

УДК 66.094.3-926.214+ 54.057

Нго Куен Куи, Р. В. Сафиуллин, Е. И. Григорьев,
А. А. Петухов

ОЧИСТКА ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ ПО ОРГАНИКЕ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ

Ключевые слова: сточные воды, органолептические показатели, ацетофенон, экстракция.

В работе описана технология очистки высоконагруженных по органике сточных вод, позволяющая улучшить их органолептические показатели. Показано, что значительное улучшение органолептических показателей (полное удаление запаха ацетофенона (АЦФ)) наблюдается в случае использования в качестве экстрагентов «черного соляра», мазута и нефти. В случае использования растворителя, состоящего в основном из стирола и этилбензола (смесь А) при температуре 24°C достигается степень очистки 94,5 % уже на первой ступени экстракции, но очищенный водный сток характеризуется сильным запахом АЦФ.

Keywords: wastewaters, organoleptic characteristics, acetophenone, extraction.

The paper describes the technology for treatment of highly concentrated wastewater, which allows them to improve the organoleptic characteristics. It was shown that significant improvement of the organoleptic characteristics (complete removal of the acetophenone (ACP) smell) is observed when being used as extractants "black diesel fuel", fuel and oil. When using a solvent that essentially consists of styrene and ethylbenzene (mixture A) at a temperature of 24 °C the treatment degree reaches 94,5% at the first extraction stage, but purified water is characterized by strong ACP smell.

Введение

Нефтехимические предприятия ведут постоянный поиск инновационных технологий очистки сточных вод, так как они оказывают отрицательное воздействие на биоту и здоровье человека [1-3]. Особенностью химзагрязненных стоков является высокая нагрузка по загрязнителям, при этом ХПК (химическое потребление кислорода) варьирует от 30 000 до 900 000 мг О₂/л и высокая щелочность (рН колеблется от 12 до 13) [4]. В состав нефтехимических сточных вод входят органические загрязнения, в том числе АЦФ [5], который представляет наибольшую экологическую угрозу и относится к III классу опасности. Именно данное соединение является наиболее токсичным и придает стокам специфический запах.

Таким образом, проблема улучшения органолептической характеристики водного стока от загрязнителей с низким порогом запаха является одним из основных задач по разработке высокоэффективных технологий очистки сточных вод нефтехимических предприятий. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о технологии очистки водных стоков от загрязнителей с низким порогом запаха. Традиционные методы, используемые для обработки нефтехимических сточных вод, обычно включают в себя различные комбинации физико-химических и биологических методов воздействия на очищаемый водный сток. [6,7]. Все больше случаев, несмотря на достаточно высокую степень извлечения углеводов, существующие методы очистки не позволяют устранить неприятный и угнетающий запах загрязнителей.

Таким образом, основной целью данного исследования является изучение эффективности

экстракции высоконагруженных сточных вод и улучшения органолептических характеристик очищенного водного стока.

Экспериментальная часть

В работе использовали водный сток, образующийся при производстве стирола и оксида пропилена, характеризующийся высокими показателями ХПК, рН и значительным количеством ароматических соединений, таких как АЦФ, метилфенилкарбинол (МФК), солей органических кислот, сода, а так же продуктов коррозии аппаратуры. Сумма углеводов $\Sigma_{УВ} = 4 \div 50$ % масс., содержание основных компонентов показано табл.1.

Таблица 1 - Содержание основных компонентов углеводов нефтехимической сточной воды

| Компоненты | Массовая доля, % масс. |
|---------------------|------------------------|
| Фенол | 14.78 |
| МФК | 13.11 |
| АЦФ | 5.42 |
| Этилбензол | 3.72 |
| Прогиленгликоль | 3.58 |
| Диэтиленгликоль | 2.03 |
| Фенилэтиловый спирт | 1.59 |
| Стирол | 1.11 |

В качестве экстрагентов использовали: этилбензол ([ЭБ] = 99.8% масс. по ГОСТ 9385-77), мазут М-40 ([Сера] ≤ 3.5% масс., плотность при 20 °С не более 944 кг/м³, температура вспышки 90 °С, температура застывания не выше 10 °С по ГОСТ 10585-75), Татарстанская нефть ([Сера] = 2-4% масс.), смесь органических растворителей (смесь А) (хроматографический состав, % масс.: стирол – 52; бензол – 20.5; ЭБ – 20; толуол – 7.5), которая

образуется в качестве побочного продукта при производстве стирола гидропероксидным методом, и «черный соляр», образующийся в качестве отхода производства дорожного или строительного битума окислением мазута или гудрона.

