

З.О. Знак, Н.М. Гнатишин

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВАТ “КАРПАТНАФТОХІМ” РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

©Знак З.О., Гнатишин Н.М., 2012

Установлено принципову можливість знешкодження стічних вод, що містять органічні сполуки, які утворюються в технологіях олефінів, розчинами натрію гіпохлориту. З'ясовано вплив головних технологічних чинників на цей процес.

Ключові слова: стічні води; очищення; натрію гіпохлорит.

Fundamental possibility of rendering of effluents, that contain organic compounds that appear in technologies of olefines, harmless is set, by soluble-sodiums of hypochlorite. Influence of main technological factors is found out on this process.

Keywords: sewer water; cleaning; sodium hypochlorite.

Вступ

Існує чимало хіміко-технологічних процесів, техніко-економічні показники яких погіршуються через недосконалість допоміжних стадій, наприклад, очищення викидів та стоків або утилізація відходів. Зокрема на ВАТ «Карпатнафтохім» та на ВАТ «Магнієвий завод» утворюються некондиційні розчини натрію або кальцію гіпохлориту.

Низькоконцентровані розчини натрію гіпохлориту утворюються в електрохімічних технологіях каустичної соди та хлору за діафрагмовим або мембранним методами [1]. Концентрація натрію гіпохлориту в таких стоках сягає 40 кг/м³ (за загального солемісту 110...150 кг/м³), а величина рН коливається в межах 10...14, переважно – близько 12. Обсяги цих стоків сягають 200 м³ на добу.

Некондиційні розчини кальцію гіпохлориту формуються під час очищення вентиляційних газів, які утворюються за технологією електрохімічного виробництва магнію [2]. Ці гази, що містять газоподібний хлор та водню хлорид, очищують мокрим хімічним методом за допомогою суспензії кальцію оксиду – вапняним молоком. Обсяги стоків сягають 200 м³ на добу, а концентрація кальцію гіпохлориту становить 150...200 кг/м³. Ці розчини містять також не менше 15 кг/м³ кальцію оксиду, що необхідно для забезпечення лужного характеру рідкої фази, а відтак термічного розкладу гіпохлоритів за кисневим механізмом.

Натрію та кальцію гіпохлорити володіють сильними окисними властивостями (редокс-потенціал системи OCl^-/Cl^- дорівнює 1,49 В), тому їх скидання в доквілля або на очисні біоспоруди без знешкодження неприпустиме, оскільки вони негативно впливатимуть відповідно на водну біоту або біоценоз очисних споруд. Відтак знешкодження вказаних вище середовищ від шкідливих натрію та кальцію гіпохлоритів є обов'язковим.

Термічне перероблення розчинів натрію та кальцію гіпохлоритів дещо відрізняється [3]. Так, для інтенсифікації розкладу натрію гіпохлориту використовують солі міді (II) та нікелю (II), які відіграють роль каталізаторів цього процесу. Ці сполуки дають змогу принаймні вдвічі зменшити тривалість процесу, однак під час цього втрачаються безповоротно внаслідок утворення малорозчинних гідроксидів. Кальцію гіпохлорит піддають термічному розкладу без застосування каталізаторів, оскільки кальцію хлорид, що утворюється внаслідок розкладу, надалі застосовують для синтезу вихідної для одержання магнію сировини – карналіту, а зазначені солі можуть

спричинити забруднення карналіту малорозчинними гідроксидами міді та нікелю. Тому процес розкладу є тривалим, 8...10 год., а витрата пари є значною: залежно від початкового вмісту гіпохлориту в розчині вона складає 5,5...6 т/год, що у 16...19 раз більше, ніж необхідно теоретично.

Запропоновано низку методів знешкодження гіпохлоритних розчинів, які ґрунтуються на застосуванні сполук, що мають відновні властивості [4, 5]. Наприклад, спирти, скипидар, сірка, сечовина реагують з достатньою швидкістю за температури 20...60 °С, а цукор, бензин, оливи – за вищих температур. Отже, використання органічних сполук як реагентів є перспективним напрямком знешкодження гіпохлоритних стоків. Очевидно, що в ролі таких сполук найдоцільніше використовувати органовмісні відходи суміжних виробництв. Це дасть змогу здійснити взаємне знешкодження різних за окисно-відновними властивостями відходів, зокрема стічних вод.

Аналіз різних видів відходів, що утворюються на ВАТ «Карпатнафтохім», дав змогу запропонувати використовувати як потенційні реагенти-відновники гіпохлориту органовмісні стоки, витрата яких становить близько 6000 м³/добу. Ці стоки характеризуються такими показниками: ХСК – 3500 мг О/дм³; БСК₅ – 1600 мг О/дм³; вміст формальдегіду та нафтопродуктів – відповідно 60 і 21 мг/дм³.

