

УДК 628.35

## А.М. ФАТТАХОВА

преподаватель кафедры автомобильных дорог и технологии строительного производства  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

## А.Г. БАЛАНДИНА

аспирант  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

## Р.И. ХАНГИЛЬДИН

кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

## В.А. МАРТЯШЕВА

кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ СТОЧНЫХ ВОД

WAYS OF IMPROVING THE TREATMENT OF DIFFICULT OXIDIZED WASTE WATER

*Проведен краткий аналитический обзор существующих способов очистки трудноокисляемых сточных вод. Представлены результаты исследований авторов в области интенсификации процессов окисления в мембранном реакторе в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов.*

**Ключевые слова:** трудноокисляемые сточные воды, окисление, озон, гомогенные катализаторы, гетерогенные катализаторы, мембранный реактор.

### Введение

В практике водоочистки проблема удаления трудноокисляемых веществ из сточных вод встречается довольно часто и очистка вод от этих соединений достаточно сложная задача, требующая больших капитальных и эксплуатационных затрат. Иногда использование различных окислителей приводит к побочным негативным эффектам, в частности к образованию более токсичных загрязнений. Применение биологических методов также не всегда является целесообразным, так как трудноокисляемые загрязнения угнетают биологическую микрофлору. Биохимические процессы при окислении трудноокисляемых загрязнений требуют большого количества кислорода для повышения эффективности процессов, а это приводит к значительным затратам энергии. Таким образом, совершенствование

*The authors give a short review on the existing of ways of treatment difficult oxidized waste water. The results of the study authors in the field of process intensification oxidation in membrane reactor in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysers.*

**Key words:** difficult oxidized waste water, oxidation, ozone, homogeneous catalysers, heterogeneous catalysers, membrane reactor.

методов очистки от трудноокисляемых загрязнений является актуальной задачей.

На данном этапе развития систем водоочистки существует несколько достаточно эффективных направлений по очистке сточных вод от этих веществ.

Одним из направлений является применение сильных окислителей. В качестве окислителей чаще всего используют соединения хлора, пероксиды, озон. Из этих окислителей наиболее высокой окислительной активностью обладает озон. У озона имеются и другие преимущества: его можно легко получить на месте использования из кислорода воздуха с помощью генератора озона; он более безопасен в применении по сравнению с хлором; озонирование не приводит к увеличению соледержания в очищаемой воде. В процессе обработки сточной воды озон, подаваемый в реактор в виде озono-кислородной

смеси, диспергированной на мельчайшие пузырьки, вступает в химические реакции. Каталитическое воздействие озонирования состоит в усилении им окисляющей способности кислорода [1]. Однако использование озонирования сдерживается значительными энергетическими затратами. Поэтому необходимо стремиться интенсифицировать процесс окисления.

Ряд авторов одним из направлений по интенсификации процессов окисления озоном предлагают способ применения озона в сочетании с облучением УФ, что сильно повышает эффективность очистки воды от органических примесей по сравнению с простым озонированием [2].

Другим направлением интенсификации процессов окисления сильными окислителями является применение катализаторов. Более предпочтительными в водной среде являются гомогенные катализаторы, так как в отличие от гетерогенных они растворимы и часто более эффективно действуют при более мягких условиях. При гомогенном катализе действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений, это приводит к снижению энергии активации, т.е. уменьшается количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла реакция. В качестве катализаторов в гомогенном катализе чаще всего используются переходные металлы. Несмотря на все положительные стороны гомогенного катализа, он применяется редко. Основным недостатком гомогенного катализа заключается в том, что достаточно трудно отделить катализатор от продуктов реакции и снова использовать его в процессе окисления, что ведет к перерасходу катализатора и удорожанию процесса каталитического окисления. Поэтому как альтернативу гомогенному катализу часто применяют гетерогенный катализ. При гетерогенном катализе катализатор образует самостоятельную фазу (обычно твердую) и имеет с реагирующими веществами границу раздела. Ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела - катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Гетерогенный катализ достаточно активно используется в процессе каталитического окисления при очистке сточных и дренажных вод.

