

С. Н. Савельев, Р. Н. Зиятдинов, С. В. Фридланд

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: сточная вода, окисление, озон, кислород, углеводороды, катализ, диоксид марганца.

Изучено влияние различных концентраций диоксида марганца на процесс окисления углеводородов сточных вод органического синтеза кислородом воздуха и озono-воздушной смесью. Определены диапазоны концентраций диоксида марганца и времени обработки окислителями приводящие к интенсификации процесса очистки сточных вод от углеводородов. Показано, что диоксид марганца в качестве катализатора процесса окисления можно использовать многократно.

Keywords: sewage water, oxidation, ozone, oxygen, hydrocarbons, catalysis, manganese dioxide.

The effect of different concentrations of manganese dioxide on the oxidation of hydrocarbons wastewater organic synthesis atmospheric oxygen and ozone-air mixture. Defined ranges of concentrations of manganese dioxide and processing time oxidants leading to the intensification of the process of sewage purification from hydrocarbons. It is shown that manganese dioxide as the catalyst of process of oxidation can be used many times.

Введение

Известно, что одним из эффективных и реализуемых на практике способов решения проблемы очистки сточных вод от углеводородов является применение в технологии водоочистки окислительных методов [1–3].

В последнее время распространение в области водоочистки получает метод озонирования. Озон, благодаря высокому окислительному потенциалу, находит практическое применение в кондиционировании как питьевой, так и сточной воды. Опираясь на общеизвестные свойства этого реагента – сильного окислителя, он используется в качестве обеззараживающего средства, а также для деструкции и окисления органических и неорганических компонентов в сточных водах [4]. Однако значительный расход электроэнергии, необходимый для получения озона, сдерживает его широкое применение.

Другим методом, применяемым для очистки сточных вод, является окисление поллютантов кислородом воздуха. Метод характеризуется низкими энергозатратами, экологической и технологической безопасностью, возможностью проведения процесса в автоматизированном режиме, но малоэффективен для окисления большого числа органических веществ.

В связи с вышеизложенным, встает задача по поиску путей интенсификации процесса очистки указанными окислителями, направленная на образование активных гидроксильных и пероксидных радикалов, чего можно добиться использованием в окислительном процессе катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований в работе выбраны сточные воды предприятия органического синтеза, содержащие высокие концентрации токсичных ароматических, алифатических углеводородов, отличающиеся высокими показателями химического потребления кислорода

(ХПК), щелочности, нейтрализация которой серной кислотой приводит к образованию сульфатов в количествах существенно превышающих ПДК и содержанием эмульгированных смолообразных и пленкообразующих углеводородов [5].

Эксперименты проводились на лабораторной установке состоящей из компрессора, блока очистки и осушки подаваемого воздуха, генератора озона, ротаметра, реактора окисления, газоанализатора, дегазатора для разложения остатков озона. В случае обработки кислородом воздуха напряжение на генератор озона не подавалось. Эксперимент заключался в следующем: в реактор заливали 1 л сточной воды, добавляли различное количество диоксида марганца и подавали озono-воздушную смесь (ОВС) с концентрацией озона 2,9 мг/л с расходом 80 л/час или кислород воздуха с тем же расходом. Опыты проводили при температуре 20–22 °С. Условия эксперимента соответствовали кинетической области протекания процесса [6]. ХПК определялось арбитражным методом, коэффициент светопропускания – в кювете 5 см при длине волны 400 нм.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований по изучению влияния концентраций диоксида марганца на процесс окисления углеводородов выявлены зависимости значений ХПК от времени обработки ОВС и кислородом воздуха (рисунки 1, 2), из которых видно, что процесс окисления углеводородов протекает эффективно в первые 15 – 30 минут. Причем снижение ХПК за 15 минут окисления ОВС происходит значительно интенсивней, чем при окислении кислородом воздуха. После 30 минут обработки кривые имеют практически прямолинейный вид вне зависимости от применяемого окислителя. Озонирование и окисление кислородом воздуха в течение 60 минут приводит к снижению ХПК от 621 мг О₂/л до 559 – 289 и 529 – 317 мг О₂/л соответственно в зависимости от концентрации диоксида марганца.

