

**Krystyna KARDASZ, Ewa KĘDZIERSKA, Maria KONOPKA,  
Lech WILKANOWICZ**  
Politechnika Warszawska, Płock

## **BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM NADTLENKU WODORU DO UNIESZKODLIWIANIA SIARCZKOWYCH ŁUGÓW ZUŻYTYCH W PRZEMYSŁE RAFINERYJNYM**

### **Słowa kluczowe**

Nadtlenek wodoru, ługi zużyte, ścieki przemysłowe, przemysł naftowy.

### **Streszczenie**

Przeprowadzono badania laboratoryjne nad wykorzystaniem nadtlenku wodoru do oczyszczania próbek przemysłowych uciążliwego odpadu rafineryjnego – ługów zużytych, poddanych wstępnej obróbce przemysłowej, zwanych roboczo *mieszaniną poreakcyjną*. Za kluczowe zanieczyszczenia uznano związki siarki i fenole. Prowadzono utlenianie w różnych warunkach, by doprowadzić do usunięcia tych dwu grup związków w stopniu umożliwiającym włączenie odpadu do systemu ściekowego. Określono optymalne warunki reakcji, uznano jednak, że korzystne jest pozostawienie mieszaniny po zakończeniu reakcji na kilka godzin w celu pełnego przereagowania zanieczyszczeń z nadtlenkiem wodoru. Po tym czasie uzyskiwano produkt jasny, klarowny i pozbawiony charakterystycznego odoru.

### **Wprowadzenie**

Jednym z najbardziej uciążliwych ścieków, występujących w przemyśle rafineryjnym są zużyte ługi siarczkowe. Ługi siarczkowe powstają w procesie, zwanym w żargonie technologicznym „myciem ługowym” frakcji naftowych.

Mycie ługowe wymaga stosowania wodorotlenku sodu w wysokim stężeniu celem neutralizacji związków o charakterze kwaśnym i przeprowadzenia ich w sole rozpuszczalne w fazie wodnej. Powstały odpad ma silnie alkaliczny odczyn, wysoką wartość ChZT, a obecne w nim siarczki oraz merkaptyny nadają mu charakterystyczny, silny odór. Dodatkowy problem stanowi zawartość trudnych do rozłożenia soli fenoli. Taki odpad nie może być skierowany bezpośrednio do systemu ściekowego bez wstępnej obróbki.

W praktyce przemysłowej zużyte ługi siarczkowe zakwasza się wstępnie kwasem siarkowym do pH 3,5–4. Powstaje wówczas tzw. *mieszanina poreakcyjna*. Wskutek zakwaszenia następuje rozkład obecnych w ługach siarczków oraz części merkaptynów. Powstały w ten sposób siarkowodór oraz niższe, lotne merkaptany są odpędzane z mieszaniny i kierowane do dalszej przeróbki w Instalacji Clausa. Związki te pozostają jednak w śladowych ilościach w mieszaninie utrzymując w niej charakterystyczny odór, nawet wówczas, gdy stężenie merkaptanów jest rzędu ppb, czyli znacznie poniżej poziomu toksyczności. Ponadto w mieszaninie tej pozostają szkodliwe fenole. Następnie mieszaninę alkalinizuje się ponownie (do pH 8,5–9,0) celem usunięcia nadmiaru kwasu i wyeliminowania korodującego działania. Powstały produkt to tzw. *mieszanina poreakcyjna po alkalizacji*, zawierająca siarczan sodu, wodorotlenek sodu, węglan sodu, organiczne związki siarki (II) oraz fenolany. Główny składnik tej mieszaniny stanowi siarczan sodu w ilości około 20% mas.

Przyjęto założenie, że jedynym sposobem usunięcia wymienionych zanieczyszczeń jest poddanie mieszaniny utlenianiu nadtlenkiem wodoru, który jest obecnie szeroko stosowany do likwidacji zanieczyszczeń uciążliwych ścieków występujących w różnych gałęziach przemysłu, zazwyczaj w obecności katalizatora, np. siarczanu żelaza (reakcja Fentona), lub w obecności promieniowania ultrafioletowego [1–4].

