

УДК 541.183

УДАЛЕНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2001 г. А.А. Образцов, Ю.И. Киселев, К.И. Яценко, Л.В. Борисова, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Исследована возможность удаления диэтиленгликоля из сточных вод методами химического окисления озоном и хлором и методами сорбции на природных и синтетических сорбентах. Показана возможность очистки стоков от диэтиленгликоля активными углями.

Широкая газификация страны, связанная с развитием сети газопроводов и подземных хранилищ газа (ПХГ) выявила комплекс природоохранных проблем, обусловленных необходимостью защиты гидросферы от загрязнений высоко концентрированными сточными водами. На установках комплексной подготовки газа образуется сточная вода, содержащая токсические вещества [1]. Содержание некоторых из них, например, метанола доходит до 40 % (по объему), а диэтиленгликоля – до 20 г/л, что во много раз превышает концентрации этих веществ, разрешенные для сброса в водоемы или захоронения в глубокие поглощающие горизонты.

Эффективное удаление из сточных вод диэтиленгликоля (ДЭГ) сопряжено с большими трудностями, связанными с его высокой химической устойчивостью, хорошей растворимостью и высокой концентрацией в стоке.

Известно [2], что сильные окислители (хлор, озон) позволяют эффективно удалять органические вещества из природных и сточных вод. Поэтому нами была исследована возможность применения этих окислителей для разложения ДЭГ в водных растворах. Опыты проводили в статических условиях в диапазоне температур от 20 до 60°C. концентрация озона в озono-воздушной смеси составляла ~ 1 мг/л, расход – 0,5 л/мин.

Озонированию в течение 30 минут подвергали растворы, содержащие от 20 до 2 г/л ДЭГ. Было установлено, что в концентрированных растворах после озонирования содержание ДЭГ практически не изменяется. При озонировании разбавленных растворов (2 г/л) максимальное снижение концентрации ДЭГ составило 13 %. При этом температура раствора не влияла на эффективность процесса.

Окисление раствора ДЭГ газообразным хлором проводили при температуре 0 и 25°C. время хлорирования варьировали от 0,5 до 2 часов. Концентрация свободного хлора в растворе равнялась 1988 мг/л. Эксперимент показал, что окисление ДЭГ хлором в этих условиях практически не происходит.

Имеются сведения о возможности использования некоторых природных сорбентов или полупродуктов для очистки стоков от органических компонентов. Нами были исследованы природные бентониты Липецкой области, сухой лигнин, пектин и карбометилцеллюлоза как возможные сорбенты ДЭГ.

Опыты, проведенные в статических условиях, показали, что сорбционная емкость указанных выше сорбентов в используемых растворах, содержащих до 5 г/л ДЭГ, крайне мала. Результаты динамического опыта с активированной целлюлозой по удалению ДЭГ в сорбционной колонне с высотой слоя 21 см и скорости фильтрации 1 м/ч представлены в табл. 1. Объем сорбента 32 см³, концентрация ДЭГ в исходном растворе ~ 1 г/л.

Таблица 1

Сорбция ДЭГ на активированной целлюлозе

Количество проб	Объем пробы, мл	% удаления ДЭГ	Количество сорбированного ДЭГ, мг
1	25	85	23,1
2	25	29	7,9
3	25	13	3,6

Ввиду того, что сорбируемость ДЭГ в известной литературе практически не обсуждается, представлялось необходимым экспериментально изучить возможность удаления ДЭГ из водных растворов, содержащих хлорид натрия, при помощи синтетических органических сорбентов. В качестве последних были выбраны поликонденсационные ионообменные смолы, содержащие низкоосновные функциональные аминогруппы (АН-31) и полимеризационный анионообменник с четвертичными аммонийными группами (АВ-17-8), а также слабокислый макропористый катионообменник КБ-4П-2, имеющий карбоксильные обменные группы. Анионообменники находились в ОН-форме, катионообменник – в Na-форме. Кроме того, для сорбции ДЭГ использовались и амфолиты АНКБ-35 АНКБ-10 в Cl-форме. Сорбцию проводили из раствора, содержащего ДЭГ и хлорид натрия в различ-

Эффективность удаления ДЭГ ионообменными сорбентами

Тип ионита	Концентрации компонентов в растворе, г/л	Сорбционная емкость, мг/мл	Максимальная эффективность удаления ДЭГ, %
АВ-17-8 (ОН-ф.)	2,5 ДЭГ + 2,5 NaCl	0,3	12
АН-31 (ОН-ф.)	2,5 ДЭГ + 2,5 NaCl	0,96	38
КБ-4П-2 (Na-ф.)	2,5 ДЭГ + 2,5 NaCl	0,70	31
КБ-4П-2 (Na-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,63	29
АНКБ-10 (Cl-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,55	23
АНКБ-31 (Cl-ф.)	1 г/л ДЭГ	0,89	23

ных концентрациях. Скорость фильтрации – 5 м/час. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что сорбционная емкость ионообменников по ДЭГ низка и мало зависит от типа функциональных групп. Можно предположить, что при взаимодействии озона с ДЭГ образуются продукты деструкции, обладающие более высокой сорбируемостью (например, органические кислоты), поэтому было изучено влияние озонирования на эффективность удаления ДЭГ из воды ионообменными сорбентами.

Исходный раствор, содержащий ДЭГ, озонировался в течение 30-40 минут и затем фильтровался через слой ионообменника. Результаты экспериментов показали, что увеличения сорбируемости не наблюдается.

