

Введение В настоящее время химическая и нефтехимическая промышленность занимает одно из ведущих мест в экономике развитых стран. Валовый объем мирового производства химической промышленности составляет около 2 триллионов долларов США в год (в 2004 г. объём 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 «Нижекамскнефтехим» характеризуются высокой нагрузкой по органике, при этом ХПК (химическое потребление кислорода) варьирует от 30 000 до 450 000 мг O₂/дм³ и высокой щелочностью (рН 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 рН модельной смеси соответственно составляют 46200 мг O₂/дм³ и 12,8. Проведены работы по очистке стока от АЦФ, стирола, ЭБ и МФК с регистрацией процесса окисления по показателю рН 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 мг O_2 /дм³. В случае, если ХПК анализируемой пробы превышает 1500 мг O_2 /дм³, 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, мг O_2 /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 углеводородов 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 пропилена. Озонирование сточной воды в присутствии перекиси водорода с концентрацией 0.025 % мас. Расход озон-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 оС.

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