

На правах рукописи

Плот

ПЛОТНИКОВА Анна Валерьевна



**МИНИМИЗАЦИЯ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ЭТИЛЕНА-ПРОПИЛЕНА НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

18 ИЮН 2009

Пермь 2009 г.

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель : доктор технических наук, профессор
Радушев Александр Васильевич

Официальные оппоненты : доктор технических наук
Глушанкова Ирина Самуиловна
доктор химических наук, профессор
Чекрышкин Юрий Сергеевич

Ведущая организация : Межотраслевой научно-исследовательский и проектно-технологический институт экологии топливно-энергетического комплекса, г. Пермь

Защита состоится 30 июня 2009 г. в 14.00 час. на заседании совета Д 212.188.07 по присуждению ученой степени доктора и кандидата наук при Пермском государственном техническом университете, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29, ауд. 423 б, главный корпус.

Факс (342) 239-17-72

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Пермского государственного технического университета.

Автореферат разослан 30 мая 2009 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор



Рудакова Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В России химическими производствами ежегодно обрасывается в поверхностные водные объекты около 847,9 млн. м³ сточных вод (СВ), в атмосферу поступает 78,1 тыс. т выбросов легких органических соединений (ЛОС), источником которых, в том числе, являются СВ предприятий нефтехимического комплекса. Испарение ЛОС происходит с открытых поверхностей очистных сооружений; несмотря на незначительный вклад (не более 0,5% от общего объема выбрасываемых ЛОС), это приводит к загрязнению атмосферы и созданию неблагоприятных для жизнедеятельности человека условий на прилегающих территориях.

Производства этилена-пропилена характеризуются не только значительным водопотреблением, но и многокомпонентным составом стоков, содержащих соединений, склонные к эмиссии в атмосферу: фенол, бензол, толуол, этилбензол, стирол и нефтепродукты. Наиболее опасным из них по токсическому воздействию на организмы является фенол. Многие из описанных в литературе методов обессфеноливания СВ требуют соблюдения особых условий: стабильного расхода и состава, использования дорогостоящих реагентов и катализаторов, утилизации или захоронения образующихся при этом отходов. Для большинства предприятий выполнение этих условий не представляется возможным.

Применяемая практика разбавления фенолсодержащих СВ общими стоками предприятия в условиях требований сокращения объемов водопотребления не позволяет достигнуть нормативных показателей по предельно допустимым сбросам (ПДС) и не обеспечивает сокращения общего количества загрязняющих веществ, поступающих как в поверхностные водные объекты, так и в атмосферный воздух. Биологические очистные сооружения (БОС) снижают экологическую нагрузку производства этилена-пропилена, однако переработка СВ с сверхнормативным содержанием примесей повышает затраты на содержание БОС, понижает эффективность очистки и не приводит к сокращению эмиссии части ЛОС в атмосферный воздух.

Применение локальной схемы глубокой очистки фенолсодержащих СВ на месте их образования решает взаимосвязанные задачи - сокращения забора свежей речной воды, благодаря использованию очищенных стоков в замкнутом цикле производства, уменьшения объема СВ предприятия, исключения эмиссии компонентов СВ в атмосферный воздух. Производства этилена-пропилена имеют схожий состав фенолсодержащих СВ, поэтому разработка типового решения для минимизации их воздействия на окружающую среду является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнена по приоритетному направлению развития науки техники и критических технологий федерального уровня «Обезвреживание техногенных сред».

Цель исследований - минимизация экологического воздействия производства этилена-пропилена на объекты окружающей среды путем разработки локальной ресурсосберегающей технологии очистки фенолсодержащих СВ, создание условий для замкнутой системы водопотребления.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Провести комплексную оценку негативного воздействия производства этилена-пропилена на объекты окружающей среды, определить наиболее опасные источники загрязнения. На основе анализа данных литературы выбрать для исследований наиболее пригодные методы минимизации экологического воздействия СВ.
- Изучить закономерности извлечения фенола из СВ 2-этилгексанолом и метил-трет-бутиловым эфиром, обосновать их выбор в качестве экстрагентов фенола.
- Исследовать возможность извлечения фенола и ЛОС из СВ методом азеотропной отгонки; построить диаграммы жидкость-пар по косвенному показателю содержания компонентов – значениям химического потребления кислорода (ХПК) кубового остатка при перегонке.
- Исследовать возможность использования сорбции фенола на гидроксидах $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$.
- Исследовать закономерности озонирования фенола на модельных и реальных СВ.
- Разработать способ очистки фенолсодержащих СВ производства этилена-пропилена, соответствующий экологическим, техническим и экономическим требованиям.

Объект исследований. Фенолсодержащие сточные воды производства этилена-пропилена на примере типичного представителя - ЗАО «Сибур-Химпром».

