

**УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ  
И ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ**

**Г. О. ТОРОСЯН, А. А. ИСАКОВ, А. Р. АЛЕКСАНЯН и Д. Н. ОГАНЕСЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван  
Ереванский архитектурно-строительный университет

Поступило 12 VII 2005

Представлены результаты исследования в области очистки фенолсодержащих сточных вод алюмосиликатами и дальнейшего химического превращения адсорбированного фенола. В качестве алюмосиликатов использованы природные и модифицированные цеолиты, а также силикагель КСК. Целью химического преобразования фенола является регенерация адсорбента. Установлено, что цеолиты являются хорошим материалом для адсорбции фенола из органических и водных растворов. Показано, что адсорбированный на цеолитах фенол алкилируется метанолом и этанолом с образованием метил- или этилпроизводных фенола - важных промышленных полупродуктов. Осуществлено также озонирование осажденного на силикагели фенола.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

Фенол – сильно ядовитое вещество. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде составляет 0,001-0,002, а в воздухе – 0,005 мг/л [1,2]. Удаление фенола из сточных вод – актуальная проблема, поскольку фенол содержится во многих промышленных стоках. Для удаления фенола предложено много методов, например, выпаривание через диафрагму [6], сорбция немодифицированными и модифицированными углями [7] или пористыми материалами, пропитанными смесью нонана, трибутилфосфата и додецилсебацата [8].

Одним из методов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в особенности, от соединений ароматического ряда, является применение неорганических и органических адсорбентов [1,3].

Процессы очистки воды обычно вовлекают в себя также биологическую деградацию или химическое окисление органических отходов. Окислением разрушается почти вся органическая среда, в том числе и органические (полимерные) адсорбенты. Это препятствует использованию органических

сорбентов в качестве средств для удаления органических отходов из загрязненной воды.

А неорганические адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель и т.д.) удаляют из сточных вод органические соединения и, в отличие от органических, не разлагаются при дальнейшей обработке.

Природные цеолиты – это полезные ископаемые, содержащие в своей структуре катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Ca, Mg), а также воду. В Армении распространены цеолиты осадочного происхождения, в основном, клиноптилолит (Иджеван) и морденит (Ширак). В настоящее время природные цеолиты применяются для очистки сточных вод [4,5]. Однако применение цеолитов для очистки сточных вод от органических примесей ограничено из-за их меньшей адсорбционной активности по отношению к органическим веществам [4,5]. Поэтому нахождение эффективных адсорбентов из этого ряда является актуальной задачей.

Нами представлены результаты исследований в области применения природных и синтетических цеолитов, а также силикагеля КСК в качестве сорбентов фенола.

## Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре “Specord-50”. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, температура колонки 200-250°C, длина колонки 2000 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

**Подготовка алюмосиликатов.** Натуральный цеолит (клиноптилолит и морденит) и силикагель-КСК были высушены в течение нескольких часов для удаления остатков воды. Н-морденит, Ва-клиноптилолит и ZSM-5 с солью аммония приготовлены согласно методике [9].

**Удаление фенола цеолитами.** Точно взвешенные порции сорбентов вносили в определенные объемы фенола в воде, начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно взбалтывали в течение 6 ч, пробу отстаивали в течение 24-60 ч. Адсорбция практически завершается в первые 48 ч. Количество осажденного фенола определено УФ спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим методами [9].

**Преобразование фенола на цеолитах в присутствии спирта.** Спирт (метанол или этанол) вносили в колбу вакуумно осушенного комплекса фенол – сорбент-2. Температуру реакционной среды поднимали до 250°C для метанола и до 350°C для этанола. Молярное соотношение фенол : спирт=1:1. Реакционную смесь после нагревания охлаждали в течение 1 ч, продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали над MgSO<sub>4</sub>. Получаются смеси крезолов (*o*, *m* и *p*-изомеров, в случае метанола с выходом 35-37%, т.кип. 195-205°C) и смеси этилфенолов (в случае этанола с выходом 15-18% и т.кип. 215-225°C). За ходом реакции следили методом ГЖХ.

