Савельев Сергей Николаевич. Интенсификация очистки сточных вод химических производств от углеводородов окислительными методами : диссертация ... кандидата технических наук : 03.00.16 / Савельев Сергей Николаевич; [Место защиты: Казан. гос. технол. ун-т].- Казань, 2008.- 155 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/530

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

04200951745

**Савельев Сергей Николаевич *\*^\*\*^***

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ**

**ПРОИЗВОДСТВ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

03.00.16. — Экология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

профессор СВ. Фридланд

Казань - 2008

**2**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ОГЛАВЛЕНИЕ..... 2

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 7

ВВЕДЕНИЕ 8

1 МОНИТОРИНГ СТОЧНЫХ ВОД 15

1.1 Мониторинг сточных вод пиролиза пропан-бутановой фракции 15

1.2 Мониторинг сточных вод пиролиза этана 17

2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 22

2.1 Окисление пероксидом водорода 22

2.2 Окисление кислородом 25

2.2.1 Парофазное окисление 25

2.2.2 Жидкофазное окисление 26

2.2.2.1 Влияние строения углеводородов на интенсивность

процесса окисления 27

2.2.2.2 Влияние катализаторов на интенсивность процесса

окисления 28

2.2.2.3 Влияние температуры и давления на интенсивность

процесса окисления 29

2.2.2.4 Влияние рН на интенсивность процесса

окисления 30

2.3 Озонирование 30

2.3.1 Прямое окисление озоном 35

2.3.2 Непрямое окисление озоном 35

2.3.3 Озонолиз 36

2.3.4 Катализ процесса озонирования 36

2.3.5 Реакции озона с различными классами веществ 36

2.3.5.1 Реакция озона по С=С связям 36

2.3.5.2 Реакции озона с ароматическими углеводородами 38

**3**

2.3.5.3 Взаимодействие озона с насыщенными углеводородами 39

2.3.6 Влияние рН среды на окисление озоном органических веществ..41

2.3.7 Каталитическое действие металлов переменной валентности

на процесс окисления озоном органических веществ 42

2.3.8 Влияние стадии озонирования на дальнейшую биологическую

очистку 43

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 45

3.1 Методика измерений характеристик вод и осадков 45

3.1.1 Определение рН среды 45

3.1.2 Определение коэффициента светопропускания 45

3.1.2.1 Методика выбора светофильтра 45

3.1.3 ИК спектроскопический анализ осадков сточных вод 46

3.1.4 Проведение хромато-масс-спектрального анализа сточных

вод 47

3.2 Методики проведения анализов характеристик сточных вод 47

3.3 Очистка воды от углеводородов с использованием ОВС и

кислорода воздуха 48

3.3.1 Описание установки очистки сточных вод 48

3.3.2 Описание экспериментов 49

3.3.2.1 Изучение влияния расхода ОВС на эффективность процесса

окисления водного раствора уксусной кислоты 49

3.3.2.2 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС без

добавления металлов переменной валентности 49

3.3.2.3 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС при

изучении влияния добавок каталитических количеств хлорида никеля (II)

на процесс окисления 50

3.3.2.4 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС

при изучении влияния добавок каталитических количеств солей меди (II)