Научная новизна

- Рассчитаны эмиссии компонентов СВ производства этилена-пропилена, оказывающие негативное воздействие на поверхностные водные объекты и атмосферный воздух, обоснована необходимость создания локальной системы очистки.
- Предложены новые экстрагенты фенола – 2-этилгексанол (2-ЭГ) и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), установлены закономерности экстракции фенола этими экстрагентами, рассчитаны необходимые числа ступеней экстракции.
- Разработан метод построения равновесий жидкость–пар и расчета числа теоретических тарелок ректификации по косвенному показателю содержания компонентов СВ – значениям ХПК кубового остатка при перегонке.
- Определены технологические параметры озонирования фенолсодержащих СВ производства этилена-пропилена, как заключительной стадии доочистки. Установлено, что при $pH \sim 9$ наблюдается оптимальное соотношение скоростей реакций окисления фенола и самораспада озона.
- Разработан способ двухстадийной локальной очистки СВ производства этилена-пропилена, с последовательным применением методов азеотропной отгонки и озонирования.

Практическая значимость

На основе выполненных исследований предложен и обоснован способ двухстадийной локальной очистки фенолсодержащих СВ производства этилена-пропилена, позволяющий использовать воды в замкнутом цикле предприятия, предотвращающий загрязнение объектов окружающей среды и снижающий водопотребление производства на 36 %.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Фенолсодержащие СВ производства этилена-пропилена являются источниками загрязнения атмосферного воздуха и объектов гидросферы в связи с

чем, вопросы снижения их негативного воздействия на окружающую среду носят комплексный характер.

2. Экстракция 2-ЭГ или МТБЭ в 4-5 ступеней позволяет снизить концентрацию фенола с десятков мг/л до 0,1 мг/л, что позволяет ее использовать в качестве первой ступени локальной очистки фенолсодержащих СВ производства этилена-пропилена.

3. Метод азеотропной отгонки эффективен для устранения вторичного загрязнения, вносимого экстрагентами, а так же в качестве первой ступени очистки СВ производства этилена-пропилена.

4. Озонирование при pH ~ 9 результативно в качестве метода глубокой доочистки фенолсодержащих СВ (при условии удаления основного количества сопутствующих органических соединений методом азеотропной отгонки).

5. Способ очистки СВ, включающий азеотропную отгонку и озонирование обеспечивает требования, предъявляемые к качеству вод, используемых в замкнутом цикле водопотребления предприятия.

Личный вклад автора. Настоящая работа является самостоятельным исследованием. Личный вклад автора заключается в выполнении экспериментальной части, анализе и обобщении литературных данных и результатов экспериментов, разработке методик проведения исследований, обосновании и составлении технологических решений.

Апробация работы и публикации результатов

Основные результаты работы докладывались на III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (г. Воронеж 17-21 октября 2005 г.); Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы». (г. Пермь 5-9 июня 2006 г.); школе-конференции молодых ученых по нефтехимии. (г. Звенигород 1-5 октября 2006 г.). Основные положения диссертации изложены в 9 публикациях.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 234 наименований. Текст изложен на 140 страницах, иллюстрирован 16 рисунками и включает 31 таблицу.

Автор выражает признательность Л.С. Шабалиной, Г.С. Богомазовой, А.Г. Микову за участие в обеспечении аналитического контроля экспериментов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность работы, сформулированы основная цель, научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу экологического воздействия производств этилена-пропилена на объекты окружающей среды. Показано, что основная экологическая нагрузка производств формируется за счет выбросов в атмосферу легких органических углеводородов, оксидов углерода и азота, образующихся при сжигании, а так же эмиссии компонентов сточных вод. При этом наибольшее количество токсичных по воздействию на организмы соединений содержится в сточных водах.

Оценка качественного и количественного состава фенолсодержащих СВ производств этилена-пропилена на примере ЗАО «Сибур-Химпром» показала превышение норм не только по содержанию фенола, но и бензолу, толуолу, этилбензолу, стиролу и нефтепродуктам, что обуславливает высокий показатель

химического потребления кислорода (ХПК) СВ. Указанные компоненты СВ склонны к эмиссии в атмосферный воздух. В таблице 1 приведена характеристика СВ, требования к качеству очистки и токсикологическая характеристика примесей.

Таблица 1 - Характеристика исходных СВ, требования к качеству очистки, токсикологическая характеристика компонентов стоков

Показатели	Фактическое значение в СВ	ПДС заводской канализации	Превышение (число раз)	ПДК _{рыб.хоз.}	K _э *	Класс опасности
pH	5-6	6,5-8,5	-	6,5-8,5	-	-
ХПК, мгО ₂ /л	900-4500	220	11-20	-	-	-
Нефтепродук-ты, мг/л	50-150	10	5-15	0,01	20	-
Бензол, мг/л	100-490	5	20-98	0,5	1,0	II
Фенол, мг/л	10-20	0,1	100-200	0,001	550	II
Толуол, мг/л	100-525	5	20-105	0,5	1,0	III
Этилбензол, мг/л	10-100	7	1,4-14	0,01	20	IV
Стирол, мг/л	10-105	7	1,4-15	0,1	11	III

Примечание: K_э - коэффициент относительной эколого-экономической опасности загрязняющего вещества.

