. 1998.05.20), включающий фильтрацию через природный сорбент, в качестве которого используют кремнистую породу смешанного минерального состава (мас. %): опал-кристаллит - 30-49; цеолит - 7-25; глина - 7-25, кальцит - 10-28, остальное - обломочно-песчано-алевритовый материал), которую прокачивают перед активацией при 300°C, а после активации пород обрабатывают 2 н. раствором хлорида натрия.

Недостатком данного способа является низкая сорбционная емкость природного сорбента по фенолам, поэтому способ рекомендован для доочистки воды от фенолов.

Известен способ биохимической очистки промышленных сточных вод от фенолов (пат. RU № 2188164, опуб. 2002.08.27), который осуществляют путем совместного и одновременного окисления фенолов активным илом и перекисью водорода. Активный ил предварительно адаптируют в течение 1,5-3 месяцев к высоким концентрациям фенола не более 3,0 г/л и перекиси водорода не более 3,0 г/л без уменьшения интенсивности биологического окисления.

Недостатком такого способа является проведение процесса в длительном периодическом режиме.

Известен способ очистки сточных вод от фенолов (пат. RU № 2058265, опубл. 1996.04.20), который включает электрокаталитическое окисление с использованием марганецсодержащего катализатора (пирролюзита) с высотой насыпного слоя 1,2-6,0 см в поле гальванического элемента, анодом которого является пирролюзит, а катодом - пластины из нержавеющей стали. Электрокаталитическая обработка сточной воды, содержащей фенол в количестве 4-200 мг/л, в поле гальванического элемента реактора с секционной загрузкой анода катализатора пирролюзита, разделенного катодами пластинами из нержавеющей стали, позволяет в течение 1,0-1,5 ч снизить содержание фенола в воде до 0,001 мг/л, т.е. до предельно допустимой концентрации. Температура протекания процесса 20±5°C.

Недостатками способа являются высокий расход энергии и невозможность использования разработанной электрокаталитической технологии для очистки сточных вод от высоких концентраций фенолов.

Известен способ очистки сточных вод от фенолов с использованием диоксида марганца в качестве окислителя фенола при pH=2-4 (Song Yin-xian, Xie Qiao-qin, Chen Tian-hu et al. // Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. 2006. V.25. No.4. P.324-329), принятый за прототип. Диоксид марганца является окислителем в кислых средах. Реакции окисления дифенолов (гидрохинона и пирокатехина) описываются уравнением:



Продуктами окисления дифенолов являются соответствующие бензохиноны. Концентрация Mn^{2+} в растворе подчиняется уравнению:

$$\lg[Mn^{2+}] = \text{const} - 2pH \quad (2)$$

Недостатками способа являются: использование дорогостоящего материала диоксида марганца в силу отсутствия собственных месторождений пирролюзита в России и образующиеся в результате окисления фенолов и растворения диоксида марганца в кислых средах при pH<4 катионы Mn^{2+} . Последнее особенно нежелательно при очистке сточных вод, так как катионы марганца (2+) являются токсикантами, для них установлена ПДК 0,1 мг/л.

Техническим результатом является повышение степени очистки сточных вод от фенолов высоких и низких концентраций при отсутствии продуктов восстановления MnO_2 в очищенных растворах катионов марганца (II), являющихся токсикантами.

Технический результат достигается тем, что в способе очистки сточных вод от фенолов, включающем каталитическое окисление фенолов марганецсодержащим окислителем с автоматическим перемешиванием фаз, в качестве марганецсодержащего окислителя используют железомарганцевые конкреции, содержащие оксид железа (III) в мольном отношении 1:2 к активному оксиду марганца (IV), а процесс окисления проводят при соотношении объема жидкой фазы к массе твердой 50-55 л на 1 кг железомарганцевых конкреций при температурах 303-343 К и pH=5-6.

Использование в качестве марганецсодержащего окислителя железомарганцевых конкреций Финского залива позволяет проводить процесс с высокими скоростями окисления при низких температурах 303-343 К. В состав железомарганцевых конкреций входит оксид железа (III) в мольном отношении 1:2 к активному оксиду марганца (IV), что в пересчете на элементы железо и марганец составляет 1:1 и соответствует седиментационному генетическому типу ЖМК. (Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. - М.: Недра, 1992. - С.21, 317 с.).

Изучение вещественного состава ЖМК Финского залива показывает, что основная масса рудной части представлена гидроксидами железа и марганца, а цветные металлы находятся в изоморфной связи с минералами марганца и железа. Железо содержится в основном в виде гидрогетита $FeO(OH)$ и двойных силикатов с алюминием типа ферригидрита $Fe_5 Al_2 (Al_2 Si_6 O_{22}) (OH)_2$ (Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. - М.: Недра, 1992. - С.9, 317 с.).

