В. О. Дряхлов, Г. А. Алмазова, И. Г. Шайхиев

ОЧИСТКА ЛИВНЕВЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА*Ключевые слова: ливневые стоки, фенол, формальдегид, коагуляция, адсорбция, мембранная очистка.**Проведены исследования очистки ливневых сточных вод, содержащих ионы аммония, фенол и формальдегид методами коагуляции, адсорбции и обратным осмосом. Определены параметры очистки, при которой достигается максимальная степень удаления поллютантов из исследуемых стоков.**Keywords: stormwater, phenol, formaldehyde, coagulation, adsorption, membrane cleaning.**Researches storm sewage water containing ammonium ions, phenol and formaldehyde methods of coagulation, adsorption and reverse osmosis. The parameters of the cleaning, at which the maximum degree of removal of pollutants from wastewater studied.*

Одним из основных источников поступления загрязняющих веществ в окружающую среду являются сточные воды, образующиеся в результате хозяйственной и промышленной деятельности человека. При этом последние характеризуются непостоянством качественного и количественного состава, а так же наличием в своем составе опасных и токсичных компонентов. К сожалению, с развитием промышленного производства, технологии очистки образующихся при этом стоков остаются на прежнем уровне. В этой связи, разработка и внедрение новых эффективных технологий очистки сточных вод является основной задачей, стоящей перед исследователями.

В продолжение работ по разработке технологий очистки сточных вод различных предприятий [1-5] в настоящем сообщении приведены результаты исследований по удалению токсичных поллютантов из ливневых стоков предприятий по производству строительных теплоизолирующих материалов. В качестве основных токсикантов в рассматриваемых ливневых сточных водах (ЛСВ) идентифицированы формальдегид и фенол (табл. 1), которые образуются, по всей видимости, в результате гидролиза фенол-формальдегидных смол, применяемых в основном производстве в качестве связующего.

Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает, что основными показателями, превышающими предельно допустимые концентрации для водоёмов рыбохозяйственного назначения (ПДК_{р.х.}), являются рН, а так же содержание ионов аммония, фенола, формальдегида и взвешенных веществ (ВВ).

На основании вышеизложенного, первоначально для очистки ЛСВ от ВВ предложено применение метода коагуляции, что обосновано следующими преимуществами последнего: интенсификация процесса седиментация крупнодисперсной фазы ЛСВ, агрегация частиц мелкодисперсной фазы с последующим оседанием, а так же возможность очистки некоторого количества органической фракции. В качестве коагулянтов исследовались 10 %-ные растворы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ (оксихлорид алюминия, полученный из отходов производства ОАО «Казаньоргсинтез»), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Навески

реагентов брались с учетом кристаллизационной воды.

Таблица 1 - Состав ливневых сточных вод производства теплоизоляции

Определяемые показатели	Результаты анализа	ПДК _{р.х.} , мг/дм ³
рН, ед.	7,8	6,5-8,5
Содержание, мг/дм ³ :		
- ионов аммония	27,2	0,5
- нитрат-ионов	9,14	40
- нитрит-ионов	0,03	0,08
- сульфат-ионов	78,0	100
- хлорид-ионов	168,7	300
- нефтепродуктов	0,05	0,05
- взвешенных в-в	51,0	10
- формальдегида	5,3	0,05
- фенола	0,138	0,001
- ионов алюминия	0,04	0,04
- ионов цинка	0,01	0,01

Сущность проведения эксперимента заключалась в следующем: в мерные цилиндры ёмкостью 200 мл наливалось по 100 мл исследуемых ЛСВ, после чего приливался раствор коагулянта в дозировках 0,5, 1,0, 2,0 и 5,0 мл/л. После добавления исследуемых реагентов наблюдалось образование коагулюма, который отфильтровывался с помощью воронки Бюхнера на колбе Бунзена под небольшим вакуумом и по разнице массы фильтра до и после фильтрования и последующей сушки определялась масса осадка. Показатели оптической плотности и показатель рН определялись с помощью фотоколориметра марки «КФК 3» и рН-метра марки «рН-150Ми».

Зависимости значений оптической плотности, массы образующегося коагулюма и рН в зависимости от дозировок приливаемых растворов исследуемых коагулянтов приведены на рис. 1, 2 и 3 соответственно..