Так, Sun Zhi-zhong и др.<sup>1</sup> применили метод совместного использования озонирования и катали-

затора при очистке грунтовых вод от нитробензола. В качестве катализатора авторы применяли пористую керамику из кордиерита ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ).

Hou Yan-jun<sup>2</sup> предложил обработку водного раствора озонированием в присутствии катализатора для удаления бензофенона. В качестве катализатора использовались соединения марганца, железа, калия, которые обеспечивали высокую каталитическую активность.

Zhao Weirong и др.<sup>3</sup> использовали уже смешанный процесс - биоокисление и озонирование в очистке сточных вод красилем.

Н.М. Соболева и др. в статье<sup>4</sup> рассматривали основные закономерности и механизм окислительной деструкции органических соединений на полупроводниковых фотокатализаторах ( $\text{TiO}_2$ ). Авторы приходят к выводу о том, что применение гетерогенных фотокаталитических систем с применением окислителей  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  является эффективным и перспективным направлением в экологии гидросферы.

По нашему мнению, наиболее перспективным направлением очистки сточных вод от трудноокисляемых органических веществ является каталитическое окисление в мембранном реакторе. Основной эффект от полупроницаемых мембран при окислительном катализе состоит в том, что они имеют очень маленький размер пор и со стороны сырья возникает слой жидкости с повышенным содержанием окисляемых веществ, окислителя, активных компонентов катализатора, что в свою очередь усиливает действие компонентов и увеличивает эффективность очистки.

В статье [3] был проведен ряд экспериментов на установке, совмещающей окисление озонкислородной смесью в присутствии катализатора и мембранной сепарации. В первой серии экспериментов установка работала с кислородом без катализатора, изменялась скорость течения жидкости, а в мембранном модуле вместо мембраны стояла обычная сетка из нержавеющей стали с размером ячеек 2 мм. Степень очистки сточных вод оценивалась по ХПК. В следующих экспериментах условия

<sup>1</sup> Sun Zhi-zhong, Ma Jun, Wang Li-bo, Zhao Lei J. Environ. Sci. Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ozonoceramic honeycomb. 2005 (17). № 5. P. 716-721.

<sup>2</sup> Hou Yan-jun, Ma Jun, Sun Zhi-zhong, Yu Ying-hui, Zhao Lei J. Environ // Degradation of benzophenone in aqueous solution by Mn - Fe - K modified ceramic honeycomb - catalyzed ozonation. Sci. 2006. (18). № 6. P. 1065-1072.

<sup>3</sup> Zhao Weirong, Zhou Weiming, Liu Wansheng/ Использование смешанного процесса биоокисления и озонирования в очистке сточных вод красилем. Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat. 2006(26). № 5. P. 75-78.

<sup>4</sup> Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды // Химия и технология воды. 2007 (29). № 2. С. 125-159.

Таблица 1

Эффективность снижения ХПК сточных вод в зависимости от условий проведения процесса обработки сточных вод

Условия ведения процесса обработки сточных вод				ХПК исходное, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки, мг/дм <sup>3</sup>	Эффект очистки, %
Окислитель	Катализатор	Время нахождения в реакционном объеме, мин.	Применение мембранной сепарации			
Кислород	-	5	-	1930	1870	3,1
Кислород	-	10	-	1930	1840	4,7
Кислород	-	20	-	1930	1830	5,2
Кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1670	13,5
Кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1660	14,0
Кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O-60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1610	16,6
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1615	16,3
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1520	21,2
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1510	21,8
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	1430	25,9
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	+	1930	1360	29,5
Кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	+	1930	1310	32,1
Озоно-кислородная смесь-20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	-	1930	1210	37,3
Озоно-кислородная смесь-20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	+	1930	1100	43,0
Озоно-кислородная смесь-20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> -60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	830	57,0

