



УДК 628.315

**Андреева Светлана Александровна**

кандидат технических наук, доцент

E-mail: [saandreeva@mail.ru](mailto:saandreeva@mail.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

**Хузиахметова Карина Рустамовна**

инженер

E-mail: [karina261996@mail.ru](mailto:karina261996@mail.ru)

**ООО «ИтильСтройСервис»**

Адрес организации: 420049, Россия, г. Казань, ул. Нурсултана Назарбаева, д. 10

### **Исследование процесса очистки сточных вод от растворимых пероксидных соединений производства стирола и оксида пропилена**

#### **Аннотация**

*Постановка задачи.* Целью исследования является изучение процесса разложения пероксидных соединений с наличием щелочных реагентов в составе сточных вод при производстве стирола и оксида пропилена, повышающих эффективность биodeградации стоков.

*Результаты.* На базе действующего нефтехимического предприятия изучены процессы разложения пероксидных соединений при добавлении щелочных реагентов в производственные сточные воды, изначально имеющих кислую реакцию среды. Установлено стабильное снижение концентрации пероксидов в сточных водах при предварительной химической очистке до подачи стоков на биоочистные установки

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в установлении необходимости применения химических методов очистки сточных вод, действующего нефтехимического предприятия, до подачи подготовленных стоков на биологическую очистку. Процесс разложения пероксидов в стоках определяется в большей степени щелочностью среды стоков. Разложение пероксидов в кислом стоке возможно путем его защелачивания концентрационное соотношение процесса разложения пероксидов составляет 1:1. Повышение температуры реакции разложения пероксидов до 100<sup>0</sup>С значительно повышает эффективность очистки.

**Ключевые слова:** сточные воды, пероксидные соединения, степень очистки, концентрация, химический состав.

#### **Введение**

Высокий уровень загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы объясняется растущими темпами производственных выбросов действующих промышленных предприятий. Для поддержания нормативного уровня возможного загрязнения окружающей среды необходимо широкое применение комплексных методов обработки и утилизации загрязняющих веществ на основе новых подходов к зарекомендовавшим себя способам и методам очистки [1-3].

Биохимическую очистку производственных сточных вод относят к числу наиболее эффективной, качественной и экологически безопасной. Однако, например, при производстве стирола и оксида пропилена, на многих действующих предприятиях применение биологических методов очистки сталкивается с определенными трудностями и сточные воды не подвергаются очистке, а направляются на сжигание. Такое решение является экологически опасным и экономически нецелесообразным [4-6].

Изучение применяемых на действующих производствах промышленных методов очистки сточных вод позволяет систематизировать возможности химических и биологических методов очистки за счет комплексного сочетания наиболее эффективных возможностей этих методов и разработки правильной технологической цепочки в сложившейся последовательности их применения.

Наличие пероксидов в сточных водах производства стирола и оксида пропилена препятствует отведению таких вод на систему биологической очистки предприятия в связи с отравляющим эффектом пероксидами при их взаимодействии с активным илом [7-9].

#### **Актуальность проблемы повышения эффективности очистки промышленных сточных вод**

Задача очистки сточных вод, спускаемых в водоемы химическими предприятиями часто сложно решать стереотипными методами по разным причинам:

- разнообразие компонентного состава и факторов образования химических загрязнителей;
- непостоянство и нестабильность стоков по химическому составу во времени;
- особенности технологических процессов, связанных с прохождением большого количества побочных реакций;
- необходимость использования дорогостоящего технологического оборудования и применяемых реагентов;
- сложность выдержки стабильности технологии процессов очистки стоков.

К тому же, в настоящее время при очистке стоков на первый план выходит проблема экологичности каждого конкретного технологического процесса на конкретном предприятии, в виду необходимости выполнения регенерации используемых реактивов, переработки и захоронения отходов [10, 11].

Для решения вышеназванных и других проблем следует создавать и внедрять новые эффективные и экономичные технологии очистки сточных вод, внедрение которых должно привести значения показателей характеристик состава сбрасываемой воды в соответствие с допустимыми показателями составляющих ее компонентов.

Следует отметить, что, хотя система биологической очистки, являющейся наиболее перспективным направлением, однако она часто не может работать с полной эффективной отдачей, поскольку:

- в сточных водах содержится слишком большое количество компонентов органической части;
- многие органические компоненты очищаемых сточных вод являются высокотоксичными и отравляют активный ил;
- зачастую в составе сточных вод содержится компонент, который препятствует биологическому окислению остальных примесей стоков.