Z danych literaturowych wynika, że proces utleniania nadtlenkiem wodoru nieorganicznych związków siarki przebiega w szerokim przedziale wartości pH, najlepiej jednak przy  $\text{pH} \geq 9$ , gdyż następuje wówczas utlenienie do jonów siarczanowych. Przy  $\text{pH} < 8$  głównym produktem utleniania jest siarka [5].

Organiczne połączenia siarki w środowisku alkalicznym to przede wszystkim merkaptyny, których łagodne utlenianie prowadzi do nierozpuszczalnych w wodzie disiarczków, tworzących niemieszającą się z wodą, łatwą do oddzielenia warstwę organiczną.

Utlenianie fenoli nadtlenkiem wodoru zachodzi trudniej; w środowisku kwaśnym wymaga obecności katalizatora, a w alkalicznym jest zazwyczaj wspomagane promieniowaniem UV. Proces utlenienia jest złożony, produktami pośrednimi są kwasy organiczne, ostatecznie jednak prowadzi do dwutlenku węgla i wody [6].

W tym przypadku uznano jednak, że wprowadzenie katalizatora skomplikowałoby proces i obciążałoby ściek dodatkowym zanieczyszczeniem. Zatem w reakcji utleniania posłużono się wyłącznie nadtlenkiem wodoru.

## 1. Zakres badań

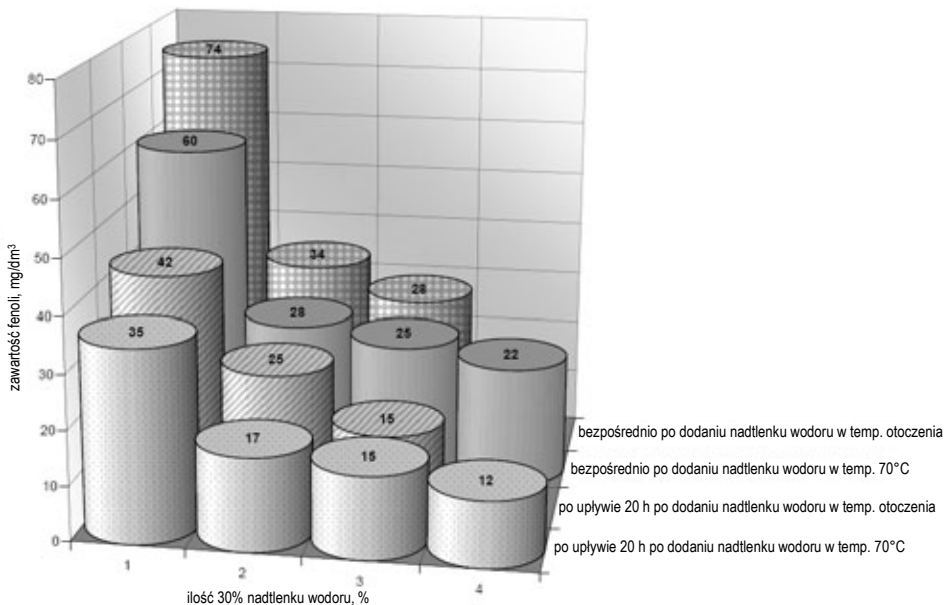
Badania wykonano dla przemysłowych próbek: *mieszanki poreakcyjnej* oraz *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji*, różniących się zawartością zanieczyszczeń, w szczególności siarczków i fenoli.

