

Окислительный метод очистки сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности

© 2020. А. К. Мазитова, д. х. н., профессор, И. А. Сухарева, к. т. н., доцент,
А. Ф. Аминова, аспирант, Г. Г. Ягафарова, д. т. н., профессор,
Р. И. Хангильдин, к. т. н., доцент, Э. Г. Мухаметзянова, к. т. н., доцент,
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1,
e-mail: suhareva-ira@yandex.ru

Сточные воды деревообрабатывающих предприятий содержат токсичные фенольные соединения в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения. В литературе мало данных о методах их очистки, поэтому был исследован окислительный способ очистки сточных вод Уфимского фанерно-плитного комбината с помощью озона. Оптимальные условия озонирования определяли по кинетическим кривым разложения фенола. Установлено, что начальная концентрация фенола в сточной воде значительно влияет на процессы окисления. Озонирование после коагуляции и флокуляции снижает концентрацию фенола до 0,01 мг/дм³ и химического потребления кислорода (ХПК) на 70%. Также исследовано озонирование с применением катализаторов: гомогенного (Fe²⁺) и гетерогенного (Fe₂O₃). Эффект очистки по ХПК каталитическим озонированием сточных вод (после физико-химического метода очистки коагулянтном и флокулянтном) повысился с 60 до 75%. В работе приведены физико-химические показатели качества сточной воды до и после её очистки. Исследованный способ очистки позволяет снизить содержание фенола до нормативного показателя качества. Предварительное озонирование сточных вод повышает эффективность дальнейшей биологической очистки.

Ключевые слова: окислительный метод, фенол, озон, сточные воды, деревообрабатывающая промышленность.

Oxidative method of wastewater treatment of woodworking industry enterprises

© 2020. A. K. Mazitova ORCID: 0000-0003-3853-4617, I. A. Sukhareva ORCID: 0000-0001-9669-7460
A. F. Aminova ORCID: 0000-0001-7830-9954, G. G. Yagafarova ORCID: 0000-0002-2172-7511
R. I. Khangildin ORCID: 0000-0002-4995-5882, E. G. Mukhametzyanova ORCID: 0000-0003-2479-0441
Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov St., Ufa, Russia, 450062,
e-mail: suhareva-ira@yandex.ru

Sewage disposal of enterprises of wood-based industries contain toxic phenolic compounds in concentrations that exceed the admissible limit values. There is small data on the methods of their destruction in the literature, consequently, an oxidative method of purification of sewage disposal from the Ufa plywood slab plant using ozone was investigated. The optimum conditions of ozonation were determined by the kinetic curves of phenol decomposing. The highest purification rate is achieved at pH = 11.5, temperature 23 °C and an ozone dose of 5 g/dm³ at the initial concentration of phenol 0.263 mg/dm³. It was found that the initial concentration of phenol in sewage disposal substantially affects the oxidation processes. Three samples of wastewater were taken for the study: initial sewage disposal, water purified by the coagulant Al₂(SO₄)₃ and water scrubbed by the above mentioned coagulant and flocculant-cationic polyacrylamide of REF FC line. The phenol concentration decreases from 0.263 to 0.034 mg/dm³ in 40 minutes at the time of ozonizing the initial drain water. The concentration of phenol in the explored sewage disposal after cleaning with a coagulant and ozonization decreases during 30 minutes from 0.09 to 0.031 mg/dm³. Ozonizing the drain water after cleaning with coagulation and flocculation allows to achieve the required effect in 20 minutes. The concentration of phenol varies from 0.05 to 0.01 mg/dm³ and chemical oxygen demand (COD) is reduced by 70%. There was investigated ozonization with the use of catalysts: homogeneous (Fe²⁺) and heterogeneous (Fe₂O₃) as well. The best results of phenol disintegration are obtained in homogeneous catalysis, however, the disadvantage of the process is the need to remove the ferric form compounds and keeping up an acidic environment. The effect of COD purification by catalytic drain water ozonation increased by 15% and reached 75% (after the physico-chemical method of cleaning with a coagulant and flocculant). There are given physico-chemical indicators of the quality of the initial sewage disposal and after its purification in the study. The purification method studied allows to reduce the phenol level to the quality target. Provisinal ozonation of sewage increases the efficiency of further biological treatment.