Таким образом было установлено, что применение органических сорбентов, имеющих гелевую и пористую макроструктуру, для удаления ДЭГ в промышленных условиях нецелесообразно. Сорбция ДЭГ происходит, по-видимому, молекулярно за счет Ван-дер-Ваальсовских сил, поэтому можно было предположить, что активные угли будут эффективно извлекать его из воды.

Для удаления ДЭГ из растворов были использованы активные угли БАУ, СКТ и АГ-3. Предварительными экспериментами было установлено, что для сорбции ДЭГ лучшими являются угли марки БАУ и СКТ. Растворы, содержащие ДЭГ, пропускали через колонки с углем со скоростью 5 м/час при полном его насыщения. Пробы фильтрата анализировали на присутствие ДЭГ. По полученным результатам рассчитывали сорбционную емкость.

Регенерацию отработанных углей проводили паром при температуре 98-100 °С. Конденсат собирали

в мерные колбы и анализировали. Затем рассчитывали емкость углей по регенерации. Полученные данные представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что сорбционная емкость угля от цикла к циклу падает ввиду того, что температура пара низка. Для более полной регенерации необходимо пар перегреть до температуры, близкой к температуре кипения ДЭГ.

Однако, сорбционная емкость угля примерно на порядок выше емкости других сорбентов, поэтому активированный уголь можно считать более перспективным сорбентом для ДЭГ.

Эти предварительные опыты позволили сделать ряд выводов о механизме сорбционного удаления ДЭГ. Высокая гидрофильность ДЭГ и небольшая разница адсорбционных потенциалов молекул воды и диэтиленгликоля делает практически невозможным полное выделение ДЭГ из водного раствора. Удерживание происходит за счет проникновения его совместно с молекулами воды в микропоры сорбента. Поэтому наиболее эффективными сорбентами должны быть угли с высоким содержанием микропор. К таковым относятся уголь СКТ, изготовленный на основе торфа.

Для проверки этих предположений были проведены исследования сорбционных свойств активного угля (ау) типа СКТ при различных исходных концентрациях ДЭГ, различном солевом составе исходной воды. Исследования проводились в динамических условиях на колонках сечением $\approx 2 \text{ см}^2$. При этом варьировали скорость потока от 0,5 м/час до 2,5 м/час и высоту слоя сорбента от 10 до 180 см. Было установлено, что изменение pH исходной воды в диапазоне 6-11 незначительно влияет на сорбционную емкость угля, поэто-

Таблица 3

Сорбционная емкость угля БАУ по ДЭГ, рассчитанная по сорбции и регенерации

№ цикла	Концентрация исходного раствора ДЭГ, %	Колонка 1		Колонка 2	
		Сорбция	Регенерация паром	Сорбция	Регенерация паром
		емкость, мг/мл		емкость, мг/мл	
1	0,55	6,7	10,1	6,54	8,18
2	0,137	4,64	5,1	4,0	3,92
3	0,102	2,5	—	—	—

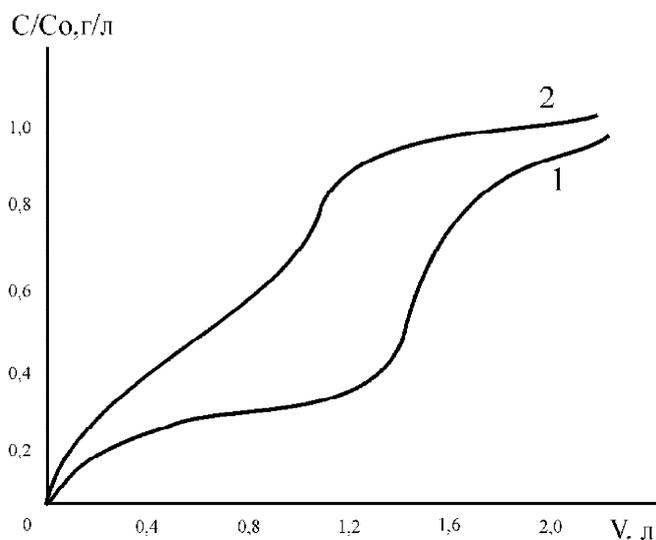


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ДЭГ углем СКТ, из раствором с концентрацией ДЭГ, г/л: 1 – 15,8; 2 – 10,5

му большинство исследований выполнено при рН водного раствора ~ 8 . Типичный вид выходных кривых сорбции ДЭГ на угле СКТ представлены на рисунке.

Регенерация сорбента от поглощенного ДЭГ происходит в результате его химического окисления, наступающего после практически полного удаления

молекул воды. Поэтому целесообразно было использовать для очистки сорбента либо нагретый воздух с температурой 150-300°C, либо топочные газы с пониженным содержанием кислорода.

Исследование сорбционных свойств углей показало, что сорбционная емкость СКТ в 20-30 раз превышает емкость других исследованных сорбентов. Изучение динамических характеристик сорбента: динамической рабочей емкости (ДРЕ) до заданного проскока ($\sim 0.1 C_0$) и динамической полной сорбционной емкости (ДПЕ) показало, что эти характеристики во многом определяются концентрацией ДЭГ в исходном растворе и скоростью фильтрации.

По результатам исследований разработана технология очистки сточной воды, которая образуется при подготовке газа от диэтиленгликоля. Применение данной технологии позволяет снизить экологическую нагрузку в газодобывающих регионах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданова Н.В., Халиф А.Л.* Осушка природных газов. М.: Химия, 1984. 191 с.
2. *Tokahashi N.* // Kote eegu. Ind. Water. 1983. № 303. P. 12-18.