

УДК 628.34

DOI: 10.17277/voprosy.2024.02.pp.007-013

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ БИОРЕЗИСТЕНТНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Р. А. Азматова, И. С. Глушанкова

*ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», Пермь, Россия*

Ключевые слова: биорезистентные вещества; нефтехимическая промышленность; процесс Фентона; сточная вода.

Аннотация: Исследовано влияние ионов железа (II) и пероксида водорода на очистку сточных вод нефтехимического производства. Разработан метод локальной очистки сточных вод нефтехимических производств. Определены оптимальные условия проведения очистки и оптимальный состав реактива Фентона. На основании экспериментальных данных установлена возможность применения реактива Фентона для локальной очистки сточных вод производства этилена и пропилена и разработана технологическая схема данного процесса.

Введение

Нефтехимическая промышленность – одна из наиболее динамично развивающихся областей РФ. Согласно исследованиям, в 2019 году объем производства нефтехимической продукции на отечественном рынке составлял 7,6 млн т в год, а к 2035 году, по оценке аналитиков, достигнет 17 млн т в год [1]. Увеличение объема производства более чем в 2 раза повлечет за собой рост объема образующихся при этом сточных вод, содержащих органические вещества.

Анализ условий формирования и очистки сточных вод одного из крупных нефтехимических предприятий показал, что одной из наиболее труднорешаемых проблем является очистка сточных вод производства этилена и пропилена, так как стоки данного производства характеризуются высоким содержанием биорезистентных примесей, таких как фенол, бензол, толуол, сброс которых в общий поток и подача на очистные сооружения осложняют их работу и снижают эффективность очистки [2].

Азматова Римма Айдаровна – аспирант кафедры «Охрана окружающей среды», e-mail: gimma.azmatova@yandex.ru; Глушанкова Ирина Самуиловна – доктор технических наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды»; ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, Россия.

Целесообразно подвергать такие стоки предварительной локальной физико-химической очистке.

Анализ научно-технической информации по методам очистки аналогичных стоков показал, что для более глубокого процесса очистки используются целый ряд окислительных методов, наиболее известные из которых – озонирование, фотокатализ, электроокисление, жидкофазное окисление, окисление в сверхкритических условиях и др. [3]. Тем не менее данные способы в силу специфических условий эксплуатации, значительных инвестиций и энергозатрат не нашли широкого распространения на отечественном рынке.

В последнее время большое внимание уделяется вопросам очистки сточных вод, содержащих органические примеси, окислением перекисью водорода в присутствии катализатора, в качестве которого чаще всего используются ионы двухвалентного железа. Наибольшее распространение получил реактив Фентона – смесь H_2O_2 и Fe^{+2} . Ключевыми преимуществами, которые делают процесс Фентона превосходящим другие процессы, являются его способность разлагать стойкие органические загрязнители, проведение этого процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также высокая скорость реакции [4].

Известно применение процесса Фентона для очистки фенолсодержащих сточных вод в нефтедобывающей и деревообрабатывающей промышленности [5, 6]. Исследования продемонстрировали снижение содержания фенола до нормативных показателей качества.

Окисление Фентона – сложный физико-химический процесс, его эффективность зависит от целого ряда факторов: соотношения Fe(II) к H_2O_2 , концентрации реагентов, природы и содержания загрязняющих веществ, значения pH [7].

Цель работы – исследование возможности применения реактива Фентона для локальной очистки сточных нефтехимического производства на примере производства этилена и пропилена и определение условий проведения процесса.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – сточные воды нефтехимической компании цеха по получению этилена и пропилена пиролизом бутановых фракций в трубчатых печах с последующим разделением продуктов пиролиза низкотемпературной ректификацией. Ниже приведен усредненный состав исследуемой сточной воды цеха производства этилена и полипропилена.

Химическое потребление кислорода (ХПК), $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$	2555...3520
Массовая концентрация, $\text{мг}/\text{дм}^3$:	
бензола	50,80...78,1
фенолов	7,690...9,290
метилбензола (толуола)	22,80...39,10
нефтепродуктов	3,78...13,63
этилбензола	4,90...5,00
этилбензола (стирола)	8,40...9,50
ароматических углеводов	86,90...131,7

При проведении исследований в качестве реагентов использовались железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 30%-й пероксид водорода H_2O_2 .