Keywords: oxidative method, phenol, ozone, sewage disposal, enterprises of wood-based industries.

Производство древесно-стружечных плит, волокнистых плит средней плотности, фанеры, мебельных щитов и других древесных композиционных материалов на деревообрабатывающих предприятиях не является водоёмким, однако сточные воды содержат токсичные фенольные соединения в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения. Последние при попадании в водоёмы изменяют установившиеся абиотические условия: включаются в химические и биохимические процессы, протекающие в живых организмах. В результате фенолы как высокотоксичные вещества приводят к необратимым изменениям в структуре биоценоза. Септические свойства фенола проявляются при его концентрации в воде выше 1 г/дм³. Воды, содержащие менее 0,5 мг/дм³ фенола, практически не токсичны. Однако такие растворы обладают неприятным запахом, который воспринимается при концентрации 0,2 мг/дм³. Ещё более сильным и неприятным запахом обладают хлорфенолы, образующиеся при хлорировании фенолсодержащих вод. Они ощутимы уже при концентрации 0,001 мг/дм³, которая и принята как предельно допустимая. Процесс биологической очистки водоёмов от ароматических соединений в естественных условиях протекает медленно, поэтому проблема их удаления из сточных вод является важной научно-технической задачей.

Традиционные подходы и технические решения в области обработки воды зачастую неэффективны для очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий, содержащих токсичные органические загрязняющие вещества [1–3]. Известно, что для деструкции таких веществ эффективны окислительные методы очистки [4–6]. В этой связи перспективными являются технологии водоочистки, в основе которых лежит использование сильных окислителей [7–10]. Однако в литературе мало данных об окислительных методах очистки сточных вод деревообрабатывающих комбинатов от ароматических соединений и их производных. Традиционными окислителями являются кислород, пероксид водорода, реактив Фентона, озон. Они являются удобными в применении и экологически чистыми. Озон обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому практически полностью разлагает фенольные соединения. Преимуществом этого окислителя является также возможность одновременного окисления всех загрязнителей, обес-

цвечивание, дезодорация, обеззараживание сточных вод и насыщение её кислородом. И что не маловажно, в очищенной воде отсутствуют химические реактивы, вводимые для очистки или образующиеся в процессе окисления [11–17].

Целью нашей работы было исследование условий очистки сточных вод Уфимского фанерно-плитного комбината (УФПК) от токсичных соединений методом озонирования. Оптимальные условия очистки определяли по кинетическим кривым разложения фенола.

Методы исследования

Состав исходной исследуемой воды и очищенных сточных вод приведён в таблице. Все анализы проведены в сертифицированной лаборатории ГБУ РБ «Управление государственного аналитического контроля при Минэкологии».

Для производства озона использовали озоногенератор ОГВК-02К, для обеспечения ввода озонкислородной смеси в воду и контакта с примесями – реактор (дрексель); прибор контроля концентрации озона в воде – фотометр «Эксперт-003». В обрабатываемую воду озон подавали с помощью пористого керамического диспергатора. Окисление проводили в непроточном режиме, в вытяжном шкафу при герметизации озонатора. Концентрацию озона в воздухе рабочей зоны контролировали с помощью индикаторных трубок ТИ-[O₃-0,003], она не должна превышать 0,0001 мг/дм³. Массовую концентрацию фенола измеряли фотометрическим методом после отгонки с водяным паром (ПНД Ф 14.1:2.105-97). Водородный показатель (рН) измеряли на рН-метре АНИОН 4100. Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли титриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:3.100-97).