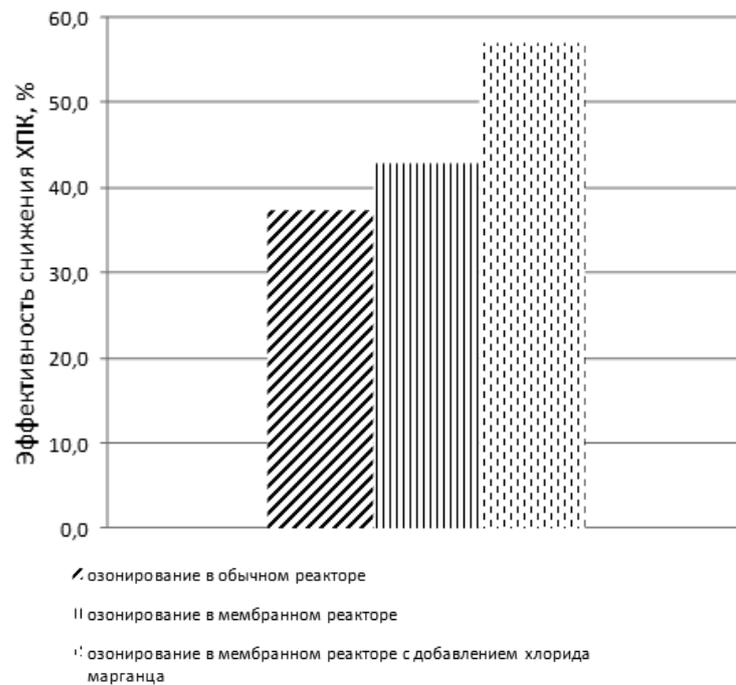


Рис. 1. Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном

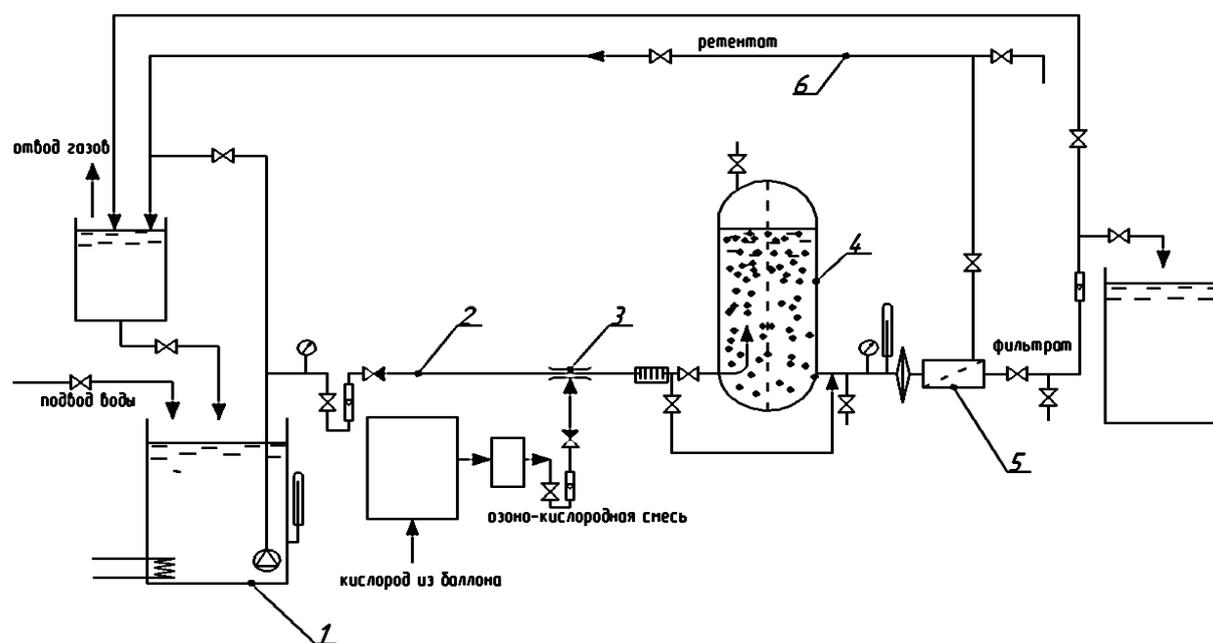


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 - сырьевая емкость; 2 - трубопровод; 3 - эжектор; 4 - сатуратор; 5 - мембранный реактор; 6 - линия ретентата

менялись: в исследуемый процесс вводился раствор железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – в качестве катализатора; производилась замена железного купороса на раствор хлористого марганца  $\text{MnCl}_2$ ; окисление осуществлялось озono-кислородной смесью; в мембранный модуль вместо сетки устанавливалась керамическая мембрана; изменялась скорость движения жидкости в мембранном модуле; менялись концентрации катализатора.

Результаты, полученные авторами статьи, показали, что максимальная степень очистки сточных вод достигается при применении каталитического мембранного реактора, в котором в качестве окислителя использовалась озono-кислородная смесь, а в качестве катализатора -  $\text{MnCl}_2$ . Полученные результаты показаны в табл. 1.

Следует отметить, что наибольший эффект очистки был достигнут при использовании в качестве окислителя озono-кислородной смеси. Даже без использования соединений железа и марганца наблюдалось значительное снижение ХПК, это показано на рис. 1.

Таким образом, была доказана эффективность гомогенного окислительного катализа, осуществляемого в мембранном реакторе.

Целью данной работы является:

- оценка эффективности очистки трудноокисляемых сточных вод в мембранном реакторе с ката-

литически активными мембранами, осуществляющими гетерогенный катализ;

- выбор наиболее оптимальных условий подачи газа-окислителя в мембранный реактор с гетерогенными катализаторами.