Відповідно до попередньо виконаних теоретичних розрахунків наявними гіпохлоритними стоками можна знешкодити близько 65 % органовмісних стічних вод. Це дасть змогу: по-перше, зменшити навантаження на біологічні очисні споруди; по-друге, забезпечити інтенсивніше очищення усіх стоків; по-третє, зменшити обсяги надлишкового мулу, що утворюється під час аеробного очищення, утилізація якого зараз є важливою проблемою для комунальних очисних підприємств.

Мета роботи полягала в дослідженні взаємодії реальних гіпохлоритних та органовмісних стоків з подальшим встановленням перспективності методу взаємного знешкодження зазначених стоків в екологічному, технологічному та економічному аспектах.

Експериментальна частина

У дослідженнях використовували усереднені органовмісні та гіпохлоритні стічні води, що утворюються на ВАТ «Карпатнафтохім». Вплив гіпохлоритних стоків на вміст активного хлору визначали за стандартною методикою [6]. Визначення ХСК початкових органовмісних стоків та під час їх окиснення розчином натрію гіпохлориту здійснювали за відомою методикою [7].

Дослідження виконували на лабораторній установці, схему якої подано на рис. 1.

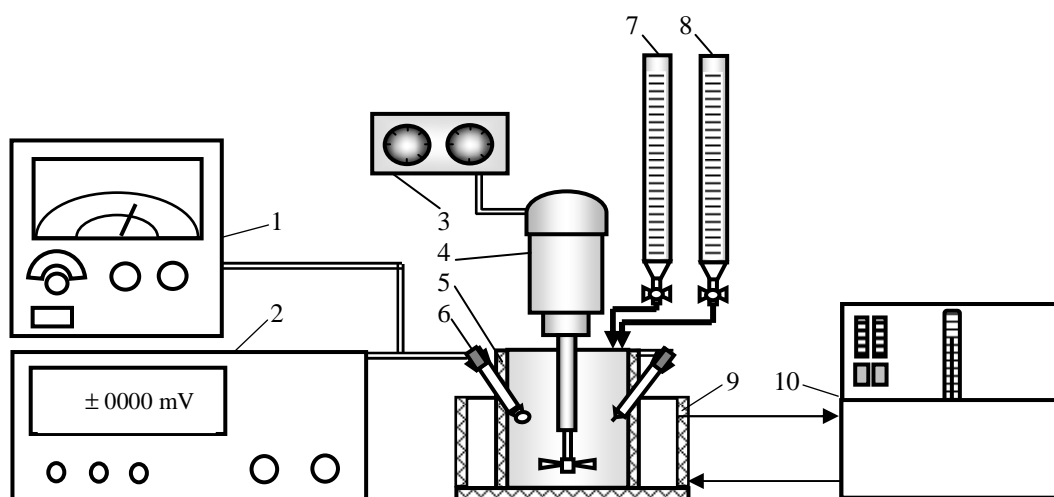


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження взаємодії гіпохлоритних та органовмісних стоків:

1 – рН-метр; 2 – мілівольтамперометр; 3 – блок регулювання; 4 – мішалка; 5 – реактор; 6 – система електродів; 7, 8, 9 – бюретка; 10 – термостатна ванна; 11 – термостат

До складу установки входили: реактор 5 із штуцерами для розміщення в них системи електродів 6 для потенціометричних вимірювань, що споряджений термостатною ванною 9 і механічною мішалкою 4 з блоком регулювання 3; рН-метр 1 і мілівольтамперометр 2, які комутовані з електродами для визначення відповідно величини рН середовища (система електродів: вимірювальний скляний ЭСЛ-43-07 і порівняння – хлорсрібний ЭВЛ-1) та його редокспотенціалу (система електродів: вимірювальний – платиновий ЭПЛ-01; порівняння – хлорсрібний ЭВЛ-1); бюреток 7, 8 для розчинів реагенту (натрію гіпохлориту) та буферного; ультратермостат UV-8 10.

Седиментацію завислих частинок вихідних стоків і стоків після їх взаємодії із розчином натрію гіпохлориту вивчали за допомогою фотометра КФК-3, який працював у режимі нефелометра (розчин порівняння – розчин натрію гіпохлориту).