Результаты и обсуждение

Предварительно было подобрано оптимальное значение рН сточной воды для проведения озонирования. Лучшие результаты получены при рН = 11,5 ед. (рис. 1). Поэтому перед окислением сточную воду подвергали механической очистке и подщелачивали до рН = 11,5. Также исследовано влияние температуры сточной воды (рис. 2) и дозы озона (рис. 3) на остаточную концентрацию фенола. Самая низкая остаточная концентрация фенола была достигнута при 23 °С, а оптимальная доза озона составила 5 г/дм³.

Характеристика сточных вод / Description of sewage disposal

№ п/п	Показатели качества воды Water quality indicator	Результат анализа сточной воды Waste water analysis result		Нормативный документ на методику измерений, ПНД Ф Norms on measurement routine, PND F**
		до очистки before cleaning	после очистки after cleaning	
1	Водородный показатель (ед. рН) pH value	4,4±0,2	11,5±0,2	14.1:2:3:4.121-97
2	ХПК, мг O ₂ /дм ³ Chemical oxygen demand, mg O ₂ /dm ³	7600±1100	1900±290	14.1:2:3.100-97
3	БПК ₅ , мг O ₂ /дм ³ 5-Day biological oxygen demand, mg O ₂ /dm ³	3300±400	1400±170	14.1:2:3:4.123-97
4	Взвешенные вещества, мг/дм ³ Suspended substances, mg/dm ³	3130±170	58±3	14.1:2:4.254-09
5	Фенолы (летучие с паром), мг/дм ³ Phenol (transient with fumes), mg/dm ³	0,26±0,04	0,010±0,002	14.1:2.105-97
6	Нефтепродукты, мг/дм ³ Mineral oils, mg/dm ³	26±2	0,10±0,01	14.1:2:4.5-95
7	Cl ⁻ , мг/дм ³ / mg/dm ³	30±2	25±2	14.1:2:4.111-97
8	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ / mg/dm ³	136±16	100±12	14.1:2:3:4.240-2007
9	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ / mg/dm ³	31±7	56±12	14.1:2.1-95
10	NO ₂ ⁻ , мг/дм ³ / mg/dm ³	< 0,02	< 0,04	14.1:2:4.3-95
11	PO ₄ ³⁻ (P), мг/дм ³ / mg/dm ³	2,5±0,2	0,30±0,02	14.1:2:4.112-97
12	АСПАВ*, мг/дм ³ ASS*, mg/dm ³	1,10±0,09	0,35±0,03	14.1:2:4.15-95

Примечание: АСПАВ* – анионные синтетические поверхностно-активные вещества.

Note: ASS – anionic synthetic surfactants; PND F** – Federal Environmental Regulatory Document.