Стоки производства этилена-пропилена характеризуются нестабильным составом и значительным объемом образования (до 20 м³/ч). Изучение закономерностей формирования фенолсодержащих СВ и существующей схемы минимизации содержания фенолов в СВ ЗАО «Сибур-Химпром» показало, что применяемая практика разбавления в условиях требований сокращения водопотребления не приводит к регламентируемым показателям ПДС предприятия. Условия разбавления обеспечивают понижение содержания фенола с 20 до 1,4 мг/л (ПДС предприятия – 0,1 мг/л). Анализ функциональной модели формирования антропогенной нагрузки показал, что открытая поверхность очистных сооружений является источником эмиссии легколетучих компонентов СВ. Фенолсодержащие СВ при переработке на механо-химической очистке и биологических очистных сооружениях становятся источником эмиссии в воздушный бассейн около 0,210 т/год суммы ароматических соединений, нефтепродуктов и фенола. В поверхностные водные объекты в результате понижения эффективности работы БОС поступает до 18,51 т/год суммы указанных соединений, из них 0,34 т/год фенола.

Анализ существующей схемы формирования фенолсодержащих СВ позволяет сделать заключение о необходимости создания локальной системы очистки СВ на производстве этилена-пропилена, которая на 36 % сократит объем водопотребления, практически полностью исключит загрязнение водного и воздушного бассейнов компонентами фенолсодержащих СВ.

Вторая глава посвящена обзору методов минимизации антропогенного воздействия фенолсодержащих стоков нефтехимических производств. Известные методы обесфеноливания СВ можно разделить на две группы: регенерационные и деструкционные. Регенерационные методы очистки СВ экономичны и экологически обоснованы для обесфеноливания СВ с высокой концентрацией загрязняющих веществ, однако они не обеспечивают достижения требуемых значений ПДК. Деструкционные методы актуальны при наличии низких

концентраций загрязняющих веществ; при повышенном их содержании данные методы экономически нецелесообразны. Показано, что универсальных схем очистки СВ не существует. Как правило, используют комбинированные схемы, включающие последовательно 2 – 3 метода. Для определения направлений исследований наиболее перспективных методов очистки СВ использовали следующие критерии: производительность, степень очистки, экономичность, минимальное количество отходов, наличие промышленной практики применения. С учетом указанных критериев и состава СВ для исследований были выбраны: азеотропная отгонка, жидкостная экстракция, сорбция на гидроксидах и озонирование.

В третьей главе приведены характеристики используемых реагентов, описаны методы исследований и аналитического контроля. В качестве возможных экстрагентов фенола были исследованы 2-этилгексанол и метил-третбутиловый эфир (табл. 2).

Таблица 2 - Физико-химические свойства экстрагентов фенола

№	Экстрагент	$t_{кип}$, °C	Растворимость в воде, %	$t_{азеотропа}$ с водой, °C	Содержание воды в азеотропе, % об
1.	2-Этилгексанол $CH_3-(CH_2)_2-CH(C_2H_5)-CH_2OH$	183,5	0,07	99,1	80
2.	Метилтретбутиловый эфир $CH_3OC(CH_3)_3$	54,0	0,46	52,6	4

При проведении сорбции фенола на гидроксидах использовали гидроксохлорид алюминия $Al_2(OH)_2Cl$ (содержание Al_2O_3 – 44 % масс); железо (III) хлорид 6-водный $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (содержание $FeCl_3$ – не менее 95 % масс), высшие первичные амины $C_{17} - C_{20}$ (с содержанием основного вещества не менее 96 % масс).

Озонирование проводили озono-кислородной смесью с содержанием озона 14-20 мг/л. Получение озона осуществляли с помощью лабораторного генератора озона из технического кислорода. Содержание озона в озono-кислородной смеси определяли йодометрическим методом.

Содержание фенола определяли флуоресцентным методом на анализаторе «Флюорат-2», а также фотометрически с 4-амино-антипирином. Значение ХПК определяли арбитражным бихроматным методом. Суммарное содержание органических веществ в СВ определяли по значениям ХПК, приняв, что для окисления 1 мг компонента в среднем расходуется 3 мг O_2 .

Четвертая глава содержит результаты оптимизации технологических параметров обесфеноливания методами, выбранными в результате обзора литературы, и обоснование выбора технологической схемы.

Для исследования экстракции фенола были выбраны 2-этилгексанол (2-ЭГ) и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (табл. 2). Выбор этих растворителей был связан с тем, что они доступны (производятся на ЗАО «Сибур-Химпром») и как экстрагенты фенола не изучены. Известен ограниченный ассортимент промышленных экстрагентов фенола с высокими коэффициентами распределения D (н-бутилацетат, н-амиловый спирт, диизопропиловый эфир, и некоторые другие). Экстракционные свойства 2-ЭГ определяли прежде всего при малых содержаниях фенола (10 мг/л) и

соотношении фаз $V_o : V_v = 1:10$ (табл.3). С ростом значения pH с 2 до 7 при одной ступени экстракции степень извлечения фенола снижается с 74 до 68%.

Константа распределения фенола D_{cp} при pH ~ 5-6 равна 21-23, что сопоставимо с диизопропиловым эфиром (27,8).

