

УДК 628.339.049

ОЦЕНКА РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СТОЧНЫХ ВОД

А.И. Бадртдинова студент гр.417-М8, VI курс

Научный руководитель: Х.Э. Харлампиди, д.х.н., профессор
Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань

В процессе совместного получения стирола и оксида пропилена (СОП) на ПАО «Нижнекамскнефтехим» образуется несколько локальных стоков на отдельных стадиях производства, которые в составе общего производственного потока поступают на термическое обезвреживание. Существенным недостатком данного метода утилизации является безвозвратная потеря ценных органических и неорганических веществ, содержащихся в сточных водах.

Современные концепции обращения с отходами, как правило, базируются на максимальном использовании ресурсного потенциала компонентов, входящих в состав отходов. В этой связи важно отметить, что ранее была показана возможность получения товарной продукции с использованием пероксидсодержащих сточных вод, отводимых со стадии окисления этилбензола [1, 2]. Другим ресурсоценным отходом производства СОП, привлекательным в плане возможной утилизации ценных компонентов, является высококонцентрированный сток со стадии эпексидирования пропилена. Он относится к категории «неиспользуемых» отходов, поскольку в настоящее время не перерабатывается для получения промышленной или другой продукции, но обладает потенциальной возможностью потребления в качестве вторичного материального ресурса. В связи с этим проблема переработки и утилизации данного стока представляется весьма актуальной экологической и экономической задачей.

Фактором, позволяющим прогнозировать эффективность использования отходов как вторичных материальных ресурсов, является содержание отдельных компонентов отхода. Зная компонентный состав, можно оценить их ресурсный (материальный) потенциал и обосновать применение тех или иных технологий утилизации данного отхода.

Цель данного исследования – определение содержания органических компонентов стока, отводимого со стадии эпексидирования пропилена, которые потенциально могут быть полезным и ценным сырьём для производства СОП.

Исследуемый сток образуется в результате нейтрализации тяжелого эпексидата водным раствором гидроксида натрия в количестве $1,6 \div 1,9$ т/ч. Он содержит вещества, получаемые на стадиях окисления этилбензола и эпексидирования пропилена, а также продукты реакций полимеризации и конденсации. Это жидкость тёмно-коричневого цвета, со специфическим запахом, с $\text{pH } 11,5 \div 12,5$ и плотностью $1,1 \div 1,2$ г/см³, содержащая в своем

составе растворенные органические и неорганические примеси, которые находятся как в молекулярно-растворенном, так и в диссоциированном на ионы состоянии.

Определение ресурсной ценности объекта исследования с использованием известных методов анализа (хроматографические, спектральные и др.) не представляется возможным из-за сложности состава примесей, включающих как органические, так и неорганические соединения.

Для выделения ценных компонентов в технологии очистки сточных вод применяют регенеративные методы, такие как ионный обмен, электродиализ, экстракция, сорбция, флотация, испарение, перегонка [3]. Однако, в случае исследуемых сточных вод, не все из перечисленных методов пригодны для этой цели; более того, пригоден лишь один способ – перегонка методом ректификации.

В качестве объекта исследования использовали реальный образец сточных вод с показателями ХПК=734 г/л и рН = 12,1 и плотностью 1,1697 г/см³.

Предварительно сток разделили на фазы – органическую и водную путем подкисления. Для четкого разделения фаз кислотную обработку проводили концентрированной серной кислотой (ГОСТ 4204-77) в делительной воронке, снабженной механическим перемешивающим устройством.

Глубину подкисления, обеспечивающую полноту выделения растворенных органических примесей из воды, определили потенциометрическим титрованием пробы щелочного стока. Оптимальное значение рН составило 1÷2.

Процесс перегонки органической фазы сточных вод проводили на лабораторной установке периодического действия под вакуумом (15 мм рт. ст.).

Эксперимент с подкислением стока концентрированной серной кислотой до рН = 1,1, показал, что доля выделяемой органической фазы составляет 41,5 % масс.

При подкислении стока кислота реагирует со всеми находящимися в отходе соединениями натрия, в том числе и с органическими натриевыми солями с образованием соответствующих органических кислот и фенолов. Кислая среда существенно снижает растворимость углеводов в воде, а достаточно большой градиент между плотностями водной (1,25 г/см³) и органической фаз (1,08 г/см³) облегчает их разделение.