**Преобразование анизола ( метилфенола ) на сорбенте-2 при 200 °С.** 1,1 г анизола нагревали в течение 1 ч на сорбенте-2. После охлаждения реакционной смеси продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали на

MgSO<sub>4</sub>. После удаления эфира перегонкой при 195-197°C получено 0,2 г л-крезола (выход 18 %).

**Озонирование органической молекулы.** В колбу помещали силикагель и добавляли раствор фенола в тетрахлорметане при интенсивном перемешивании для обеспечения смачивания адсорбента. После удаления растворителя озонирование проводили при охлаждении до -75°C продуванием смеси озона с кислородом. Температура реакции повышалась до -60°C. Озонирование продолжали до темной окраски силикагеля.

## Обсуждение результатов

Исследованы адсорбционные свойства цеолитов при удалении фенола из раствора в тетрахлорметане. Оказалось, что фенол лучше всего поглощается H-морденитом (табл 1). Проведены также измерения для водных растворов фенола в концентрациях 0,1-0,45 моль/л. Ранее было установлено, что адсорбция в этих пределах возрастает и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [9]. Количество фенола было определено на основании калибровочного графика и скорректировано данными УФ спектрального анализа для раствора фенола в CCl<sub>4</sub>. Количество поглощенного фенола возрастает с увеличением концентрации растворов. Наиболее активным адсорбентом является сорбент-2. Силикагель КСК – активный адсорбент фенола, также оказался неэффективным при удалении фенола из водных растворов вследствие поглощения большого количества воды. Количество адсорбируемого фенола в случае водных растворов было определено УФ спектрофотометрией. Количество адсорбированного загрязнителя рассчитывалось как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в исходный раствор, и его остатком в конечном растворе.

Как видно из данных табл. 2, лучшим адсорбентом фенола из водных растворов оказалась H-форма морденита. Молекулы фенола не могут проникать в поры природных цеолитов, имеющих размеры меньше 5 Å. По всей вероятности, адсорбция проходит на поверхности цеолита.

Далее было осуществлено алкилирование осажденного на сорбенте-2 фенола алканами – метанолом и этанолом. Известно, что метил- (крезолы) и этилфенолы являются промышленными полупродуктами. В промышленности основным источником их получения является коксохимическое производство [10]. Промышленный способ синтеза этилфенолов технологически сложен, т.к. проводится в среде серной кислоты. Такая сильная агрессивная среда требует использования антикоррозийной, дорогостоящей аппаратуры, а сам процесс приводит к образованию кислотных сточных вод [10].

Таблица 1

**Поглощение фенола различными сорбентами из раствора CCl<sub>4</sub>  
(1 г фенола в 10мл CCl<sub>4</sub> при 20°C)**

Сорбент	Максимальная поглощаемость, 1 г фенола /1 г сорбента
сорбент-1 – натуральный армянский цеолит – морденит	0,16
сорбент-2 – Н-форма морденита	0,39
сорбент-3 – натуральный армянский цеолит – клиноптилолит	0,21
сорбент-4 – клиноптилолит, модифицированный солями Ва	0,27
сорбент-5 – ZSM-5, модифицированный Et <sub>4</sub> N+Br <sup>a</sup>	0,31
силикагель КСК	0,23

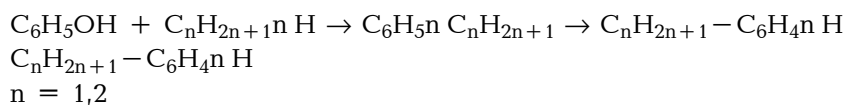
<sup>a/</sup> цеолит семейства ZSM-5 с гидрофобными характеристиками

Таблица 2

**Поглощение фенола различными сорбентами из водных растворов  
(продолжительность 48 ч при температуре 20°C)**

Концентрация фенола в растворе, <i>моль/л</i>	Количество поглощенного фенола 1 г фенола/1 г сорбента				
	сорбент-1	сорбент-2	сорбент-3	сорбент-4	сорбент-5
0,10	–	0,0752	0,0019	0,045	–
0,15	0,0019	0,0846	0,0270	–	0,0568
0,20	0,0047	0,1034	0,0310	0,047	–
0,30	0,0063	0,1175	0,0380	0,047	0,0750
0,45	0,0092	0,2350	0,0530	0,084	0,160

Ранее нами предполагалось [9], что в описанном процессе имеет место либо О-алкилирование фенола с образованием алкилфениловых эфиров, которые далее, например, в случае анизолы при высокой температуре, перегруппируются в крезол (реакция Курсанова), либо имеет прямое высокотемпературное С-алкилирование в бензольное ядро фенола.