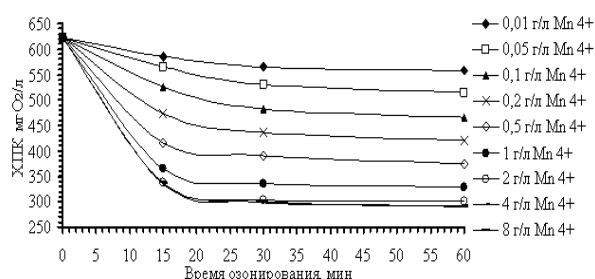


Рис. 1 – Зависимость значений ХПК сточной воды от времени озонирования в присутствии различных концентраций диоксида марганца

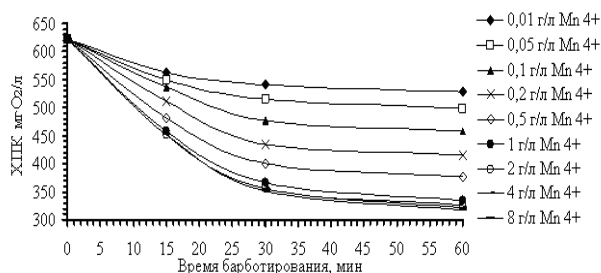


Рис. 2 – Зависимость значений ХПК сточной воды от времени барботирования кислородом воздуха в присутствии различных концентраций диоксида марганца

Увеличение концентрации диоксида марганца приводит к увеличению степени очистки сточной воды только до концентрации диоксида марганца 2 и 1 г/л при барботировании ОВС и кислородом воздуха соответственно. Использование указанных концентраций диоксида марганца при времени барботирования ОВС 30 минут достигается степень очистки 52,2 %, а при обработке сточной воды кислородом воздуха в течение этого же времени – 41,1 %.

Увеличение степени очистки сточных вод при введении в нее диоксида марганца, вероятно можно объяснить тем, что он катализирует процесс посредством двухэлектронного окисления с образованием в щелочной среде растворимых манганатов, которые являются сильными окислителями. Манганаты, окисляя углеводороды, восстанавливаются в щелочной среде снова до наиболее устойчивого кислородного соединения марганца – диоксида.

В настоящее время наблюдается тенденция замены использования хлора и его производных в качестве обеззараживающих компонентов на более экологически безопасную обработку ультрафиолетом, которую целесообразно применять лишь при достаточной прозрачности сточной воды. Поэтому в работе рассматривали и изменение этого показателя.

Выявленные зависимости коэффициента светопропускания от времени озонирования, барботирования кислородом воздуха и концентрации катионов Mn^{4+} (рисунки 3, 4) свидетельствуют о том, что интенсивное увеличение коэффициента светопропускания происходит после первых 15 – 30 минут обработки. Наибольшее его

значение после 60 минут окисления – 82% было зафиксировано при использовании катионов Mn^{4+} в количестве 0,01 г/л при окислении ОВС и 54% при использовании катионов Mn^{4+} в количестве 1 мг/л при окислении кислородом воздуха. Большее значение коэффициента светопропускания при использовании ОВС можно объяснить тем, что озону свойственна реакция присоединения по кратной связи, а при обработке кислородом воздуха, по видимому, кратные связи разрушаются за счет окисления гидроксильными и пероксидными радикалами, концентрация которых по сравнению с молекулярным озоном мала.

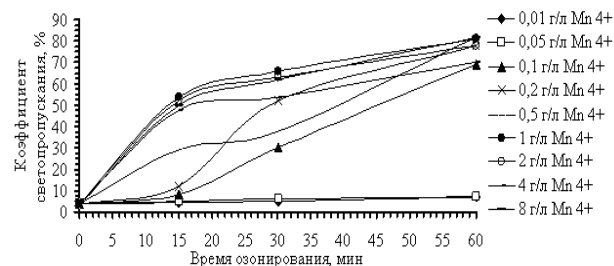


Рис. 3 – Зависимость значений коэффициента светопропускания сточной воды от времени озонирования в присутствии различных концентраций диоксида марганца

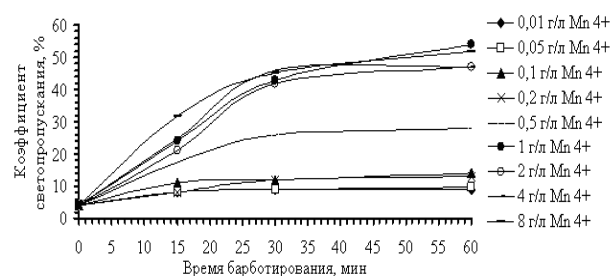


Рис. 4 – Зависимость значений коэффициента светопропускания сточной воды от времени барботирования кислородом воздуха в присутствии различных концентраций диоксида марганца

При добавлении в реакционную массу катионов Mn^{4+} в концентрациях 0,01, 0,05 г/л изменения коэффициента светопропускания как при применении ОВС, так и кислорода воздуха практически не происходит.

