

*На правах рукописи*



Аминова Альфия Фатыховна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ  
СТОЧНЫХ ВОД**

Специальность 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2019

Работа выполнена на кафедре «Прикладная экология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
**Ягафарова Гузель Габдулловна**

Официальные оппоненты: **Кручинина Наталья Евгеньевна**  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» / кафедра промышленной экологии, заведующий

**Сапронова Жанна Ануаровна**  
доктор технических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова» / кафедра «Прикладная экология» Химико-технологического института, профессор

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Защита диссертации состоится «25» декабря 2019 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Проблема охраны природных водных акваторий, расположенных в непосредственной близости от крупных городов и промышленных предприятий, с каждым годом приобретает все большее значение.

Согласно данным Министерства природных ресурсов Российской Федерации основной причиной загрязнения водных объектов является сброс в водоемы недостаточно очищенных промышленных, сельскохозяйственных, ливневых и коммунально-бытовых сточных вод. Особенно актуальна данная проблема в отношении фенолсодержащих сточных вод.

Согласно данным Всемирной организации здравоохранения фенол относится к высокотоксичным веществам, а по уровню загрязнения гидросферы занимает третье место после нефтепродуктов и тяжелых металлов. Попадая в водные объекты, фенольные соединения оказывают негативное влияние на естественные биоценозы, становясь причиной многих экологических проблем.

Существующие на сегодняшний день технологические схемы и оборудование очистных сооружений заводов нефтехимического и нефтеперерабатывающего профиля морально и физически устарели. Так в России из девяти тысяч действующих очистных сооружений более 80 % не обеспечивают выполнения нормативных требований по содержанию фенольных соединений в очищенных стоках и требуют модернизации.

В связи с этим, поиск и исследование принципиально новых, экологически безопасных методов очистки фенолсодержащих сточных вод с использованием эффективных комплексных решений, является актуальной и своевременной задачей.

### **Степень разработанности темы**

Вопросам очистки промышленных фенолсодержащих сточных вод посвящен ряд работ отечественных и зарубежных ученых. Фундаментальные исследования, проведенные в данной области, позволили выработать основные принципы технологии очистки сточных вод от некоторых токсичных

фенольных соединений. Однако в трудах этих ученых не рассматривается применение озонирования и использование окислительной системы Фентона для очистки сточных вод от токсичных загрязнителей.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 03.02.08: исследования в области экологической безопасности производственных объектов легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности (п. 4.2).

### **Цель работы**

Разработка окислительного метода очистки промышленных фенолсодержащих сточных вод.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1 Исследование влияния природы коагулянтов и флокулянтов на степень очистки фенолсодержащих сточных вод.

2 Исследование влияния природы окислителей на эффективность очистки фенолсодержащих сточных вод.

3 Построение регрессионных моделей оценки и прогнозирования значения ХПК во времени при различных методах окислительной очистки фенолсодержащих сточных вод.

4 Разработка комплексного метода очистки фенолсодержащих сточных вод.

### **Научная новизна**

1 Исследован двухстадийный метод комплексной очистки фенолсодержащих сточных вод от токсичных загрязнений до экологически безопасного уровня. На первой стадии предложены в качестве коагулянта оксихлорид алюминия, в качестве флокулянта REF FC. На второй стадии предложено каталитическое озонирование.

2 Впервые предложено использование окислительной системы Фентона для очистки фенолсодержащих сточных вод с высоким содержанием токсичных загрязнений. Показано, что очистка до экологически безопасного уровня достигается при соотношении  $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 1,82 : 0,08 \text{ мг/дм}^3$ .

### **Теоретическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в экспериментальном подборе оптимальных дозировок различных коагулянтов, флокулянтов и окислителей, обеспечивающих эффективную очистку фенолсодержащих сточных вод.

### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы заключается в разработке комплексного способа окислительной очистки сточных вод, заключающегося в физико-химической очистке (коагуляция, флокуляция) и последующем каталитическом озонировании.

### **Методология и методы исследований**

Научную основу методологии исследования составляет системный подход, состоящий в поэтапном изучении влияния природы и дозы коагулянтов и флокулянтов на степень очистки сточных вод, в рассмотрении условий гомогенного и гетерогенного озонирования, выявлении эффективности использования окислительной системы Фентона для очистки сточных вод с высоким содержанием токсичных органических соединений с привлечением современных методов исследования.

### **Положения, выносимые на защиту**

1 Оценка влияния природы и дозы коагулянтов и флокулянтов на степень очистки фенолсодержащих сточных вод.

2 Оценка влияния природы окислителей на степень очистки фенолсодержащих сточных вод.

3 Методика окислительной деструкции токсичных органических загрязнителей озонированием в присутствии катализатора.

4 Результаты моделирования значений ХПК и времени озонирования фенолсодержащих сточных вод.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность проведенных исследований достигается использованием стандартизированных методов исследований с применением современного испытательного оборудования.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: Межвузовской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2013 - 2019 гг.); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Уфа, 2013 – 2018 гг.); XVII - XIX Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России» (г. Уфа, 2013 – 2018 гг.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 24 печатные работы, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 20 тезисов докладов и 1 патент РФ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 130 страницах машинописного текста. Работа содержит 24 таблицы, 23 рисунка; список литературы включает 219 источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** изложена актуальность проведенного исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи, приведены научная новизна и практическая значимость результатов, а также данные о структуре, объеме и апробации работы.

В **первой главе** приведен обзор литературных источников по современному состоянию вопроса очистки природных и промышленных сточных вод, содержащих токсичные органические соединения, рассмотрены окислительные методы очистки, основные окислители и факторы, влияющие на скорость окисления. Результаты анализа литературных данных были использованы при выборе направления, постановке цели и задач диссертационного исследования.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследований. В работе были использованы химически загрязненные сточные воды ПАО «Уфаоргсинтез», сточные воды установки «Химводоочистка» филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и сточные воды Уфимского фанерно-плитного комбината, использующего в технологическом процессе нефтехимическое сырье. Физико-химическая очистка сточных вод была осуществлена седиментационным действием коагулянтов и флокулянтов.