Таблица 3 - Зависимость константы распределения фенола при экстракции 2-ЭГ от pH водного слоя ($V_o:V_v=1:10$, время экстракции - 3 мин, время расслоения 30 мин)

pH	Степень извлечения фенола, (E, %)*	Константа распределения фенола: $D = \frac{E \cdot V_o}{(100 - E)V_v}$
2,0	73,9	28,3
3,1	71,5	25,1
5,1	69,5	22,8
6,1	68,3	21,5
6,2	68,2	21,4
6,7	67,8	21,1

* Среднее из трех измерений.

Изотерма экстракции фенола 2-ЭГ (рис 1) имеет линейный характер в очень широком диапазоне концентраций фенола (до 380 г/л органической фазы); при этом 2-ЭГ извлекает фенол практически с такой же эффективностью ($E = 78-84\%$, при соотношениях $V_o : V_v = 1:5\div 7$), как и его миллиграммовые количества.

Ввиду линейного характера изотермы (рис. 1) необходимое число ступеней экстракции рассчитали по формуле:

$$n = \frac{\lg(1 - X_{Э,n})}{\lg(1 - X_{Э})}, \quad (1)$$

где $X_{Э}$, $X_{Э,n}$ – мольные доли фенола, извлекаемые соответственно за одну и n ступеней экстракции.

Расчеты необходимого числа ступеней экстракции ($n=4$) для снижения содержания фенола до 0,1 мг/л, были проверены на реальных СВ, содержащих 11,1 мг/л фенола и около 150 мг/л суммы ароматических соединений (бензола, толуола, стирола). После четырех последовательных экстракций 2-ЭГ при соотношении $V_o:V_v=1:10$ содержание фенола в водной фазе составило 0,24 мг/л, что близко к расчетному значению. Установлено, что для рекстракции фенола, находящегося в органическом слое 2-ЭГ, достаточно содержания ~ 5 % NaOH в водной фазе (соотношение $V_o:V_v=1:1$).

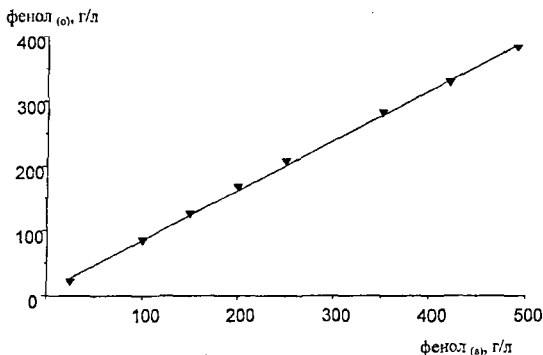


Рисунок 1 - Изотерма экстракции фенола 2-ЭГ. Содержание фенола в водной фазе дано в пересчете на соотношение $V_o:V_w = 1:1$

Эффективность МТБЭ как экстрагента фенола оценивали сравнением с 2-ЭГ. При трехкратной экстракции модельного раствора, содержавшего 10 мг/л, содержание фенола снизилось: до 0,12 с МТБЭ и до 0,17 мг/л в случае с 2-ЭГ; в реальных СВ содержание фенола снизилось с 11,1 мг/л до 0,17 с МТБЭ и до 0,28 мг/л с 2-ЭГ. Однако потери с водной фазой МТБЭ значительно выше (ХПК до 11 000 мг O_2 /л), чем 2-ЭГ (ХПК ~ 2000 мг O_2 /л).

Таким образом, 2-ЭГ и МТБЭ являются эффективными экстрагентами фенола как из высококонцентрированных, так и низко концентрированных водных сред.

Известно, что компоненты СВ (см. табл. 1) образуют с водой расслаивающиеся азеотропные смеси (кроме фенола). Эффективность их отделения из СВ в виде азеотропов определяли традиционным методом - отгонкой с периодическим отбором на анализ кубового остатка в ходе процесса. Определение суммы бензола, толуола, этилбензола, стирола, фенола, МТБЭ и 2-ЭГ в водных средах проводили по косвенному показателю - значениям ХПК. Предварительно было установлено, что экспериментальные значения ХПК для указанных выше компонентов на 93-98% соответствуют рассчитанным ХПК теоретическим, следовательно, адекватно отражают их содержание в водном растворе. Для получения данных равновесий жидкость-пар проведена азеотропная отгонка водных промывок 2-ЭГ, МТБЭ и исходных СВ. Среднее содержание компонентов в перегнанной жидкости, прямо пропорциональное $XPK_{F,пр}$, рассчитывали по формуле:

$$XPK_{D_i}^{пр} = \frac{V_i \cdot XPK_{F_i} - V_{i+1} \cdot XPK_{F_{i+1}}}{V_i - V_{i+1}}, \quad (2)$$

где: V_i - начальный объем кубовой жидкости, мл; V_{i+1} - остаток в кубе после перегонки, мл; XPK_{F_i} - начальное значение ХПК в кубе, мг O_2 /л; $XPK_{F_{i+1}}$ - текущее значение ХПК в кубе в ходе перегонки, мг O_2 /л.