Анализ кривых, представленных на рисунке 1, показывает, что осветление стока достигается не во всех случаях применения коагулянта. Данное обстоятельство является следствием протекания двух процессов: с одной стороны - очистка ЛСВ, с другой стороны - насыщение стока мелкодисперсной

взвесью образующихся хлопьев коагулюма. Наименьшие значения показателя оптической плотности достигаются при использовании 10 %-ного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($A = 0,006$) при дозировке 1 мл/дм³ ЛСВ и 10 %-ного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($A = 0,008$) при дозировке 1 мл/дм³ ЛСВ.

Рис. 1 – Зависимость оптической плотности ЛСВ от дозы коагулянтов

Рис. 2 – Зависимость массы образующегося коагулюма от дозы коагулянтов

Рис. 3 – Зависимость значений pH ЛСВ от дозы коагулянтов

В результате анализа графиков, представленных на рисунке 2, отмечено закономерное увеличение количества образующегося осадка с увеличением дозировок растворов коагулянтов. Наибольшее количество коагулюма образуются в результате воздействия $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наименьшее – при воздействии $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$.

Определены оптимальные дозировки 10 %-ных растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, которые составляют 1 мл/дм³ стока, и 2 мл/дм³ 10 %-ного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшее увеличение названных дозировок не приводит к значительному увеличению массы осадка и, в то же время, значительно снижает значения pH очищаемого стока (рис. 3).

Таким образом, в результате сравнения коагуляционной способности исследуемых коагулянтов определено, что оптимальные показатели ЛСВ достигаются при использовании 10 %-ных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (масса осадка = 0,158 г/дм³, pH = 7,00, A = 0,006) и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (масса осадка = 0,172 г/дм³, pH = 6,60, A = 0,008) в дозировке 1 мл/дм³.

Осветленные после процесса коагуляции исследуемые стоки, тем не менее, имели довольно значительные превышения по показателям содержания ионов аммония, фенола и формальдегида. В этой связи последующий этап экспериментальной работы заключался в мембранной очистке ливневых стоков. Удаление вышеперечисленных загрязнителей мембранным методом осуществлялось на лабораторной установке с использованием обратноосмотической мембраны рулонного типа, выполненной из ацетата целлюлозы с размером пор 2 нм. Проведенными анализами определено, что в результате мембранной очистки содержание ионов аммония, фенола и формальдегида существенно снижается, однако превышает значения ПДК.

В связи с вышеизложенным, для доочистки исследуемых осветленных стоков в дальнейшем применялась сорбция. Процесс адсорбции проводился с использованием комплексного сорбента, в состав которого входит активированный уголь и цеолит.

Гистограммы, показывающие содержание ионов аммония, фенола и формальдегида, приведены на рисунках 4, 5 и 6 соответственно.

Рис. 4 – Снижение концентрации ионов аммония

В приведенных рисунках аббревиатура ИС означает «исходный сток», гистограмма с аббревиатурой показывает содержание названных загрязнителей после коагуляции, ОО и КФ – после обратного осмоса и комплексного фильтра, соответственно.

В результате последовательной очистки ЛСВ методами коагуляции, обратного осмоса и адсорбции, концентрация ионов аммония, фенола и формальдегида в конечном итоге составила 0,415,

0,001 и 0,030 мг/дм³, соответственно, что ниже значений ПДК_{р.х} соответствующих веществ.

Рис. 5 – Снижение концентрации фенола

Рис. 6 – Снижение концентрации формальдегида

Таким образом, представленная работа на лабораторном уровне обеспечивает необходимую степень очистки, что является, основанием для дальнейшей разработки технологии очистки ЛСВ с использованием коагулянтов, мембран и природных сорбентов

Литература

1. Гаязова Э.Ш., Капралова Н.Н., Савельев С.Н., Фридланд С.В., Шайхиев И.Г., Алмазова Г.А., *Вестник Казанского технологического университета*, 12, 122-125 (2012).
2. Шайхиев И.Г., Мавлетбаева А.И., Ахметшин Ш.М., *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 18, 33-35 (2013).
3. Шакиров Ф.Ф., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В., *Безопасность в техносфере*, 3, 26-28 (2006).
4. Шайхиев И.Г., Павлова Т.П., Фридланд С.В., Смородинов А.Д., *Экология и промышленность России*, 11, 21-23 (2005).
5. Зайнуллин А.М., Шайхиев И.Г., Фридланд С.В., *Безопасность жизнедеятельности*, 1, 38-39 (2009).