#### Материалы и методы исследований

Исследования проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 2. Сырьевая емкость 1 заполнялась очищаемой от загрязняемых примесей водой. Затем жидкость из сырьевой емкости 1 по трубопроводу 2 эжектором 3 подавалась под рабочим давлением трансмембранного фильтра в сатуратор 4. С помощью эжектора 3 в сатуратор 4 поступают окислители в виде газов, например, кислород или его смесь с озонном. Из сатуратора 4 после насыщения обрабатываемой жидкости окисляющим газом реакционная смесь поступает в реактор с каталитически активными мембранами 5.

Исследовался процесс очистки дренажных сточных вод Уфимской городской свалки. Дренажные воды имели следующий состав, мг/дм<sup>3</sup>: ХПК – 1930, БПК<sub>п</sub> – 793, взвешенные вещества – 3.

Во всех экспериментах в качестве окислителя использовалась озono-кислородная смесь в концентрации 20 мгО<sub>3</sub>/дм<sup>3</sup>, эффективность окисления сточных вод оценивалась по ХПК. Давление в мембранном реакторе составляло 0,6 МПа.

В первой серии экспериментов вода подавалась в мембранный реактор с каталитически активными мембранами, минуя сатуратор.

В процессе исследований изменялось количество подаваемой через эжектор озono-кислородной смеси и, тем самым, варьировались дозы подаваемого озона.

Во второй серии экспериментов исходная сточная вода подавалась в мембранный реактор с каталитически активными мембранами через сатуратор. В процессе исследований изменялось время пре-

бывания газожидкостной смеси в сатураторе и, тем самым, варьировалась степень насыщения исходной жидкости газом.

**Результаты исследований и их обсуждение**

Результаты исследований по оценке эффективности мембранных реакторов с каталитически активными мембранами в процессах окисления сточных вод и выбору условий осуществления этих процессов приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 3 и 4.