Результати та їх обговорення

Зміна ОВП органівмісних стоків, відібраних у різні періоди роботи підприємства, під час їх взаємодії з розчином натрію гіпохлориту (рис. 2) вказує на те, що їх якісний та кількісний склад в часі змінюються мало (значення ХСК проб стічних вод за №№ 1, 2 і з відповідно дорівнювали 3150, 3300 і 3540 мг О/дм³). Загалом ці залежності є схожими на типові окисно-відновне титрування. Наявність двох перегинів на кривих титрування свідчить про те, що у системі наявні речовини, що характеризуються різними значеннями окисно-відновного потенціалу. Перший перегин у всіх трьох випадках зумовлений наявністю в стоках сполук з більш яскраво вираженими відновними властивостями. Проте достатньо пологий перегин свідчить про те, що ці сполуки належать до органічних. Зміщення точки еквівалентності в області першого перегину для різних проб органівмісних стоків коливається в межах 25 %, тоді як в області другого перегину ця різниця не перевищує (для відібраних проб) 8 %. Зміщення точок еквівалентності в області другого перегину праворуч назагал відповідає значенням ХСК для кожної із проб органівмісних стічних вод, хоча різниця значень ХСК цих стоків становить близько 12 %.

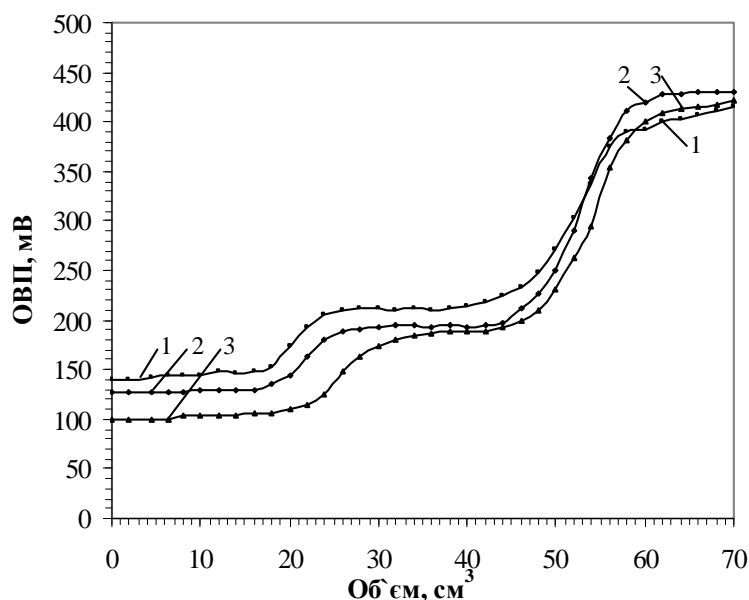


Рис. 2. Зміна ОВП органівмісних стоків від об'єму розчину натрію гіпохлориту: період відбору проб стоків: 1 – травень 2011 р.; 2 – вересень 2011 р.; 3 – жовтень 2011 р.

Деяку відмінність результатів, отриманих під час визначення ХСК стоків та їх титрування розчинами натрію гіпохлориту, можна пояснити тим, що натрію біхромат, який використовують для визначення ХСК, володіє вищою окисною здатністю, ніж натрію гіпохлорит, а вміст сполук із порівняно низькими відновними властивостями у різних пробах стоків дещо відрізняється. Однак

загалом на підставі отриманих результатів можна стверджувати, що застосування гіпохлоритних стоків є перспективним для знешкодження органічними стічних вод.

Для реалізації процесу взаємного знешкодження різних за окисно-відновними властивостями стоків у промислових масштабах важливим є забезпечення як високої швидкості процесу, так і повноти взаємодії сполук відновного та окисного характеру. Відтак виконано дослідження із встановлення впливу температури на взаємодію стоків обох видів. При додаванні кожної наступної порції титранта (розчину натрію гіпохлориту) спостерігається (в області до досягнення точки еквівалентності) стрибкоподібне збільшення величини ОВП, яке в різні періоди дослідження процесу титрування сягало навіть 105 мВ (рис. 3). В часі величина ОВП зменшувалась до стабільного значення, після якого додавали наступну порцію реагенту, протягом 2...5 хв, що свідчить про порівняно невисоку швидкість взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками, що містяться в стоках. Разом з тим, тривалість взаємодії органічних сполук, що містяться в стоках, із калію біхроматом, який застосовують під час визначення ХСК, відповідно до стандартних методик дорівнює 10 хв. Незначна швидкість взаємодії органічних сполук із натрію гіпохлоритом пояснюється дією трьох основних чинників: по-перше, невисокою температурою (титрування здійснювали за кімнатної температури, тоді як аналіз на ХСК – за температури кипіння); по-друге, натрію гіпохлорит характеризується нижчою окисною здатністю, ніж калію біхромат; по-третє, величиною рН середовища (на відміну від аналізу на ХСК, який здійснюють у сильноокислому середовищі, дослідження проводили в нейтральному середовищі, в якому, як відомо, величина окисно-відновного потенціалу є нижчою).