на процесс окисления 50

4

3.3.2.5 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС при

изучении влияния вида аниона солей меди (II) на процесс окисления 51

3.3.2.6 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС

при изучении влияния добавок каталитических количеств солей железа

(II) и железа (III) на процесс окисления 51

3.3.2.7 Окисление водного раствора уксусной кислоты ОВС

при изучении влияния добавок каталитических количеств диоксида

марганца на процесс окисления 51

3.3.2.8 Окисление углеводородов сточной воды ОВС при

изучении влияния добавок каталитических количеств солей металлов

переменной валентности и/или диоксида марганца 52

3.3.2.9 Окисление углеводородов сточной воды кислородом

воздуха при изучении влияния добавок каталитических количеств солей

металлов переменной валентности и/или диоксида марганца 52

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 54

4.1 Исследование влияния расхода ОВС на эффективность процесса

окисления 54

4.2 Исследование влияния металлов переменной валентности на

процесс окисления модельного раствора в условиях выбранного

оптимального расхода ОВС 57

4.2.1 Исследование влияния каталитических количеств соли

никеля (II) на процесс окисления водного раствора уксусной кислоты

ОВС 58

4.2.2 Исследование влияния каталитических количеств солей меди

на процесс окисления водного раствора уксусной кислоты ОВС 59

4.2.3 Исследование влияния каталитических количеств солей

железа на процесс окисления водного раствора уксусной кислоты ОВС 63

4.2.4 Исследование влияния каталитических количеств диоксида

марганца на процесс окисления водного раствора уксусной кислоты ОВС..65

**5**

4.3 Исследование очистки сточных вод производств этилена ОАО

≪КазаньОргсинтез≫ окислительными методами 68

4.3.1 Исследование эффективности очистки сточной воды

образующейся при пиролизе пропан-бутановой фракции 69

4.3.1.1 Исследование влияния рН среды на процесс окисления

углеводородов 69

4.3.1.2 Исследование влияния сульфата железа (II) на процесс

окисления углеводородов 73

4.3.1.3 Исследование влияния диоксида марганца на процесс

окисления углеводородов 80

4.3.1.4 Исследование совместного влияния сульфата железа (II) и

диоксида марганца на процесс окисления углеводородов 83

4.3.1.5 Исследование влияния температуры на процесс окисления

углеводородов при совместном использовании сульфата железа (II) и

диоксида марганца 86

4.3.2 Исследование эффективности очистки сточных вод,

образующихся при пиролизе этана 89

4.3.2.1 Исследование влияния сульфата железа (II) на процесс

окисления углеводородов 90

4.3.2.2 Исследование влияния диоксида марганца на процесс

окисления углеводородов 95

4.3.2.3 Исследование совместного влияния сульфата железа (II) и

диоксида марганца на процесс окисления углеводородов 99

4.3.2.4 Исследование влияния температуры на процесс окисления

углеводородов при совместном использовании сульфата железа (II) и

диоксида марганца 101

5 ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ 106

5.1 Схема очистки сточных вод пиролиза пропан-бутановой фракции... 107

5.2 Схема очистки сточных вод пиролиза этана 107

**6**

6 РАСЧЕТ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОТ ВНЕДРЕНИЯ

СТАДИИ ОЧИСТКИ 108

6.1 Эколого-экономический расчет предотвращенного ущерба от

внедрения стадии очистки сточных вод производств этилена 108

6.2 Расчет эколого-экономического эффекта от сокращения

водопотребления 111

ВЫВОДЫ 113

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ 115

ПРИЛОЖЕНИЯ 126

**7**

**УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

БОС - биологические очистные сооружения

ОВС - озоно-воздушная смесь

рН - водородный показатель

Т - коэффициент светопропускания, %

D — оптическая плотность раствора

*X —* длина волны, нм

ИК - инфракрасный

ПДК - предельно допустимая концентрация, мг/л

ХПК — химическое потребление кислорода, мг Ог/л

**8**

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время с развитием промышленного производства увеличивается

техногенная нагрузка на водные ресурсы.

Предприятия химической промышленности, нефтедобычи и нефтепереработки,

относящиеся к числу экологически опасных объектов, вносят существенный

вклад в загрязнение природных вод. Сточные воды данных

предприятий имеют сложный органический состав, в том числе и трудно-

окисляемые органические соединения, от которых трудно очистить сточные

воды, вследствие чего они сбрасываются в поверхностные воды. В связи с

этим в поверхностных источниках, которые используют, в частности, для водоснабжения,

увеличивается количество органических веществ антропогенного

происхождения, которые оказывают негативное воздействие на водную

экосистему.

Проблема очистки производственных сточных вод от углеводородов

является одной из наиболее значимых и одновременно трудно решаемых задач.

Несмотря на имеющиеся отечественные и зарубежные разработки, данную

проблему нельзя считать решенной. Данная ситуация объясняется, во-

первых, многообразием сточных вод по химическому составу, что требует

проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая.

Во-вторых, технология полной очистки воды, как правило, диктует соблюдение

особых условий, которые трудновыполнимы на практике. В-третьих,

многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими

и ресурсными затратами. Для их реализации требуются дорогостоящие

реагенты, которые в последствии необходимо регенерировать или

утилизировать. Для многих предприятий это трудно решаемая задача. Поэтому

поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных

**9**

вод от углеводородов и усовершенствование существующих являются актуальными.

Из литературных источников известно, что одним из наиболее эффективных

и легко реализуемых на практике способов решения проблемы очистки

сточных вод от углеводородов является применение в технологии водоочистки

окислительных методов.

В последнее время распространение в области водоочистки получает

метод озонирования. Озон, благодаря высокому окислительному потенциалу,

находит практическое применение в кондиционировании как питьевой, так и

сточной воды, так как может окислить многие органические соединения в

нормальных условиях до углекислого газа и воды. Опираясь на общеизвестные

свойства этого реагента - сильного окислителя, он используется в качестве

обеззараживающего средства, а также для деструкции и окисления органических

и неорганических компонентов в сточных водах. Однако значительный

расход электроэнергии, необходимый для получения озона, сдерживает

его широкое применение, в связи с чем встает задача по поиску путей

интенсификации процесса окисления озоно-воздушной смесью (ОВС), направленных,

например, на вовлечение в окислительный процесс кислорода

воздуха, чего можно добиться при использовании в окислительном процессе

катализаторов.