Нагревание анизолы в условиях алкилирования приводит к образованию *п*-крезола, правда, с невысоким выходом. Нагревание в тех же условиях этилового эфира фенола не приводит к аналогичным результатам, т.е. к образованию этилфенолов. Более того, в продуктах алкилирования фенола алканами не обнаружены продукты кислород-алкилирования – алкилфениловые эфиры. Выходы продуктов углерод-алкилирования фенола увеличиваются в присутствии воды. На основании этих наблюдений можно предположить, что

имеет место С-алкирование в ядро. Изменение соотношения фенол:этанол = 1:2 увеличивает выход продуктов этилирования до 20-22%.

Нам представлялось интересным изучить возможность окисления фенола, поглощенного природными цеолитами, смесью озона с кислородом. На наш взгляд, это приведет к очистке фенолсодержащих сточных вод при осуществлении процессов адсорбции и озонирования одновременно в одном реакторе. Оказалось, что окисление проходит до полного разложения фенола. Нами в воде не обнаружены даже следы фенола. На наш взгляд, здесь имеют место процессы разложения фенола, которые можно описать следующей схемой:

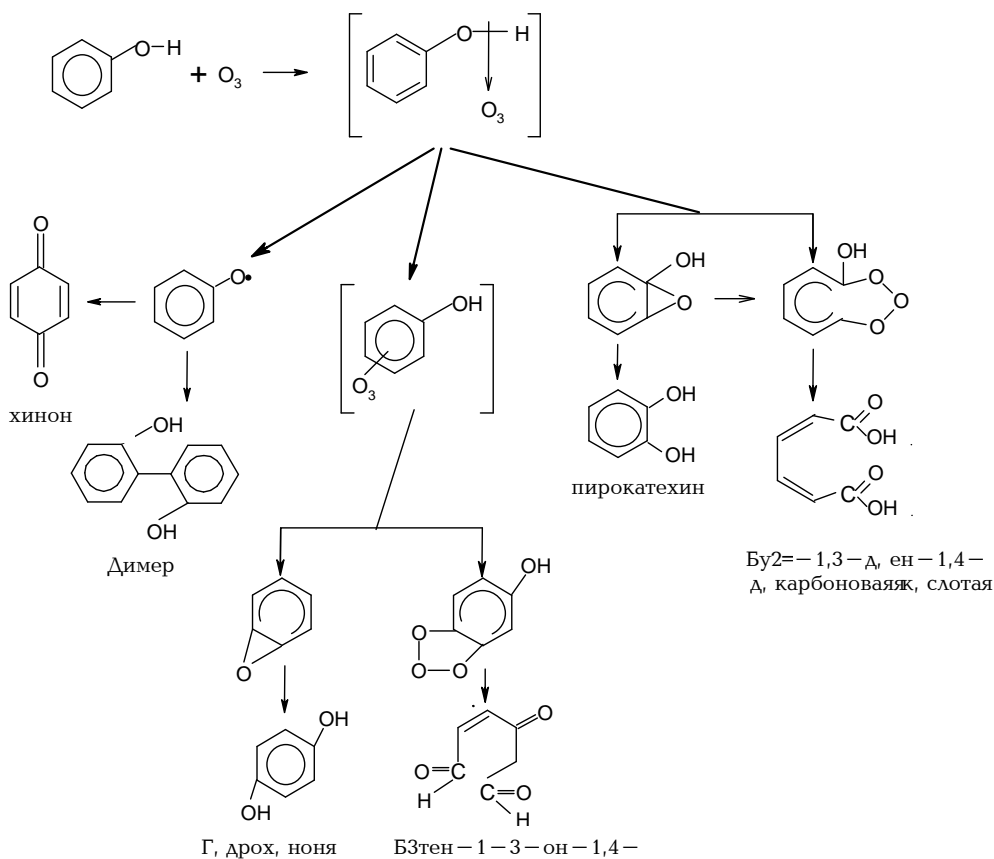


Схема озонирования

Озонид бензола под воздействием воды разлагается, образуя глиоксаль и его производные.