## 2. Utlenianie fenoli

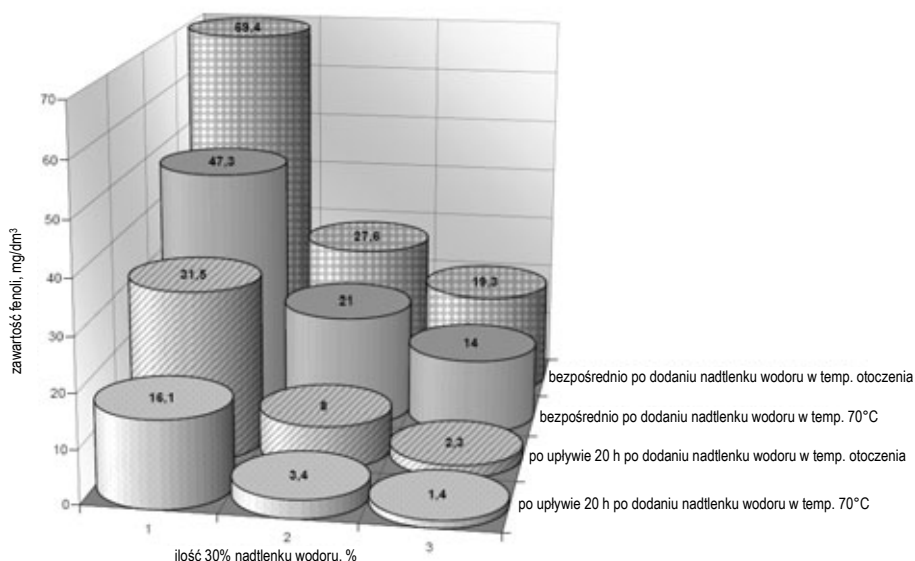
Z danych literaturowych wynika, że fenole ulegają utlenieniu nadtlaniem wodoru znacznie trudniej niż siarczki, stąd też ustalenie parametrów reakcji rozpoczęto od prób utleniania fenoli. Podatność fenoli na działanie 30% roztworu nadtlenu wodoru badano w następujących warunkach:

- ilość 30% roztworu nadtlenu wodoru: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0% obj.,
- temperatura reakcji: otoczenia i 70°C (w temperaturze 70°C przebiega proces neutralizacji ługów zużytych w warunkach przemysłowych),
- pH reakcji: i 8,7 (pH *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji*) oraz 3,5 (pH *mieszanki poreakcyjnej*).

Zawartość fenoli określano według normy PN-ISO 6439 bezpośrednio po dodaniu nadtlenu wodoru i po upływie ok. 20 godzin. Wyniki utleniania dla dwu różnych próbek *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji* oraz *mieszanki poreakcyjnej* przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Wyniki badań usuwania fenoli z *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji* (pH 8,7; początkowa zawartość fenoli 80,1 mg/dm<sup>3</sup>)



Rys. 2. Wyniki badań usuwania fenoli z *mieszanki poreakcyjnej* (pH 3,5; początkowa zawartość fenoli 76,4 mg/dm<sup>3</sup>)

Z przedstawionych danych wynika, że wskutek reakcji z nadtlaniem wodoru skutecznie zmniejsza się zawartość fenoli w obydwu *mieszankach poreakcyjnych* (przed i po alkalizacji). Usuwanu fenoli sprzyja środowisko kwaśne, wyższa temperatura i dłuższy czas reakcji.

Zastosowanie nadtlenu wodoru w ilości powyżej 2% obj. w temperaturze 70°C w środowisku alkalicznym nie wpłynęło w istotny sposób na rezultaty reakcji.

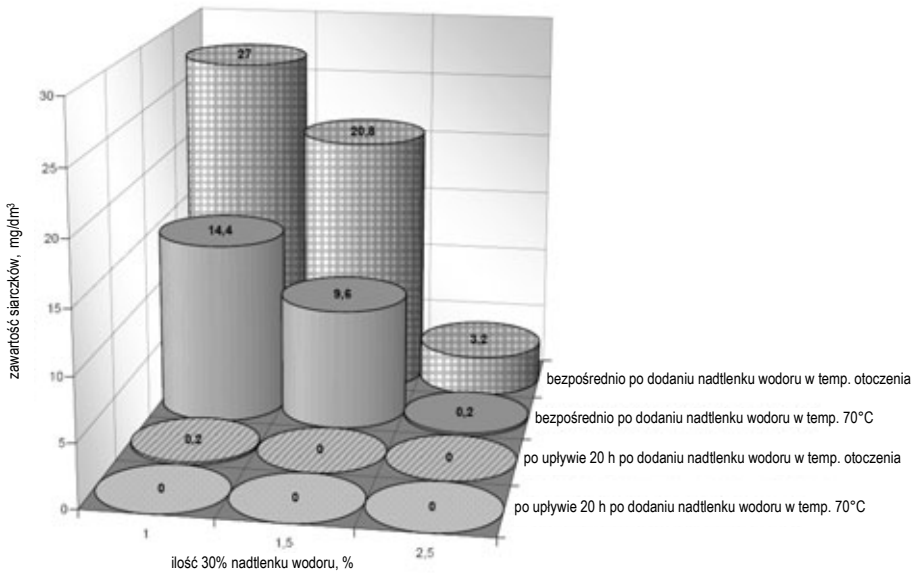
Najlepszy wynik uzyskano przy pH 3,5; temperatura reakcji 70°C oraz przy użyciu 30% nadtlenu wodoru w ilości 3% obj. *mieszanki poreakcyjnej*.