Другим методом, применяемым для очистки сточных вод, является

окисление поллюантов кислородом воздуха. Преимуществом данного метода

являются низкие энергозатраты.

На эффективность окисления углеводородов, содержащихся в сточной

воде, оказывают влияние различные факторы - рН среды, температура, применяемые

катализаторы, параметры которых в каждом конкретном случае

определяются экспериментально.

**10**

**Актуальность темы.** Одной из основных задач современного промышленного

производства является создание новых технологий и модернизация

существующих, которые исключали бы или сводили к минимуму загрязнение

окружающей среды.

Большой вклад в загрязнение окружающей природной среды вносят

предприятия химической промышленности. Помимо отрицательного влияния

выбросов в атмосферу и загрязнения земельных ресурсов, серьезную опасность

представляют их сточные воды, содержащие трудноокисляемые растворенные

и эмульгированные углеводороды, приводящие к образованию

пленки. Содержание в сточных водах даже в небольших концентрациях таких

углеводородов препятствует нормальной работе биологических очистных

сооружений (БОС).

Для предотвращения сбоя в работе БОС на предприятиях используют

многократное разбавление сточных вод, что не приводит к полному решению

проблемы и является нерациональным. При этом увеличивается объем стока,

и, следовательно, растут затраты на его очистку.

Современная ориентация реализации экологических мероприятий связана

с сокращением нагрузки на окружающую среду за счет снижения сбросов

в водоемы неочищенных сточных вод, создание замкнутых производственных

циклов водоснабжения, что требует интенсивных усилий по разработке

эффективных технологий очистки сточных вод, внедрения в эту область

более совершенных и универсальных методов и их аппаратурного

оформления.

Разработка технологии очистки сточных вод является приоритетным

направлением для решения экологических проблем, определяющим развитие

современного производства.

**Целью работы** являлось определение эффективных условий реализации

очистки сточных вод производств этилена окислительными методами.

**11**

Научная новизна. Определена токсичность сточных вод производств

этилена, идентифицированы органические компоненты, входящие как в состав

сточных вод, так и образующиеся в результате очистки окислительными

методами.

С целью выбора эффективного катализатора процесса окисления проведены

исследования на примере уксусной кислоты, выбранной в качестве

модели химически трудноокисляемого соединения, которые установили возможность

ее окисления с применением катализаторов - солей никеля (II), меди

(II), железа (II), железа (III), диоксида марганца в кислых средах.

Выявлена возможность интенсификации процесса окисления компонентов

сточных вод производств этилена ОАО ≪КазаньОргсинтез≫ с применением

катализаторов - сульфата железа (II), диоксида марганца, и показана

целесообразность их совместного использования. Установлено, что при применении

в процессе озонирования катализатора - сульфата железа (II) помимо

окисления происходит процесс конденсации углеводородов с образованием

многоядерных ароматических соединений, а использование диоксида марганца

приводит к образованию кислордосодержащих соединений —органических

кислот и эфиров.

Практическая значимость работы. Разработана стадия очистки сточных

вод производств этилена окислительным методом с применением катализаторов,

определены эффективные параметры проведения процесса очистки:

значения рН, концентрации катализаторов и температуры, позволяющие

очистить сточные воды до норм сброса на БОС. Предложена схема предварительной

очистки сточных вод, основанная на использовании дешевого окислителя

—кислорода воздуха.

Внедрение разработки позволяет минимизировать нагрузку на БОС путем

уменьшения как количества содержащихся в ней поллюантов, так и объ-

**12**

емов сточных вод за счет сокращения кратности их разбавления перед сбросом

на биоочистку.

Проведенные испытания разработанной стадии очистки на базе центральной

лаборатории и санитарно-промышленной лаборатории ОАО ≪Ка-

заньОргсинтез≫ показали его эффективность и принципиальную возможность

реализации на данном предприятии.