По этому системы биологической очистки «захлебываются» и делают проблематичным приведения качества очищаемой воды в соответствии с требуемым экологическим и безопасным нормативам.

Для оценки качества очистки сточных вод действующими нормативами определены два показателя – БПК (биологическое потребление кислорода) и ХПК (химическое потребление кислорода). Показатель БПК отражает концентрированность стоков и показывает необходимое количество кислорода для минерализации органических компонентов сточных вод микроорганизмами в системе биологической очистки. Для наиболее точной характеристики концентрации растворенных органических веществ в промышленных сточных водах, имеющих в своем составе труднодоступные, высокотоксичные вещества, определяется показатель ХПК [12, 13].

#### **Исследование процессов химической и биологической очистки промышленных сточных вод**

В виду того, что показатель ХПК сточных вод на химических предприятиях может подниматься до 80 г/л, то биологические методы очистки не срабатывают, что логически приводит к необходимости предварительной очистки сточных вод химическими методами, которыми сточные воды будут подготовлены к дальнейшей качественной и эффективной биологической очистке.

Сточные воды производства стирола и оксида пропилена характеризуются большим количеством органической части (ХПК = 54-68 г O<sub>2</sub>/л) и наличием в своем составе пероксидных соединений, отравляющих активный ил системы биологической очистки

сточных вод данного производства, в результате чего сточные воды сжигаются факельным способом, нанося огромный экологический вред атмосфере продуктами неполного сгорания.

Изучив состав сточных вод производства стирола и оксида пропилена, было выявлено, что пероксидные соединения содержатся в пяти из семи локальных стоков с разных стадий производства, причем четыре из этих стоков имеют щелочную реакцию среды и один – кислую реакцию среды, составляющий половину нормы сброса этих стоков на сжигание (табл. 1). При экспериментальных наблюдениях за образцами реальных стоков было обнаружено, что концентрация пероксидов сточных вод с высоким показателем рН во времени не постоянна и снижается при хранении. Так же было констатировано, что концентрация пероксидов в составе стока с кислой реакцией среды неизменна во времени даже при нагреве сточной воды. В связи с этим, предметом проводимых исследований явились стоки со щелочной реакцией среды.

Таблица 1

### Основные показатели сточных вод производства стирола и оксида пропилена

Пробы сточной воды	Показатели					
	ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	[-OO-], моль/л	Щелочность, г-экв/л		Содержание кислот, г-экв/л	рН
			сильные основания	слабые основания		
Экспериментальный блок 1						
1	25250	0,23	-	-	0,13	3,45
2	54430	0,24	0,81	0,45	-	12,12
3	51900	0,22	0,38	0,54	-	12,40
4	2940	0,03	0,28	0,56	-	9,88
5	24630	0,06	0,11	0,24	-	10,59
Экспериментальный блок 2						
1	25100	0,08	-	-	0,04	3,42
2	41575	0,16	0,37	0,51	-	12,29
3	75640	0,26	0,54	0,61	-	12,30
4	15635	0,02	0,42	0,47	-	11,10
5	38870	0,23	0,46	0,62	-	12,20
Экспериментальный блок 3						
1	26850	0,26	-	-	0,13	3,78
2	61400	0,27	0,85	0,55	-	12,20
3	53700	0,11	0,14	0,67	-	11,80
4	4898	0,07	0,13	0,46	-	9,75
5	28560	0,09	0,09	0,32	-	10,70

Таблица 2

### Влияние концентрации реагента на степень разложения пероксидов в образце № 1

Сточная вода образец № 1	Добавляемый реагент	Создаваемый показатель рН	Концентрация реагента в растворе сточной воды, моль/л	Степень разложения пероксидов за время эксперимента, %		
				5 мин	30 мин	60 мин
				Карбонат натрия	7,1	0,14
9,0	0,18	51,9	82,2		85,6	
9,6	0,25	72,0	87,0		87,9	
Гидроксид аммония	4,1	0,14	11,9	22,1	24,0	
	4,6	0,21	47,9	66,0	71,9	
	9,4	0,41	77,5	83,0	86,1	
Гидроксид натрия	7,3	0,14	0	0	0	
	11,1	0,20	71,2	84,6	89,0	
	12,1	0,39	83,1	85,9	89,1	