В качестве коагулянтов были испытаны растворы  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  и оксихлорида алюминия (ОХА).

В качестве флокулянтов использовались растворы полиакриламида (ПАА), активированной кремниевой кислоты (АКК) и катионного полиакриламида марки REF FC.

Для исследования закономерности окислительной деструкции фенола, содержащегося в данных сточных водах, использовали реактив Фентона (пероксид водорода с сульфатом железа (II)).

Массовую концентрацию фенола измеряли фотометрическим методом (ПНД Ф 14.1:2.105-97).

Для производства озона был использован 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». Показатель ХПК (химическое потребление кислорода) определяли титриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:3. 100-97).

В **третьей главе** приведены результаты исследования влияния природы и дозы коагулянтов и флокулянтов на степень очистки сточной воды.

Потребление воды на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности имеет многоцелевое назначение: вода в больших объемах используется для технологических операций, приготовления различных растворов, необходимых для выработки продукции, нагревания и охлаждения продуктов, мойки технологического оборудования и т.д. Также большое количество воды расходуется на предприятиях деревообрабатывающей промышленности, использующих в технологических процессах значительные объемы смол – продуктов нефтехимии.

Отличительной особенностью сточных вод всех предприятий указанного профиля является наличие в стоках широкого ассортимента органических веществ, включая нефтепродукты и фенолсодержащие соединения. При хлорировании фенолсодержащих сточных вод могут образовываться высокотоксичные хлорфенолы и диоксины.

Проблема роста антропогенной нагрузки на окружающую среду усугубляется тем, что очистные сооружения предприятий не всегда обеспечивают очистку фенолсодержащих сточных вод до экологически безопасного уровня.

Для проведения исследований влияния и доз коагулянтов и флокулянтов на степень очистки были отобраны пробы фенолсодержащих сточных вод ПАО «Уфаоргсинтез», установки «Химводоочистка» филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть - Уфанефтехим» и Уфимского фанерно-плитного комбината.

В работе приведены результаты исследования коагуляционно-флокуляционной очистки исследуемых сточных вод. Исходный состав фенолсодержащих сточных вод представлен в Таблице 1.

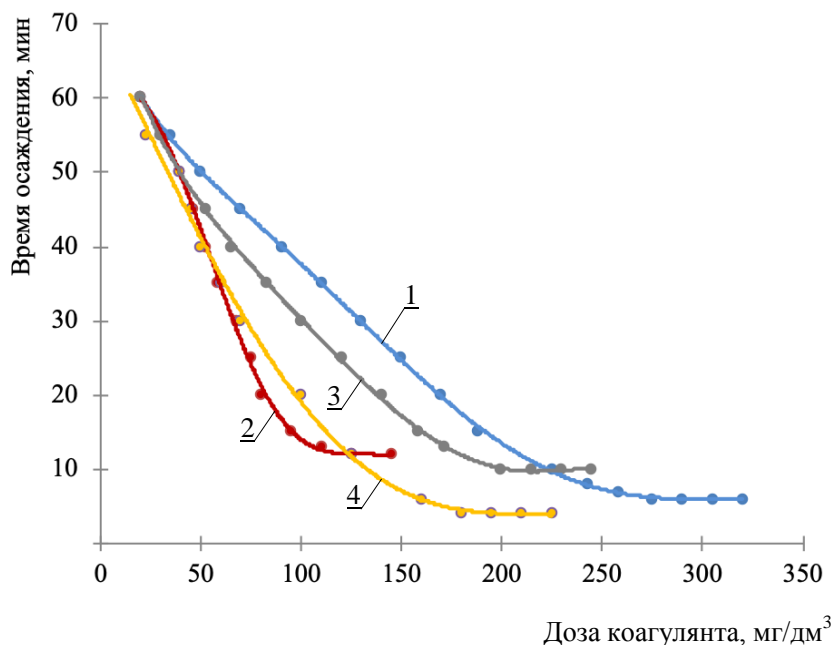
В качестве коагулянтов были испытаны растворы сульфата алюминия, хлорида железа (III), сульфата железа (II) и оксихлорида алюминия (ОХА). Для максимального извлечения загрязнений процесс коагуляции осуществляли в диапазоне оптимальных величин рН, которые непосредственно связаны с рН существования соответствующих коагулянтам гидроксидов. Наибольший эффект очистки сточных вод при использовании в качестве коагулянта на основе солей алюминия достигается в интервале значений рН среды от 6,5 до 8; при использовании солей железа – в интервале значений рН от 4,1 до 14,0.

Таблица 1 – Характеристика состава исследуемых сточных вод

№ п/п	Показатели качества воды	Диапазон значений	НД на методику измерений
1	Водородный показатель (ед.рН)	4,4 – 6,0	ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97
2	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	48 – 1250	ПНД Ф 14.1:2. 100-97
3	Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	300 – 3127	ПНД Ф 14.1:2:4. 254-09
4	Фенолы (летучие с паром), мг/дм <sup>3</sup>	0,26 – 8,94	ПНД Ф 14.1:2. 105-97



Зависимость времени осаднения хлопьев от дозы всех коагулянтов приведена на Рисунке 1.



