

Нго Куен Куи, Е. И. Григорьев, Е. А. Кияненко,
Л. Р. Зайнуллина, А. А. Петухов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА

Ключевые слова: озон, экстракция, нефтехимические сточные воды.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по очистке сточных вод нефтехимических производств методами экстракции и озонирования. Показано, что экстракция позволяет снизить нагрузку по органическим загрязнениям до 88,5%. Озонирование с использованием перекиси водорода в качестве активатора уменьшает концентрацию загрязнителей до уровня, соответствующего нормам выпуска в окружающую среду, при этом pH реакционной смеси уменьшается от 12,8 до 2,5.

Keywords: ozone, extraction, petrochemical wastewater.

The results of experimental studies on sewage treatment petrochemical production by extraction and ozonation. It is shown that the extraction of reducing the load of organic pollution to 88.5%. Ozonation using hydrogen peroxide as an activator reduces the concentration of pollutants to a level corresponding norms release into the environment, and the pH of the reaction mixture is reduced from 12.8 to 2.5.

Введение

В настоящее время химическая и нефтехимическая промышленность занимает одно из ведущих мест в экономике развитых стран. Валовой объем мирового производства химической промышленности составляет около 2 триллионов долларов США в год (в 2004 г. объем промышленного производства химической и нефтехимической промышленности России составил 528156 млн. рублей). С другой стороны именно промышленность вносит существенный вклад в антропогенное загрязнение окружающей среды. Утилизация отходов промышленных предприятий (газовых, жидких и твердых) позволяет не только снизить антропогенную нагрузку, но и значительно сократить штрафы за загрязнение окружающей среды.

Химзагрязненные стоки производства стирола и оксида пропилена (СОП) комплекса ОАО «Нижнекамскнефтехим» характеризуются высокой нагрузкой по органике, при этом ХПК (химическое потребление кислорода) варьирует от 30 000 до 450 000 мг $O_2/дм^3$ и высокой щелочностью (pH колеблется от 12 до 13). Скорость образования нефтезагрязненных продуктов в водных экосистемах намного превышает скорость их биodeградации естественным путем [1]. Следовательно, очистка нефтехимических сточных вод становится актуальной проблемой в настоящее время. Для решения этих проблем используют различные методы очистки воды, такие как: механические, физические, физико-химические, химические, биохимические и биологические методы [2]. В рамках нашей работы использовали методы экстракции и озонирования. Метод экстракции отличается простотой аппаратного оформления и дешевизной исполнения. В качестве экстрагентов обычно используют этилбензол (ЭБ), мазут, черный соляр, нефть и верхний продукт. Необходимо отметить, что существующие технологии очистки сточных вод многих

предприятий нашей страны энергозатратны, и экологически небезопасны из-за значительных выбросов в окружающую среду продуктов огневого обезвреживания отходов и дополнительной нагрузки на биологические очистные сооружения [3]. Озонирование позволяет устранять указанные проблемы.

Экспериментальная часть

Проведено изучение эффективности очистки стока методом озонирования в лабораторных условиях. Объектом исследования является модельный сток производства СОП, в состав которого входят этилбензол (ЭБ), бензальдегид, стирол, метилфенилкарбинол (МФК), ацетофенон (АЦФ), простые и сложные эфиры МФК, олигомеры стирола и другие тяжелые продукты. Значения ХПК и pH модельной смеси соответственно составляют 46200 мг $O_2/дм^3$ и 12,8.

Проведены работы по очистке стока от АЦФ, стирола, ЭБ и МФК с регистрацией процесса окисления по показателю pH и снижению уровня показателя ХПК. Проводили эксперименты по проверке возможности очистки стока методом экстракции углеводородным растворителем, в качестве которого использовали ЭБ. Исследования проведены при температуре 20-22°C на установке оборудованной перемешивающим устройством при объемном соотношении экстрагента к исследуемому стоку, равном 1:0,25 – 1:1.

На следующем этапе исследований проведено изучение влияния активаторов на процесс озонирования. Исследования проводили при температурах 20-80°C в барботажном реакторе окисления, оборудованном термометром,

барботером, пробоотборником и пеногасителем при длительности опыта до 6 часов. В качестве активаторов процесса использовали H_2O_2 .

По окончании каждого опыта определяли pH и ХПК реакционной смеси. Состав растворенных органических продуктов определяли методами хроматографии и ИК-спектроскопии [4].

Для определения ХПК использовали pH-метр - иономер ЭКОТЕСТ-120. Данный прибор позволяет определять ХПК до $1500 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$. В случае, если ХПК анализируемой пробы превышает $1500 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$, ее необходимо разбавить в кратное число раз. В данном исследовании пробу разбавляли в 50 раз. В качестве реактивов использовали концентрированную серную кислоту H_2SO_4 «хч» по ГОСТ 4204; серебро сернокислое Ag_2SO_4 по ТУ 6-09-02-426-87; кислоту щавелевую двухводную $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ по ТУ 6-09-1519; калий двуххромовокислый $K_2Cr_2O_7$ по ГОСТ 4220; марганец (II) сернокислый 5-водный $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ по ГОСТ 435 и церий (IV) сернокислый 4-водный $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ по ТУ 6-09-03-380-74.

Содержание растворенных органических продуктов определяли с использованием газового хроматографа. Расчет хроматограм проводили методом абсолютной калибровки.

Содержание карбоксильных групп в кислородсодержащих углеводородах определяли по ИК-спектрам поглощения. Анализ проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфралЮМ ФТ-08».

Обсуждение результатов

Результат обработки сточных вод методом экстракции ЭБ представлен в таблице 1. Как видно из результатов исследования, экстракция ЭБ позволяет довести степень очистки до 88,5%. Это означает, что содержание некоторых загрязнителей, например, ЭБ, АЦФ, МФК и смолы в воде значительно снижается.

