

УДК 628.34:547.56

*А.М. Халемский, С.В. Смирнов, Г.В. Киселева  
(А.М. Khalemskiy, S.V. Smirnov, G.V. Kiseleva)  
ООО «Урал Процесс инжиниринг компания (УПЕК),  
Уральский государственный лесотехнический университет,  
Екатеринбург*

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛ И ФОРМАЛЬДЕГИД,  
СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА(VI) И ЖЕЛЕЗА(VI)  
(THE SEWAGE TREATMENT, CONTAINING PHENOL AND FORMALDEHYDE,  
COMPOUNDS OF CHROME(VI) AND IRON(VI))**

*Для очистки водных растворов от формальдегида и фенола использованы хроматы(VI) и ферраты(VI) натрия и калия. Показаны преимущества использования железосодержащих реагентов в технологиях обезвреживания и очистки сточных вод.*

*For purification of water solutions of formaldehyde and phenol chromates(VI) and ferrate(VI) sodium and potassium are used. Advantages of use of ferriferous reagents in technologies of neutralization and sewage treatment are shown.*

Фенолформальдегидные смолы используются в технологии фанеры, древесностружечных и древесноволокнистых плит, и сточные воды, содержащие формальдегид и фенол (систематические названия метаналь и гидроксibenзол), образуются на деревообрабатывающих предприятиях. Большие объемы «надсмольных вод» сбрасываются коксохимическими заводами. Источником образования стоков с формальдегидом и фенолом является также нефтехимическая промышленность. Для очистки сточных вод от формальдегида и фенола используются химические, физико-химические и биохимические методы [1–4]. Физико-химические методы обеспечивают высокую степень очистки, но вследствие высокой стоимости оборудования и сложностей очистки растворов с высокими концентрациями примесей их применение ограничено. Биохимические методы нашли широкое применение, но низкие скорости процессов требуют выделения значительных площадей, а в условиях холодного климата

ещё и поддержания температурного режима.

В данной работе исследованы реагентные методы очистки, в основе которых лежат реакции окисления формальдегида и фенола соединениями хрома(VI) и железа(VI). Ранее была показана возможность утилизации растворов, содержащих муравьиную кислоту, путем обработки их раствором оксида хрома(VI). Для очистки модельных растворов от примесей фенола и формальдегида использовались хромат(VI) натрия

(ТУ 6-09-91-84) или дихромат калия (ГОСТ 2652-78) и реагент-окислитель «Фернел» категории «Б» (ТУ 214000-001-56974547-2009), в составе которого имеются феррат(VI) и гидроксид калия (табл. 1). Полнота протекания реакций оценивалась по данным объёмного химического анализа.

Окисление формальдегида до солей угольной кислоты, как показывают данные табл. 2, происходит в кислых растворах при действии дихромат(VI)-, хромат(VI)- и феррат(VI)-ионов. Установлено,

Таблица 1

Интервалы содержания компонентов реагента «Фернел» категории «Б»

Наименование	Эмпирическая формула	Массовая доля компонента, %
Окисляющие соединения железа в пересчете на феррат(VI) калия	$K_2FeO_4$	25,2–40,3
в том числе:		
соединения железа(IV)	$K_2FeO_3$	0,1–12,6
соединения железа(VI)	$K_2FeO_4$	21,0–39,5
Гидроксид калия	$KOH$	47,2–68,1
Сульфаты натрия и калия в пересчете на сульфат-ион	$SO_4^{2-}$	3,1–5,8
Оксидные соединения железа(III) в пересчете на оксид железа(III)	$Fe_2O_3$	2,1–2,6

что формальдегидом восстанавливается до 80 % молей хрома(VI) и продуктом реакции является малорастворимый гидроксохромат(VI) хрома(III)  $Cr_4(OH)_{10}CrO_4$ . В случае использования реагента «Фернел», содержащего  $KOH$ , происходит повышение  $pH$  растворов и в результате восстановления феррат(VI)-ионов образуется объёмный осадок гидроксида железа(III). Этот осадок хорошо адсорбирует примеси и способствует осветлению растворов.

Электрохимическая активность фенолов, содержащих ароматические группы, значительно ниже восстановительных свойств альдегидов с линейной или разветвлённой углеводородной цепью [5]. Производные фенолов с заместителями, содержащими азот или серу, являются ингибиторами деградации некоторых органических соединений. Окисление фенола осуществляется в несколько стадий, включающих образование стабилизированных резонансом ароксильных радикалов. Механизм этих процессов мало изучен. В кислой среде продуктом окисления фенола соединениями хрома(VI) и железа(VI) является парахинон  $C_6H_4O_2$ . Устойчивость парахинона к дальнейшему окислению, связанная с локализацией электронов бензольного кольца, обусловила его применение в составе хингидронного электрода сравнения, имеющего стабильные значения электродных потенциалов в интервале 0–6 единиц  $pH$  (табл. 2).

Растворимость хингидрона в воде невысокая (0,35 % при 293 К и 1,035 % при 323 К [7]). Он легко возгоняется и разлагается, особенно в присутствии уксусной кислоты. При окислении фенола соединениями хрома(VI) наблюдается

вторичное загрязнение очищенных растворов хингидроном. При использовании реагента «Фернел» в кислых растворах происходит образование коллоидно-дисперсной фазы с потенциалообразующими катионами железа(III). Хингидрон благодаря наличию кетонных групп адсорбируется объёмным осадком  $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ , в результате чего раствор очищается от фенола и продуктов его окисления.