1 –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 –  $\text{FeCl}_3$ ; 3 –  $\text{FeSO}_4$ ; 4 – ОХА

Рисунок 1 - Зависимость времени осаднения хлопьев от дозы коагулянтов

Из приведенных на рисунке данных определены оптимальные дозы коагулянтов:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  –  $268 \text{ г/м}^3$ ,  $\text{FeCl}_3$  –  $80 \text{ г/м}^3$ ,  $\text{FeSO}_4$  –  $180 \text{ г/м}^3$ , ОХА –  $165 \text{ г/м}^3$ .

Для ускорения процесса очистки сточных вод коагуляцию целесообразно проводить в присутствии флокулянтов.

В качестве флокулянтов были испытаны растворы полиакриламида (ПАА), активированной кремниевой кислоты (АКК) и катионного полиакриламида марки REF FC. Определение дозы флокулянтов проводили по стандартным методикам. В качестве коагулянта был использован ОХА. Из полученных данных следует, что дозы использованных флокулянтов соответствуют требованиям СП 32.13330.2012 .

Результаты сравнительного анализа влияния природы коагулянта и флокулянта на степень очистки исследуемых сточных вод приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования влияния природы коагулянта и флокулянта на степень очистки

№ пробы	Флокулянт	Коагулянт	Концентрация фенола, мг/дм <sup>3</sup>
1	ПАА	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,25
2	АКК	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,26
3	REF FC	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,20
4	ПАА	FeCl <sub>3</sub>	0,22
5	REF FC	FeCl <sub>3</sub>	0,15
6	АКК	FeCl <sub>3</sub>	0,23
7	ПАА	FeSO <sub>4</sub>	0,26
8	REF FC	FeSO <sub>4</sub>	0,25
9	АКК	FeSO <sub>4</sub>	0,25
10	ПАА	OXA	0,21
11	АКК	OXA	0,15
12	REF FC	OXA	0,10

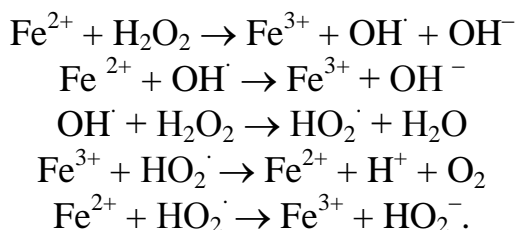
Из приведенных в Таблице 2 данных видно, что использование коагулянта OXA в сочетании с флокулянтом REF FC позволяет снизить концентрацию фенола до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Для дальнейшего снижения содержания фенола в сточных водах был исследован окислительный метод доочистки.

Удобным в применении и экологически чистым окислителем является пероксид водорода. Однако его окислительный потенциал недостаточен для окисления многих устойчивых загрязнений, поэтому пероксид водорода используется с активаторами.

Наиболее изученной каталитической системой является реактив Фентона – пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II).

Классический процесс Фентона с использованием Fe<sup>2+</sup> в качестве катализатора, протекающий в кислой среде (рН 2,8 - 4,0), выглядит следующим образом:

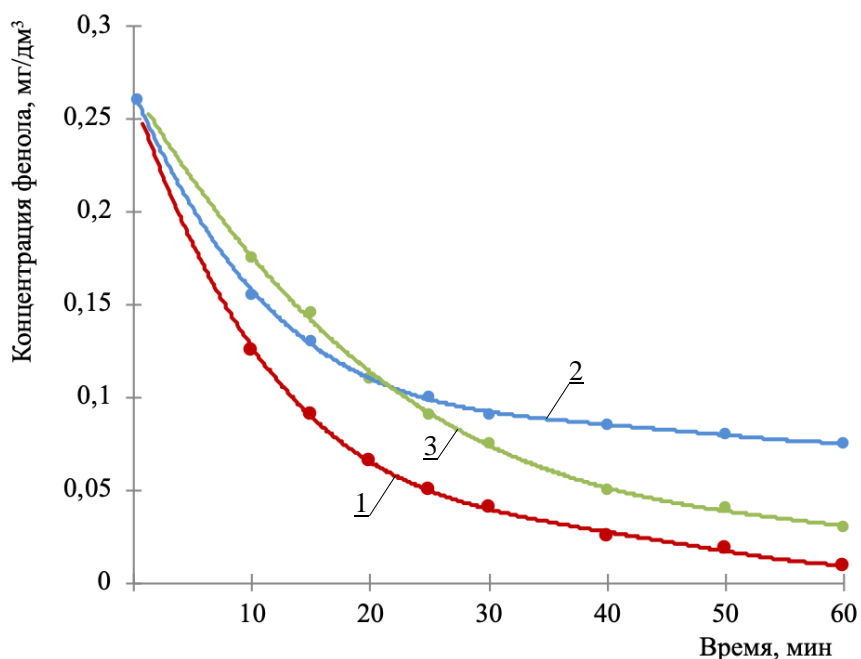


При использовании реактива Фентона важным моментом является

определение соотношения пероксида водорода и ионов железа (II) и времени контакта их с очищаемой водой. Концентрацию пероксида водорода варьировали в пределах от 0,40 до 2,14 мг/дм<sup>3</sup>, концентрацию сульфата железа (II) от 0,04 до 0,25 мг/дм<sup>3</sup>, установленные по предварительным экспериментам. Полученные результаты по очистке исследуемой сточной воды приведены на Рисунках 2 и 3. Значение pH во всех экспериментах поддерживали на уровне 3.

