

Economic Rationale // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2023. – №1262. – 22026 p.

6. Сигунова А. А., Мищенко Е. С. Мембранные технологии в газопереработке: опыт и преемственность // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2023. – № 10(142). – С. 108-112.

7. Rezakazemi M., Sadrzadeh M., Matsuura T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes // Prog. Energy Combust. Sci. – 2018. – Vol. 66. P. 1–41.

8. Nobandegani M. S., L. Yu, J. Hedlund. Zeolite Membrane Process for Industrial CO₂/CH₄ Separation // Chemical Engineering Journal. – 2022. – №446. – 137223 p.

9. ГОСТ 8.578-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах» - М.: Стандартинформ. – 2014. – 20 с.

10. Baker R. Membrane Technology and Applications. – 2023. – 994 p.

11. Lasseuguette E., Comesana G. Polymer Membranes for Gas Separation // Membranes. – 2022. – Vol.12. – № 2. – 186 P.

12. Сигунова А. А., Мищенко Е. С. Оценка эффективности применения мембран для разделения углеводородных газов // Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность : Тезисы докладов. XI Молодежная международная научно-практическая конференция, Москва, 17–21 апреля 2023 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ", 2023. – С. 85.

УДК 628.16.094.3

Францкевич В.С., Юсевич А.И.

(Белорусский государственный технологический университет)

Сударев А.И.

(ООО «Газоочистка инжиниринг»)

ОЧИСТКА ВОДНОГО АБСОРБЕНТА ОТ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Пероксид водорода (H₂O₂) является сильным окислителем, поэтому его часто используют для очистки различных сточных вод. Основное его преимущество перед хлором заключается в том, что он является «экологически чистым» окислителем, так как после его применения не происходит

вторичного загрязнения воды [0, 0]. Его можно использовать в широком диапазоне значений pH и температуры. Пероксид водорода можно применять для окисления широкого спектра загрязнителей сточных вод. Кроме того, пероксид водорода хорошо растворяется в воде и хорошо хранится, так как коммерческие растворы этого окислителя стабильны.

Пероксид водорода хорошо зарекомендовал себя для очистки сточных вод от таких загрязнений, как соединения серы (сероводород и сульфиды, тиосульфаты, сульфиты). Известно, что H_2O_2 может быть использован для превращения токсичных цианистых соединений в аммиак и диоксид углерода, нитритов в нитраты [0]. Кроме того, H_2O_2 может применяться для обезвреживания сточных вод от различных органических загрязнений, таких как формальдегид, гидрохинон, фенол и др. [0, 0].

В последние десятилетия в качестве дополнительных способов для устранения стойких загрязнений, например, фармацевтических препаратов, стали широко применяться усовершенствованные процессы окисления (AOPs – Advanced Oxidation Processes) [0–0]. Главной особенностью таких методов является то, что они основаны на двух последовательных стадиях: генерировании активных частиц и их взаимодействии с загрязняющими веществами, растворенными в воде. По сравнению с традиционными методами очистки воды от органических соединений AOPs в большинстве случаев потребляют меньше энергии. Тем не менее считается, что AOPs надлежащим образом возможно использовать только при значениях ХПК ≤ 10000 мг О/л (так как потребуется большое количество дорогостоящих реактивов или энергии), при $10000 < \text{ХПК} \leq 150000$ необходимо уже применять жидкофазное окисление, при $150000 < \text{ХПК} \leq 500000$ – высокотемпературное окисление; при $\text{ХПК} > 500000$ мг О/л – сжигание.

Согласно многочисленным исследованиям эффективными являются процессы окисления органических соединений пероксидом водорода в присутствии ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Ag^+). Наиболее эффективными являются процессы окисления, основанные на использовании системы Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

В настоящее время исследования процессов окисления сточных вод с использованием реагента Фентона имеют отрывочный характер и направлены в основном на изучение окисления органических загрязнителей с низкой концентрацией в воде. Целью данной работы являлось выяснение эффективности процесса Фентона применительно к очистке технологических вод с высоким содержанием органических загрязнителей разной природы, в частности углеводов и их функциональных производных, содержащих гетероатомы.