Выявленное разложение пероксидов в щелочных образцах сточных вод, привело к необходимости постановки серии экспериментов с целью изучения возможности разрушения стойкой формы пероксидов кислого стока, путем защелачивания образца. В эксперименте использовали карбонат натрия, гидроксиды аммония и натрия. Эксперимент проводился при температуре 50 °С. В ходе эксперимента установлено, что природа реагента не имеет существенного влияния на степень разложения пероксидных соединений, но, однако, показатель кислотности (рН) в пределах от 9 до 12 позволяет достигнуть 89 %-ного распада пероксидов (табл. 2)

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что процесс разложения пероксидов идет с разными участками скоростей, это может указывать на изменение механизма реакции, или о нахождении в сточной воде пероксидов, относящихся к разным классам химических соединений и соответственно имеющих различные скорости распада.

В процессе экспериментальных исследований было установлено, что в сточной воде содержатся пероксид водорода и гидропероксид этилбензола. В связи с этим дальнейший эксперимент продолжался на модельных растворах, которые готовились на щелочном стоке (проба № 2) в первом случае с добавлением пероксида водорода, во втором случае с добавлением гидропероксида этилбензола, в третьем случае в пробу сточной воды добавлялись и пероксид водорода и гидропероксид этилбензола. Эксперимент на модельных растворах подтвердил, что реакция разложения пероксида водорода идет быстрее, чем разложение гидропероксида (табл. 3).

Таблица 3

**Разложение пероксида водорода и гидропероксида этилбензола  
в модельном растворе при T=50°C, T=70°C, pH=11,3**

Модельный раствор	T, °C	Время эксперимента, мин	Концентрация пероксида, моль/л
Сточная вода проба № 5 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	0	0,180
		5	0,070
		10	0,030
		30	0,020
		60	0
	70	0	0,180
		5	0,030
		10	0,010
		30	0
		60	0
Сточная вода проба № 5 + ГПЭБ	50	0	0,065
		5	0,064
		10	0,063
		30	0,060
		60	0,059
	70	0	0,065
		5	0,058
		10	0,050
		30	0,045
		60	0,030
Сточная вода проба № 5 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ГПЭБ	50	0	0,18
		5	0,080
		10	0,060
		30	0,050
		60	0,050
	70	0	0,18
		5	0,080
		10	0,060
		30	0,040
		60	0,030

Данные табл. 3 указывают на необходимость повышения температуры процесса разложения пероксидов в щелочной среде. Дальнейшие эксперименты проводились при более высоких температурах с реальными пробами сточных вод.

Все это позволило выявить сложность разложения пероксидов из-за большого количества свободной щелочи. Экспериментально было обнаружено при добавлении щелочного реагента в сточную воду с кислой реакцией среды, часть реагента связывается с другими компонентами стока. По всей видимости, органические кислоты, содержащиеся в стоке с кислой реакцией среды (рН стока варьируется в пределах 3,2-3,7) вступают в химическую реакцию со щелочью, образуя соли органических кислот. При потенциометрическом титровании эта доля щелочи всегда оказывается постоянной, а оставшаяся доля оказывается избыточной и оттитровывается как сильное основание (табл. 4).

Таблица 4

#### Зависимость разложения пероксидов от общей щелочности в стоке

Порядковый номер	Показатель рН	Щелочность, г-экв/л			Степень разложения, % моль
		общая	сильные основания	слабые основания	
1	8,41	0,18	0	0,18	15
2	10,30	0,22	0,03	0,18	88
3	11,17	0,27	0,11	0,19	89
4	11,31	0,35	0,14	0,22	85
5	12,54	0,52	0,28	0,20	79
6	12,11	0,79	0,65	0,19	47

Эксперимент проводился со сточной водой Проба № 1 концентрация пероксида составляла 0,32 моль/л, температура эксперимента – 20°C, щелочной реагент – NaOH

Все это дает основание утверждать, что величина рН не позволяет определить содержание оснований в стоках производства стирола и оксида пропилена. При повышении показателя рН=10 связь между концентрацией свободной щелочи и определяемым значением рН теряется.

Наибольшее разложение пероксидных соединений в сточных водах (проба № 1) происходит при мольном соотношении «пероксид-щелочь» составляет 1:1. Причем, и при уменьшении, и при увеличении количества щелочи имеет место замедление распада пероксидов.

Эксперименты были продублированы на модельных растворах, например, на водном растворе пероксида водорода. Щелочь, добавляемая в водный раствор, оставалась не связанной и оттитровывалась потенциометрически в виде сильного основания. При разложении пероксида водорода установлено, что степень разложения в щелочной среде так же комплексным образом зависит от концентрации щелочи (табл. 5).