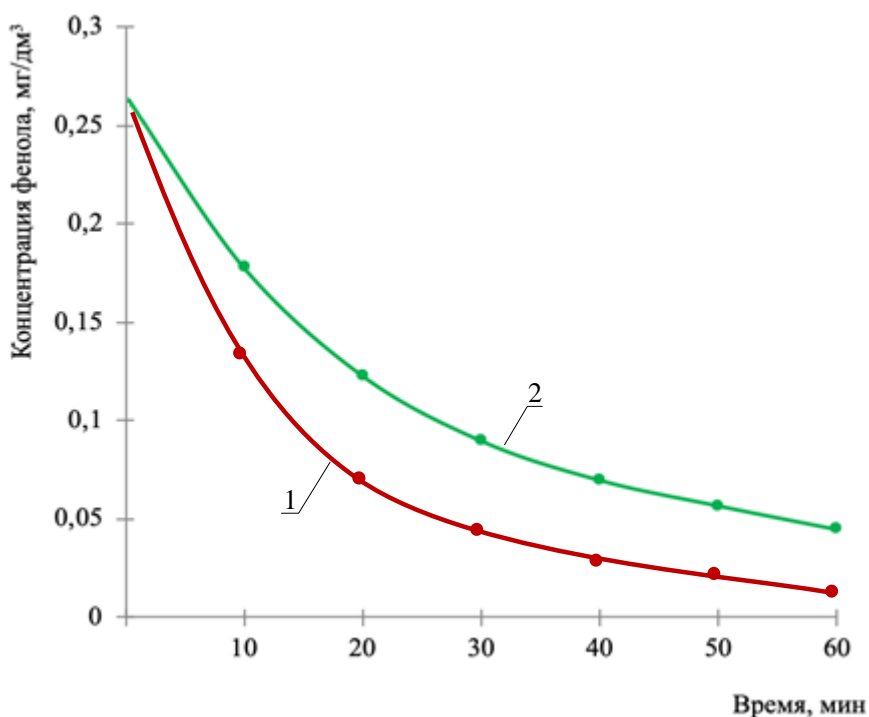
Экспериментальные данные показывают (Рисунок 2), что наиболее эффективная концентрация пероксида водорода для максимального окисления фенола составляет 1,82 мг/дм<sup>3</sup> (кривая 1). При уменьшении концентрации пероксида водорода закономерно снижается скорость окисления (кривая 2). Более высокая концентрация также замедляет реакцию расщепления (кривая 3), вероятно, из-за снижения концентрации активных гидроксил-радикалов, которые начинают взаимодействовать с избыточным количеством пероксида водорода.

Эффективность окисления фенола зависит также от концентрации ионов железа (II) в воде (Рисунок 3). Из полученных результатов видно, что оптимальная концентрация Fe<sup>2+</sup> составляет 0,08 мг/дм<sup>3</sup>, при которой наблюдается максимальное снижение концентрации фенола (кривая 1). Снижение концентрации Fe<sup>2+</sup> замедляет процесс окисления (кривая 2), однако, если проводить окисление при минимальной концентрации Fe<sup>2+</sup> в течение 60 минут, можно достичь той же степени очистки исследуемой сточной воды, что и при выбранной нами оптимальной концентрации.



1 - [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,82 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - 1,28 мг/дм<sup>3</sup>; 3 - 2,14 мг/дм<sup>3</sup>

Рисунок 2 - Кинетические кривые разложения фенола в сточной воде с различным содержанием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при постоянной концентрации [Fe<sup>2+</sup>] = 0,08 мг/дм<sup>3</sup>



1 - [Fe<sup>2+</sup>] = 0,08 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - 0,04 мг/дм<sup>3</sup>

Рисунок 3 - Кинетические кривые разложения фенола в сточной воде с различным содержанием Fe<sup>2+</sup> при постоянной концентрации [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,82 мг/дм<sup>3</sup>

При высоких концентрациях Fe<sup>2+</sup> скорость реакции окисления фенола в

течение 20 минут достаточно высока, затем резко снижается, увеличение времени контакта не приводит к улучшению результатов очистки.

Возможно, активные гидроксил-радикалы начинают вступать в реакцию с избытком ионов железа (II) с образованием ионов железа (III) и гидроксильных ионов, то есть происходит обрыв цепи.

Сопоставление результатов, отраженных на Рисунках 2 и 3, показывает, что максимальный эффект очистки достигается при соотношении  $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}]$  – 1,82 : 0,08 мг на 1 дм<sup>3</sup> сточной воды.

В данном случае наблюдается незначительное увлечение концентрации ионов железа (II) и (III).

Таким образом, применение в качестве окислителя реактива Фентона обеспечивает снижение концентрации фенола от 0,263 до 0,03 мг/дм<sup>3</sup> при времени контакта 30 минут. Для обеспечения дальнейшего снижения концентрации токсичного компонента необходимо увеличить время контакта более чем на 60 минут. Поэтому на следующем этапе исследования в качестве окислителя был использован озон.

Озон обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому практически разлагает фенольные соединения. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал озона равен 2,07 В, а продукта взаимодействия озона с водой гидроксил-радикала равен 2,8 В, что является основной причиной активности озона по отношению к различного рода загрязнениям воды.

Преимуществом этого окислителя является также возможность одновременного окисления всех загрязнений, обесцвечивание, дезодорация, обеззараживание сточных вод и насыщение ее кислородом. И что немаловажно, в очищенной воде отсутствуют химические реактивы, вводимые для очистки или образующиеся в процессе окисления.

В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальное значение рН составляет 11,5, оптимальная доза озона 5 г/дм<sup>3</sup>.

Для исследования были взяты три пробы сточных вод: исходная сточная вода, вода, очищенная коагулянтом ОХА, и вода, очищенная вышеуказанным

коагулянтом, и флокулянтом – катионным полиакриламидом марки REF FC.

Результаты проведенных экспериментов по озонированию исследованной сточной воды показали высокую эффективность данного метода, позволяющего снизить концентрацию фенола до экологически безопасных величин (Рисунок 4).