Объектом исследования являлся насыщенный оборотный абсорбент абсорбционно-биохимической установки очистки вентвыбросов

производства кровельных битумных материалов, который представлял собой стабильную водную суспензию серого цвета с резким запахом «жженого битума». Суспензию не удалось разделить фильтрованием, т.к. частицы дисперсной фазы проходили через бумажный фильтр «синяя лента», но забивали капроновую мембрану с размером пор 0,2 мкм. Перед проведением окислительной обработки насыщенный абсорбент разбавляли дистиллированной водой в массовом соотношении 1 : 1 и получали таким образом *рабочий раствор*.

Для окислительной обработки рабочего раствора реагентом Фентона использовали пероксид водорода марки «мед» (35 %-ный водный раствор, плотность 1133 кг/м³,) и железо(II) сернокислое семиводное (FeSO₄·7H₂O) квалификации «хч». Окислительную обработку проводили при температуре 20–25 °С. В коническую колбу на 500 мл помещали 200 мл рабочего раствора и доводили его рН до заданного уровня 10 %-ной серной кислотой. Затем к рабочему раствору при перемешивании добавляли последовательно пероксид водорода и железо сернокислое. Объем вводимого пероксида водорода составлял от 8,0 до 83,2 мл в расчете на 1 л рабочего раствора. Молярное соотношение [H₂O₂] : [Fe²⁺] варьировали в диапазоне от 6,7 : 1 до 20 : 1. Заданное количество реагентов вводили однократно либо равными частями с интервалами в 10 мин.

После добавления всего количества реагентов перемешивание продолжали в течение 1 ч. В ходе реакции наблюдалось выделение пузырьков газа в объеме раствора, а также происходила коагуляция частиц суспензии с образованием хлопьевидного осадка и пены. По прошествии 1 ч реакционную смесь фильтровали на воронке Бюхнера с бумажным фильтром «синяя лента». Определяли ХПК фильтрата. Осадок на фильтре сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Из сухого осадка экстрагировали органические вещества хлороформом и анализировали их методом газовой хроматографии. Элементный состав освобожденного от органических примесей осадка изучали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на волновом спектрометре Axios (PANalytical).

При окислении рабочего раствора реагентом Фентона варьировали начальное значение рН среды, а также количество пероксида водорода и железа сернокислого, которые вводили одной либо несколькими порциями.

Дозировку пероксида водорода в начальном эксперименте взяли эквивалентной начальному ХПК рабочего раствора – 0,965 моль-экв./дм³. По рекомендации [9] сульфата железа использовали в 10 раз меньше – 0,096 моль-экв./дм³. Рабочий раствор предварительно подкислили до рН = 2,1. После окислительной обработки ХПК раствора снизилось в

1,67 раза, при этом из него выпал осадок, который легко отфильтровался на бумажном фильтре. И фильтрат, и осадок были окрашены в оранжевый цвет, что свидетельствует о высоком содержании ионов железа (III) в них. Потеря седиментационной устойчивости изначально стабильной суспензией объясняется тем, что в процессе Фентона ионы железа (II) окисляются до ионов железа (III), которые с водой дают труднорастворимый гидроксид железа (III), являющийся эффективным коагулянтом и соосаждающийся вместе с частицами дисперсной фазы рабочего раствора. При этом ХПК фильтрата оказался в 4 раза ниже, чем ХПК реакционной смеси до фильтрования, что позволило заключить, что значительная часть окисляемых органических примесей адсорбируется на частицах дисперсной фазы и осаждается вместе с ними. Косвенным подтверждением этого предположения является то факт, что осадок сохранил резкий запах «жженого битума», присущий исходному насыщенному абсорбенту, в то время как интенсивность запаха фильтрата значительно снизилась, и он приобрел приятный кисловато-сладкий оттенок.

Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию количества используемых реагентов. Так, в одном из опытов снижение дозировки пероксида водорода и сульфата железа в 2 раза при сохранении мольного соотношения $[H_2O_2] : [Fe^{2+}] = 10 : 1$. Привело к увеличению ХПК фильтрата в 6,4 раза, что говорит о недостатке реагентов.

Таким образом, изменяя количество пероксида водорода и дозировку сульфата железа было получено оптимальное соотношение реагентов для достижения требуемой ХПК.

