

В процессе совместного получения стирола и оксида пропилена на заводе стирола и полиэфирных смол ОАО «Нижекамскнефтехим» образуются пероксидсодержащие сточные воды. Пероксиды, вследствие своей высокой химической активности, крайне отрицательно влияют на процесс биологической очистки, поскольку оказывают губительное действие на микрофлору. В настоящее время эти стоки, как и ряд других стоков производства СОП, утилизируются методом сжигания. Одной из главных причин, препятствующей отводу промывных вод на биологическую очистку, является наличие в них пероксидных примесей. На производстве СОП функционирует локальная установка биохимической очистки (БХО). Лабораторией сточных вод НПЦ «Нижекамск-нефтехим» разработан эффективный метод обезвреживания сточных вод с использованием специализированного микробного сообщества. При этом к стокам, поступающим на БХО, предъявляются жесткие требования по содержанию пероксидов, концентрация их не должна превышать 0,001% мас. (в расчете на активный кислород). Для обеспечения доступности сточных вод к биодegradации на локальной установке БХО производства СОП были исследованы различные способы разложения пероксидов в среде реальных сточных вод производства СОП. Результаты исследований изложены в работах [1, 2]. В таблице 1 приведены исследованные методы разложения пероксидов и наиболее значимые результаты, полученные в каждом из них. Таблица 1 - Сравнительная характеристика методов удаления пероксидных примесей из сточных вод производства СОП

Метод удаления пероксидов	Условия проведения	Вводимые вещества	Степень очистки, %	t=60 мин	Примечание
Термическое разложение	0,97	3,0	90	В запаянной стеклянной ампуле	- 6,8
Каталитическое разложение	0,72	3,0	50	Гомогенный катализ Fe2SO4	99,4
Гетерогенные железосодержащие катализаторы	0,97	3,0	90	Бентонитовая глина	94,1 97,3 99,5
Окисление- восстановление	0,95	11,0	50	Мольное соотношение реагент:H2O2 = 1:1	NaOCl Ca(OCl)2 Na2SO3 100 99,2 100
Электро-химический	1,1 3,1	50	Железные электроды	Плотность тока - 0,3 а/дм3 - 100	электроды растворяются в стоке
Обработка УФ-излучением	0,70	2,8	25	Доза облучения - 0,16 ватт/см2	83,7
Озонирование	0,89	12,0	23	Расход ОВС-0,5 л/мин [O3] = 6.7 мг/л	NaOH 100
Щелочное разложение	0,86	11,0	50	pH 11 довели р-ром NaOH при помощи pH-метра	NaOH 97,8

на произ-ве СОП имеется в наличии 20% - ный р-р NaOH Сопоставительный анализ данных таблицы 1 показывает, что наиболее эффективными из исследованных методов разложения пероксидов являются методы каталитического разложения, окислительно-восстановительного разложения, разложения озонированием, электрохимического и щелочного разложения. При выборе наиболее приемлемого метода очистки сточных вод от пероксидов были учтены следующие ключевые аспекты: - применение катализаторов для разложения пероксидов ограничивается из-за появления в

стоках дополнительных токсичных компонентов в виде ионов металлов; - очистка от пероксидов с помощью реагентов Na_2SO_3 и NaClO эффективна, но целесообразна в случае малых остаточных количеств пероксидов; - озонирование позволяет полностью освободить сток от перекисных соединений, однако недостатком метода является чрезмерно высокий расход и высокая стоимость озона; - электрохимическое разложение, как и разложение в присутствии катализаторов, связано с загрязнением стоков металлом и относится к дорогостоящим методам очистки; щелочное разложение протекает эффективно и отличается простотой аппаратного оформления процесса.

Поисковые работы в лабораторных условиях показали преимущество применения комбинированного метода разложения пероксидов в среде изучаемых сточных вод, включающего щелочное разложение основного количества пероксидных соединений и доочистку стока от остаточных концентраций пероксидов методом окислительно-восстановительного разложения при взаимодействии с Na_2SO_3 и NaClO . На основании проведенных исследований найдены следующие оптимальные условия щелочной очистки стоков от пероксидов [2]: pH реакционной среды – 11, температура процесса – 50°C , время процесса – 30 минут. Щелочная обработка химзагрязненных вод, образующихся на стадии окисления этилбензола, позволяет на порядок понизить концентрацию пероксидных соединений. Однако после очистки концентрация пероксидов остается достаточно высокой – 0,03-0,06 моль/л или 0,048-0,096 % мас. (в пересчете на активный кислород) и значительно превышает допустимый уровень (0,001 % мас.). Для определения оптимальных условий разложения остаточного количества пероксидов в присутствии NaOCl и Na_2SO_3 была проведена серия опытов на реальных сточных водах, прошедших щелочную обработку. Гипохлорит натрия использовали в виде водного раствора с концентрацией 79,6 г/л, сульфит натрия – в виде 20%-ного водного раствора. Результаты представлены в таблице 2. Из табличных данных видно, что эффективное удаление остаточного количества пероксидов происходит при высоких значениях pH (10,5), в температурном интервале $30-50^\circ\text{C}$ и мольном соотношении [пероксиды] : [реагент] = 1:1. Таблица 2 - Влияние условий проведения реакции на разложение остаточного количества пероксидов ([$-\text{O}-\text{O}-$] $_{\text{O}} = 0,05$ моль/л, $\tau=30$ мин) Мольное соотношение [пероксиды] : [реагент] pH t, $^\circ\text{C}$

Степень разложения, %	NaClO	Na_2SO_3	1	0,5	10,5	30	68,2	66,4	1	1	3,9	7	8	10,5
10,5	10,5	30	30	20	30	50	-	88,3	97,9	96,0	97,5	66,5	-	70,1
100	100	100	1	1,5	10,5	30	99,1	100						

Кинетические кривые расходования пероксидных соединений в сточной воде, предварительно обработанной раствором щелочи, показаны на рисунке 1. Видно, что интенсивное разложение пероксидов происходит в первые 5 минут. Меньшая степень превращения пероксидов в реакции с гипохлоридом натрия может свидетельствовать о расходовании NaOCl на окисление органических примесей стока. Рис. 1 - Кинетические кривые разложения

пероксидов в среде сточных вод в присутствии NaClO и Na_2SO_3 (мольное соотношение реагент:пероксиды = 1 : 1, $t = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10,5$) Таким образом, оптимальными условиями освобождения стоков от остаточных количеств пероксидов после щелочного разложения являются следующие условия: pH реакционной среды - 10,5 мольное соотношение реагент : пероксиды = 1 : 1, температура 30 – 50°C, время реакции 30 минут. Метод удаления пероксидных соединений из сточных вод, включающий стадии щелочного разложения пероксидов и реагентной обработки был испытан в исследовательской лаборатории сточных вод НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим». В таблице 3 приведены результаты испытания разработанного метода удаления пероксидов из сточных вод. Испытания проводились при оптимальных условиях определенных для каждой стадии разложения. Таблица 3 - Результаты испытания метода удаления пероксидов из сточных вод Проба Оакт, % мас.

Исходный сток	Стадия щелочного разложения	Стадия обработки реагентами
	NaClO	Na_2SO_3
Образец 1	0,93	0,072
Образец 2	1,02	0,092
0,0060	менее 0,001	менее 0,001

Согласно заключению, выданному лабораторией, предварительная очистка от пероксидов способствует снижению концентрации токсичных компонентов, позволяет сохранить окислительную активность микрофлоры. При этом лучшим по показателям микробиологического анализа является образец, который получен путем обработки стоков на заключительном этапе сульфитом натрия.