Анализ механизма действия реактива Фентона показывает [8], что в процессе обработки образуются гидроксильные радикалы, атомарный кислород, потенциал которых значительно выше, чем потенциал известных окислителей. Для сравнения: стандартный окислительно-восстановительный потенциал гидроксильного радикала равен 2,80 В, атомарного кислорода – 2,42 В, а потенциал озона, одного из наиболее сильного окислителя, – 2,08 В [3].

Эксперимент проводили в статическом режиме следующим образом. Обработывали 200 мл исходной сточной воды определенным объемом пероксида водорода (от 1 до 2,5 см³) и железного купороса (от 20 до 50 мг/дм³). Для регулирования pH исследуемой воды использовался раствор серной кислоты (1 : 5); pH определяли на приборе pH-150МИ. Длительность обработки составляла от 1 до 3 ч. Далее процесс очистки контролировали по показателю ХПК, определение которого осуществляли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.100-9.

Результаты исследований и обсуждение

Для определения оптимальных условий процесса необходимо исследовать влияние концентрации пероксида водорода, железа и их соотношения на эффективность очистки сточных вод. Предварительные эксперименты показали, что для эффективной очистки сточных вод сложного исследуемого состава концентрация пероксида водорода должна составлять не менее 150 мг/л, концентрация железа в пересчете на Fe(II) не более 50 мг/л.

Для определения оптимального соотношения Fe(II) : H_2O_2 и концентраций реагентов проведено исследование влияния каждого из компонентов реагента на эффективность очистки по ХПК.

На рисунке 1, а, представлена зависимость величины ХПК при постоянной дозе пероксида водорода, равной 150 мг/дм³, и изменяющейся от 20 до 50 мг/дм³ дозе Fe^{2+} . Установлено, что оптимальная доза ионов железа (II) является 20 мг/дм³. При этом массовое соотношение Fe(II) : H_2O_2 составило 1 : 12. На рисунке 1, б, представлена зависимость величины ХПК от дозы перекиси водорода при ранее установленной оптимальной дозе Fe^{2+} – 20 мг/дм³. Дозу перекиси водорода изменяли в диапазоне от 150 до 375 мг/дм³ с шагом 75 мг/дм³.

Установлено, что увеличение дозы перекиси водорода практически не влияет на эффективность очистки, оптимальная доза – 150 мг/дм³.

Исходя из проведенных исследований, определен состав реактива Фентона:

- концентрация Fe^{2+} – 20,0 мг/дм³;
- концентрация H_2O_2 – 150 мг/дм³;
- массовое соотношение H_2O_2 : Fe^{2+} = 7,5 : 1;
- молярное соотношение H_2O_2 : Fe^{2+} = 12,2 : 1.

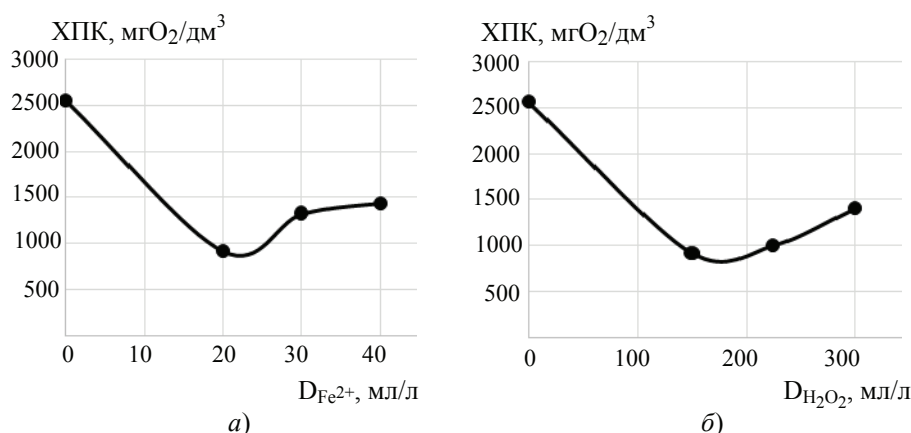


Рис. 1. Величина ХПК при различных дозах реагентов:
 а – доза Fe^{2+} при постоянной дозе H_2O_2 ; б – доза H_2O_2 при постоянной дозе Fe^{2+}

При установленных оптимальных условиях очищенная сточная вода подвергалась хроматографическому исследованию. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Проведенные исследования позволили установить возможность применения реактива Фентона для локальной очистки сточных вод производства этилена и пропилена. На основании результатов исследований разработана технологическая схема локальной очистки сточных вод производства этилена и пропилена методом окисления с применением реактива Фентона (рис. 2).