Минеральный состав используемых конкреций представлен тодорокитом, вернадитом, в подчиненном количестве пирролюзитом, псилломеланом и рансьеитом.

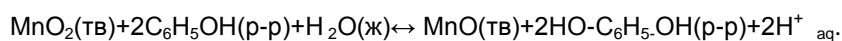
Присутствие оксида железа (III) в железомарганцевых конкрециях вносит вклад в значения констант скорости поверхностно-химической реакции и существенно понижает активационный барьер по сравнению с процессом окисления на чистом оксиде марганца (IV), что позволяет проводить эффективный процесс окисления даже при 30-40°C.

Реакция окисления фенолов на железомарганцевых конкрециях в интервале температур 303-343 К имеет второй порядок по фенолу и характеризуется низким значением активации 17,5 кДж/моль, что и объясняется каталитическим действием оксида железа (III).

Автоматическое перемешивание фаз обеспечивает ликвидацию диффузионных торможений. Так как скорость гетерогенно-каталитической реакции относят к единице поверхности катализатора или к единице поверхности твердой фазы, то соотношение объема жидкой фазы к массе твердой, установленное экспериментально и равное 50-55 л на 1 кг железомарганцевых конкреций, обеспечивает необходимую поверхностную концентрацию твердой фазы.

Проведение процесса окисления при температурах 303-343 К обусловлено минимальными экономическими затратами для его осуществления в промышленном масштабе и исключает вероятность процесса испарения фенолов.

Проведение процесса окисления фенолов при значении pH=5-6, обеспечивает отсутствие в очищенном от фенолов растворе продуктов восстановления MnO_2 токсичных катионов Mn^{2+} , реакцию описывает следующее уравнение:



При данной кислотности среды также нет зависимости скорости реакции окисления фенолов от концентрации ионов гидроксония, так как согласно значениям $pK_1=2,3$ и $pK_2=3,3$ для поверхностных манганиольных групп $>Mn^{IV}(OH)_2$ при pH=5-6 эти функциональные группы практически полностью диссоциированы, а степень диссоциации фенольных групп ничтожно мала. Кроме того, фенольные стоки имеют нейтральную реакцию.

Способ осуществляют следующим образом. Экологически чистый материал железомарганцевых конкреций представляет собой готовые гранулы округлой формы с подходящим для использования в насыпных фильтрах дисперсным составом.

Процесс окисления проводили с использованием термостатированной установки, состоящей из реактора с автоматическим перемешиванием. В реактор помещали водный раствор фенола с концентрацией 1,0-1,2 г/л и pH=5-6, вносили железомарганцевые конкреции в виде гранул размерами 1,0-2,0 мм и перемешивали со скоростью 400 оборотов в минуту. Отношение объема жидкой фазы к массе твердой фазы составляло 50 л фенолсодержащего водного раствора на 1 кг железомарганцевых конкреций.

Необходимая продолжительность контакта водного раствора и железомарганцевых конкреций для десятикратного снижения исходной концентрации фенолов была установлена экспериментально и составляла 300-350 мин. Контроль за величиной pH выполняли при помощи pH-метра pH-150M с комбинированным электродом марки ЭСК-10601/4. Контроль за содержанием катионов Mn^{2+} в водном растворе осуществлялся при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора «Spectroscan-U».

Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты объемом 15 мл, которые анализировали на содержание фенола и его продуктов окисления: гидрохинона и бензохинона.

Содержание высоких концентраций фенола определяли по поглощению в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 235 нм (Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов / Воронеж: изд. Воронеж. Гос. Технол. Акад. 2005. 260 с.). Содержание низких концентраций фенола определяли хроматографическим методом с использованием газового хроматографа HP 6890 (Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. / М.: Химия. 1984).

Концентрацию гидрохинона определяли по разности оптических плотностей $D_{pH=13} - \Delta D$. Концентрацию п-бензохинона определяли фотометрическим методом с использованием реакции оксимирования с помощью солянокислого гидроксиламина (Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. / Изд. 4-е. М.: Химия. 1974).

Установлено, что при pH=5,0±6,0 основным продуктом окисления фенола диоксидом марганца являются гидрохиноны и менее 10 мол.% п-бензохинонов, ПДК которых (0,2 мг/л) в 200 раз выше ПДК фенолов.

