



УДК 628.315

Андреева С.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: saandreeva@mail.ru

Хузиахметова К.Р. – студент

E-mail: Karina261996@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Каталитические методы очистки сточных вод производства стирола и оксида пропилена на действующем предприятии

Аннотация

Статья посвящена исследованию оптимальных условий каталитического распада соединений пероксидов в сточных водах производства стирола и оксида пропилена, обеспечивающих повышение доступности стоков для биодegradации. Показана возможность деструкции пероксидов в нейтральной и кислой среде сточных вод в присутствии катализатора. Исследовано термическое разложение пероксидных соединений с использованием ионов железа Fe(II). Предложенные методы деструкции пероксидов позволяют достигнуть высокой степени очистки стоков от данных компонентов, и использовать в дальнейшей доочистке стоков биологические способы обезвреживания.

Ключевые слова: сточные воды, соединения пероксидов, окисление, катализатор, степень очистки, химический состав, исследования, термическое разложение, металлы переменной валентности, каталитическая активность.

Введение

Сточные воды, сбрасываемые предприятиями в водоемы или на факельное сжигание, создают много экологических проблем. Решение проблемы экологической защиты такими способами и методами становится экономически нецелесообразным, если не сказать жестче – недопустимыми. Ужесточение экологических норм вынуждает предприятие уделять достойное внимание решению проблемы качественной очистки образующихся сточных вод при сбросе их в естественные природные водоемы. Проблемными моментами здесь являются то, что состав стоков многокомпонентный и непостоянный, а также экономические затраты на технологические установки и применяемые реагенты весьма значительны [1, 2]. Кроме этого разнообразие систем очищаемой воды по химическим компонентам в составе и способу их образования вызывает необходимость проведения исследований с учетом условий производства конкретного предприятия.

Основная часть

На производстве стирола и оксида пропилена образуются сточные воды многокомпонентного смеси. Сложность очистки таких стоков связана с высоким содержанием органических составляющих и пероксидных соединений, которые препятствуют очистке стоков на станциях биологической очистки [1, 2, 3]. В связи с этим был изучен состав сточных вод возникающих на стадии окисления этилбензола. Исследования показали, что перекисные соединения присутствуют в стоках в двух видах – это гидропероксид этилбензола и пероксид водорода.

Пероксиды являются высокоактивными химическими веществами, вследствие чего пагубно воздействуют на активный ил в системе биологической очистки сточных вод. Для исключения уничтожающего воздействия на колонии бактерий и простейших организмов в составе активного ила пероксидсодержащие стоки необходимо обезвреживать в условиях локальной очистки.

Способы, которые достаточно часто используются для очистки сточных вод от перекисных соединений, описаны в литературе [4, 5]. Авторы [6] указывают на то, что в реакциях разложения пероксидов применяются катализаторы. Чаще всего агентом в каталитических комплексах используются металлы, валентность которых переменна. И именно ионы железа проявляют себя наиболее активно в процессах, которые они катализируют.

Необходимо сказать, что исследуемым материалом являлись стоки, образующиеся на базе действующего предприятия. Для эксперимента применялись образцы существующих стоков производства стирола и оксида пропилена с высоким содержанием органических примесей и компонентов пероксидов органического и неорганического происхождения с содержанием в пределах 0,055-0,21 моль/л. В качестве каталитического агента использовался сульфат железа (FeSO_4).

Целью работы являлось изучение и подбор условий каталитического окисления пероксидных соединений в сточных водах.

В начале испытаний, на первом этапе экспериментального исследования, изучалось влияние водородного показателя pH среды очищаемой воды на методы каталитического окисления пероксидных компонентов стоков в условиях нормальных температур и барометрического давления с использованием железа в составе каталитического комплекса. Анализ и обработка полученных данных эксперимента первого этапа работы (рис. 1) показали, что пероксидные соединения разлагаются наиболее интенсивно в условиях среды, где водородный показатель сточных вод $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 7$. Анализируя результаты хода эксперимента, обнаружено, что скорость разложения соединений пероксидов в среде с повышенным уровнем показателя pH ($\text{pH} = 12$) оказалась очень низкой. Неэффективность разложения таких соединений в щелочной среде обоснована переходом иона железа в трехвалентное состояние, в частности в гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Подтверждением того является выпадение осадка красновато-коричневого цвета, что представляет собой качественную реакцию на ион Fe^{3+} .