Результаты расчетов для кривой жидкость-пар, полученные при разгонке водной промывки 2-ЭГ, представлены в табл. 4 и на рис. 2. Значение $XPK_{исх}$ водного слоя составляло 2162 мг O_2 /л, что соответствует исходному содержанию 2-ЭГ в воде 733 мг/л. Из рис. 2 и табл. 4 следует, что при отгонке 12,3 % об. кубовой жидкости

содержание 2-ЭГ, пропорциональное XPK_{Fi} , снижается с 2162 до 138 мг O_2/l , то есть на 93,6 %. По данным рис. 2, (кривая 2) графическим методом рассчитано минимально необходимое количество теоретических тарелок ректификации (n). Приняв $XPK_{Fi} = 50$ мг O_2/l , определено $n = 3$.

Таблица 4 - Данные для построения кривой равновесия жидкость-пар, полученные по результатам разгонки водной фазы от промывки 2-ЭГ; $XPK_{исх} = 2162$ мг O_2/l

№	Значения XPK_{wi}	Данные для расчета XPK_{Dcp}				XPK_{Dcp} пар
		V_i	XPK_{Fi} жидкость	XPK_{Fi+1}	V_{i+1}	
1	1428	299,0	2162	1428	298,3	314 951
2	1230	296,3	1428	1230	295,0	46 358
3	972	293,0	1230	972	291,0	38 769
4	714	289,0	972	714	286	25 568
5	555	284,0	714	555	280	11 705
6	376	278,0	555	376	274	10 328
7	238	271,0	376	238	265	6 471
8	138	263,0	238	138	256	3 895

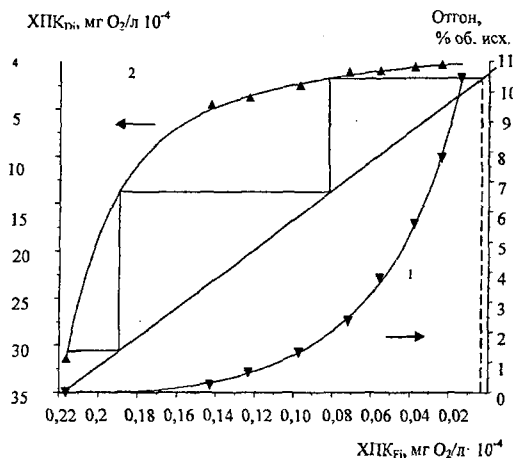


Рисунок 2 - Зависимость значений XPK_{Fi} куба от объема отгона (кривая 1) и XPK_{Di} пара в равновесии с кубовой жидкостью (кривая 2) для водной промывки 2-ЭГ.

$V_{исх} = 300$ мл,
 $XPK_{исх} = 2162$ мг O_2/l ,
 $XPK_{кон} = 138$ мг O_2/l .

Аналогичные эксперименты и расчеты выполнены для водной промывки МТБЭ. При отгонке 13,6 % об. кубовой жидкости содержание МТБЭ, пропорциональное XPK_{Fi} , снижалось с 10200 до 117 мг O_2/l , или на 98,8 %. Число теоретических тарелок ректификации $n = 6$.

Возможность использования изложенного выше подхода была проверена на реальных СВ со значением $XPK_{исх} = 4508$ мг O_2/l (рис.3). При отгонке 11,6 % об. кубовой жидкости $XPK_{исх}$ снижается до 260 мг/л, а содержание фенола - с 11,1 мг/л до 6,6 мг/л (на 40 %). Число теоретических тарелок ректификации, найденное по данным рис. 4, равно 5.

Результаты азеотропной отгонки водных промывок 2-ЭГ и МТБЭ показали возможность эффективного удаления уноса этих реагентов из водной фазы после

экстракции. Это позволяет сделать заключение о возможности применения технологии очистки фенолсодержащих СВ экстракцией фенола 2-ЭГ или МТБЭ с последующей азеотропной отгонкой этих растворителей.

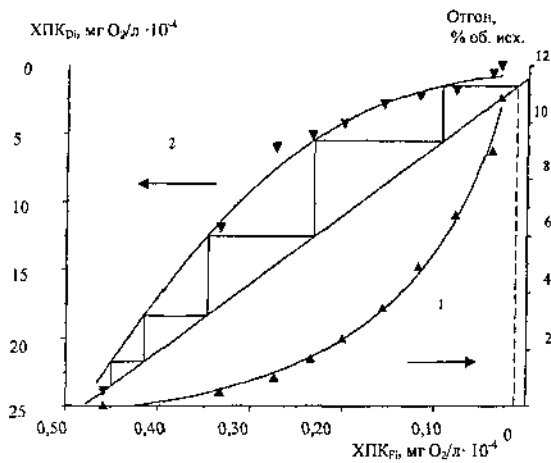


Рисунок 3 - Зависимость значений ХПК_{гр} куба от объема отгона (кривая 1) и ХПК_р пара в равновесии с кубовой жидкостью (кривая 2) для фенолсодержащего стока.
 $V_{исх.} = 600$ мл;
 $ХПК_{исх.} = 4508$ мг $O_2/л$,
 $ХПК_{кон.} = 260$ мг $O_2/л$.
 Содержание фенола, мг/л: исходное - 11,1, конечное - 6,6.