Гидрохинон является сильным восстановителем, как и фенол, обладает слабым дезинфицирующим действием. Гидрохинон при концентрации 100 мг/л стерилизует воду, при 10 мг/л тормозит развитие сапрофитной микрофлоры, ниже 10 мг/л гидрохинон подвергается окислению до CO_2 и H_2O . Продукты окисления фенолов, полученные в результате окисления с использованием ЖМК, соответствуют продуктам окисления фенолов на пирролизите.

Анализ растворов на содержание марганца с помощью рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра «Spectroscan-U» показал отсутствие катионов Mn^{2+} , что является доказательством того, что при pH>5 марганец (2+) в раствор не переходит.

Пример 1. В реактор с температурой 303 К помещали водный раствор фенола с концентрацией 1,0-1,2 г/л (0,0106-0,013 моль/л) и pH=5-6, вносили железомарганцевые конкреции в виде гранул размерами 1,0-2,0 мм и перемешивали со скоростью 400 оборотов в минуту. Отношение объема жидкой фазы к массе твердой фазы составляло 50 л фенолсодержащего водного раствора на 1 кг железомарганцевых конкреций. Через 300-350 мин концентрация фенола в водной фазе снизилась до 0,16 г/л ($0,70 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Пример 2. Сточную воду, содержащую фенол в количестве 1,2-1,1 мг/л (0,0125-0,0120 ммоль/л), нагревали до 313 К, вносили железомарганцевые конкреции в количестве 1 кг на 50 л водного раствора и перемешивали со скоростью 400 оборотов в минуту. Через определенные промежутки времени отбирали алиquotы водного раствора на анализ содержания фенола. Через 300-350 мин концентрация фенола в водной фазе снизилась до 0,001 мг/л, соответствующей ПДК.

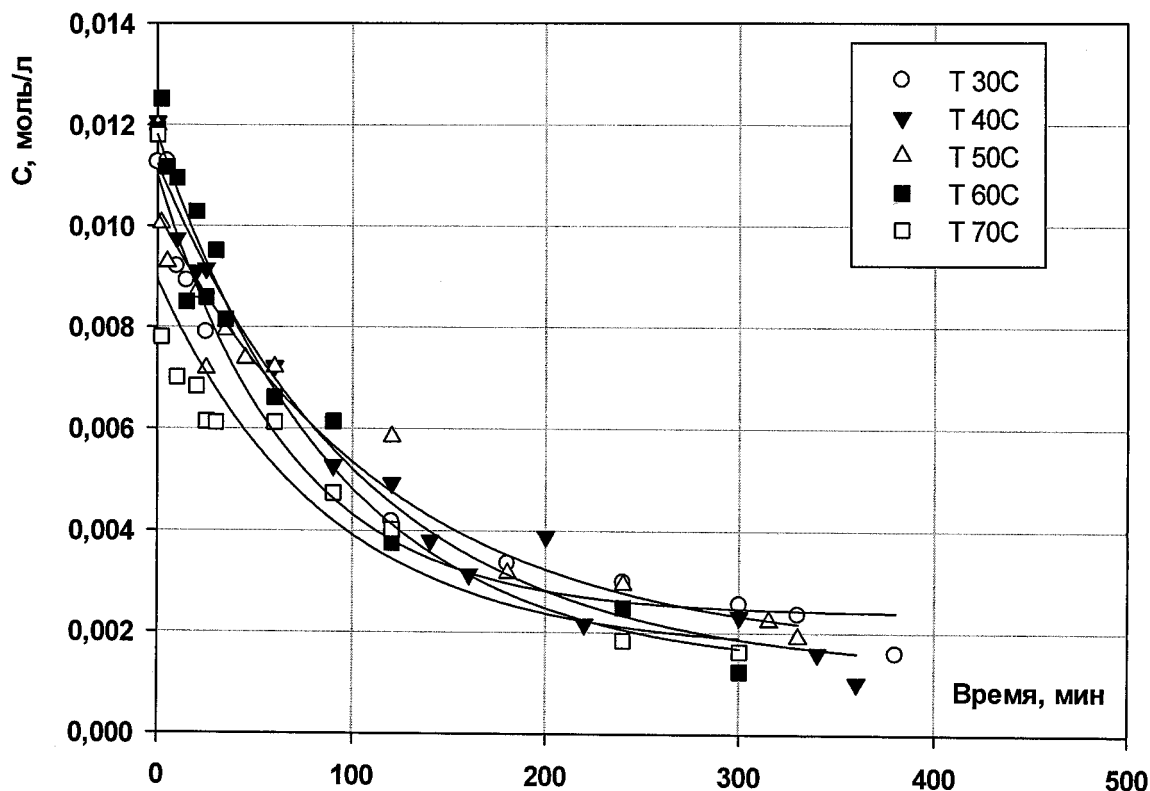
На фиг.1 представлены зависимости концентрации фенола в высококонцентрированной по фенолу сточной воде от времени окисления железомарганцевых конкреций при pH=5-6, соотношении V/m=50 л/кг и температурах 303, 313, 323, 333 и 343 К, полученные экспериментально.