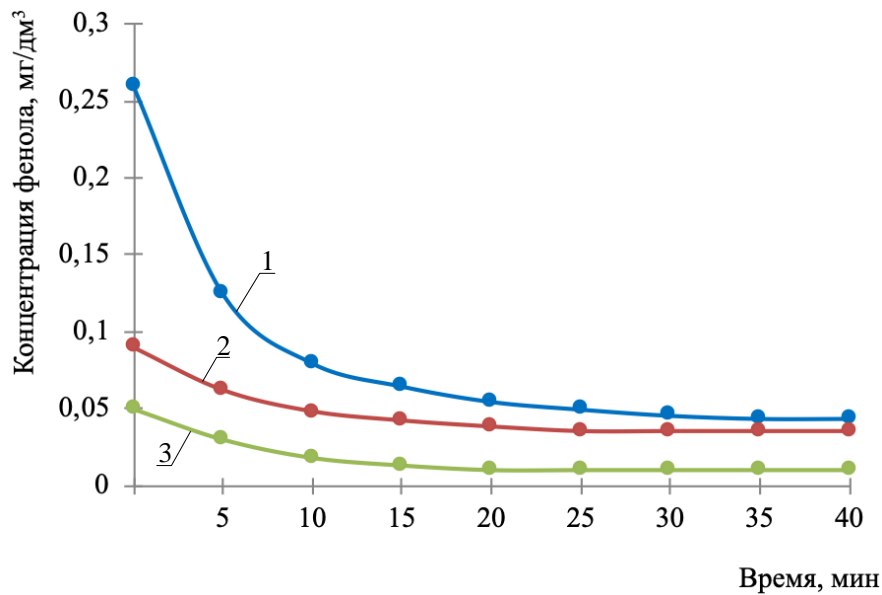
При озонировании исходной сточной воды (кривая 1) концентрация фенола уменьшается с 0,263 до 0,055 мг/дм<sup>3</sup> за 30 минут. Концентрация фенола в исследуемой сточной воде после очистки коагулянтом и озонирования в течение 20 минут уменьшается с 0,09 до 0,045 мг/дм<sup>3</sup> (кривая 2); если же озонировать сточные воды после очистки коагуляцией и флокуляцией, то удастся достичь необходимого эффекта за 20 минут (кривая 3). Изменение концентрации фенола составляет с 0,05 до 0,02 мг/дм<sup>3</sup>.

Полученные результаты позволяют уверенно утверждать, что для повышения эффективности очистки фенолсодержащих сточных вод необходимо стадию озонирования помещать в схему очистки после физико-химического метода (конкретно: коагуляции и флокуляции).

С целью снижения дозы используемого озона был исследован процесс озонирования в присутствии пероксида водорода. Подобрано оптимальное мольное соотношение озона и пероксида водорода ( $[O_3]:[H_2O_2] = 2:1$ ) и pH = 8 сточной воды. В указанных условиях удалось достичь указанного эффекта при концентрации озона 0,5 г/дм<sup>3</sup>, в сравнении с классическим озонированием, которое осуществляется при концентрации озона 5 г/дм<sup>3</sup>.

Известно, что для очистки сточных вод предприятий химических и нефтехимических отраслей промышленности широко используются железосодержащие катализаторы. Поэтому каталитическое озонирование исследуемых сточных вод было проведено в присутствии сульфата железа (II) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На Рисунке 5 приведены результаты озонирования исходной сточной воды с использованием катализаторов и без него.



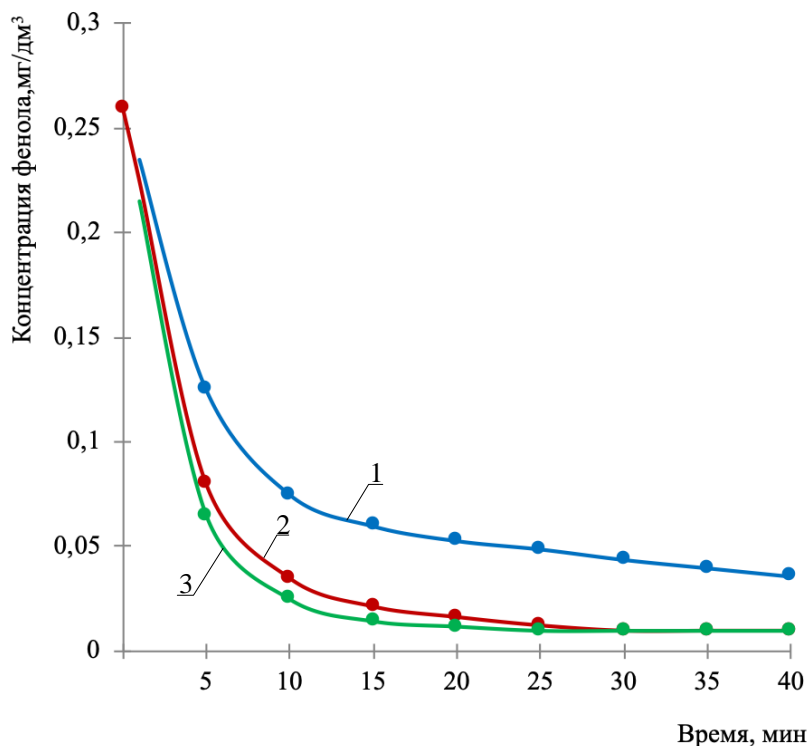
1 - исходная сточная вода; 2 - после обработки коагулянтom; 3 - после коагуляции и флокуляции

Рисунок 4 - Кинетические кривые изменения концентрации фенола в сточной воде при озонировании

Из приведенных результатов следует, что применение катализаторов позволяет существенно интенсифицировать процесс озонирования. Уже через пять минут озонирования сточной воды концентрация фенола уменьшается до значений  $0,08 \text{ мг/дм}^3$  (при гетерогенном катализе) и  $0,07 \text{ мг/дм}^3$  (при гомогенном катализе). Через пятнадцать минут эти величины имеют значения  $0,03$  и  $0,02 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. При гомогенном катализе получены лучшие результаты расщепления фенола.