Исследование азеотропной отгонки в качестве первой ступени очистки СВ показало возможность удаления до 98 % примесей, обуславливающих завышенное значение ХПК; однако удаление фенола при этом не превышает 40 %.

В качестве одного из методов второй ступени доочистки СВ после азеотропной отгонки основного количества загрязняющих веществ исследовали сорбцию на гидроксидах и озонирование.

Установлено, что для СВ с ХПК=688 мг $O_2/л$ и содержащих фенола 7,1 мг/л, при введении 1,2 ммоль/л $FeCl_3$ и получении при pH=8,1 $Fe(OH)_3$ возможно снижение ХПК на 11 %, фенола на 53,5 %. Введение 6,28 – 12,58 ммоль/л $FeCl_3$ с дальнейшим осаждением $Fe(OH)_3$ при добавлении 0,23 ммоль/л эмульсии $RNH_2 \cdot HCl$ высших аминов, варьирование pH в пределах 7,6-12 не улучшает показатели сорбции фенола. При использовании $Al(OH)_3$ в качестве сорбента в интервале pH 6,8 – 11,1 образуются труднофильтруемые осадки; сорбция фенола не превышает 17,6-24,5 %. Таким образом, сорбция на гидроксидах $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ оказалась неэффективной для очистки СВ от фенола.

Кинетика и механизм озонирования фенола рассмотрены рядом авторов (Г.Д. Харлампович; С.Д. Разумовский и Г.Е. Зайков и др.). Однако для реальных СВ требуется выяснение условий озонирования и расходов озона. Опыты проводили со СВ, из которых было предварительно отогнано 10 % дистиллята в виде азеотропа с основным количеством органических соединений, значение ХПК кубового остатка соответствовало 840 мг $O_2/л$, содержание фенола 8,3 мг/л. Для сравнения обрабатывали озонем исходные СВ со значением ХПК=4130 мг $O_2/л$. Результаты изменения содержания фенола представлены на рис. 4. Видно, что в обеих сериях опытов, как и следовало ожидать, скорости озонирования фенола растут с увеличением pH, а наиболее высокая степень разложения фенола (до значения 0,4 мг/л за 5 мин) достигается при ХПК=840 мг $O_2/л$ (рис. 4, кривая 6).

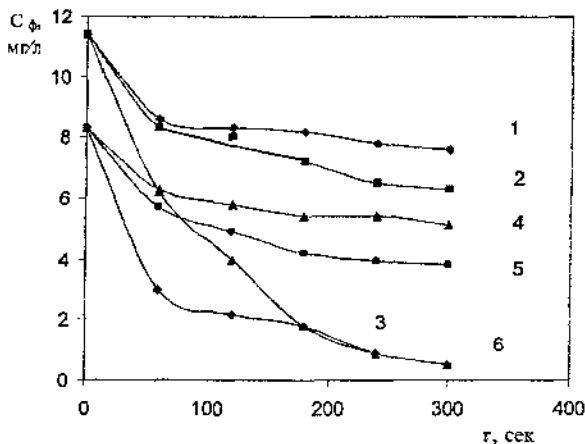


Рисунок 4 - Кинетические зависимости разложения фенола от pH озонированием СВ.

$V=50$ мл, $h=110$ мм, расход озono-кислородной смеси - 50 мл/мин.

Кривые: 1-3 - СВ с $XPK_{исх}=4130$ мг $O_2/л$, фенола 11,4 мг/л;

1 - pH-1,8; 2 - pH-4,5; 3 - pH-12,2.

Кривые 4-6 - СВ с $XPK_{исх}=840$ мг $O_2/л$, фенола 8,3 мг/л;

4 - pH-1,9; 5 - pH-5; 6 - pH-12,3.

Константы скорости озонирования фенола, как реакции первого порядка, были определены графическим методом. Для этого кривые рис. 4 представили в полулогарифмической форме в координатах $\ln C_{\phi} - F(\tau)$. Тангенсы углов наклона полученных прямых соответствуют эффективным константам скорости озонирования (табл. 5).

Таблица 5 - Эффективные константы разложения фенола озонированием СВ

№	Интервалы pH	$K_{эф}, c^{-1}$ (СВ с $XPK=840$)
1	1,7-1,9	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
2	4,5-5,0	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
3	12,2-12,3	$(7,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$

* Среднее из трех измерений.

Из табл. 5 следует, что скорость разложения фенола при переходе от кислых к щелочным средам возрастает в 7-10 раз. Для исследуемых СВ с ростом pH сокращается разница между количеством пропущенного и поглощенного озона, которая минимальна в щелочной среде, что свидетельствует о росте эффективного использования озона с ростом pH.

Обработка озono-кислородной смесью (доза озона 84 мг/л) СВ с $XPK=4130$ мг $O_2/л$ при pH-12 снижает содержание фенола с 11,4 мг/л до 1 мг/л (за 5 мин), а в СВ $XPK=840$ мг $O_2/л$ с 8,3 мг/л до 0,4 мг/л. Известно, что в щелочной среде фенол окисляется значительно быстрее присутствующих нефтепродуктов и ароматических соединений. Однако, с ростом pH ускоряется и самораспад озона: при pH > 10 озон в воде разлагается менее чем за 2 мин (В.В. Тарасов). Поэтому необходимо было найти значение pH, определяющее оптимальное соотношение скорости окисления фенола и самораспада озона (рис.5). Как следует из представленных на рис. 5 данных, это значение pH ~ 9.