На фиг.2 представлены зависимости концентрации фенола в низкоконцентрированной по фенолу сточной воде от времени окисления железомарганцевых конкреций при pH=5-6, соотношении V/m=50 л/кг и температурах 313, 323, 333, 343 К, полученные экспериментально.

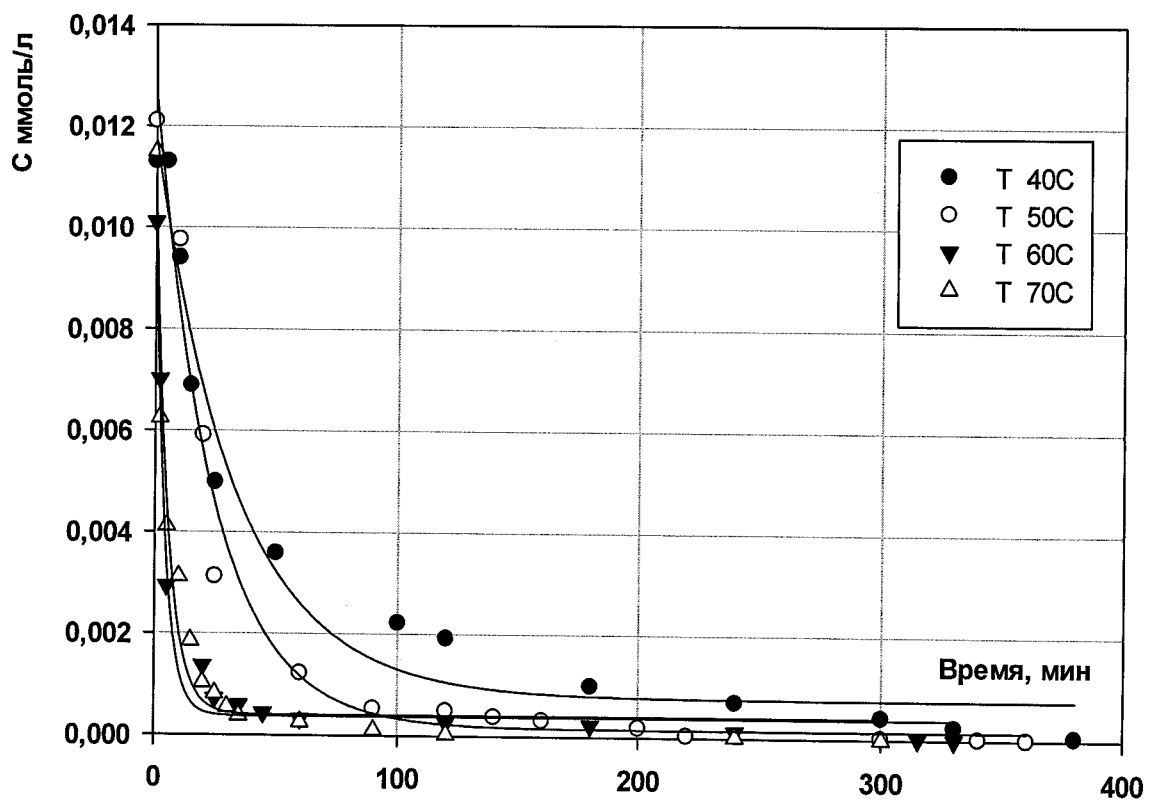
Способ обеспечивает обезвреживание сточных вод от фенолов высоких и низких концентраций при использовании железомарганцевых конкреций с понижением концентрации фенолов до 0,15-0,18 г/л в высококонцентрированных растворах и до ПДК в растворах с низким исходным содержанием фенолов, причем степень очистки сточных вод возрастает с увеличением температуры и времени контакта при отсутствии продуктов восстановления MnO_2 катионов Mn^{2+} в очищенных растворах.

Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от фенолов, включающий каталитическое окисление фенолов марганецсодержащим окислителем с автоматическим перемешиванием фаз, отличающийся тем, что в качестве марганецсодержащего окислителя используют железомарганцевые конкреции, содержащие оксид железа(III), в мольном соотношении 1:2 к активному оксиду марганца(IV), а процесс окисления проводят при отношении объема жидкой фазы к массе твердой 50-55 л на 1 кг железомарганцевых конкреций при температурах 303-343 К и pH 5-6.



Фиг. 1



Фиг. 2