При проведении экспериментов по очистке исследуемой сточной воды от токсичных органических загрязняющих веществ контролировалось не только снижение концентрации индивидуального вещества — фенола, но и изменение такого важного показателя как ХПК, характеризующего интегральные загрязнения.

Эффект очистки по ХПК каталитическим озонированием фенолсодержащих сточных вод (после физико-химического метода очистки) повысился на 15 % и достиг 75 %.



1 – озонирование без катализатора; 2 – озонирование в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (pH = 7); 3 – озонирование в присутствии гомогенного катализатора  $\text{Fe}^{2+}$  (доза  $\text{Fe}^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup>, pH < 7)

Рисунок 5 - Кинетические кривые изменения концентрации фенола при каталитическом озонировании

Физико-химические характеристики сточных вод до и после очистки приведены в Таблице 3.

Высокая степень очистки фенолсодержащих сточных вод подтверждается результатами биотестирования и оценки фитотоксичности. Оценку качества воды проводили по ответным реакциям инфузории-туфельки (*Paramecium caudatum*) в соответствии с требованиями ГОСТ 27065-86 по методике определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий (ПНД Ф Т 14.1:2:3.13-06).

В качестве контрольной пробы была использована разбавленная среда Лозина-Лозинского следующего состава, г: KCl – 0,1; NaCl – 1,0;  $\text{NaHCO}_3$  – 0,2;  $\text{CaCl}_2$  – 0,1;  $\text{MgSO}_4$  – 0,1; вода дистиллированная до 1 л.



Таблица 3 – Характеристика фенолсодержащих сточных вод до и после очистки озоном

№ п/п	Показатели качества воды	Характеристика исследуемой сточной воды		НД на методику (метод) измерений
		до очистки	после очистки	
1	Водородный показатель (ед.рН)	5,0	6,5	ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97
2	ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1250	312	ПНД Ф 14.1:2. 100-97
3	Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	3127	2.0	ПНД Ф 14.1:2:4. 254-09
4	Фенолы (летучие с паром), мг/дм <sup>3</sup>	1,93	0,001	ПНД Ф 14.1:2. 105-97

Для трех типов измерения прибором «Биотестер-2» фиксировалась концентрация взвеси подвижных микроорганизмов при их перераспределении в объеме пробы в процессе их развития или гибели. Были проведены четыре повторности контрольных и испытуемых проб. По усредненным значениям повторностей был рассчитан индекс токсичности. Полученные результаты приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Результаты биотестирования фенолсодержащих сточной воды до и после очистки

Тип измерения	Индекс токсичности Т	Степень токсичности
Сточная вода до очистки	0,72	высокая степень токсичности (Т > 0,70)
Сточная вода после комплексной очистки	0,25	допустимая степень токсичности (0,00 < Т < 0,40)

Результаты исследования показали, что исследуемые фенолсодержащие сточные воды после комплексной очистки не оказывают токсического воздействия на инфузории. Индекс токсичности для нее составил 0,25. В соответствии с рекомендациями по отнесению веществ к определенному классу опасности, класс опасности сточной воды после комплексной очистки соответствует пятому классу «Практически неопасные вещества».

Для оценки фитотоксичности в качестве тест – растений применяли семена овса (*Avena sativa*) и проростки кресс – салата (*Lepidium sativum*). Кресс – салат характеризуется быстрым прорастанием семян и почти 100 % -ной всхожестью, которая заметно уменьшается в присутствии загрязнений. Задержка роста и искривление побегов, уменьшение длины и массы корней, вот далеко не полный перечень морфологических изменений, которые возникают у биоиндикаторов под действием загрязнений. Показателем негативного влияния считается интенсивность угнетения прироста корневой системы растения и всхожести семян на седьмые сутки.

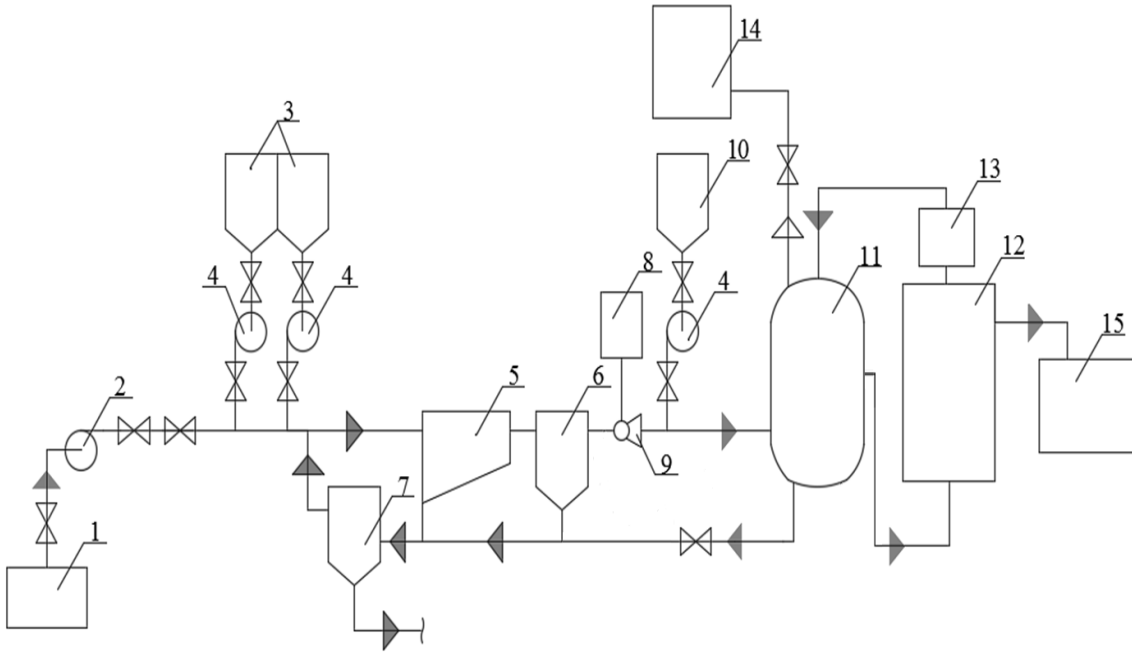
В результате исследования установлено, что сточная вода после очистки не оказывает токсического воздействия на тест – растения.