### 3. Utlenianie siarczków

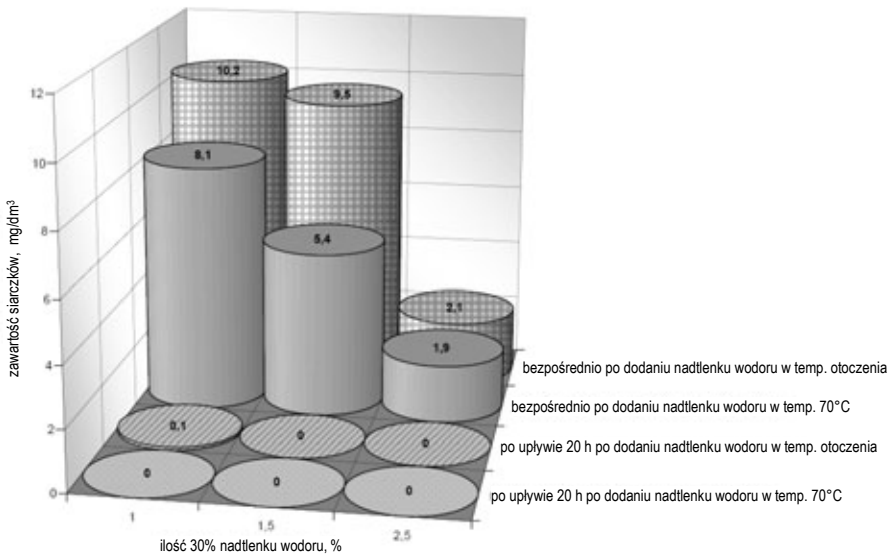
Skuteczność usuwania siarczków z zastosowaniem 30% roztworu nadtlenu wodoru z *mieszanki poreakcyjnej* badano w takich samych warunkach temperatury i pH, jak w przypadku fenoli; co do ilości nadtlenu wodoru ograniczono się do wartości: 1,0; 1,5; 2,5% obj. 30% roztworu.

Zawartość siarczków określano według normy PN 74/C 04566 bezpośrednio po dodaniu nadtlenu wodoru i po upływie ok. 20 godzin.

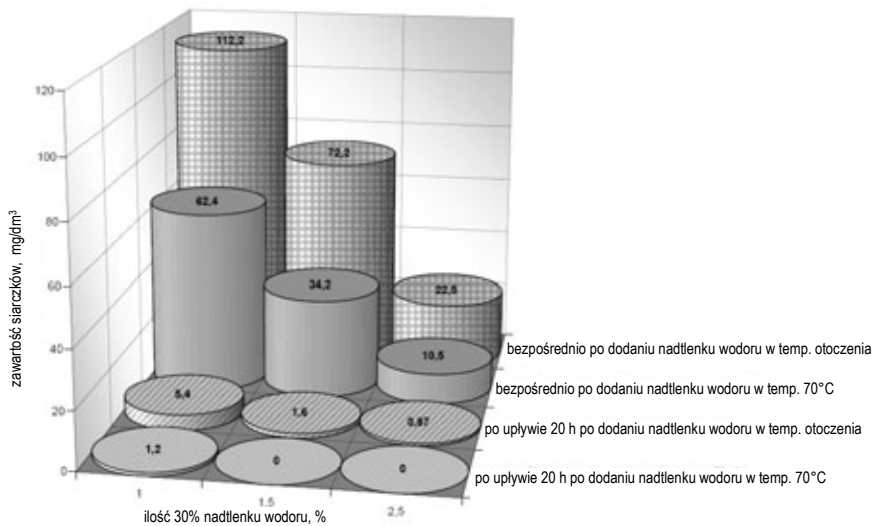
Wyniki badań nad usuwaniem siarczków dla dwu różnych próbek: *mieszanki poreakcyjnej* oraz *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji* przedstawiono na rys. 3–6.



