

Введение Нефтехимическая продукция широко используется в современной жизни в самых различных областях производства, в том числе стирол и окись пропилена имеют исключительно важное значение для производства различных полимеров, применяющих в различных отраслях промышленности [1-3]. Технологический процесс совместного производства стирола и оксида пропилена (СОП) состоит из следующих трех основных стадий [4]: 1 – Окисление этилбензола кислородом воздуха в гидропероксид этилбензола: 2 – Эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола с образованием пропиленоксида и метилфенилкарбинола: 3 – Дегидратация метилфенилкарбинола с образованием стирола: Наряду с основными реакциями протекают побочные, при которых получают формальдегид (ФА), ацетальдегид, ацетон, ацетофенон (АЦФ), бензальдегид, бензойная (БК) и муравьиная (МК) кислоты. Химзагрязненные стоки СОП характеризуются высокой нагрузкой по органике, при этом ХПК варьирует от 30 000 до 450 000 мг O₂/дм³ и высокой щелочностью (рН колеблется от 12 до 13) [5]. Основными компонентами, содержащимися в этой сточной воде, являются трудноокисляемые соединения, такие как стирол, этилбензол (ЭБ), АЦФ, МФК и другие органические вещества. Устранение этих загрязнений из водных стоков нефтехимических производств становится актуальной задачей, т.к. практика показала, что стирол, ЭБ, АЦФ и МФК не устраняются обычными методами очистки сточных вод [6]. Целью настоящего исследования стало изучение влияние начального содержания МФК в водных растворах на степень очистки их методом озонирования. Экспериментальная часть Объектом исследования служили модельные растворы, приготовленные в лаборатории кафедры ТСК. Эксперименты по изучению влияния концентрации МФК на эффективность очистки воды озонированием были проведены при температуре 28оС в барботажном реакторе окисления, оборудованном пористой стеклянной пластиной, для распыления подаваемой озono-кислородной смеси, термометром и пробоотборником. Верхняя часть реактора была выполнена в форме обеспечивающей надежной разрушение пены образующейся при барботаже озono-кислородной смеси. Для каждого опыта использовали 50 мл приготовленных растворов. Было проведено озонирование в течение 15 мин при концентрации озона 0.2 ммоль/л (10 мг/л) и расходе озono-кислородной смеси 200 ч-1. рН реакционной смеси контролировали с помощью рН-метр-кондуктометра PP-20 Sartorius, электрод которого был погружен в жидкую фазу реактора. Модельные растворы для МФК приготовили по следующим концентрациям: 0.004%, 0.008%, 0.016%, 0.032% по массе. В конце каждого опыта измеряли значения ХПК и снимали УФ-спектры реакционной смеси. Для разрушения озона, выходящего из реактора использовали 0.1 моль/л раствора KI с насыщенным раствором крахмала. Озон в этом случае разрушался, вытесняя йод из йодида калия по следующей реакции: $O_3 + H_2O + 2KI \Rightarrow O_2 + 2KOH + I_2$

Для определения ХПК использовали рН-метр – иономер ЭКОТЕСТ-120. Данный прибор позволяет определять ХПК до 1500 мг O₂/дм³. В случае, если ХПК анализируемой пробы превышает 1500 мг O₂/дм³, ее необходимо разбавить в кратное число раз. В данном исследовании пробу разбавляли в 50 раз. В качестве реактивов использовали концентрированную серную кислоту H₂SO₄ «хч» по ГОСТ 4204; серебро сернокислое Ag₂SO₄ по ТУ 6-09-02-426-87; кислоту щавелевую двухводную H₂C₂O₄·2H₂O по ТУ 6-09-1519; калий двуххромовокислый K₂Cr₂O₇ по ГОСТ 4220; марганец (II) сернокислый 5-водный MnSO₄·5H₂O по ГОСТ 435 и церий (IV) сернокислый 4-водный Ce(SO₄)₂·4H₂O по ТУ 6-09-03-380-74.

Обсуждение результатов. Нами проведено изучение реакции взаимодействия МФК с O₃ методом исследования кинетических закономерностей некаталитического озонирования при температуре 28°C. Рис. 1 - Зависимость рН реакционной смеси от концентрации МФК по времени озонирования.