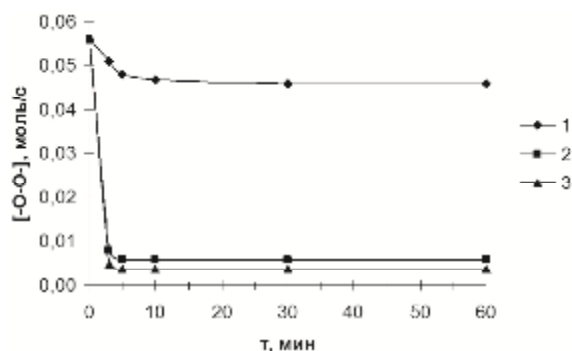


Рис. 1. Кинетические кривые разложения пероксидов в среде сточных вод.
 $T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 – $\text{pH} = 12$; 2 – $\text{pH} = 7$; 3 – $\text{pH} = 3$

Таким образом, определив, что результат быстрого разложения перекисных соединений каталитического окисления таких компонентов стоков наиболее высок в кислой и нейтральной среде, последующие исследования проводились на образцах сточных вод с $\text{pH} = 7$ и $\text{pH} = 3$. На основе этих образцов изучалось влияние содержания ионов железа (Fe^{2+}) в каталитическом комплексе на степень деструкции пероксидов.

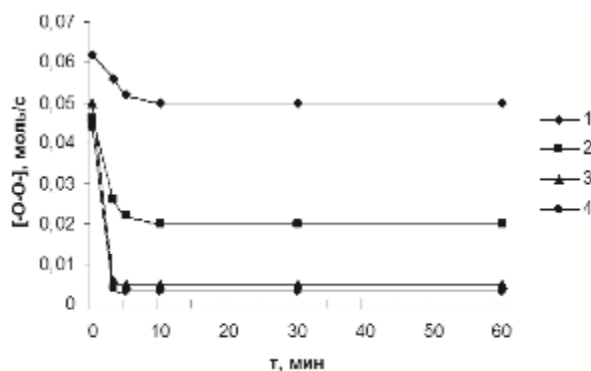


Рис. 2. Кинетические кривые разложения пероксидов в среде сточных вод.
 $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $[\text{Fe}^{2+}]$, моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1 \cdot 10^{-2}$; 4 – $5 \cdot 10^{-2}$

Второй этап эксперимента проводился с образцом сточной воды с $pH=7$, то есть в нейтральной среде. В ходе эксперимента изучалось и анализировалось изменение содержания каталитического компонента в процессе окисления пероксидных составляющих стока. Основные результаты проведенных экспериментов отображены на рис. 2, из которого видно, что наиболее высокие значения уровня интенсивности разложения пероксидов в условиях каталитического окисления обнаруживаются при мольном соотношении компонентов пероксида и катализатора 1:1.

На третьем этапе исследований изучалось влияние содержания ионов железа (II) на уровень каталитического окисления пероксидных составляющих сточных вод в условиях низкого значения показателя pH (рис. 3). Эксперимент показал, что в сточной воде с низким водородным показателем pH (среда кислая), даже при незначительном содержании компонента катализатора (Fe^{2+}), уровень разложения пероксидов может находиться в пределах 98 %, при условии длительности их окисления катализатором не менее 30 минут, что говорит о том, что каталитическая активность железа значительно выше в кислой среде.