Таким образом, нами установлена возможность поглощения фенола из органических и водных растворов, а также регенерации адсорбентов дальнейшими превращениями адсорбированного фенола.

**ՖԵՆՈԼԻ ՀԵՌՍՈՒՄԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐՈՎ  
ԵՎ ՆՐԱ ՀԵՏԱԳԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ**

**Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԻՍԱԿՈՎ, Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ**

Ներկայացված են ֆենոլ պարունակող հոսքաջրերի ցեոլիտներով, սիլիկատներով մաքրման և ադսորբված ֆենոլի հետագա ակտիվացման և օզոնացման բնագավառում կատարված հետազոտությունների արդյունքները: Քիմիական փոխակերպման իմաստը կայանում է նրանում, որ սորբենտները վերադարձվում են ադսորբցիոն գործընթացներում կրկնակի օգտագործման համար: Հայտնաբերվել է, որ որոշ բնական ցեոլիտները հանդիսանում են լավ ադսորբենտ օրգանական և ջրային լուծույթներից ֆենոլի կլանման համար: Կլանված ֆենոլը հեշտությամբ ակտիվում է սպիրտերով: Ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են ֆենոլի արդյունաբերական նշանակություն ունեցող էթիլ- և մեթիլածանցյալներ: Օզոնացումը թույլ է տալիս ֆենոլին փոխակերպել ոչ թունավոր միացությունների:

**THE PHENOL SORPTION FROM SOLUTION BY ALUMOSILICATES  
AND ITS FURTHER CHEMICAL CONVERSION**

**G. H.TOROSYAN, A.A.ISAKOV, A.R. ALEKSANYAN AND D. n.HOVHANNISYAN**

Phenol is a strong poisonous substance. The removal of phenol from wastewater is an urgent problem, as phenol contains in many industrial drains. Results of researches here are submitted in the field of application natural and synthetic zeolites and other supports in quality of sorbents of phenol. It has investigated the absorbitive properties of zeolites at removal of phenol from a solution in tetrachloremethane. It has appeared, that phenol is best absorbed by H-mordenite. The measurements for water solutions of phenol in concentration of 0,1-0,45 *mol/l* are carried out also. It was established earlier, that the adsorbtion grows in these limits and it has linear dependence on factor of refraction. The amount of phenol grows with increase of concentration of solutions. Most active absorbent is sorbent-2. Silica KCK is active phenol adsorbent, also has appeared inefficient at removal phenol from water solutions owing to adsorbtion of a plenty of water.

The opportunity of oxidation of phenol absorbed on natural zeolites by a mix ozone withn oxigen is investigated. It will create an opportunity for clearing phenolcontaining wastewater at realization of adsorbtion and ozonation processes together. It has appeared, that the oxidation passes before complete decomposition of phenol. Even traces of phenol are not found out in water.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Materials of International Workshop “ Management of hazardous substances & goods”, September 6-17, 2004, Basel, FHBB.
- [2] *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник, Л., Химия, ЛО, 1982, с. 214.
- [3] *Kunin R.* //Polym. Eng. Sci., 1977, v. 1, p. 58.
- [4] *Donald W.Breck*, Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.
- [5] *Collela C.* // Surface Science and Catalysis, 1999, v. 125, p.641.
- [6] *Perevalova T.M., Komarova L.F., Smekalova V.T.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №2, p. 248.
- [7] *Buzanova G.N., Tubolkin A.F., Gaenko A.V., Soroko V.E.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №8, p. 1328.
- [8] *Korenman Ya.I., Alimova A.T., Vatutina I.E.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №10, p. 1645.
- [9] *Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.* // The Bulletin of Armenian Constructors, 2000, v.2 (18), p.30.
- [10] Кареп П. Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1961, с.542.