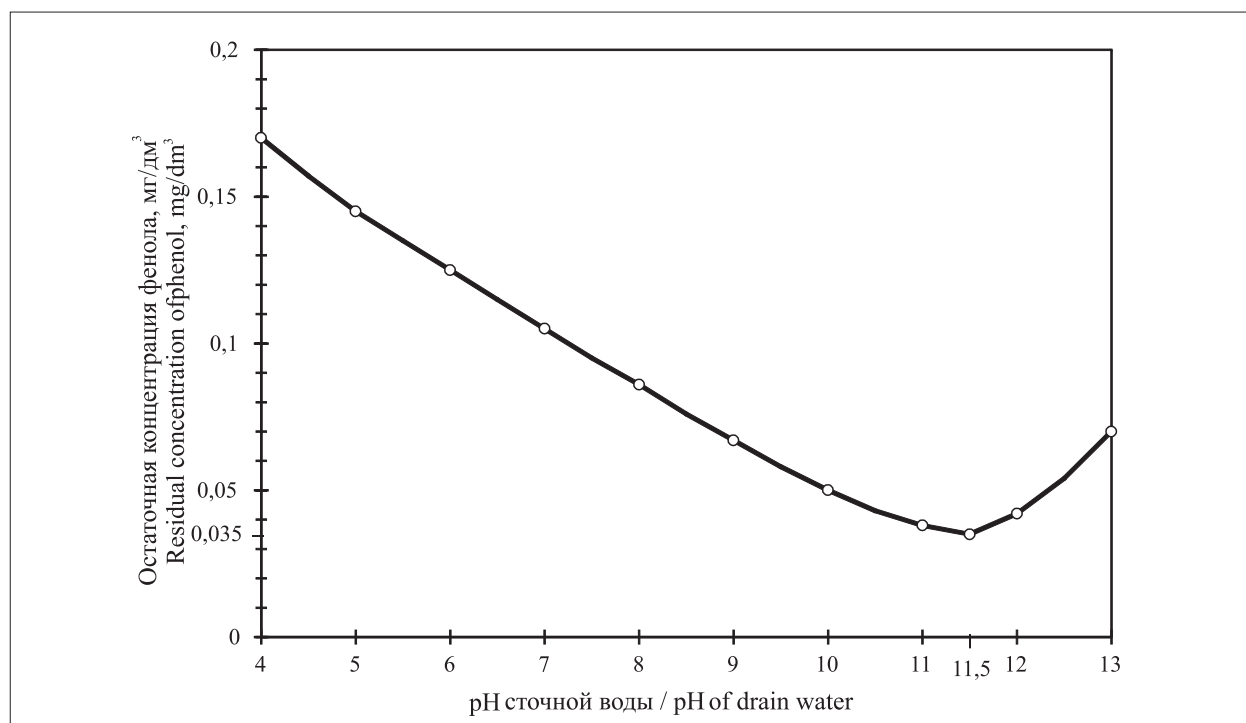


Рис. 1. Влияние рН на остаточную концентрацию фенола в сточной воде при озонировании (продолжительность – 30 мин, температура – 23 °С, доза озона – 5 г/дм³)

Fig. 1. Influence of pH on the residual concentration of phenol in the drain water during ozonation (duration 30 min, temperature 23 °C, ozone dose 5 g/dm³)