Температура 28°C, расход озono-кислородной смеси 200 ч-1, содержание озона в озono-кислородной смеси 0.2 ммоль/л. Концентрация МФК: 1 – 0.00033 моль/л, 2 – 0.00066 моль/л, 3 – 0.00131 моль/л, 4 – 0.00262 моль/л. За ходом реакции следили по изменению величины рН среды, а именно по изменению величины ΔрН по ходу реакции. Результаты проведения такого изучения представлены на рис.1 и 2. Как можно видеть из представленных данных все кинетические кривые имеют два общих участка, которые можно отнести к общим процессам, протекающим при разных дозировках МФК. А именно 1-характеризующий начальный период озонирования, 2-на котором не происходит изменение величины рН. На рис.1 видно, что после озонирования реакционная смесь изменяется со слабощелочной на кислую среду. Это можно объяснить, что при озонировании органические соединения окисляются озоном и образуются кислоты. В литературе механизм превращений МФК в процессе озонирования представлен как на схеме 1 [4,7,8]:

Схема 1 - Механизм превращений МФК в процессе озонирования. Необходимо отметить, что в начальный период озонирования скорость изменения величины рН характеризуется максимальной величиной. А зависимость начальной скорости изменения величины от дозировки МФК имеет сложный порядок. Как видно из результатов, представленных на рис.2 частный порядок по МФК изменяется от первого до нулевого.

Рис. 2 - Зависимости начальной скорости изменения значения рН от концентрации МФК. Спрямление зависимости начальной скорости озонирования, от начальной концентрации МФК указывает на дробно-линейный характер наблюдаемой зависимости $W_0 = a [\text{МФК}]_0 / b \pm g [\text{МФК}]_0$. Такой вид наблюдаемой зависимости предполагает, что реакция протекает через предварительную стадию первоначального образования промежуточного комплекса предположительно озона с МФК $[\text{O}_3] + [\text{МФК}]_0 \rightleftharpoons [\text{O}_3 \times \times \times \text{МФК}] = k [\text{H}_2\text{O}]^p$, где K_p – константа равновесия образующего комплекса, k – константа распада, предположительно при участии воды, с образованием молекулярных продуктов, P – молекулярные продукты.

распада промежуточного комплекса. На рис 3 представлены результаты обработки второй временной области кинетических кривых по экспериментальным данным рис.1., характеризующейся практически постоянным значением величины pH для каждой кинетической кривой. Рис. 3 - Зависимость времени постоянного значения pH от начальной концентрации МФК. Нами установлена зависимость этого периода от начальной концентрации МФК. Как видно из результатов, представленных на рис. 3, продолжительность периода постоянного значения pH прямо пропорционально начальной концентрации МФК и может быть представлена следующим выражением: $t = 3321.6 [\text{МФК}]_0 + 6.4795$, где t – продолжительность периода, мин., $[\text{МФК}]_0$ – начальное содержание МФК в водном растворе, моль/л. Наблюдаемый участок на кинетической кривой обусловлен, по нашему мнению, изменением в среде содержания веществ, участвующих в химическом превращении, и способствует протеканию одной какой-либо реакции по сравнению с реакциями других кинетических групп или типов [10]. Таким образом, процесс озонирования МФК по все вероятно происходит в два этапа и общая скорость превращения исходного компонента может быть представлена в виде $W_{\text{общ}} = W_1 + W_2$. Общая скорость $W_{\text{общ}}$ считывалась по уменьшения значения ХПК, представлена в табл. 1. А превращение МФК в этом процессе должна происходить по схеме: $\text{МФК} \rightarrow \text{АЦФ} \rightarrow \text{БК, ФА, МК} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Результаты озонирования водного раствора МФК представлены в табл. 1. Таблица 1 - ХПК модельных растворов до и после озонирования

$[\text{МФК}]_0 \cdot 10^{-4}$, моль/л	3.3	6.6	9.8	13.1	26.2	ХПК исх.
95	176	269	338	725	конеч.	63.7
125	202	267	594.5	К, %	33	29
25	21	18	$W_{\text{общ}} \cdot 10^{-4}$, моль / л.мин	0.05	0.1	0.12
0.14	0.24	Примечание: К – конверсия				

Из данных представленных в табл. 1 видно, что степень изменения показателя значения ХПК (конверсия) при озонировании водных растворов уменьшается при повышении величины начальной концентрации МФК. При этом общая скорость превращений МФК увеличивается с повышением его содержания. Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют нам представить схему происходящих процессов окисления МФК в водном растворе в следующем виде (схема 2):

Схема 2 - Процесс окисления озоном МФК в растворе

Таким образом, на основании результатов проведенного нами исследования можно сделать вывод о высокой эффективности использования метода озонирования для очистки сточных вод, содержащих МФК. Показано, что при обработке водного раствора МФК озоном среда реакционной смеси изменяется со слабо-щелочной на кислую среду, что обусловлено образованием МК, БК, CO_2 и др. продуктов.