

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 O₂/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]. Во всех случаях, несмотря на достаточно высокую степень извлечения углеводородов, 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 углеводородов $\Sigma УВ = 4 \div 50$ % масс., содержание основных компонентов показано табл.1. Таблица 1 - Содержание основных компонентов углеводородов 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] \leq 3.5% масс., плотность при 20 оС не более 944 кг/м³, температура вспышки 90 оС, температура застывания не выше 10 оС 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 реакционную 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 двуххромовокислый 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 ГХ 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°С 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 O₂/л, объемное соотношение сточная вода:экстрагент = 1:1) Экстрагент ХПК, мгO₂/л Степень очистки стока, % Запаха 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 углеводородов 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 углеводородов 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.