Предлагается проводить процесс следующим образом. Основным элементом локальных очистных сооружений является емкость – реактор с перемешивающим устройством, в который через дозирующие устройства подаются соответствующие реагенты в заданных объемах. Реактор также оснащен датчиком рН для регулирования кислотности среды.

Таблица 1

Очистка сточных вод реактивом Фентона

Показатель	Значение		Эффективность очистки, %
	до очистки	после очистки	
рН	4,7	1,9	–
Массовая концентрация бензола, мг/дм ³	50,8	8,5	83,3
ХПК, мгО ₂ /дм ³	2555	920	64,0
Массовая концентрация, мг/дм ³ :			
фенолов	9,29	3,11	66,5
метилбензола (толуола)	22,8	2,3	89,9
ароматических углеводородов	86,9	10,8	87,6

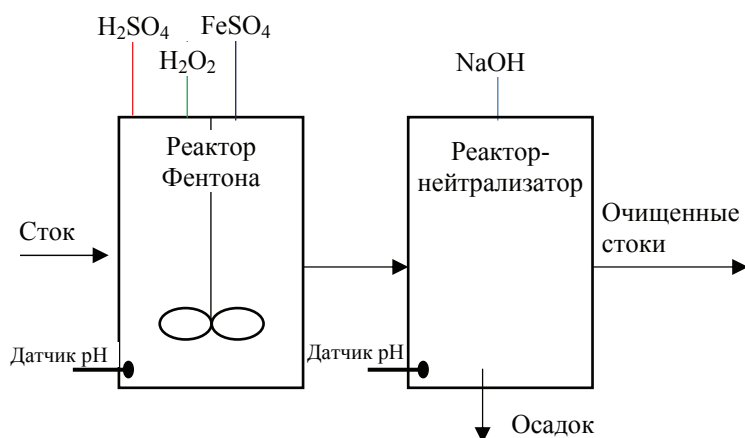


Рис. 2. Технологическая схема локальной очистки сточных вод, загрязненных биорезистентными веществами, реактивом Фентона

Затем обработанные сточные воды поступают в реактор-нейтрализатор, в который подается гидроксид натрия для доведения pH среды до значения, позволяющего сбрасывать стоки на биологические очистные сооружения. На данной стадии происходит выпадение в осадок гидроксида трехвалентного железа. Так как трехвалентное железо является коагулянтom, при этом происходит дополнительная очистка воды от взвешенных и окрашенных примесей. Очищенные сточные воды далее поступают на общезаводские очистные сооружения.

Выводы

Экспериментально доказана возможность использования реактива Фентона в качестве локальной очистки сточных вод от биорезистентных веществ – ароматических углеводородов, фенола, бензола и толуола. Исследована динамика снижения ХПК при очистке сточной воды, содержащей биорезистентные вещества.

Установлены условия проведения процесса:

- pH = 3,0;
- температура 25 °C;
- доза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 100,0 мг/дм³;
- доза H_2O_2 – 150 мг/дм³.

Список литературы

1. Нефтехимическая отрасль России: анализ текущего состояния и перспектив развития / Е. А. Голышева, О. В. Жданев, В. В. Корнев, А. С. Лядов, А. С. Рубцов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 10. – С. 1499 – 1507.
2. Нейтрализация сточных вод фармацевтических предприятий методом фото-Фентон / И. Е. Жеребцов, А. В. Будин, В. Ю. Ярмандеев, С. Е. Юхин, И. В. Никитин // Лаборатория и производство. – 2023. – № 2. – С. 66 – 69. – URL :

https://labpro-media.ru/wp-content/uploads/2023/05/66-69-resenergo_osh_f.pdf (дата обращения: 12.09.2023).

3. Исаев, А. Б. Новые технологии очистки сточных вод от красителей на основе окислительных процессов / А. Б. Исаев, А. Г. Магомедова // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2022. – Т. 63, № 4. – С. 247 – 268.

4. Optimization of the Degradation of 4-Nitrophenol by Fenton's Process / V. N. Lima, C. S. D. Rodrigues, Y. B. Brandao, M. Benachour, L. M. Madeira // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – Vol. 47, No. 102685. – 13 p. – URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714422001283> (дата обращения: 12.09.2023).