Положительным в случае применения концентрированной серной кислоты является и то, что в результате взаимодействия с соединениями натрия образуется сульфат натрия с высокой концентрацией. Наличие большого количества соли в водном растворе уменьшает взаимную растворимость органических соединений и воды. Электролит участвует в высаливании органических соединений из водной среды и воды из органической фазы. Ионы SO₄²⁻, Na⁺ укрепляют структуру воды и приводят к высаливанию неэлектролитов из водного раствора.

Ресурсный потенциал светлых углеводов определяли в процессе дистилляции органической фазы, выделенной при подкислении стока.

Учитывая возможность разрушения органических соединений под действием высокой температуры или взаимодействий между ними, дистилляцию вели при остаточном давлении 15 мм рт. ст.

Предварительными опытами установлено, что температурный интервал отгонки светлых углеводородов находится в диапазоне 20÷135°C. При более высоких температурах (выше 135°C) происходит окрашивание дистиллята в коричневый цвет из-за появления в нем продуктов уплотнения и протекания процесса разложения термически неустойчивых соединений, содержащихся в стоке.

Для оценки потенциала светлых углеводородов в органической фазе составлен материальный баланс дистилляции и выполнен хроматографический анализ состава фракций дистиллята. Были отобраны три фракции дистиллята с температурами кипения: 1-я фракция – 20÷35°C, 2-я фракция – 35÷100°C и 3-я фракция – 100÷135°C.

В таблице 1 приведены данные материального баланса вакуумной перегонки органической фазы. Согласно данным таблицы около 25% светлых углеводородов приходится на 3-ю фракцию. Вторая фракции содержит около 15% светлых углеводородов и меньше всего их в первой фракции – 4%.

Таблица 1 - Материальный баланс перегонки органической фазы щелочного отхода

Приход			Расход		
Потоки	г	%, масс.	Потоки	г	%, масс.
1.Органическая фаза щелочного стока	158,8	100	1-я фр-я дистиллята, в том числе:	23,3	14,69
			а) органическая фаза	6,4	4,05
			б) водная фаза	16,9	10,64
			2-я фракция	24,3	15,30
			3-я фракция	39,6	24,86
			Кубовый остаток	65,7	41,39
			Потери	5,9	3,76
ИТОГО:	158,8	100	ИТОГО:	158,8	100

По данным хроматографического анализа основными компонентами во фракциях являются: в 1-й фракции – этилбензол 92 %, во 2-й фракции – метилфенилкарбинол 28,7 % и фенол 41,9 %, в 3-й фракции – метилфенилкарбинол 42,9 % и фенол 28,6%.

Ориентировочный расчет, выполненный на основании данных материального баланса, показал, что из 1 тонны органической фазы щелочного отхода может быть получено 440 кг светлых углеводородов, включая 150 кг метилфенилкарбинола, 135 кг фенола, 36 кг этилбензола, 40 кг ацетофенона и 79 кг смеси органических соединений, включающей пропиленгликоль, муравьиную и уксусную кислоту, бензальдегид, уксусный альдегид, стирол, этанол и другие соединения.

Кубовый остаток (КО) перегонки представлял собой маслянистую темно-коричневую жидкость, которая после охлаждения превращалась в

стекловидную массу. Для определения состава и обоснования возможных путей использования КО был записан ИК-спектр остатка.

Спектр содержит полосы, характерные для ароматических соединений. В области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ выделяется триплет поглощения валентных колебаний ароматической связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$. В виде четырех полос 1602 , 1584 , 1513 и 1494 см^{-1} проявляются валентные колебания связи $\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$.

Арены имеют внеплоскостные деформационные колебания связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}$ в области $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$. В образце в основном это моно- и дизамещенные арены (полосы поглощения 700 и 760 см^{-1}). Присутствуют в меньшем количестве также арены с более высокой степенью замещения (полосы поглощения 836 , 913 , 936 см^{-1}).

В спектре образца проявляются полосы поглощения, характерные для алифатических C--H -связей: 1379 , 1451 , 2933 и 2968 см^{-1} .