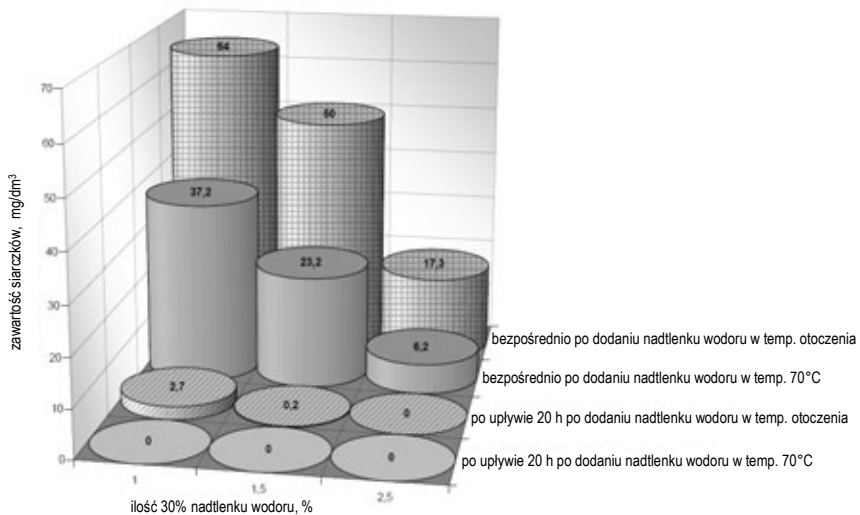
Rys. 3. Wyniki badań usuwania siarczków z *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji* (pH 8,7; początkowa zawartość siarczków 49,6 mg/dm<sup>3</sup>)



Rys. 4. Wyniki badań usuwania siarczków z *mieszanki poreakcyjnej* (pH 3,5; początkowa zawartość siarczków 49,6 mg/dm<sup>3</sup>)



Rys. 5. Wyniki badań usuwania siarczków z *mieszanki poreakcyjnej po alkalizacji* (pH 8,7; początkowa zawartość siarczków 216,0 mg/dm<sup>3</sup>)

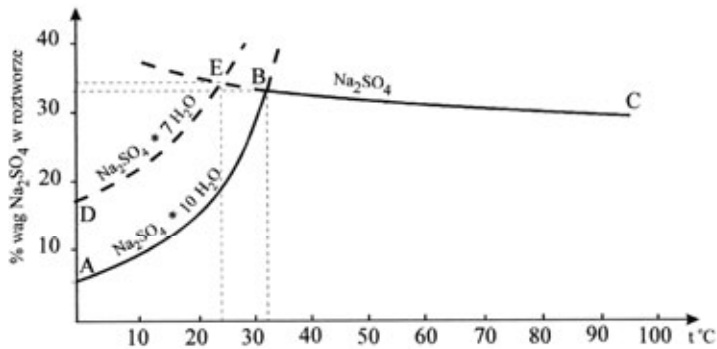


Rys. 6. Wyniki badań usuwania siarczków z *mieszanki poreakcyjnej* (pH 3,5; początkowa zawartość siarczków 216,0 mg/dm<sup>3</sup>)

Z danych tych wynika, że siarczki łatwo ulegają utlenieniu pod wpływem nadtlenku wodoru, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Utlenianie przebiega dobrze zarówno w środowisku alkalicznym, jak i kwaśnym, chociaż w środowisku kwaśnym reakcja ma przebieg szybszy. Całkowite usunięcie siarczków następuje po dłuższym czasie reakcji, przy czym wystarczające jest użycie nadtlenku wodoru w ilości 1% obj.

#### 4. Problemy związane z utlenianiem

*Mieszanina poreakcyjna po alkalizacji* zawiera znaczne ilości siarczanu sodu, nawet około 20% mas. W takim roztworze siarczan sodu może krystalizować w postaci  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (sól glauberska) już w temperaturze  $24^\circ\text{C}$ . W celu uniknięcia problemu krystalizacji soli glauberskiej w kolektorze ściekowym w niskiej temperaturze, należy mieszaninę rozcieńczyć do bezpiecznego stężenia. Stopień tego rozcieńczenia można określić w oparciu o diagram rozpuszczalności (rys. 7). Z przedstawionego diagramu rozpuszczalności siarczanu sodu wynika, że jego około 7% roztwór krystalizuje poniżej temperatury  $10^\circ\text{C}$ ; zatem po reakcji utleniania nadtlaniem wodoru utworzony produkt należy rozcieńczać wodą w stosunku 1:2.