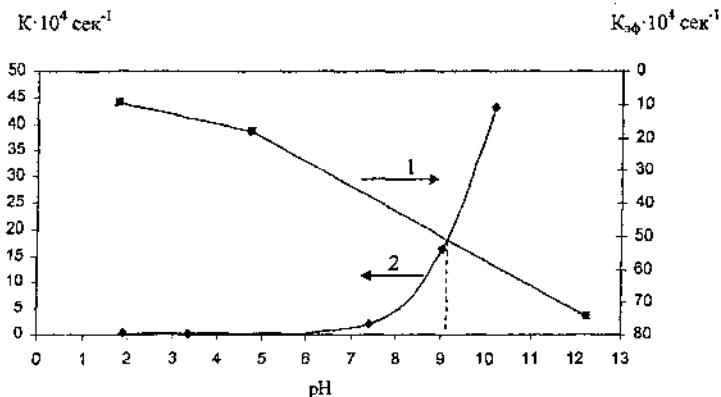


Рисунок 5 - Зависимость эффективной константы озонирования фенола ($K_{эф}$, кривая 1) и константы саморазложения озона (K , кривая 2, В.В. Тарасов) от значения pH при температуре 20 °С.

Из вышеприведенных результатов (рис.5) следует, что для улучшения показателей СВ необходимо более продолжительное, чем 5 мин, воздействие озона и минимизация количества ароматических соединений перед озонированием. В следующих сериях опытов обрабатывали озонном СВ, имевшие значение ХПК=368 мг O_2 /л, содержащие 7,8 мг/л фенола, и стоки, имевшие значение ХПК=120 мг O_2 /л, содержащие фенола 5,8 мг/л. Перед озонированием растворы подщелачивали NaOH до pH=9 и pH=8 соответственно. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 6 - Результаты озонирования фенолсодержащих СВ

№	Условия озонирования			Доза поглощенного O_3 , мг·л ⁻¹	Фенол, мг·л ⁻¹	ХПК, мг O_2 ·л ⁻¹	Изменение ХПК, % к исходному	Общий расход озона, мг/ мг фенола
	pH	Подача O_3 , мг·л ⁻¹	Время, мин					
Кубовый остаток после азетропной отгонки СВ: ХПК=368 мг O_2 /л, содержание фенола 7,8 мг/л, pH _{исх} =9,4								
1	7,1	11,5	5	11,5	2,3	210	-42,9	2,0
2	7,0	23,7	10	23,7	1,0	205	-44,3	3,5
3	6,2	51,5	20	44,0	0,18	200	-45,6	6,7
4	5,5	77,4	30	68,7	0,15	198	-46,2	10,1
Кубовый остаток после азетропной отгонки СВ: ХПК=120 мг O_2 /л, содержание фенола 5,8 мг/л, pH _{исх} =8,4								
5	7,1	13,8	15	13,8	0,73	55	-54,2	2,7
6	7,7	27,7	20	23,5	0,18	49	-59,2	4,9
7	7,7	42,1	30	26,0	0,09	48	-60,0	7,3
8	7,7	70,9	60	48,3	0,04	39	-67,5	12,2

Из табл. 6, №4 видно, что в присутствии меньших, чем в предыдущих опытах, количеств нефтепродуктов и ароматических соединений (ХПК=368 мг O_2 /л), за 30 мин озонирования достигнуто остаточное содержание фенола 0,15 мг/л, что практически соответствует ПДС предприятия, значение ХПК_{кон}=198 мг O_2 /л. Общий расход озона составил 10,1 мг O_3 /мг фенола. При исходном значении ХПК=120 мг

(2-ЭГ) требует применения двух колонн ректификации для его регенерации и колонны промывки экстрагента щелочью от фенола. При существующей стоимости энергоносителей данная схема более затратная, чем схема I.

Эффект от внедрения предложенной двухстадийной технологической схемы локальной очистки фенолсодержащих СВ с использованием азеотропной отгонки и озонирования заключается в сокращении эмиссии компонентов СВ (суммы фенола, бензола, толуола, этилбензола, стирола, нефтепродуктов) в поверхностные водные объекты в количестве до 18,49 т/год из них 0,33 т/год фенола и в сокращении их эмиссии в атмосферу в количестве до 0,21 т/год. Величина предотвращенного экологического ущерба объектам окружающей среды составляет 10 089,9 тыс. руб./год. Стоимость капитальных затрат на внедрение технологии - 46,3 млн. руб., постоянные затраты - 5,66 млн. руб./год (33,7 руб./м³).