Таким образом, для обеспечения очистки фенолсодержащих сточных вод до экологически безопасного уровня предлагается комплексный метод очистки фенолсодержащих сточных вод, включающий на первом этапе физико-химическую очистку (REFFC + OXA) и на втором этапе озонирование в мембранном каталитическом реакторе.

На основании полученных результатов разработана принципиальная технологическая схема комплексной очистки фенолсодержащих сточных вод помощью озона и мембранного катализа (Рисунок 6). Полученные результаты показали, что очистка фенолсодержащих сточных вод в таком мембранном каталитическом реакторе позволяет достичь при определенных условиях проведения процесса 99 % эффекта очистки от фенолов.

В **четвертой** главе приведены результаты анализа динамического ряда распределения химического потребления кислорода, характеризующего интегральные загрязнения. Как известно, для анализа данных, полученных экспериментально, предполагается использование различных статистических методов и приемов математического моделирования, среди которых наиболее часто применяется анализ ряда распределения и статистический анализ взаимосвязей явлений, а именно корреляционно-регрессионный анализ.

Результаты такого анализа дают возможность прогнозировать «поведение» или динамику того или иного процесса.



1 – емкость для исследуемой жидкости; 2 – циркуляционный насос; 3 – дозатор для коагулянта и флокулянта; 4 – насос-дозатор; 5 – камера хлопьеобразования; 6 – осветлитель; 7 – осадкоуплотнитель; 8 – генератор озона; 9 – дрессель; 10 – дозатор катализатора; 11 – сатуратор; 12 – мембранный каталитический реактор; 13 – редуционное устройство (вентиль или сопло Вентури с ассиметричной дрессельной иглой); 14 – деструктор остаточного озона; 15 – резервуар очищенной воды

Рисунок 6 – Технологическая схема экспериментальной установки

Для определения тенденции развития динамического процесса, т.е. процесса изменения ХПК с изменением уровня ряда построена регрессионная модель как функция времени  $t$ :

$$\text{ХПК}_i = f(t) + \varepsilon_i,$$

где  $f(t)$  – определенная функциональная зависимость, отражающая тенденцию развития динамического процесса,  $\frac{\text{мгO}_2}{\text{л}}$ ;  $\varepsilon_i$  – ошибка модели,  $\frac{\text{мгO}_2}{\text{л}}$ ;  $\text{ХПК}_i$  - эмпирическое значение химического потребления кислорода,  $\frac{\text{мгO}_2}{\text{л}}$ .

В результате данная модель позволила выровнять или сгладить динамические ряды, что облегчило их аналитическое исследование.

Было установлено, что взаимосвязь ХПК от времени можно представить в виде модели (1):

$$\widehat{\text{ХПК}}_t = f(t) = at^b, \quad (1)$$

где  $\widehat{\text{ХПК}}_t$  – теоретическое значение химического потребления кислорода;  $a$  – параметр модели;  $b$  – параметр модели, безразмерная величина;  $t$  – время процесса. Параметры модели (1) рассчитаны методом наименьших квадратов. Результаты расчетов параметров и статистического анализа адекватности модели представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Результаты расчетов параметров модели методом наименьших квадратов и статистического анализа

Номер эксперимента	Параметры модели		$R^2$	F	$t_a$	$t_b$
	$a$	$b$				
1	3713,50	-0,854	0,96	151,5	35,46	12,3
2	1900,80	-0,706	0,99	883,65	105,71	29,72
3	829,11	-0,854	0,75	20,66	11,89	4,54
4	1604,60	-1,026	0,89	60,08	18,53	7,75
5	1300,30	-0,983	0,91	79,79	21,66	8,93

Как видно из приведенных данных индекс корреляции  $R^2$  больше 0,7, а значит действительно между показателем ХПК и временем существует тесная функциональная связь. Кроме того, выполняются условия двух статистических критериев, а именно  $t_{табл} < t_a$ ,  $t_{табл} < t_b$ ,  $F_{табл} < F_a$ ,  $F_{табл} < F_b$ , где  $t_{табл} = 2,45$  и  $F_{табл} = 5,99$  табличное значение критерия Фишера и критерия Стьюдента при статистической значимости  $\alpha = 0,05$ , что свидетельствует о достоверности построенных моделей и их параметров с вероятностью 95 %.

Таким образом, нами доказано, что регрессионные модели вида (1) применимы для прогнозирования уровня ХПК при окислительной очистке сточной воды озоном, в том числе в присутствии катализатора. Данные зависимости могут быть применены и в задачах обратного характера, когда необходимо оценить время, необходимое для очистки до требуемого значения

ХПК. Для более детального исследования динамических рядов и выявления наиболее эффективного из них в данной работе был также рассчитан интегральный коэффициент эффективности изучаемых методов (2):

$$I = \int_{t_1}^{t_2} f(t)dt = \int_{t_1}^{t_2} at^b dt = \frac{at_2^{b+1}}{b+1} - \frac{at_1^{b+1}}{b+1}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  параметры модели (2),  $t_1$  и  $t_2$  начальный и конечный момент времени эксперимента.