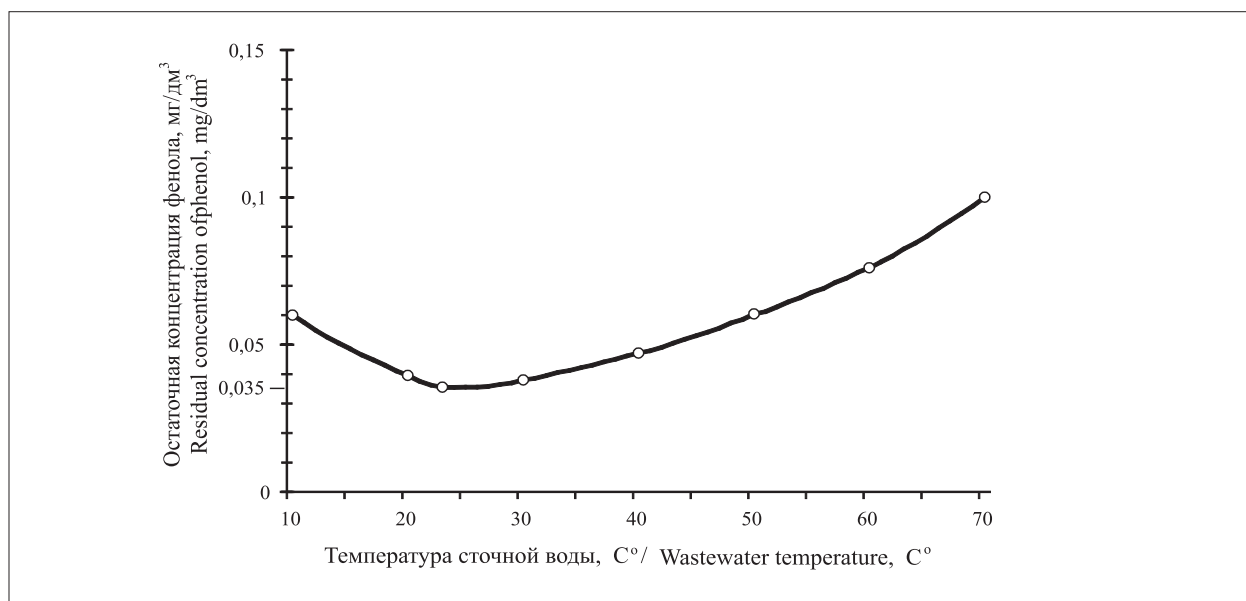


Рис. 2. Влияние температуры сточной воды на остаточную концентрацию фенола при озонировании (продолжительность – 30 мин, рН = 11,5, доза озона – 5 г/дм³)
Fig. 2. Influence of sewage water temperature on the residual phenol concentration during ozonation (duration 30 min, pH = 11.5, ozone dose 5 g/dm³)

Результаты проведённых экспериментов по озонированию фенолсодержащих сточных вод показали высокую эффективность данного метода, позволяющего снизить концентрацию фенола до нормативного показателя качества (рис. 4). Для исследования нами были взяты три пробы сточных вод: исходная сточная вода; вода, очищенная коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$, и вода, очищенная вышеуказанным коагулянтом и флокулянтом – катионным полиакриламидом марки REF FC.

При озонировании исходной сточной воды (кривая 1) концентрация фенола уменьшается с 0,263 до 0,034 мг/дм³ за 40 мин. Концентрация фенола в исследуемой сточной воде после очистки коагулянтом и озонирования в течение 30 мин уменьшается с 0,090 до 0,031 мг/дм³ (кривая 2); если озонировать сточные воды после очистки коагуляцией и флокуляцией, то удаётся достичь необходимого эффекта за 20 мин (кривая 3). Концентрация фенола изменяется от 0,05 до 0,01 мг/дм³ (рис. 4).

Полученные результаты позволяют утверждать, что для повышения эффективности очистки сточных вод УФПК стадию озонирования необходимо проводить после коагуляции и флокуляции. Условия проведения коагуляции с флокуляцией приведены в работе [18].

Из литературных данных известно, что использование катализаторов в процессе озонирования позволяет повысить эффективность очистки сточных вод [19]. Нами проведены исследования с применением гомогенного (Fe^{2+})

в виде соли $FeSO_4$ в концентрациях 10–700 мг/дм³ и гетерогенного (Fe_2O_3) катализаторов. На рисунке 5 приведены результаты озонирования исследуемой сточной воды после физико-химического метода очистки с использованием катализаторов и без него.

Из приведённых результатов видно, что применение катализаторов позволяет существенно интенсифицировать процесс озониро-

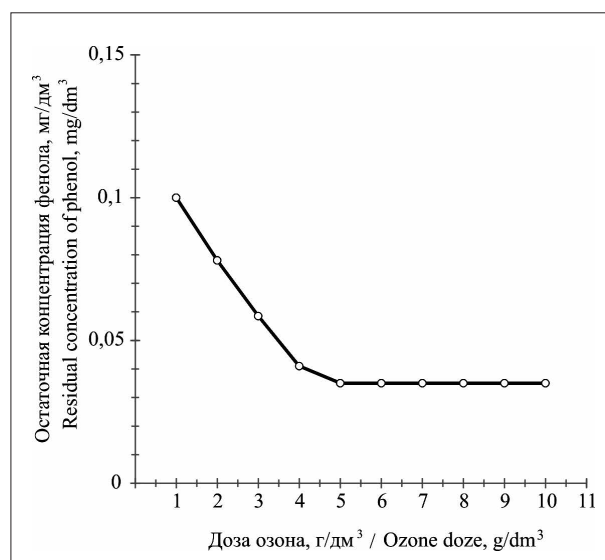


Рис. 3. Влияние дозы озона на остаточную концентрацию фенола при озонировании (продолжительность – 30 мин, рН = 11,5, температура – 23 °С)
Fig. 3. Effect of the dose of ozone on the residual concentration of phenol in ozonation (duration 30 min, pH = 11.5, temperature 23 °C)