Эксперименты по изучению очистки высоконагруженных по органике сточных стоков методом экстракции проводили в термостатированных колбах объемом 300 мл, оборудованных магнитной мешалкой с подогревом ПЭ-6110, частота вращения мешалки до 2300 об./мин., что обеспечивала полный контакт фаз. В колбу последовательно загружали модельную загрязненную воду и экстрагент, и при заданной температуре включали магнитную мешалку. Использовали загрязненную воду узла отмывки контактного газа стадии дегидратации, характеризующуюся значением ХПК 35640 мгО₂/л.

По окончании экстракции реакцию массу расслаивали отстаиванием в делительной воронке и очищенную воду анализировали на ХПК, содержание ЭБ, АЦФ, МФК и фенола методом хроматографии. Для определения ХПК использовали рН-метр - иономер ЭКОТЕСТ-120. Данный прибор позволяет определять ХПК до 1500 мгО₂/л. В случае, если ХПК анализируемой пробы превышает 1500 мгО₂/л, ее необходимо разбавить в кратное число раз. В данном исследовании пробу разбавляли в 50 раз. В качестве реактивов использовали концентрированную серную кислоту H₂SO₄ «хч» по ГОСТ 4204; серебро сернокислое Ag₂SO₄ по ТУ 6-09-02-426-87; кислоту щавелевую двухводную H₂C₂O₄·2H₂O по ТУ 6-09-1519; калий двухромовокислый K₂Cr₂O₇ по ГОСТ 4220; марганец (II) сернокислый 5-водный MnSO₄·5H₂O по ГОСТ 435 и церий (IV) сернокислый 4-водный Ce(SO₄)₂·4H₂O по ТУ 6-09-03-380-74.

Содержание растворенных органических продуктов определяли с использованием газового хроматографа «Маэстро GX 7820».

В ходе экспериментов было проверено влияние на степень очистки объемного соотношения вода:экстрагент, температуры и продолжительности экстракции.

Обсуждение результатов

Результаты исследования влияния природы экстрагентов на эффективность очистки сточных вод экстракцией представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что самая высокая степень очистки достигается в случаях использования в качестве экстрагента смеси А. При этом при температуре 24°C степень очистки 94,5 % достигается уже на первой ступени экстракции. При использовании ЭБ в качестве экстрагента, степень очистки 94,2% достигается только на третьей ступени отмывки.

Таким образом, несмотря на то, что наилучшие результаты очистки стока по показателям ХПК достигается при использовании в качестве экстрагента смеси А, органолептическая характеристика очищенного стока становится удовлетворительной только при использовании в

качестве экстрагента нефти и нефтяных фракций, таких как мазут, дизельное топливо, «черный соляр». Несмотря на достаточно высокую степень извлечения углеводородов, использование ЭБ и смеси А не позволяет устранить запах АЦФ у сточной воды. В то же время при использовании в качестве экстрагента нефти 93,0%-ная степень очистки водного стока достигается только на четвертой ступени экстракции, а при использовании «черного соляра» и мазута степени очистки 86%. Однако надо отметить, что во всех случаях после очистки запах АЦФ у сточной воды отсутствует.

Таблица 2 - Влияние природы экстрагента на степень очистки химически загрязненного стока (температура 24°C, начальное значение показателя ХПК равно 35640 мг О₂/л, объемное соотношение сточная вода:экстрагент = 1:1)

| Экстрагент | ХПК, мгО ₂ /л | Степень очистки стока, % | Запах АЦФ после экстракции |
|--------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Этилбензол | 7590 | 78,7 | Сильный запах |
| Смесь А | 1960 | 94,5 | Сильный запах |
| Черный соляр | 7730 | 78,3 | Отсутствует |
| Нефть | 4420 | 87,6 | Отсутствует |
| Мазут | 5100 | 85,7 | Отсутствует |

С целью определения возможности использования для экстракции отдельных фракций вакуумной разгонки нефти были поставлены последующие эксперименты по очистке такими погонями как дизельные фракции, выделенные в разных температурных интервалах. Результаты выполненных исследований представлены на рисунке 1.

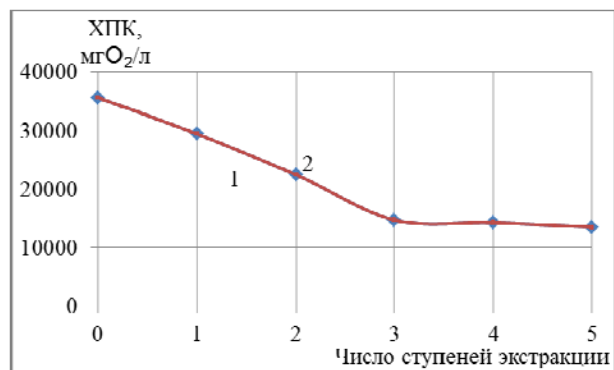


Рис. 1 – Влияние фракции дизельного топлива на ХПК очищенного стока. Экстрагент – фракция дизельного топлива: 1 - температура кипения 180-240°C, 2 - температура кипения 240-290°C. Температура, °C: 24; Объемное соотношение сточная вода:экстрагент = 1:1, Продолжительность экстракции 2 мин., продолжительность отстаивания угл. фазы - 5 мин, водной - 20 мин