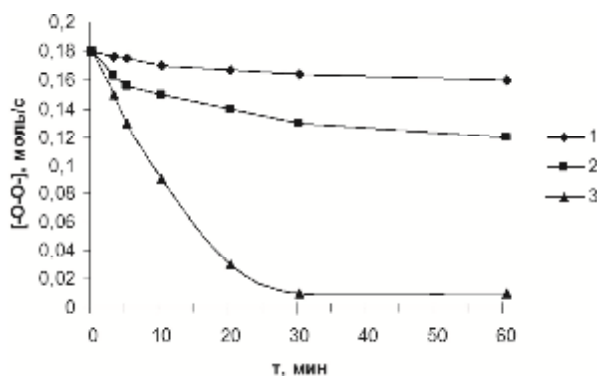


Рис. 3. Кинетические кривые разложения пероксидов в среде сточных вод.
 $T=20^{\circ}C$, $pH=3$, $[Fe^{2+}]$, моль/л: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1 \cdot 10^{-2}$

Четвертым этапом эксперимента являлись изучение воздействия повышения уровня температуры на интенсивность окисления перекисных компонентов стоков. Такой эксперимент проводился с образцом стока имеющим кислую реакцию среды ($pH=3$). Результаты работы отображены в таблице. В ходе проведения экспериментов были изучены и опробованы различные сочетания температуры и концентрации катализатора. Из полученных результатов видно, что катализатор проявляет себя наиболее активно при высоких температурах, так же при высоких концентрациях иона железа и при совместном сочетании высоких температур и высоких концентраций каталитического агента.

Таблица

Влияние температуры и концентрации ионов железа в катализаторе на степень разложения пероксидов в среде сточных вод, $[O-O]=0,21$ моль/л, $pH=3$

Концентрация Fe^{2+} , моль/л	Степень разложения, %		
	10 мин	30 мин	60 мин
$T=25^{\circ}C$			
$1 \cdot 10^{-2}$	9	12	20
$2 \cdot 10^{-1}$	95	97	97
$T=30^{\circ}C$			
$6 \cdot 10^{-3}$	12	19	
$5 \cdot 10^{-2}$	90	92	92
$T=50^{\circ}C$			
$6 \cdot 10^{-3}$	29	97	99
$1 \cdot 10^{-2}$	75	97	99
$T=70^{\circ}C$			
$1 \cdot 10^{-3}$	9	14	18
$6 \cdot 10^{-3}$	99	100	100

Эксперименты подтвердили, что для эффективной очистки стоков соотношение концентрации катализатора и пероксидов должно быть 1:1. Кроме этого, эксперимент указал на то, что температурное воздействие способствует деструкции пероксидов. Так, например, при температуре 70⁰С для 99 % степени разложения достаточно 10-ти минутного температурного воздействия.

Заключение

Был получен ответ на конкретно поставленную задачу добиться устойчивого и полного разложения пероксидов в среде многокомпонентных сточных вод производства стирола о оксида пропилена. При этом изучили влияние содержания каталитического агента и температурного режима.

Оптимальные условия каталитического разложения пероксидов сточных вод образующихся в производстве стирола и оксида пропилена возможны при:

- снижении уровня pH до значений 3-7;
- достижении мольного соотношения концентраций пероксидов и катализатора 1:1;
- термической деструкции пероксидов в условиях каталитического окисления в течение 30 минут.

Это позволит произвести качественную биологическую доочистку сточных вод производства стирола и оксида пропилена от органических соединений методами биодеградации.