Проведенные исследования изменений pH среды в процессе окисления углеводородов в течение 60 минут ОВС и кислородом воздуха (таблица 1) показали, что процесс окисления углеводородсодержащих сточных вод приводит к значительному снижению значений pH от 10,33 до 7,42 – 6,11 и 7,98 – 7,21 единиц соответственно в зависимости от используемой концентрации диоксида марганца. Интенсивное снижение значений pH происходит в первые 15 минут при использовании катионов Mn^{4+} в концентрациях от 0,5 г/л до 8 г/л и достигает значения 7,50 единиц при окислении ОВС. При окислении кислородом воздуха данная закономерность сохраняется,

однако, в отличие от обработки ОВС, изменение pH меньше зависит от концентрации диоксида марганца.

Таблица 1 – Изменение значений pH сточной воды от времени обработки окислителями с добавлением различных концентраций диоксида марганца в пересчете на Mn^{4+}

Озонирование	pH			Обработка кислородом воздуха	pH		
	15 мин.	30 мин.	60 мин.		15 мин.	30 мин.	60 мин.
0,01 г/л Mn^{4+}	8,50	7,91	7,42	0,01 г/л Mn^{4+}	8,78	8,19	7,98
0,05 г/л Mn^{4+}	8,52	7,84	7,35	0,05 г/л Mn^{4+}	8,68	8,03	7,76
0,1 г/л Mn^{4+}	8,10	7,52	7,03	0,1 г/л Mn^{4+}	8,54	7,96	7,67
0,2 г/л Mn^{4+}	8,00	7,30	7,01	0,2 г/л Mn^{4+}	8,50	7,95	7,59
0,5 г/л Mn^{4+}	7,74	7,03	6,37	0,5 г/л Mn^{4+}	8,43	7,91	7,52
1 г/л Mn^{4+}	7,58	6,89	6,15	1 г/л Mn^{4+}	8,43	7,88	7,46
2 г/л Mn^{4+}	7,52	6,91	6,11	2 г/л Mn^{4+}	8,40	7,85	7,40
4 г/л Mn^{4+}	7,50	6,82	6,40	4 г/л Mn^{4+}	8,31	7,79	7,29
8 г/л Mn^{4+}	7,55	6,90	6,47	8 г/л Mn^{4+}	8,25	7,74	7,21

Следует отметить, что, независимо от применяемого окислителя при использовании диоксида марганца в концентрации 500 мг/л и более, в пересчете на Mn^{4+} , после 30 минут окисления пленкообразующих и эмульгированных смолообразных углеводов в очищенной воде не было обнаружено.

Из всего вышесказанного следует, что наиболее приемлемыми условиями окисления углеводов сточных вод являются 30 минутная обработка с применением 2 и 1 г/л катиона Mn^{4+} при окислении ОВС и кислородом воздуха соответственно. В этих условиях степень очистки сточной воды при озонировании достигает 52,2 %, коэффициент светопропускания возрастает до 63 %, а при барботировании кислородом воздуха до 41,1 и 43 % соответственно.

Далее в работе исследовали окисление более концентрированной сточной воды, содержащей эмульгированные и пленкообразующие углеводороды того же производства, ХПК которой составляло 8007 мг O_2 /л, коэффициент светопропускания 2 %, свободная щелочность 811 мг-экв/л.

Из полученных результатов исследований следует, что введение в реакционную массу диоксида марганца интенсифицирует процесс окисления углеводов, причем наиболее интенсивно процесс окисления происходит в первые 30 минут вне зависимости от применяемого окислителя. Изменения значений ХПК, свободной щелочности и коэффициента светопропускания при времени обработки сточной воды окислителем 30 минут с добавлением различных концентраций диоксида марганца в пересчете на Mn^{4+} представлены в таблице 2.

Увеличение концентрации диоксида марганца в зоне реакции приводит к возрастанию степени очистки сточной воды (по значению ХПК), причем значимое изменение значений ХПК как при окислении кислородом воздуха, так и ОВС в течение 30 минут наблюдалось при увеличении концентрации диоксида марганца до 2 г/л в

пересчете на Mn^{4+} . В этих условиях степень очистки составила 31 и 37 % соответственно.