Выводы

1. Комплексная оценка негативного воздействия производства этилена-пропилена на объекты окружающей среды показала, что основным видом воздействия являются СВ, содержащие повышенное содержание органических соединений, наиболее токсичным из которых является фенол. Эмиссия компонентов СВ в поверхностные водные объекты составляет 18,51 т/год и в атмосферный воздух - 0,210 т/год. Преимуществом локальной системы обезфеноливания является устранение этих недостатков и возможность возврата 36 % стоков производства в цикл водопотребления.
2. Два-этилгексанол - эффективный экстрагент фенола из СВ в диапазоне его концентраций от 0,1 мг/л до десятков г/л, с емкостью по фенолу не менее 380 г/л. Экстракцией в 4-5 ступеней достигается снижение концентрации фенола с 10-20 мг/л до 0,1 мг/л. Вторичное загрязнение, вносимое 2-ЭГ, устраняется азеотропной ректификацией.
3. Азеотропной ректификацией удаляется 98-99 % органических компонентов СВ, в том числе до 40 % фенола; значение ХПК при этом снижается до 120-360 мг О₂/л. По диаграммам жидкость-пар, построенным по данным ХПК, рассчитано теоретическое число тарелок колонны ректификации (n=5-6).
4. В качестве метода доочистки СВ после азеотропной ректификации предложено озонирование. После обработки СВ, содержащих менее 8 мг/л фенола, достигается ХПК ≤ 50 мг О₂/л и остаточное содержание фенола не более 0,1 мг/л. Необходимая доза озона при pH ~ 9 составляет 70-100 г О₃/м³. Качество очищенных сточных вод позволяет использовать их в замкнутом цикле водопотребления.
5. Сорбция фенола на гидроксидах Fe(OH)₃ и Al(OH)₃, оказалась неэффективной. Максимальная степень извлечения фенола из СВ (53 %) достигается на гидроксиде железа при pH=8,1.
6. Разработаны два альтернативных способа, позволяющие исключить негативное воздействие на объекты окружающей среды фенолсодержащих СВ: технологическая схема азеотропная ректификация - озонирование (I) и

экстракция – азеотропная ректификация (II). При их реализации достигается возврат в основное производство до 241 т/год органических компонентов СВ при отсутствии вторичного загрязнения объектов окружающей среды.

7. Технико-экономические расчеты показали, что предпочтительна технология (I) (азеотропная ректификация – озонирование). Стоимость капитальных затрат для ее реализации составляет 46,3 млн. руб., постоянных затрат – 5,66 млн. руб./год (33,7 руб./м³). Величина предотвращенного экологического ущерба составляет 10 089,9 тыс. руб/год.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Плотникова А.В. Исследование уноса с водной фазой метил-трет-бутилового эфира и возможности его извлечения ректификацией / Радушев А.В., Богомазова Г.С., Шабалина Л.С. // III Международная конференция «ЭОС-2005». Каталог докладов. Воронеж, 17-21 октября 2005. Воронеж: 2005. с. 92.

2. Плотникова А.В. Методы извлечения фенола из водных растворов / Радушев А.В., Тырьшкіна В.Н. // III Международная конференция «ЭОС-2005». Каталог докладов. Воронеж, 17-21 октября 2005. Воронеж: 2005. с. 159.

3. Плотникова А.В. Экстракция фенола из водных сред 2-этилгексанолом/ Радушев А.В., Богомазова Г.С., Плотникова А.В., Шабалина Л.С. // Всероссийская конференция «Техническая химия. Достижения и перспективы» 5-9 июня 2006 г. Пермь. Доклады. Пермь: 2006. с. 364-368.

4. Плотникова А.В. Экстракция фенола из водных сред / Радушев А.В., Шабалина Л.С., Богомазова Г.С. // Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии. 1-5 октября 2006 г., Звенигород. Тезисы докладов. М.: 2006. с. 56.

5. Плотникова А.В. Извлечение органических растворителей в виде азеотропов с водой / Радушев А.В., Шабалина Л.С., Богомазова Г.С. // Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии. 1-5 октября 2006 г., Звенигород. Тезисы докладов. М.: 2006. с. 87.

6. Плотникова А.В. Извлечение малых количеств органических растворителей из сточных вод в виде азеотропов с водой/ Радушев А.В., Плотникова А.В., Шабалина Л.С., Богомазова Г.С. // Химическая технология. 2006. №11. с. 43-46.

7. Плотникова А.В. Регенерационные методы обезвреживания фенолсодержащих сточных вод (обзор) / Радушев А.В., Плотникова А.В., Тырьшкіна В.Н. // Химическая технология. 2008. № 2. с. 73-83.

8. Плотникова А.В. Комбинированный метод очистки фенолсодержащих сточных вод / Радушев А.В., Плотникова А.В., Миков А.Г., Шабалина Л.С. // Химическая технология. 2008. № 3. с. 127-131.

9. Плотникова А.В. Технология локальной очистки фенолсодержащих сточных вод производства этилена-пропилена // Экология и промышленность России. 2009. № 5. с. 7-9

Подписано в печать 25.05.2009. Формат 60×90/16.
Набор компьютерный. Тираж 100 экз.
Объем 1,0 уч-изд. п.л. Заказ № 1114/2009.

Издательство
Пермского государственного технического университета
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к.113
тел. (342) 219-80-33