Исследования, проведенные на установке с мембранным реактором, в которых использовались

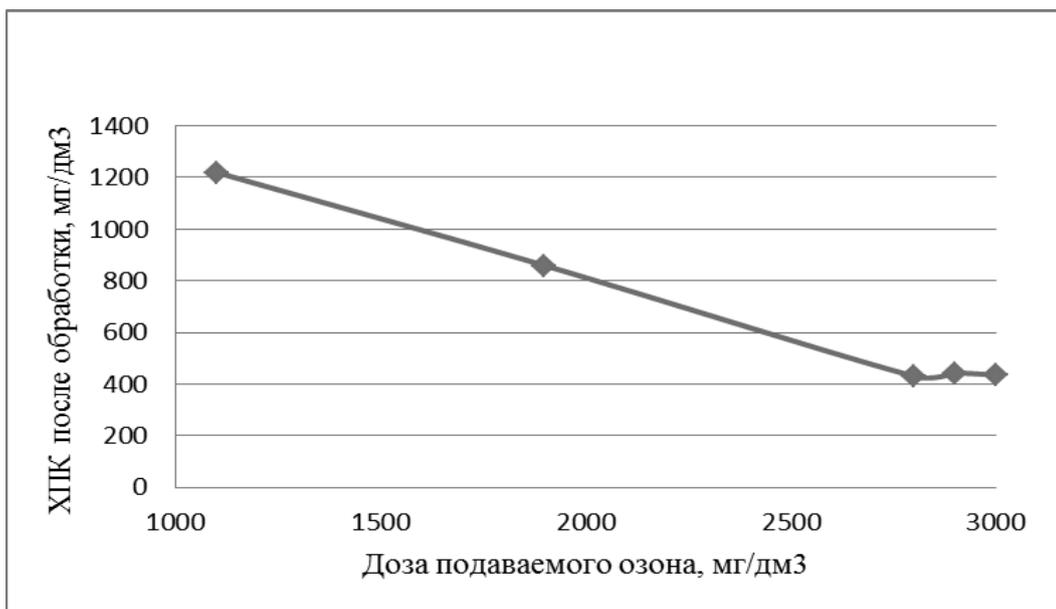


Рис. 3. Эффективность снижения ХПК сточных вод при различных дозах озона

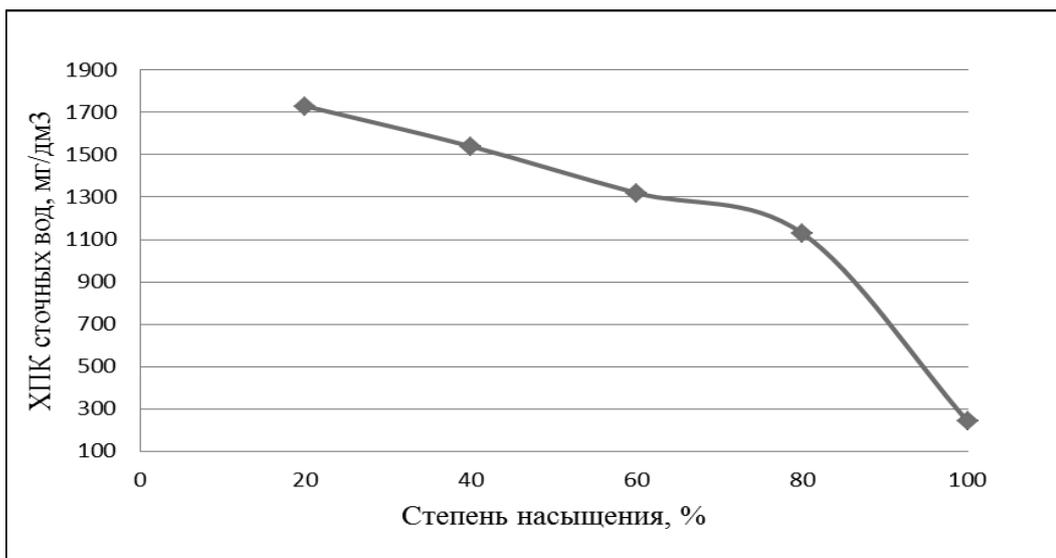


Рис. 4. Эффективность снижения ХПК сточных вод при различной степени насыщения исходной жидкости озонem

каталитически активные мембраны, показали свою эффективность. Причем эффективность росла с увеличением дозы вводимого озона (рис. 3).