Таблица 2 – Изменение характеристик сточной воды после обработки окислителем в течение 30 минут с добавлением различных концентраций диоксида марганца

Характеристики	ХПК, мг O_2 /л	Щелочность, мг-экв/л	Коэффициент светопропускания, %
Озонирование			
0,001 г/л Mn^{4+}	7379	808	7
0,01 г/л Mn^{4+}	6708	800	7
0,02 г/л Mn^{4+}	6547	792	11
0,04 г/л Mn^{4+}	6413	784	13
0,1 г/л Mn^{4+}	6440	784	19
0,25 г/л Mn^{4+}	6118	784	17
0,5 г/л Mn^{4+}	5849	784	21
1 г/л Mn^{4+}	5474	768	25
2 г/л Mn^{4+}	5044	768	34
4 г/л Mn^{4+}	5071	768	33
8 г/л Mn^{4+}	4991	768	34
Обработка кислородом воздуха			
0,001 г/л Mn^{4+}	7513	808	6
0,01 г/л Mn^{4+}	6923	808	9
0,02 г/л Mn^{4+}	6815	808	9
0,04 г/л Mn^{4+}	6815	808	9
0,1 г/л Mn^{4+}	6654	808	16
0,25 г/л Mn^{4+}	6493	800	17
0,5 г/л Mn^{4+}	6037	792	18
1 г/л Mn^{4+}	5796	784	23
2 г/л Mn^{4+}	5527	776	29
4 г/л Mn^{4+}	5474	768	27
8 г/л Mn^{4+}	5554	768	28

При добавлении диоксида марганца в концентрации Mn^{4+} 1 г/л и более после 30 минут окисления не было обнаружено пленкообразующих и эмульгированных углеводов не зависимо от использования ОВС или кислорода воздуха.

Установленные зависимости изменения коэффициента светопропускания от времени окисления с добавлением в реакционную массу различных концентраций диоксида марганца, свидетельствуют о том, что максимальное увеличение коэффициента светопропускания при барботировании ОВС до 33 – 34 % в выбранном временном интервале 30 минут наблюдается при использовании Mn^{4+} в концентрации 2, 4, 8 г/л, а при барботировании кислородом воздуха до 27 – 29 % при использовании этих же концентраций диоксида марганца.

Установлено, что наиболее интенсивное снижение щелочности (на 43 мг-экв/л) наблюдается при барботировании в течение 30 минут ОВС с добавлением Mn^{4+} 1 – 8 г/л, а при использовании кислорода воздуха с добавлением Mn^{4+} 4 – 8 г/л. Как показал анализ полученных хромато-масс спектров уменьшение щелочности происходит за счет образования в процессе окисления органических кислот.

Проведенные исследования по выявлению возможности повторного использования диоксида марганца показали, что использование этого катализатора во втором цикле окисления ОВС и кислородом воздуха после 30 минут окисления с концентрацией катионов Mn^{4+} 2 г/л обеспечивает степень очистки 36 и 31% соответственно.

Использование осадка в третьем и четвертом цикле не привело к уменьшению степени очистки, при использовании кислорода воздуха, а при применении ОВС она составила 34%. В пятом цикле степень очистки при использовании кислорода воздуха составила 30%, а при применении ОВС 33%.

Из приведенных результатов следует, что повторное использование диоксида марганца возможно, так как при этом наблюдается несущественная дезактивация, которая за пять циклов использования добавки при применении ОВС и кислорода воздуха составили 4 и 1% соответственно. Однако для предотвращения дальнейшей дезактивации катализатора, при осуществлении процесса окисления в непрерывном режиме, как было показано в ряде опытов, необходимо заменять часть диоксида марганца его свежей порцией с выводом части осадка из зоны реакции.

Литература

1. С.В. Зубарев, Е.В. Кузнецова, Ю.С. Бердин, Э.В. Рубинская, *Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств*. ЦНИИТЭ нефтехима, Москва, 1987. 53 с.
2. М.А. Шевченко, П.В. Марченко, П.Н. Таран, В.В. Лизунов, *Окислители в технологии водообработки*. Наук. думка, Киев, 1979, 177 с.
3. А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 211–229 (2008).
4. В.А. Орлов, *Озонирование воды*. Стройиздат, Москва, 1984. 88 с.
5. С.Н. Савельев, Р.Н. Зиятдинов, С.В. Фридланд, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 48–54 (2008).
6. Р.Н. Зиятдинов, С.Н. Савельев, С.В. Фридланд, *Экология и промышленность России*, 2, 10–11 (2007).

© **С. Н. Савельев** – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, savelyevsn@rambler.ru; **Р. Н. Зиятдинов** – канд. хим. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, **С. В. Фридланд** – д-р хим. наук, проф. каф. инженерной экологии КНИТУ, fridland@kstu.ru. канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ

© **S. N. Savelyev** – Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Engineering, KNRTU, savelyevsn@rambler.ru; **R. N. Ziyatdinov** – Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Engineering, KNRTU; **S. V. Fridland** – Doctor of Chemistry, Professor of Environmental Engineering, KNRTU, fridland@kstu.ru.