Список библиографических ссылок

1. Андреева С.А. Хузиахметова К.Р. Комплексный подход к очистке высококонцентрированных сточных вод // Известия КГАСУ, 2015, № 4. – С. 223-230.
2. Бродский В.А., Кондратьева Е.С., Якушин Р.В., Курбатов А.Ю., Артёмкина Ю.М. Анализ перспективных физико-химических методов обработки и обезвреживания воды, содержащей высокотоксичные химические вещества и микроорганизмы // Химическая промышленность сегодня, 2013, № 2. – С. 52-56.
3. Андреева С.А., Наумов С.В. Повышение экологической безопасности в решении вопросов очистки стоков. В сборнике: Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии Сборник научных трудов I Международной научно-практической конференции, 2015. – С. 125-126.
4. Пат. РФ № 2264988 (2005). Способ очистки концентрированных сточных вод. 27.11.2005.
5. Современные технологии очистки природных и сточных вод. – Курск: ЮЗГУ, 2011.
6. Андреева С.А., Гайфуллин А.А., Преображенская Т.Н., Харлампиди Х.Э. Разложение пероксидов в сточных водах. Депонированная рукопись № 1989-В2002 15.11.2002.
7. Гайфуллин А.А., Тунцева С.Н., Гайфуллин Р.А., Преображенская Т.Н., Харлампиди Х.Э. Сравнительная оценка методов разложения пероксидов в сточных водах // Вестник казанского технологического университета, 2011, Т. 15, № 18. – С. 40-43.
8. Гайфуллин А.А., Тунцева С.Н., Гайфуллин Р.А., Преображенская Т.Н., Харлампиди Х.Э. Сравнительная оценка методов разложения пероксидов в сточных водах // Вестник казанского технологического университета, 2012, Т. 15, № 18. – С. 36-39.

Andreeva S.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: saandreeva@mail.ru

Khuziakhmetova K.R. – student

E-mail: Karina261996@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Catalytic methods of wastewater treatment from the production of styrene and propylene oxide at the operating enterprise

Resume

Tighter environmental regulations forced the company to pay proper attention to solving the problem of high-quality treatment of wastewater at the discharge of their in natural bodies of water. The problem here is that the composition of waste is multicomponent and unstable, as well as the economic costs of processing plants and the reagents are significant. In addition, a variety of purification systems of treated water for chemical components in the composition and method of their origin causes the need for research based on specific conditions of production enterprises. The article investigates the optimal conditions for the catalytic decomposition of peroxide compounds waste water production of styrene and propylene oxide, providing increased availability for biodegradation of waste. The possibility of degradation of peroxides in neutral and acidic media wastewater in presence of a catalyst. The thermal decomposition of peroxide compounds using ferric ions Fe (II). The proposed methods allow the destruction of peroxides to achieve a high degree of purification of waste water from these components, and produce high-quality biological refining of manufacturing water production of styrene and propylene oxide by means of organic compounds biodegradation.

Keywords: waste water, peroxy compounds, oxidation, catalyst purification rate, concentration, chemical composition studies, thermal decomposition, the variable valence metal, the catalytic activity.

Reference list

1. Andreeva S.A., Huziahmetova K.R. A comprehensive approach to cleaning highly concentrated wastewater // Izveitiya KGASU, 2015, № 4. – P. 223-230.
2. Brodsky V.A., Kondratiev E.S., Jakushin R.V., Kurbatov A.Y., Artemkina J.M. Analysis of promising physical and chemical methods of treatment and disposal of water containing toxic chemicals and micro-organisms // Himicheskaya promshlennost segodnya, 2013, № 2. – P. 52-56.
3. Andreeva S.A., Naumov S.V. Increase of ecological safety in dealing with wastewater treatment issues. In: Recent life and environmental security problems Collection of scientific works of the I International scientific-practical conference, 2015. – P. 125-126.
4. Pat. RF № 2264988 (2005). A method for purifying the concentrated wastewater, 27.11.2005.
5. Modern technologies of natural and waste waters. – Kursk: SWSU, 2011.
6. Andreev S.A., Gayfullin A.A., Preobrazhenskaya T.N., Kharlampidi J.E. Decomposition of the peroxides in the effluent. Deposited manuscript, № 1989, 2002, 15.11.2002.
7. Gayfullin A.A., Tuntseva S.N., Gaifullin R.A., Preobrazhenskaya T.N., Kharlampidi J.E. Comparative evaluation of methods of decomposition of peroxide in the wastewater // Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo Universiteta, 2012, T. 15, № 18. – P. 40-43.
8. Gayfullin A.A., Tuntseva S.N., Gaifullin R.A., Preobrazhenskaya T.N., Kharlampidi J.E. Comparative evaluation of methods of decomposition of peroxide in the wastewater // Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo Universiteta, 2012, T. 15, № 18. – P. 36-39.