Із зазначених чинників певною мірою, можна змінювати лише один – температуру. Коригування рН середовища в бік кислотного є недоцільним, оскільки в кислому середовищі можливий розклад натрію гіпохлориту з виділенням молекулярного хлору, що призведе як до втрати реагенту, так і необхідності очищення газових викидів. Ці міркування підтверджено результатами, отриманими під час титрування органічними стічними вод розчином натрію гіпохлориту за різних температур (рис. 3).

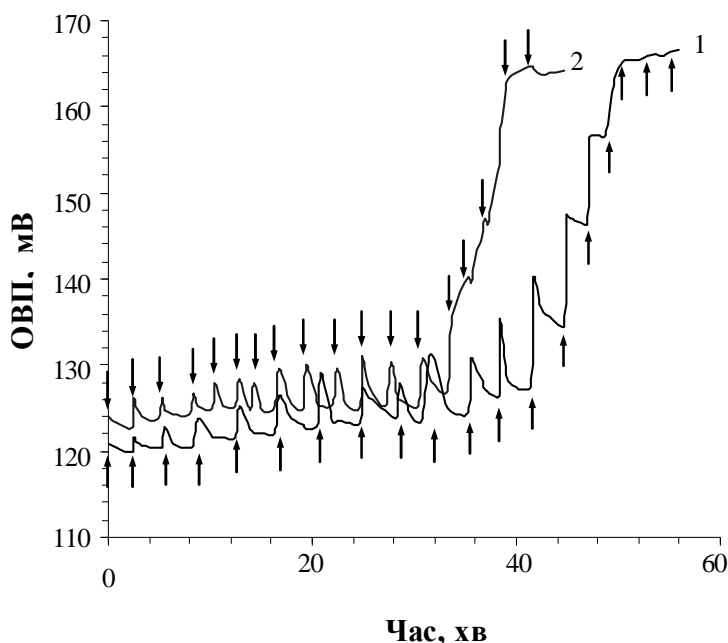


Рис. 3. Залежність величини ОВП (мВ) від часу під час взаємодії органічними стоками з гіпохлоритними до досягнення першого перегину на кривій титрування (момент дискретного додавання розчину натрію гіпохлориту позначено стрілкою): температура, °С: 1 – 18; 2 – 25

Збільшення температури навіть на 7 град. дало змогу скоротити тривалість взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками стоків на 27...32 %; навіть першого перегину на кривій титрування досягнуто на 23–25 % швидше.

Відносно менша величина локального підвищення (стрибка) ОВП після додавання порції розчину натрію гіпохлориту за вищої температури та швидше встановлення стабільного значення редокс-потенціалу при цьому також підтверджує пришвидшення взаємодії в досліджуваній системі.

Під час виконання досліджень встановлено, що після закінчення взаємодії органомісних стоків із розчином натрію гіпохлориту спостерігається коагуляція дрібнодисперсних частинок, які у пробах вихідних стоків утворюють доволі стабільну систему. Цей феномен, ймовірно, зумовлений дією натрію гіпохлориту, додавання якого спричиняє так званий ефект прехлорування стічних вод. Установлено, що швидкість седиментації в оброблених органомісних стоках зростала на 33–38 % порівняно із вихідними. При цьому індукційний період практично не спостерігався – седиментація розпочиналась майже зразу ж після припинення перемішування реакційного середовища.

Висновки

Виконаними дослідженнями встановлено принципову можливість знешкодження органомісних стоків ВАТ «Карпатнафтохім» стічними водами, що містять натрію гіпохлорит. Показано, що збільшення температури здійснення процесу дає змогу зменшити тривалість цього процесу на 33–38 %.

Надалі буде розглянуто питання визначення якісного та кількісного складу стічних вод, що утворюються в конкретних технологічних процесах на ВАТ «Карпатнафтохім»; досліджено взаємодію натрію гіпохлориту з окремими видами органомісних стічних вод; вплив дози натрію гіпохлориту на коагуляцію дисперсних частинок, що містяться в стоках.

1. Горбачов А.К. *Технічна електрохімія. Ч. 1. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник.* – Х.: ВАТ «Вид-во «Прапор», 2002. – 254 с. 2. Воскобойников В.Г. и др. *Общая металлургия.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с. 3. Г. Реми. *Курс неорганической химии. Т.1.* – М.: ИЛ. 1963. – 920 с. 4. Kennet A.C., McMillan S.M., Martin H.A. *Fire and explosion hazards of hightes hypohlorites (poolchlorine) / Chem. D i V. Dep. Sci. and Ind. Res. Rept. 1981.* – № 2320, – P. 5–25. 5. Туманова Т.А., Пермиков Е.Д. *Разложение растворов гипохлоритов // Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1982. – № 365хп-Д821. – 10 с. 6. ГОСТ 11086-76. *Гипохлорит натрия.* 1992. 7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод.* – М.: Химия, 1974. – 336 с.