Таблица 5

#### Разложение пероксида водорода в модельном растворе

Порядковый номер	Щелочность, г-экв/л		Степень разложения, %
	общая	сильные основания	
Т=20°C			
1	0,05	0,05	5
2	0,16	0,16	24
3	0,30	0,30	8
Т=50°C			
1	0,05	0,05	-
2	0,16	0,16	69
3	0,30	0,30	58

Экспериментальными исследованиями определена причина малых скоростей распада пероксидов в сточных водах производства стирола и оксида пропилена, это объясняется высокой щелочностью исследуемых стоков.

При нагреве стоков до температуры 100 °С достигается полное разложение пероксидов через 20 минут после начала опыта. Это позволяет утверждать, что ускорению разложения пероксидов способствует повышение температуры.

По результатам исследований разработаны рекомендации по применению термического разложения пероксидных соединений в среде сточных вод с высоким показателем щелочности.

Практическое внедрение полученных результатов данного научного исследования позволяет снизить количество сбрасываемых на сжигание сточных вод с 7 т/час до 3 т/час при отправке стоков в систему биологической очистки сточных вод.

### **Заключение**

1. Установлена необходимость применения химических методов очистки сточных вод, действующего нефтехимического предприятия, до подачи стоков на биологическую очистку.
2. Концентрация пероксидов снижается с течением времени в стоках со щелочной средой.
3. Концентрация пероксидов в стоках с кислой средой остается практически неизменной даже при нагревании.
4. Показатель рН не является информативным для определения уровня содержания щелочных реагентов в стоках, а высокие значения рН (более 10) не говорят о реальной щелочности среды стоков.
5. Процесс разложения пероксидов в стоках определяется в большей степени щелочностью среды стоков. Разложение пероксидов в кислом стоке возможно путем его защелачивания.
6. Концентрационное соотношение процесса разложения пероксидов составляет 1:1.
7. Повышение температуры реакции разложения пероксидов до 100°С значительно повышает эффективность очистки.

### **Список библиографических ссылок**

1. Srinivasan A., Viraraghavan T. Biological processes for removal of oil from wastewater – a review // *Fresenius Environmental Bulletin*. 2007. V. 16. № 12A. P. 1532–1543.
2. Rysbek A. B., Tynykulov M. K., Salgozhaeva G. M. The analysis of different methods of biological wastewater treatment // *Modern Science*. 2017. № 2. P. 23–25.
3. Носенко М. О., Шевцов М. Н. К вопросу о загрязнении окружающей среды нефтепродуктами Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. 2006. Т. 1. С. 430–432.
4. Швецов В. Н., Морозова К. М., Пушников М. Ю., Киристаев А. В., Семенов М. Ю. Перспективные технологии биологической очистки сточных и природных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2005, № 12-2. С. 17–25.
5. Чертков М. П. Применение биологических методов очистки воды при водоподготовке и очистке сточных вод // *Российский Инженер*. 2017. № 1 (7). С. 44–49.
6. Швецов В. Н. Развитие биологических методов очистки производственных сточных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2004. № 2. С. 30–33.
7. Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников В. А. Разработка технологических решений для очистки сточных вод от загрязнений органической природы // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 4 (88). С. 16–19.
8. Ягафарова Г. Г., Аминова А. Ф., Сухарева И. А., Хангильдина А. Р., Хангильдин Р. И. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений // *Вода: химия и экология*. 2016. № 1. С. 24–29.
9. Kardash M. M., Fedorchenko N. B., Fedorchenko A. A. Problems of wastewater treatment and methods of solving them // *Fibre Chemistry*. 2003. V. 35. № 1. P. 79–82.
10. Мухаматдинова А. Р., Сафаров А. М., Магасумова А. Т., Хатмуллина Р. М. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды // *Георесурсы*. 2012. Т. 50. № 8. С. 46–50.

11. Бусарев А. В., Селюгин А. С., Гареев Б. М. К вопросу использования нанотехнологий для глубокой очистки сточных вод : сб. ст. мат. научно-практ. конф. – Prospects for the development of fundamental and applied science. Т. 2. Прага (Чешская Республика), 2016. С. 12–18.
12. Хенце М., Армозе П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. М. : Мир, 2006. 480 с.
13. Ishak S., Malakahmad A., Isa M. H. Refinery wastewater biological treatment: A short review // Journal of Scientific & Industrial Research. April 2012. Vol. 71. P. 251–256.