Одновременно проводился анализ состава органических примесей в абсорбенте. Выход экстракта органических веществ при их экстракции из насыщенного абсорбента хлороформом составил 0,37 мас. %. Методом газовой хроматографии в экстракте были идентифицированы парафиновые углеводороды состава $C_{10}-C_{30}$ по совпадению времен удерживания с хроматограммой стандартной смеси нормальных парафинов ASTM D 2887

ИК-Спектр экстракта типичен для минеральных масел, что говорит о преимущественно углеводородной природе органических примесей в абсорбенте (рис. 1). Однако помимо углеводородов присутствуют и продукты их окисления – карбоновые кислоты, на что указывает полоса при 1700 см^{-1} в спектре.

Методом хроматомасс-спектрометрии было подтверждено наличие в экстракте парафиновых углеводородов. Кроме того, были идентифицированы производные нафталина,олефиновые углеводороды, а также ряд серо-, азот- и кислородсодержащих органических соединений, например, бензотиофен, бензотиазол и 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол).

Последний является распространенным антиоксидантом, использующимся в составе многих полимерных материалов. К сожалению, достоверность идентификации значительного числа соединений по совпадению масс-спектров с библиотечными данными оказалась невысока (ниже 80 %) по причине большого количества компонентов в смеси и их широкого молекулярно-массового распределения, из-за чего было невозможно их полностью разделить на хроматограмме.

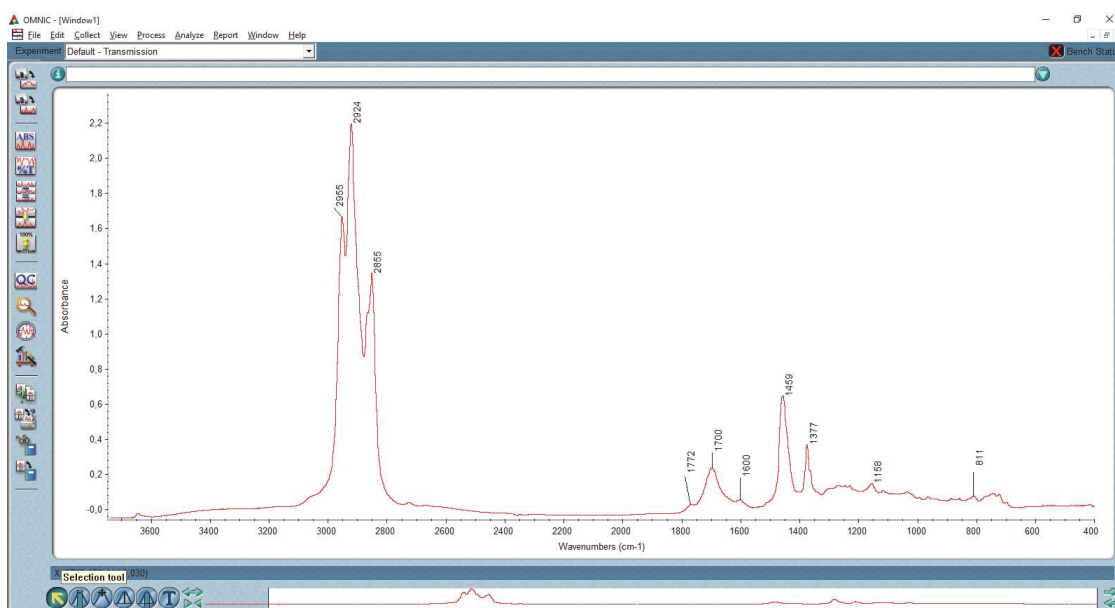


Рисунок 1 – ИК-спектр экстракта органических веществ из насыщенного абсорбента

Были также выделены органические вещества из осадка, отфильтрованного от реакционной смеси после обработки рабочего раствора реагентом Фентона, путем экстракции их хлороформом. Хроматограмма экстракта осадка представляет собой по сути фрагмент хроматограммы экстракта исходного абсорбента, но без углеводов ниже C_{14} . По-видимому, низкокипящие углеводороды улетучились в процессе сушки осадка при температуре 105 °С. Таким образом, большая часть органических примесей удаляется из абсорбента не в результате их окисления, а в результате осаждения под действием реагента Фентона. Элементный состав осадка после экстракции органических примесей анализировали методом рентгенофлуоресцентной. Как видно из представленного спектра, основным химическим элементом осадка является железо, что подтверждает его важную роль в осаждении органических загрязнителей из водного абсорбента установки абсорбционно-биохимической очистки.