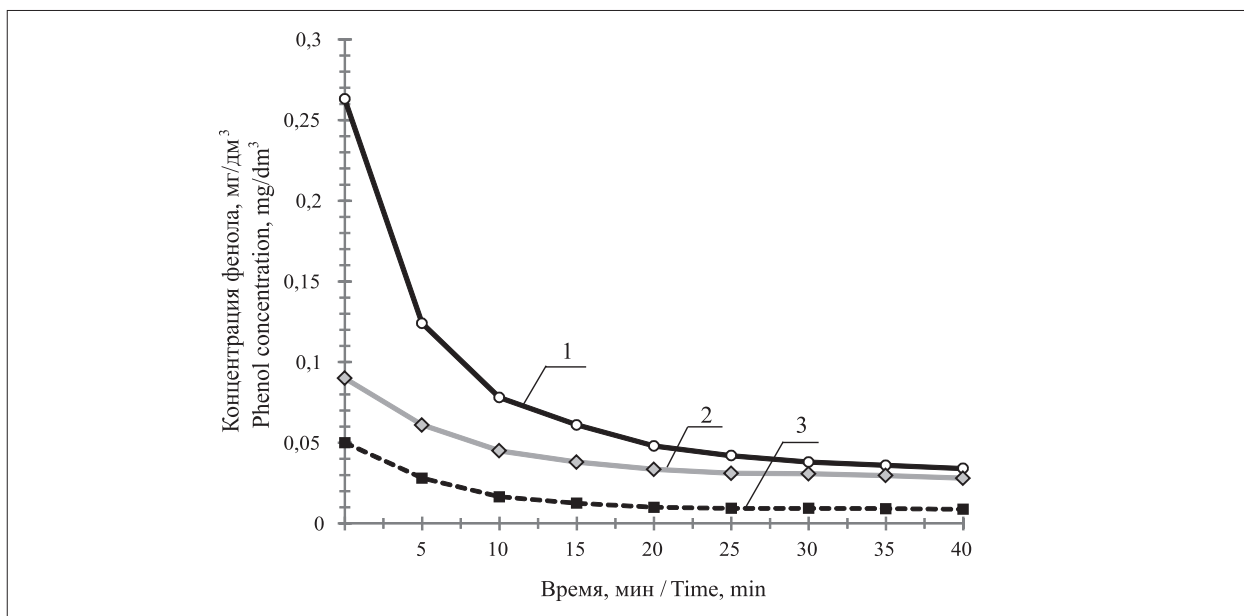


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации фенола в сточной воде при озонировании: исходной сточной воды (кривая 1), после обработки коагулянтom (кривая 2), после коагуляции и флокуляции (кривая 3) / **Fig. 4.** Kinetic curves of phenol concentration change in sewage water during ozonation: initial sewage (curve 1), after treatment with coagulant (curve 2), after coagulation and flocculation (curve 3)