Широкая диффузная полоса при 3355 см^{-1} свидетельствует о присутствии гидроксильных групп O--H в виде полиассоциатов, а полосы в области $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям O--H -связей, связанных сильными внутримолекулярными связями, в карбоновых кислотах.

Наиболее интенсивная полоса спектра – полоса валентных колебаний C=O 1713 (1700) см^{-1} . В случае α/β -ненасыщенных сложных эфиров и арилпроизводных сложных эфиров колебания C=O проявляются именно в области $1730\text{--}1717\text{ см}^{-1}$ в совокупности с полосами валентных колебаний C--O в областях $1300\text{--}1250$ и $1180\text{--}1130\text{ см}^{-1}$. Поскольку в исследуемых спектрах присутствуют сильные полосы 1283 и 1176 см^{-1} , их можно рассматривать в качестве признаков таких эфирных фрагментов.

Анализ образца по данным ИК-спектроскопии показал, что КО имеет сложный состав. Он представляет собой полифункциональные ароматические соединения, содержащие наряду с алифатическими структурами карбонильные, эфирные и гидроксильные группы. Содержание в образцах моно- и дизамещенных аренов характеризует высокую степень сродства с традиционными растворителями для битумных лакокрасочных материалов. Вместе с этим присутствие аренов с более высокой степенью совмещения характеризует приемлемую пленкообразующую способность у представленного кубового остатка. Присутствие в составе КО аренов с более высокой степенью замещения, полиассоциатов, связанных сильными внутримолекулярными связями, соединений, содержащих эфирные группы – свидетельствует об образовании прочного термоэластопластичного надмолекулярного каркаса, структурно-групповой состав которого насыщен большим разнообразием структур, содержащих алифатические и C--O -связи. Вместе с этим наблюдается явное присутствие α/β -ненасыщенных и арилпроизводных сложных эфиров, что в первую очередь свидетельствует о своего рода «генетической взаимосвязи» КО с битумами ввиду наличия этих структур. Поэтому можно с большой долей уверенности прогнозировать хорошую физико-химическую совместимость компонентов КО с битумом. Образующаяся смесь этих компаундов за счет высокой растворяющей

способности КО должна проявлять все признаки "активного состояния" нефтяной дисперсной системы, сопровождающееся переходом ассоциированных сложных структурных единиц (ССЕ) битумов из коллоидно-дисперсного в состояние близкое к молекулярному растворению. Кроме того, исходя из научно-практических предпосылок, КО должен улучшить ряд качественных показателей эксплуатационных свойств (например, адгезия, хрупкость, растяжимость) битумной продукции различного назначения.

Наличие в кубовом остатке поликонденсированной алкилзамещенной ароматики с многофункциональными полярными группами (карбокси-, гидрокси-, кето-, эфирные и карбонильные) в отличие от других кубовых остатков нефтехимии (например, производства изопропилбензола, фенолацетона, бисфенола, поликарбонатов, процесса пиролиза и т.п.) делает его предпочтительным для реагентных технологий повышения нефтеотдачи пластов. Такие технологии также применяются для освоения трудноизвлекаемых нефтяных запасов; извлечения остаточных нефтей; добычи природных битумов; промежуточного и капитального ремонтов скважин; профилактики и предупреждения образования асфальто-смоло-парафиновых отложений на всем пути следования нефтяной продукции – от скважин системы сбора при подготовке и трубопроводном транспорте до нефтеперерабатывающих предприятий. Вместе с тем, представляется интересным использование КО в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ) – алкиларилсульфонатов в качестве компонентов композиционных деэмульгирующих составов, проявляющих смачивающее действие в процессах подготовки (обезвоживание и обессоливание) высоковязких нефтей с повышенным содержанием механических примесей.

Таким образом, перечисленные выше факты свидетельствуют о возможности широкого использования КО, а именно: в качестве модифицирующей функциональной добавки при получении пленкообразующих систем с битумом; как растворитель для нефтедобывающей промышленности и сырье для синтеза ПАВ-деэмульгаторов.

Список литературы

1. А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин. Х.Э. Харлампиди, // Вестник Казанского технол. ун-та, 1, 238-243 (2010)
2. А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского технол. ун-та, 23. 26-303 (2012).
3. В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. Очистка сточных вод в химической промышленности. Химия, Ленинград, 1977. 464 с.