Таблица 1 - Эффективность очистки стока методом экстракции ЭБ

	До экстракции	После экстракции	Степень очистки, %
ХПК, $\text{мг } O_2/\text{дм}^3$	46200	20200 ¹	56,3
		11300 ²	75,5
		5500 ³	88,1
		5300 ⁵	88,5

Примечание: 1, 2, 3, 5 - ступень экстракции

Несмотря на высокую эффективность удаления углеводов от нефтехимических сточных вод, метод экстракции не позволяет уменьшать значение ХПК стоков до уровня, соответствующего нормам выпуска в окружающую среду. Это может объяснять присутствием водорастворимых соединений, таких как кислоты, соли органических кислот, низкомолекулярных спиртов и карбонильных соединений в стоке.

Удаление этих примесей от сточных вод удалось путем их окисления с помощью озонирования.

Опыты в области очистки стоков показывали, что относительная эффективность процессов окисления зависит от природы и сточных вод и самих загрязнителей [5]. Озонирование сточной воды проведено в присутствии перекиси водорода, концентрация которой равна 0,025 % мас. Процесс очистки озоном с помощью H_2O_2 является самым доступным среди совокупности методов очистки стоков вследствие его простоты и непринужденности операции [6]. Содержание продуктов реакции при озонировании с использованием H_2O_2 в качестве активаторов представлено в таблице 2. Кинетика и механизм реакций озона с ароматическими соединениями представляют собой сложный процесс. Реакция озона может протекать либо с ароматическим ядром, либо без затрагивания ароматического ядра [7]. В результате озонирования образовались различные кислородсодержащие соединения – пероксиды, кислоты, спирты, кетоны.

Таблица 2 - Влияние H_2O_2 на содержание органических продуктов реакции

	Содержание органических продуктов реакции, %мас.	
	Исходная смесь	Реакционная смесь
ОП	0.03	0.01
бензол	0.03	-
ЭБ	0.34	0.004
стирол	0.001	0.003
МПГ	0.54	0.41
АЦФ	0.1	0.02
МФК	1.78	1.09
фенол	-	0.01
C_6H_5COOH	-	0.24
C_6H_5COONa	0.08	-
NaOH	0.01	-
Na_2CO_3	0.02	-
$NaHCO_3$	-	-
pH	12.8	2.5

Примечание: МПГ – монопропиленгликоль, ОП – окись пропилен. Озонирование сточной воды в присутствии перекиси водорода с концентрацией 0,025 % мас. Расход озono-воздушной смеси 1,16 л/мин, концентрация озона 12,3 г/м³, сила тока в озонаторе 80 мА. Продолжительность опыта 6 часов, температура 20-22 °С.

Механизм реакций озона с двойными углерод-углеродными связями может изменяться при использовании активных растворителей в качестве активаторов. Активные растворители – соединения, которые сильно отличаются по своей полярности и по способности растворения озона [7]. С использованием H_2O_2 , в процессе озонирования модельного потока происходит изменение состава натрий содержащих соединений и полное исчезновение NaOH, $NaHCO_3$ и карбоксилатов натрия.

Видно, что после озонирования рН образуемой смеси значительно уменьшается. Снижение рН произошло посредством образования органических кислот как муравьиная, бензойная и другие кислоты, образующие из окисления озона алкоholes, альдегидов, и т.д. [8]. Эксперименты показали, что оптимальное условие окисления загрязнителей озоном наблюдается в щелочной среде (рН 8–14).

Исходя из результатов, представленных выше, следует отметить, что метод экстракции может использоваться в качестве предочистки нефтехимических сточных вод для дальнейшей очистки с помощью озонирования для снижения концентрации загрязнителей до нормативного уровня. При озонировании предлагаем использовать активные растворители в качестве активаторов процесса, таких как H_2O_2 , CCl_4 , пиридин и гликолят молибдена.

По результатам экспериментов можно сделать вывод, что озонирование является эффективным и перспективным методом очистки нефтехимических сточных вод от загрязнителей. Сочетание данного метода с другими методами, такими как экстракция и биологический метод,

позволяет снижать издержки производства и повышать эффективность процесса очистки химзагрязненных стоков.

Литература

1. Н.В. Кобызева, А.Г. Гатауллин, Н.Н. Силищев, О.Н. Логинов, *Вестник ОГУ*, 1 (2009);
2. А.М. Ивлеева, С.В. Образцов, А.А. Орлов, *Современные методы очистки воды*. Томский политехнический университет, Томск, 2010, 78 с;
3. И.Р. Таймасов, Р.З.Шайхутдинов, Р.И.Калимуллин, А.А.Петухов, А.П.Кирпичников, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 23, 61-63 (2012);
4. Е.И.Григорьев, Н.Н. Шишкина, Л.Р.Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 21, 99-101 (2012);
5. Л.А. Петухова. дисс. канд. техн. наук, КНИТУ, Казань, 2011, 140 с;
6. J.M. Susan, H.R. Simon, *Environ. Sci. Technol*, **28**, 4 (1994);
7. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974, 364 с;
8. F. Shaukat, M. Mohammed, *Environmental Technology*, 12, 2, 147-159 (1991).

© **Нго Куен Куи** – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; **Е. И.Григорьев** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, grigoriev@kstu.ru; **Е.А. Кияненко** – канд. хим. наук, научно-технологический центр ОАО «Нижнекамскнефтехим», kiyanenکو.lena@yandex.ru; **Л. Р. Зайнуллина** – магистрант КНИТУ; **А. А. Петухов** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, Petukhov-AA@yandex.ru.