**Andreeva Svetlana Aleksandrovna**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: [saandreeva@mail.ru](mailto:saandreeva@mail.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

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

**Khuziakhmetova Karina Rustamovna**

engineer

E-mail: [karina261996@mail.ru](mailto:karina261996@mail.ru)

**LLC «ItilStoryServis»**

The organization address: 420049, Russia, Kazan, Nursultana Nazarbaeva st., 10

**Investigation of the process of wastewater treatment from soluble peroxide compounds of production of styrene and propylene oxide**

**Abstract**

*Problem statement.* The aim of the study is to study the process of decomposition of peroxide compounds with the presence of alkaline reagents in the composition of wastewater in the production of styrene and propylene oxide, which increase the efficiency of biodegradation of wastewater.

*Results.* On the basis of the existing petrochemical plant, the processes of decomposition of peroxide compounds were studied by adding alkaline reagents to industrial wastewater, which initially had an acidic reaction medium. A stable decrease in the concentration of peroxides in wastewater was established during chemical pre-treatment prior to the supply of effluents to bioremediation plants.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry is to establish the need to apply chemical methods for wastewater treatment of the existing petrochemical plant before submitting the prepared effluents for biological treatment. The decomposition of peroxides in acidic waste is possible by alkalizing it. The concentration ratio of the decomposition of peroxides is 1:1. Increasing the reaction temperature of peroxide decomposition to 100 °C significantly increases the cleaning efficiency.

**Keywords:** wastewater, peroxide compounds, degree of purification, concentration, chemical composition.

**References**

1. Srinivasan A., Viraraghavan T. Biological processes for removal of oil from wastewater – a review // Fresenius Environmental Bulletin. 2007. V. 16. № 12A. P. 1532–1543.
2. Rysbek A. B., Tynykulov M. K., Salgozhaeva G. M. The analysis of different methods of biological wastewater treatment // Modern Science. 2017. № 2. P. 23–25.
3. Nosenko M. O., Shevtsov M. N. On the issue of environmental pollution by oil products New ideas of the new century: materials of the International Scientific Conference FAD TOGU. 2006. T. 1. P. 430–432.
4. Shvetsov V. N., Morozova K. M., Pushushnikov M. Yu., Kiristaev A. V., Semenov M. Yu. Perspective technologies of biological treatment of waste and natural waters // Vodospabgenie i sanitarnaya tehnik. 2005, №. 12-2. P. 17–25.

5. Chertkov M. P. The use of biological methods of water purification in water treatment and wastewater treatment // *Rossiyskiy ingener*. 2017. №. 1 (7). P. 44–49.
6. Shvetsov V. N. The development of biological methods of industrial wastewater treatment // *Vodosnabgenie i sanitarnaya tehnika*. 2004. № 2. P. 30–33.
7. Ilyin V. I., Brodsky V. A., Kolesnikov V. A. Development of technological solutions for wastewater treatment from pollution of organic nature // *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabgenie*. 2015. № 4 (88). P. 16–19.
8. Yagafarova G. G., Aminova A. F., Sukhareva I. A., Hangildina A. R., Hangildin R. I. Development of a method for purifying waste water from hardly oxidizable organic compounds // *Voda: himiya i ekologiya*. 2016. № 1. P. 24–29.
9. Kardash M. M., Fedorchenko N. B., Fedorchenko A. A. Problems of wastewater treatment and methods of solving them // *Fibre Chemistry*. 2003. V. 35. № 1. P. 79–82.
10. Mukhamatdinova A. R., Safarov A. M., Magasumova A. T., Khatmullina R. M. Assessment of the impact of petrochemical enterprises on the environment. *Georesursy*. 2012. V. 50. № 8. P. 46–50.
11. Busarev A. V., Selyugin A. S., Gareev B. M. To the use of nanotechnology for waste water treatment : proceedings of the scientific-practical conference. – Prospects for the development of fundamental and applied science. Vol. 2. Prague (Czech Republic), 2016. P. 12–18.
12. Khentse M., Armoze P., La-Kur-Yansen Yi., Arvan E. Wastewater treatment. M. : Mir, 2006. 480 p.
13. Ishak S., Malakahmad A., Isa M. H. Refinery wastewater biological treatment: A short review // *Journal of Scientific & Industrial Research*. April 2012. Vol. 71. P. 251–256.