Rys. 7. Diagram rozpuszczalności siarczanu sodu [7]

Stwierdzono ponadto, że podczas reakcji nadtlenu wodoru z zanieczyszczeniami, zawartymi w *mieszaninie poreakcyjnej*, odczyn roztworu zmienia się z lekko alkalicznego na kwaśny (pH ok. 5). Może to być spowodowane powstawaniem pośrednich produktów utleniania siarczków i niektórych związków organicznych o charakterze kwaśnym.

#### Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych wynika, że skutecznym sposobem oczyszczania *mieszaniny poreakcyjnej* oraz *mieszaniny poreakcyjnej po alkalizacji* jest zastosowanie 30% roztworu nadtlenu wodoru w ilości 1–2% obj. w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ . W tych warunkach następuje usunięcie zarówno siarczków, jak i fenoli. Korzystne jest pozostawienie *mieszaniny* na dłuższy czas w celu lepszego przereagowania zanieczyszczeń z nadtlaniem wodoru. Po kilku godzinach *mieszanina poreakcyjna* stanowi jasny, klarowny i pozbawiony charakterystycznego odor roztwór.

Jeżeli utlenieniu poddaje się *mieszalinę poreakcyjną po alkalizacji*, to przed skierowaniem jej do systemu kanalizacji należy ją odpowiednio rozcieńczyć, by zapobiec wytrącaniu się soli glauberskiej w przewodach odprowadzających ściek.

## Bibliografia

1. Chakchouk M., Hamdi M., Foussard J.N., Debellefontaine H.: Complete Treatment of olive mill wastewaters by a wet oxidation process coupled with a biological step. *Env. Technology*, 1994, 15, 323–32.
2. Barbusiński K.: Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. *Chemik*, 2001, 2.
3. Czech B., Nazimek D.: Zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania do oczyszczania wód i ścieków. *Przemysł chemiczny*, 2006, 8–9.
4. Sheu Sh., Weng HS., Treatment of olefin plant spent caustic by combination of neutralization and Fenton reaction. *Water Res.*, 2001, 35 (8), 2017–2021.
5. Gierżatowicz R., Pawłowski L.: Nadtlenek wodoru w sozotechnice. Perspektywy wykorzystania. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1996.
6. Debelfontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D., Striolo P.: Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation. *Environmental Pollution*, 1995, 92, 2, 155–164.
7. Konieczny H.: *Podstawy Technologii Chemicznej*. WNT, Warszawa 1974.

Recenzent:

**Bronisław BARTKIEWICZ**

## Hydrogen peroxide oxidation of refinery alkali spent wastewater

### Key words

Hydrogen peroxide, alkali spent, spent caustic, industrial wastewater, petrochemical industry.

### Summary

Refinery alkali spent (spent caustic) means the harmful wastewater formed after alkali washing of refinery hydrocarbon streams and containing odorous sulfides, phenolates, carbonates and other salts resulted in the reaction of sodium cation with acidic compounds present in crude oil.



The aim of the research was to reduce contaminants to the level that allows leading the wastewater directly to the industrial sewage system with the hydrogen peroxide wet oxidation method. The oxidation was carried out for the so called *postreaction mixture* obtained after preliminary plant treatment. There were two kinds of the *postreaction mixture*, one – after being acidified with sulfuric acid (pH 3.5–4); the other one – the *postreaction mixture after alkalisation* (pH 8.5–9). Both of the *postreaction mixtures* were subsequently treated with hydrogen peroxide so as to remove the essential contaminants: odorous sulfur compounds and harmful phenols in the range permitted in the industrial sewerage system. The optimal reaction conditions were established. It was assumed that the result was even better when the reaction mixture was left for a few hours longer to let all the contaminants react completely with hydrogen peroxide. After that time, the *postreaction mixture* was always light, clear and odourless.