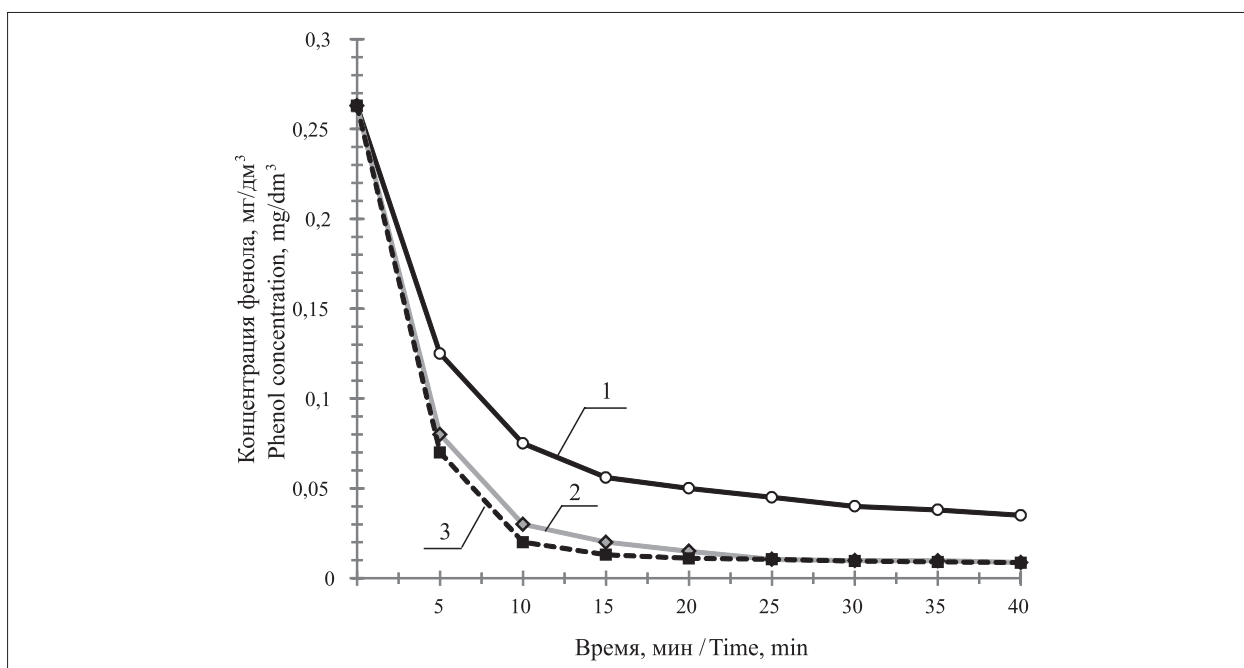


Рис. 5. Кинетические кривые изменения концентрации фенола при каталитическом озонировании: кривая 1 – озонирование без катализатора; кривая 2 – озонирование в присутствии гетерогенного катализатора Fe_2O_3 (pH = 7); кривая 3 – озонирование в присутствии гомогенного катализатора Fe^{2+} (доза Fe^{2+} 100 мг/дм³, pH < 7) / **Fig. 5.** Kinetic curves of phenol concentration change during catalytic ozonation: curve 1 – ozonation without a catalyst; curve 2 – ozonation in the presence of a heterogeneous catalyst Fe_2O_3 (pH = 7); curve 3 – ozonation in the presence of a homogeneous catalyst Fe^{2+} (dose of Fe^{2+} 100 mg/dm³, pH < 7)

вания. Уже через 5 мин озонирования сточной воды концентрация фенола уменьшается до значений 0,08 и 0,07 мг/дм³ соответственно. Через 10 мин эти величины имеют значения 0,03 и 0,02 мг/дм³. При гомогенном катализе

получены лучшие результаты расщепления фенола, однако недостатком процесса является необходимость удаления образовавшихся соединений трёхвалентного железа и поддержание кислой среды (рис. 5).

При проведении экспериментов по очистке исследуемой сточной воды от токсичных органических загрязняющих веществ контролировали не только снижение концентрации индивидуального вещества – фенола, но и изменение такого важного показателя как ХПК. Полученные результаты показали некоторый разброс данных по величине ХПК, что согласуется с известными классическими механизмами окисления органических веществ [20]: окисление фенола протекает с раскрытием бензольного кольца через промежуточное образование различных соединений – продуктов окислительной деструкции (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот). Эффект очистки по ХПК каталитическим озонированием сточных вод УФПК (после физико-химического метода очистки) повысился на 15% и достиг 75%.

Заключение

В данной работе приведены результаты исследования окислительного метода очистки сточных вод фанерно-плитного комбината. Впервые для очистки данных сточных вод в качестве окислителя предложен озон. Установлено, что начальная концентрация фенола в сточной воде значительно влияет на эффективность очистки. Применение озонирования после обработки коагулянтном и флокулянтном приводит к более эффективной очистке сточных вод УФПК и понижает концентрацию фенола до 0,01 мг/дм³ и ХПК на 70%. Предварительное озонирование сточных вод позволяет повысить эффективность дальнейшей биологической очистки.