Смысл интегрального коэффициента, как и любого интегрального показателя, заключается в том, что он представляет площадь, ограниченную зависимостью (1) на временном отрезке  $[t_1; t_2]$ . Данная площадь есть сумма значений ХПК в каждой точке заданного временного отрезка. Это значит, что чем меньше площадь, тем интенсивнее протекает процесс. Результаты расчета приведены на Рисунке 7.



1 – окислительная очистка сточной воды реактивом Фентона; 2 – окислительная очистка сточной воды озоном; 3 – окислительная очистка сточной воды озоном (в присутствии гомогенного катализатора); 4 – окислительная очистка сточной воды озоном (в присутствии гетерогенного катализатора); 5 – окислительная очистка сточной воды озоном (в присутствии пероксида водорода)

Рисунок 7 - Интегральные коэффициенты математической модели (2)

Сравнивая полученные значения интегрального коэффициента, можно

сделать вывод о том, что наиболее эффективным является окислительная очистка сточной воды озоном в присутствии гомогенного катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработан комплексный метод очистки фенолсодержащих сточных вод, заключающийся в физико-химической очистке (коагуляция, флокуляция) и последующей окислительной деструкции органических токсичных загрязнителей.

2 Исследовано влияние природы коагулянта и флокулянта на степень очистки фенолсодержащих сточных вод. Показано, что использование оксихлорида алюминия в качестве коагулянта и катионного полиакриламида марки REF FC в качестве флокулянта позволяет максимально снизить содержание фенола.

3 Исследовано влияние природы окислителя на степень очистки фенолсодержащих сточных вод. Установлено, что:

- применение реактива Фентона позволяет снизить содержание фенола до  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ ;
- озонирование в присутствии пероксида водорода – до  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ;
- при гомогенном каталитическом озонировании – до предельно допустимой концентрации фенола ( $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ).

4 Установлено, что эффективным методом очистки фенолсодержащих сточных вод является их окисление озоном в мембранном реакторе с каталитически активными мембранами. Предложена принципиальная технологическая схема комплексной очистки.

5 Построены регрессионные модели оценки и прогнозирования ХПК во времени при различных методах окисления токсичных органических веществ, содержащихся в сточных водах предприятий нефтехимии и нефтепереработки.

6 Установлено, что наиболее эффективным является метод окислительной очистки сточной воды озоном в присутствии гомогенного катализатора.

**Основные результаты работы опубликованы в следующих научных трудах:**

*в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ*

1 Ягафарова, Г.Г. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений / Г.Г. Ягафарова, А.Ф. Аминова, А.Р. Хангильдина, Р.И. Хангильдин // ВОДА: ХИМИЯ и ЭКОЛОГИЯ. М.: ООО «ИД «Вода: химия и экология». 2016. № 1. С. 24 - 29.

2 Аминова, А.Ф. Очистка фенолсодержащих сточных вод / А.Ф. Аминова, Г.Г. Ягафарова, А.Р. Маскова, Т.Н. Закиров Т.Н., А.К. Мазитова // Баш. хим. ж. –Уфа: Реактив. 2018. Т. 25. № 1. С. 102 - 105.

3 Аминова, А.Ф. Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона / А.Ф. Аминова, Г.Г. Ягафарова, И.А. Сухарева, А.К. Мазитова // Вода и экология: проблемы и решения. СПб: ГАСУ. 2018. № 4 (76). С. 3 - 8.

4 Аминова, А.Ф., Озонирование сточных вод деревообрабатывающей промышленности с применением гетерогенного нанокатализатора / А.К. Мазитова, И.А. Сухарева, Г.Г. Ягафарова, Ю.Н. Савичева // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет журнал. 2019. Т. 11. № 4. С. 394 - 404.

*авторские свидетельства, дипломы, патенты, лицензии*

5 Патент Российской Федерации №2597387 от 21 мая 2015 г. Способ очистки воды и устройство для его осуществления Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Баландина А.Г., Мартяшева В.А., Шарафутдинова Г.М., Хангильдина А.Р. Заяв-ль и патент-ль ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – заявка № 2015119307/05; заявл. 21.05.2015; опубл. 10.09.2016.

*научные статьи в сборниках и материалах конференций*

6 Аминова, А.Ф. Очистка производственных сточные воды от высокотоксичных органических соединений / А.Ф. Аминова, В.А. Мартяшева // Проблемы строительного комплекса России: материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф., 12-14 марта. 2014 г. Уфа: РИЦ УГНТУ 2014. С. 184 - 185.

7 Аминова, А.Ф. Использование коагулянтов при очистке сточных вод / А.Ф. Аминова, Л.И. Салимова, Е.В. Шеталина // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Междунар. науч.-техн. конф. / Уфа. Изд-во УГНТУ. 2015. Вып. 9. С.4 - 6.

8 Аминова, А.Ф. Очистка промышленной сточной воды коагуляцией / А.Ф. Аминова, Т.Р. Баймуратов // 66-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: сб. матер. конференции. Уфа: УГНТУ. 2015. Кн. 2. С. 187 - 188.

9 Аминова, А.Ф. Исследование физико-химического метода очистки сточных вод деревообрабатывающей промышленности / А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева // 67-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: сб. матер. конференции. Уфа: изд-во УГНТУ. 2016. Кн.2.

10 Аминова, А.Ф. Комплексный способ очистки сточных вод / А.Ф. Аминова, А.Р. Маскова, Ю.Р. Сулейманова // Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды: VII Междунар. научно-техн конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: Статьи и тезисы / УГНТУ. Уфа: ЦИТО+. 2018. С. 72.

11 Аминова, А.Ф. Определение токсичности очищенных сточных вод методом биотестирования / А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева, А.К. Мазитова // 70-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: сб. матер. конференции. Уфа: изд-во УГНТУ. 2019. Кн. 2. С. 268 - 269.