### Заключение

Использование сильных окислителей хромата(VI) натрия, дихромата калия или реагента «Фернел», в котором феррат(VI) калия стабилизирован гидроксидом калия, обеспечивает практически полную очистку сточных вод от формальдегида как в кислой, так и в щелочной области растворов. Реагенты на основе хрома(VI) приводят к вторичному загрязнению растворов солями хрома(III), а осадки содержат хром(VI) в виде  $Cr_4(OH)_{10}CrO_4$ . Применение хрома(VI) для окисления формальдегидсодержащих сточных вод оправдано, если он используется в виде сточных вод

или отработанных технологических растворов, образующихся, например, в технологиях хромирования. Освобождённые от формальдегида сточные воды очищаются традиционными методами известкования с последующим ступенчатым соединением хрома и осветлением растворов. При использовании реагента-окислителя «Фернел» обеспечивается полная очистка сточных вод от формальдегида, отсутствует вторичное загрязнение токсичными примесями, а образование объёмного осадка  $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$  способствует дополнительному осветлению растворов.

При окислении фенола хроматом(VI) натрия, дихроматом калия или ферратом(VI) калия, входящего в состав реагента «Фернел», образуется пара-хинон, который приводит к вторичному загрязнению сточных вод. При использовании  $Na_2CrO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$  в растворе образуются соли хрома(III), которые требуют дальнейшей очистки. Объёмный осадок  $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ , образующийся при восстановлении феррата(VI) калия, обладает высокой сорбционной способностью и обеспечивает очистку

Таблица 2

Значения стандартных электродных потенциалов реагирующих веществ [6]

Окисленная форма	Число электронов	Восстановленная форма	$E_{Ox/Red}^0, В$
$HCOO^- + 3H^+$	$2e^-$	$HCOH + H_2O$	0,167
$CO_3^{2-} + 6H^+$	$4e^-$	$HCOH + 2H_2O$	0,197
$CO_3^{2-} + 3H^+$	$2e^-$	$HCOO^- + 3H^+$	0,227
$C_6H_4O_2 + 2H^+$	$2e^-$	$C_6H_4(OH)_2$	0,699
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,333
$CrO_4^{2-} + 8H^+$	$3e^-$	$Cr^{3+} + 4H_2O$	1,477
$FeO_4^{2-} + 8H^+$	$3e^-$	$Fe^{3+} + 4H_2O$	1,700

## Экология

сточных вод от продуктов восстановления фенола.

Таким образом, применение реагента-окислителя «Фернел» в технологиях очистки сточных вод, содержащих формальдегид и фенол, является предпочтительным, поскольку очищенные растворы не загрязняются про-

дуктами восстановления реагента, а образующийся объёмный осадок гидроксида железа(III) способствует более качественной очистке растворов. Использование окислительных свойств соединений хрома(VI) целесообразно для очистки водных растворов от формальдегида, если

$Na_2CrO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$  входят в состав сточных вод или отработанных технологических растворов. В этом случае положительный эффект достигается за счёт одновременной переработки двух типов сточных вод, содержащих формальдегид и хром(VI) соответственно.

## Библиографический список

1. Гамазин В.П. Комплексная очистка промышленных стоков деревообрабатывающих предприятий от формальдегида и карбамидоформальдегидных смол: дис. ... канд. техн. наук / Гамазин В.П. Брянск, 2005.
2. А.с. 1407914 СССР, МКИ С 02 F 1/58. Способ очистки надсмольных вод от фенола и формальдегида / Ларионова С.П., Веселова Л.С., Манушин В.И., Никандров В.И., Галкин А.С. (СССР); заявл. 20.08.84; опубл. 07.07.88, Бюл. № 25.
3. Бельков В.М. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. // Хим. пром-сть, 1998. № 5. С.14–22.
4. Пат. 2057083 Российская Федерация, МКИ С 02 F 1/58. Способ очистки надсмольных вод / Строкатова С.Ф., Юркьян О.В.; Волгогр. гос. техн. ун-т; заявл. 17.05.94, опубл. 27.03.96, Бюл. № 8.
5. Бойко М.А. Взаимосвязь электрохимической активности алкил- и тио(амино)алкилзамещённых фенолов с их строением, кислотными и противокислительными свойствами: дис. ... канд. хим. наук / Бойко М.А. Новосибирск, 2006.
6. Справочник химика. Т. 2. М.; Л.: Химия, 1964. С. 1076–1077.
7. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964. 1008 с.

УДК 628.316/341/386

А.М. Халемский, С.В. Смирнов  
(A.M.Khalemskiy, S.V.Smirnov)

ООО «Урал Процесс инжиниринг компания (УПЕК)»,  
Уральский государственный лесотехнический университет,  
Екатеринбург

## ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД ОСТАНОВЛЕННЫХ МЕДНЫХ РУДНИКОВ (PURIFICATIONS OF MINE WATERS OF THE STOPPED COPPER MINES A.M.)

*Использование технологии «Лабиринт» и реагента «Фернел» обеспечивает очистку шахтных вод от соединений меди, цинка, марганца до нормативных значений, даёт возможность рекультивировать территории, занятые прудами-отстойниками, и предотвращает рассеяние водорастворимых примесей цветных металлов на прилегающих территориях.*

*Use of the Labyrinth technology and Fernel reagent provides purification of mine waters of compounds of copper, zinc, manganese to standard values, gives the chance restores the territories occupied with ponds settlers, and prevents dispersion of water-soluble impurity of non-ferrous metals in adjacent territories.*

Из-за низкой рентабельности добыча руды на части шахт уральского региона в настоящее время не производится. Вследствие

больших объёмов водоотлива и высоких концентраций токсичных соединений миграция этих вод в природных ландшафтах

представляет серьёзную экологическую проблему. В качестве примера рассмотрим шахтные воды остановленных медных рудников