Насыщенный оборотный абсорбент абсорбционно-биохимической установки очистки вентвыбросов производства битумных кровельных

материалов содержит в качестве органических загрязнителей углеводороды C_{10} – C_{30} , представленные нормальными и изомерными алканами, алкенами и алкилнафталинами, продукты окисления углеводородов – фенолы и карбоновые кислоты, а также серо- и азотсодержащие соединения типа бензотиофена и бензотиазола.

Окислительная обработка насыщенного оборотного абсорбента реагентом Фентона позволяет снизить его ХПК в 22 раза и убрать резкий неприятный запах. При этом реагент Фентона оказывает комплексное действие: во-первых, окисляет часть органических загрязнителей до CO_2 и H_2O , во-вторых, способствует коагуляции и осаждению частиц дисперсной фазы абсорбента, с которыми осаждается большинство органических загрязнителей.

Оптимальной начальной реакцией среды, при которой наиболее сильно проявляются коагулирующие свойства реагента Фентона, но сохраняется его окислительная активность, является $pH = 6,3$. При этом в конце процесса Фентона pH снижается до 2,1 из-за того, что в системе образуется сульфатный буферный раствор. Это необходимо учитывать при выборе конструкционных материалов для оборудования очистной установки.

Определены оптимальные дозировки реагентов при очистке рабочего раствора. Уменьшение дозировок приводит к снижению степени очистки, увеличение дозировок не повышает степень очистки абсорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вендворс С. Перекись водорода. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. – 578 с.
2. Ягафарова Г.Г., Аминова А.Ф., Сухарева И.А., Хангильдина А.Р., Хангильдин Р.И. Разработка метода очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1 (91). – С. 24–29.
3. Шевченко А.М. Окислители в технологии водообработки. – Киев: Наук. Думка, 1979. – 176 с.
4. Левченко Т.М., Гора Л.Н. Каталитическая очистка сточных вод от фенола и формальдегида // Хим. технология. Науч.-произв. сб. – 1971. – № 256. – С. 42–44.
5. Метелица Д.И. Механизмы гидроксирования ароматических соединений // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, вып. 7. – С. 1175–1210.
6. Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I., Poulios I. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine // Chemosphere. – 2005. – Vol. 60. – P. 372–380.
7. Reyes C., Fernandez J., Freer J., Mondaca M. A., Zaror C., Malato S., Mansilla H. D. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis // J. of Photochemistry and Photobiology. – 2006. – Vol. 184. – P. 141–146.

8. Lopez-Penalver J. J., Sanchez-Polo M., Gomez-Pacheco C. V., Rivera-Utrilla J. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes // J. of Chemical Technology and Biotechnology. – 2010. – Vol. 85, № 10. – P. 1325–1333.

9. Chen I., Ma J., Li X., Zhang J., Fang J., Guan Y., Xie P. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles // Environmental Science and Technology. – 2011. – Vol. 45. – P. 3925–3930.

УДК 665.775.4

Дуброва М.В., Шрубок А.О.

(Белорусский государственный технологический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ДОРОЖНОГО БИТУМА

В условиях ограниченности ресурсов углеводородного сырья и возрастающих экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды, в мировом сообществе формируются тенденции рационального использования имеющихся ресурсов, увеличения доли возобновляемого сырья, снижения количества неиспользуемых отходов производства и потребления. Все это обуславливает и направления современных научных исследований в области совершенствования технологии получения дорожных битумов, которые направлены на поиск путей вовлечения в производство дорожных покрытий восстановленных отработанных асфальтобетонных смесей, полимерных и нефтесодержащих отходов, обеспечивающих улучшение качества вяжущих.

Альтернативным источником углеводородного сырья является биомасса – возобновляемый и доступный ресурс. В ряде работ [1, 2] показано, что использование биомасел в качестве компонентов асфальтобетонных смесей оказывает положительный эффект на их характеристики: увеличивается термоокислительная стабильность, улучшаются адгезионные и пластичные свойства. Установлено [3], что в качестве пластифицирующего агента для нефтяных битумов могут использоваться такие растительные масла как оливковое, подсолнечное, талловое и т.п., введение которых в битум снижает температуру хрупкости, улучшает сцепление битума с минеральным наполнителем и увеличивает гидрофобность асфальтобетонной смеси. По своему составу растительные масла могут значительно отличаться, однако практически во всех маслах содержится олеиновая кислота [4]. Это наиболее распространенная в природе ненасыщенная жирная кислота, которая хорошо растворима