5. Аминова, А. Ф. Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона / А. Ф. Аминова, И. А. Сухарева, А. К. Мазитова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – № 4. – С. 3 – 8.

6. Аминова, А. Ф. Разработка способа очистки фенолсодержащих сточных вод : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Ф. Аминова. – Уфа, 2019. – 24 с.

7. Ганиев, Т. М. Фентон-окисление как альтернатива биологической очистке / Т. М. Ганиев // Природопользование и охрана природы: Охрана памятников природы, биологического и ландшафтного разнообразия Томского Приобья и других регионов России : материалы IX Всерос. с междунар. участием науч.-практ. конф. (Томск, 21 – 23 апреля 2020 года). – Томск, 2020. – С. 280 – 285.

8. Очистка сточных вод путем окислительной деструкции органических соединений реактивом Фентона / И. А. Васильева, Л. К. Густылева, Н. А. Самченко, А. И. Уколов, Е. И. Савельева // Химическая безопасность. – 2019. – Т. 3, № 2. – С. 183 – 193.

References

1. Golysheva E.A., Zhdaneev O.V., Korenev V.V., Liadov A.S., Rubtsov A.S. [Petrochemical industry of Russia: analysis of the current state and development prospects], *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, vol. 93, no. 10, pp. 1499-1507. (In Russ., abstract in Eng.)

2. Zherebtsov I.E., Budin A.V., Yarmandeev V. Yu., Yukhin S.E., Nikitin I.V. [Neutralization of wastewater from pharmaceutical enterprises using the photo-fenton method], *Laboratoriya i proizvodstvo* [Laboratory and production], 2023, no. 2, pp. 66-69, available at: https://labpro-media.ru/wp-content/uploads/2023/05/66-69-resenergo_osh_f.pdf (accessed 12 September 2023).

3. Isaev A.B., Magomedova A.G. [New technologies for treating wastewater from dyes based on oxidative processes], *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2022, vol. 63, no. 4, pp. 247-268. (In Russ., abstract in Eng.)

4. Lima V.N., Rodrigues C.S.D., Brandao Y.B., Benachour M., Madeira L.M. Optimisation of the degradation of 4-nitrophenol by Fenton's process, *Journal of Water Process Engineering*, 2022, vol. 47, no. 102685, 13 p., available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714422001283> (accessed 12 September 2023).

5. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Mazitova A.K. [Oxidative destruction of phenol by Fenton's reagent], *Voda i ekologiya: problem i resheniya* [Water and ecology: problems and solutions], 2018, no. 4, pp. 3-8. (In Russ., abstract in Eng.)

6. Aminova A.F. *Extended abstract of Candidate's of Engineering thesis*, Ufa, 2019, 24 p. (In Russ.)

7. Ganiev T.M. *Prirodopol'zovanie i okhrana prirody: Okhrana pamyatnikov prirody, biologicheskogo i landshaftnogo raznoobraziia Tomskogo Priob'ya i drugikh regionov Rossii: materialy IX Vserossiiskoi s mezhdunarodnym uchastiem nauchno-*

prakticheskoi konferentsii [Nature management and nature conservation: Protection of natural monuments, biological and landscape diversity of the Tomsk Ob region and other regions of Russia: materials of the IX All-Russian scientific conference with international participation -practical conference] (Tomsk, 21-23 April 2020), Tomsk, 2020, pp. 280-285. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Vasil'eva I.A., Gustyleva L.K., Samchenko N.A., Ukolov A.I., Savel'eva E.I. [Wastewater treatment by oxidative destruction of organic compounds using Fenton's reagent], *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2019, vol. 3, no. 2, pp. 183-193. (In Russ., abstract in Eng.)

Justification of the Method of Local Treatment of Wastewater Contaminated with Bioresistant Substances

R. A. Azmatova, I. S. Glushankova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

Keywords: bioresistant substances; petrochemical industry; Fenton process; wastewater.

Abstract: The influence of iron (II) ions and hydrogen peroxide on the treatment of petrochemical production wastewater has been studied. The method of local treatment of petrochemical production wastewater was developed. Optimal conditions of purification and optimal composition of Fenton's reagent have been determined. On the basis of experimental data the possibility of application of Fenton's reagent for local wastewater treatment of ethylene and propylene production has been established and the technological scheme of this process has been developed.

© Р. А. Азматова, И. С. Глушанкова, 2024