Проверка влияния в качестве экстрагента фракций дизельного топлива с температурами кипения 180-240°C и 240-290°C по показателю ХПК очищенного при температуре стока 24°C показала, что использованные фракции вакуумной разгонки нефти по своей извлекающей способности приблизительно одинаковы. Причем оба экстрагента по своей эффективности одинаковы и в случае использования многоступенчатой экстракции.

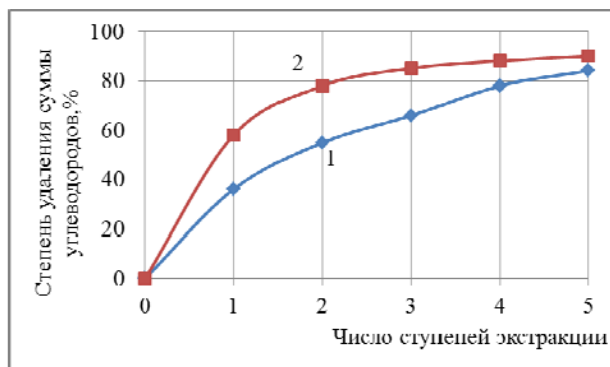


Рис. 2 – Влияние фракции дизельного топлива на степени удаления углеводов в очищенном стоке. Экстрагент – фракция дизельного топлива: 1 - температура кипения 180-240°C, 2 - температура кипения 240-290°C. Температура 24°C; объемное соотношение сточная вода:экстрагент = 1:1, продолжительность экстракции 2 мин., продолжительность отстаивания угл. фазы - 5 мин, водной фазы - 20 мин

Из рис. 2 видно, что при использовании фракции дизельного топлива с температурой кипения 240-290°C степень извлечения суммы углеводов от сточных вод незначительно больше, чем в случае температуры кипения 180-

240°C, и достигается до 90% на пятой ступени экстракции. Эффективности очистки стоков также одинаковы для обеих фракций в случае использования многоступенчатой экстракции.

Таким образом, метод экстракции позволяет эффективно очищать высоконагруженные по органике сточных вод. Использование различных растворителей, таких как «черный соляр» и мазут и нефть, в качестве экстрагента, позволяет полностью удалить запах АЦФ у очищенной сточной воды. Эффективность очистки стоков при использовании в качестве экстрагента фракции дизельного топлива с температурой кипения 240-290°C больше, чем в случае температуры кипения 180-240°C и одинаковы в случае использования многоступенчатой экстракции.

Литература

- 1.P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biot.* 72, 289–302 (1998);
- 2.A. Mahmoud, R.S. Freire, *Química Nova* 30, 198–205 (2007);
- 3.S. Vanhulle, M. Trovaslet, E. Enaud, M. Lucas, S. Taghavi, D. Van Der Lelie, B. Van Aken, M. Foret, R.C.A. Onderwater, D. Wesenberg, S.N. Agathos, Y.J. Schneider, A.M. Corbisier, *Environ. Sci. Technol.* 42, 584–589 (2008);
- 4.Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, Е.А. Кияненко, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 7, 247-250 (2013);
- 5.Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, Е.А. Кияненко, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 10, 232-235 (2013);
- 6.F. Gähr, F. Hermanutz, W. Opermann, *Water Sci. Technol.* 3, 255–263 (1994);
- 7.J. Perkowski, L. Kos, S. Ledakowicz, *Ozone Sci. Eng.* 18, 73–85 (1996).

© Нго Куен Куи – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; Р. В. Сафиуллин – студ. той же кафедры; Е. И. Григорьев – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, grigoriev@kstu.ru; А. А. Петухов – д-р техн. наук, про. той же кафедры, Petukhov-AA@yandex.ru.

© Ngo Quy Quyen – PhD student, Department of Technology of synthetic rubber KNRTU, quyenkazan@gmail.com; R. V. Safiullin – student, Department of Technology of synthetic rubber KNRTU; E. I. Grigoriev – PhD Sci., Associate Professor, Department of Technology of synthetic rubber KNRTU, grigoriev@kstu.ru; A. A. Petukhov – Doctor Sci., Professor, Department of Technology of synthetic rubber KNRTU, Petukhov-AA@yandex.ru.