Таблица 2

Влияние дозы озона на степень очистки сточных вод

Доза подаваемого озона, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки, мг/дм <sup>3</sup>
1100	1220
1900	859
2800	430
2900	442
3000	435

Максимальная эффективность очистки сточных вод наблюдается при прохождении сточной воды через сатуратор и мембранный реактор (табл. 3, рис. 5).

Таблица 3

Влияние насыщенности обрабатываемой жидкости газом на степень очистки сточных вод

Степень насыщения, %	ХПК сточных вод, мг/дм <sup>3</sup>
20	1730
40	1540
60	1320
80	1130
100	240

При 100 % степени насыщения обрабатываемой жидкости газом наблюдается резкое снижение ХПК сточных вод после мембранного реактора.

Высокая эффективность исследуемого процесса очистки сточных вод, по-видимому, объясняется тем, что у поверхности мембраны со стороны сырья образовывался слой с повышенной концентрацией реагирующих между собой и задерживаемых мембраной веществ, который, тем самым, ускорял их химическое взаимодействие. Продукты реакции отводились из зоны реакции через мембрану, что также способствовало увеличению скорости и степени химического взаимодействия. Слой с повышенной концентрацией задерживаемых мембраной веществ создавал определенное гидравлическое сопротивление для трансмембранного потока. В нем происходило уменьшение гидростатического давления. Вследствие этого из предварительно насыщенной газом жидкости начинали выделяться пузырьки растворенного газа, которые за счет тангенциального движения уменьшали вероятность загрязнения поверхности мембраны-катализатора различными от-

ложениями и промежуточными продуктами окисления, поддерживая, тем самым, ее каталитическую активность. Кроме того, окислитель, находящийся в газовой фазе в более высоких концентрациях, чем в жидкости, способствует лучшей активации катализатора на поверхности мембраны и препятствует его отравлению.

### Заключение

Каталитическое окисление в мембранном реакторе имеет следующие преимущества: значительно ускоряется и упрощается процесс очистки сточных вод, содержащих трудноокисляемую органику; снимаются ограничения по концентрациям загрязняющих веществ и по количеству окислителей в исходной реакционной смеси; повышается надежность очистки загрязненных вод. Вышеперечисленное делает этот способ весьма перспективным и широко применимым в области очистки трудноокисляемых сточных вод.

Высокую эффективность показали мембранные реакторы с каталитически активными мембранами. Интенсификация процессов окисления в мембранных каталитических реакторах достигается полным насыщением газами-окислителями обрабатываемой жидкости.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Драгинский, В.Л. Повышение эффективности очистки воды с использованием технологии озонирования и сорбции на активных углях [Текст] / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.А. Усольцев // Водоснабжение и санитарная техника. - 1995. - Вып. 5. - С. 8-10.
2. Полуэктов, П.Т. Озонирование сточных вод с целью их повторного применения для технических нужд [Текст] / П.Т. Полуэктов, В.И. Баскакова и др. // Тезисы докл. Второй Всесоюз. конф. «Озон. Получение и применение». - М., 1991.
3. Хангильдин, Р.И. Оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод [Текст] / Р.И. Хангильдин, Г.М. Шарафутдинова, В.А. Мартяшева, А.М. Фаттахова, А.Г. Кирсанова // Вода: химия и экология. - 2011. - № 10. - С. 20-27.

© Фаттахова А.М., Баландина А.Г.,  
Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., 2013