References

1. Kofman V.Ya. New oxidative technologies for water and wastewater treatment. Part 1 // *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 2013. No. 10. P. 68–78 (in Russian).
2. Dresvyannikov A.F. Oxidation of sewage components of the textile industry by an electrochemical method // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2007. No. 3, 4. P. 172–177 (in Russian).
3. Yemzhina V.V., Mirzoeva S.N., Ivantsova N.A. Oxidative destruction of model wastewater containing pharmaceutical preparations with Fenton's reagent // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2014. No. 5. P. 22–25 (in Russian).
4. Sychev A.Ya. Iron compounds and mechanisms of homogeneous catalysis of activation of O₂, H₂O₂ and oxidation of organic substrates // *Uspekhi khimii*. 1995. No. 6 (12). P. 1183–1209 (in Russian).
5. Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. Application of promising oxidative processes for the purification of sewage containing pharmaceutical preparations // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. No. 20. P. 31–37 (in Russian).
6. Song N., Zhaoxi Zh. Experimental study on the oxidation degradation of phenolic compound from refinery

wastewater by three-dimensional electrode // *Advances in Fine Petrochemicals*. 2011. V. 12 (5). P. 28–31.

7. Dasong Zh., Hongge G., Jie Sh. Experimental study on treatment of wastewater containing highly concentrated phenol with UV/Fenton Reagent // *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*. 2011. V. 30 (4). P. 92–95.

8. Katsoyiannis I.A., Canonisa S., von Gunten U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ // *Water Research*. 2011. V. 45. P. 3811–3822. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.038

9. Kong R., Sun L., Li S., Yang Sh. Study on treatment methods of phenol in industrial wastewater // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2013. No. 4 (5). P. 230–232.

10. Maya N., Evans J., Nasuhoglu D., Isazadeh S., Yargeau V., Chris D.M. Evaluation of wastewater treatment by ozonation for reducing the toxicity of contaminants of emerging concern to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2018. V. 37. P. 274–284. doi: 10.1002/etc.3952

11. Pisarenko A.N., Stanford B.D., Yan D., Gerrity D., Snyder S.A. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications // *Water Research*. 2012. V. 46. P. 316–326. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.021

12. Uschenko V.P., Popov Yu.V., Voronovich N.V., Uzakov E.Yu., Pavlova S.V. Ozonization as a method of purification of sewage from aromatic compounds // *Izvestiya VolgGTU*. 2008. V. 5. No. 1 (39). P. 79–81 (in Russian).

13. Draginsky V.L., Alekseeva V.A., Usoltsev V.A. Increasing of the efficiency of water treatment using the technology of ozonation and sorption on active coals / *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*. 1995. V. 5. P. 8–10 (in Russian).

14. Selyukov A.V., Bursova S.N., Trinko A.I. Application of environmentally friendly oxidants for wastewater treatment: Overview // *Inform. Moskva: VNIINTPI*, 1990. P. 37–41 (in Russian).

15. Gottschal Ch., Libra J.A., Saupe A. Application of ozone in combined processes. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications // *Second Edition*. 2010. P. 267–343.

16. Rakovsky S., Anachkov M., Zaikov G. Fields of ozone applications // *Chemistry & Chemical Technology*. 2009. V. 3. No. 2. P. 139–160.

17. Sanchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform Ozone OH radicals: Influence of operational parameters // *Water Research*. 2005. V. 39. P. 3189–3198. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.026

18. Yagafarova G.G., Aminova A.F., Sukhareva I.A., Khangildin R.I., Khangildina A.R. The development of a method for purification of sewage from hard-to-oxidize organic compounds // *Voda: khimiya i ekologiya*. 2016. No. 1. P. 24–29 (in Russian).

19. Belkov V.M., Choi Sang Won. Methods of deep purification of sewage from oil products // *Khimicheskaya promyshlennost*. 1998. No. 5. P. 126–128 (in Russian).

20. Heins A. Methods of oxidation of organic compounds. Moskva: Mir, 1988. 287 p.