Рассчитанный эколого-экономический эффект предотвращенного

ущерба от внедрения стадии предварительной очистки сточных вод производств

этилена составил более 850 тыс. руб./год, а экономический эффект от

сокращения водопотребления более 2 млн. 500 тыс. руб./год.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на:

Международной конференции ≪Интенсификация нефтехимических процессов

≫ (г. Нижнекамск, 2005 г.), Международной научно-технической и методической

конференции ≪Современные проблемы специальной технической

химии≫ (г. Казань, 2007 г.), конференции ≪Актуальные экологические проблемы

республики Татарстан≫ (г. Казань, 2007 г.), XVIII Менделеевском

съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 г.), 1-ом Экологическом

форуме Прикамья (г. Набережные Челны, 2007 г.), Научной сессии

КГТУ (г. Казань, 2007-2008 гг.), VIII конференции-школе ≪Химия и инженерная

экология≫ (г. Казань, 2008 г.), Международной юбилейной научно-

практической конференции ≪Передовые технологии и перспективы развития

ОАО КазаньОргсинтез≫ (г. Казань, 2008 г.).

Данная работа была представлена в финальной части конкурса ≪Инновации

для устойчивого развития республики Татарстан≫ (г. Казань, 2007 г.) и

отмечена дипломом в конкурсе ≪Лучший экспонат выставки≫ в номинации

≪Оборудование и технологии безопасного удаления и утилизации отходов

нефтегазодобывающих и нефтехимических производств, в том числе с полу-

**13**

чением вторичных ресурсов и материалов≫ на 15-ой международной выставке

≪Нефть, газ, нефтехимия≫ (г. Казань, 2008г.).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы

в 10 научных работах, 2 из которых в ведущих рецензируемых научных

журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

*Предмет исследования —*сточные воды производств этилена ОАО

≪КазаньОргсинтез≫.

*Методы исследования,* используемые в данной работе:

1) титрометрический;

2) потенциометрический;

3) фотокалориметрический;

4) хромато-масс-спектрометрический;

5) РИС спектроскопический.

*Структура диссертационной работы.*

Диссертация состоит из 6 глав.

В первой главе работы представлен экологический мониторинг сточных

вод производств этилена ОАО ≪КазаньОргсинтез≫ Во второй главе приведен

литературный обзор по применяемым окислительным методам очистки

промышленных сточных вод, содержащих углеводороды, и способам их интенсификации.

В третьей главе описаны методики проведения экспериментов.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов экспериментов на

основе проведенных исследований по окислению модельного раствора уксусной

кислоты и сточных вод производств этилена с использованием в качестве

окислителей озоно-воздушной смеси и кислорода воздуха с применением

каталитических количеств металлов переменной валентности. В пятой

главе представлена принципиальная схема предварительной очистки сточных

вод. В шестой главе приведен расчет эколого-экономического эффекта от

внедрения стадии предварительной очистки.

**14**

Работа выполнена в период с 2005 по 2008 годы в лабораториях кафедры

≪Инженерная экология≫ Казанского государственного технологического

университета, лаборатории спектрометрии Института органической и физической

химии им. А.Е. Арбузова, центральной заводской и санитарно-

промышленной лабораториях ОАО ≪КазаньОргсинтез≫.\_\_

выводы

1. Проведен мониторинг состава сточных вод производств этилена ОАО

≪КазаньОргсинтез≫, свидетельствующий о необходимости их

предварительной очистки перед сбросом на БОС в связи с токсичностью,

высоким значением ХПК, щелочности данных сточных вод и присутствия в

них углеводородов, способных образовывать пленку.

2. На основании проведенных исследований выявлена возможность

интенсификации процесса окисления уксусной кислоты путем использования

катализаторов - солей никеля (II), меди (II), железа (II), железа (III), диоксида

марганца, и показано, что наибольшей активностью обладают соли железа

(II) и железа (III).

3. Проведенные систематические исследования влияния рН, температуры,

катализаторов - сульфата железа (II) и диоксида марганца на процесс

окисления, а также их совместное действие позволили повысить

эффективность процесса очистки на 48 — 64%.

4. В результате идентификации органических компонентов, входящих в

состав сточных вод и образующихся в результате очистки окислительными

методами, выявлено различие воздействия катализаторов на ход процесса

озонирования. При этом показано, что при использовании сульфата железа

(II) происходят процессы конденсации, и очистка происходит благодаря

осаждению образующихся нерастворимых продуктов, а при применении

диоксида марганца происходит окисление углеводородов.

5. Проведенные исследования по окислению углеводородов,

содержащихся в сточных водах производств этилена, позволили определить

параметры процесса — расход окислителя, время процесса, рН, концентрации

катализаторов, температуру, позволяющие осуществить сброс сточных вод

на БОС.

114

6. На основании проведенных исследований предложена принципиальная

схема предварительной очистки сточных вод производств этилена.

7. Рассчитанный эколого-экономический эффект предотвращенного

ущерба от внедрения стадии предварительной очистки сточных вод

производств этилена составил более 850 тыс. руб./год, а экономический

эффект от сокращения водопотребления более 2 млн. 500 тыс. руб./год.