

УДК 544.77:532.517

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА 2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

¹Быковский Н.А., ¹Толстых О.В., ¹Яшина Д.И., ¹Пучкова Л.Н., ²Фанаков В.С.

¹ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал,
Стерлитамак, e-mail: nbikovsky@list.ru;

²ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа

Настоящая статья посвящена исследованию процесса очистки сточных вод, образующихся в производстве 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола) методом алкилирования фенола изобутиленом. Достаточно невысокие значения ПДК, особенно для фенола, предъявляют повышенные требования к очистке сточных вод производства. В настоящее время для очистки стока применяется экстракция алкилфенолов изопропиловым эфиром в экстракционной колонне. При большом объеме ливневых вод, особенно в сезоны паводков, ХПК сточных вод превышает ПДК, кроме того в них наблюдается наличие фенола. Исследован процесс интенсификации очистки сточных вод производства ионола от алкилфенолов их экстракцией изопропиловым эфиром в роторно-пульсационном аппарате. В лабораторных условиях показано, что смешение сточной воды с изопропиловым эфиром в роторно-пульсационном аппарате приводит к снижению ХПК сточной воды до значений около 8 мг/л. При этом наличие фенола в стоке не обнаружено. На основе экспериментального материала был спроектирован и внедрен в производство роторно-пульсационный аппарат для очистки сточных вод производства ионола на СНХЗ производительностью 3 м³/ч. Испытания реконструированной схемы очистки сточных вод показали эффективность внедрения роторно-пульсационного аппарата.

Ключевые слова: 2,6-дитретбутил-4-метилфенол, сточные воды, изопропиловый эфир, экстракция, роторно-пульсационный аппарат

INTENSIFICATION OF WASTE WATER TREATMENT OF 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYLPHENOL PRODUCTION IN A ROTARY-PULSED MACHINE

¹Bykovskiy N.A., ¹Tolstykh O.V., ¹Yashina D.I., ¹Puchkova L.N., ²Fanakov V.S.

¹Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education
«Ufa State Petroleum Technological University», branch, Sterlitamak, e-mail: nbikovsky@list.ru;

²Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education
«Ufa State Petroleum Technological University», Ufa

The present article is researching a treatment process for a wastewater formed in production of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) by alkylation of phenol with isobutylene. Fairly low values of MPC especially for phenol impose increased requirements to the production waste water treatment. At present, the extraction of alkylphenols with isopropyl ether in an extraction column is utilized to purify the waste. With a large amount of storm water especially during flood seasons COD of sewage exceeds MPC; in addition it contains traces of phenol. Intensifying the process of purification of ionol production wastewater from alkylphenols by their extraction with isopropyl ether in a rotary-pulsed machine was studied. In laboratory conditions, it has been observed that mixing of the wastewater with isopropyl ether in a rotary-pulsed machine leads to decrease in waste COD to about 8 mg/l. In this case, the presence of phenol in the waste was not detected. On the basis of experimental material, a rotary-pulsed machine for purification of the ionol production waste water with a capacity of 3m³/h was designed and commissioned at Sterlitamak Petrochemical Plant. Tests on the updated waste water treatment scheme showed the efficiency of introducing the rotary-pulsed machine.

Keywords: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, wastewater, isopropyl ether, extraction, rotary pulsation apparatus

В производстве 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола) на Стерлитамакском нефтехимическом заводе (СНХЗ) методом алкилирования фенола изобутиленом образуются сточные воды, содержащие алкилфенолы. Поскольку часть технологического оборудования находится на открытой площадке, во время дождя количество сточных вод значительно возрастает. Предельно допустимая концентрация ХПК в водах равна 30 мг/л, а фенолов составляет 0,001 мг/л [1]. Это определяет повышенные

требования к процессу очистки сточных вод от алкилфенолов. В настоящее время для очистки сточных вод от алкилфенолов применяется экстракция алкилфенолов изопропиловым эфиром [2–4]. На СНХЗ для этого используется экстракционная колонна насадочного типа. Сточная вода подается в верхнюю часть экстракционной колонны, а изопропиловый эфир – в нижнюю часть колонны. За счет разности удельных весов воды и изопропилового эфира последний поднимается в верхнюю часть экстракции

онной колонны, извлекая при этом из воды алкилфенолы. Обесфеноленная вода из нижней части экстракционной колонны поступает на узел отпарки углеводородов. При значительном объеме сточных вод, особенно в период дождей и паводков, санитарная колонна не справляется с процессом очистки. Это приводит к тому, что концентрация алкилфенолов в стоке превышает предельно допустимые значения.

для смешения сточной воды и изопропилового эфира должно привести к значительному увеличению поверхности раздела фаз и, следовательно, к интенсификации процесса извлечения алкилфенолов из стока.

Нами был исследован процесс интенсификации очистки сточных вод производства ионола от алкилфенолов их экстракцией изопропиловым эфиром в лабораторном роторно-пульсационном аппарате.

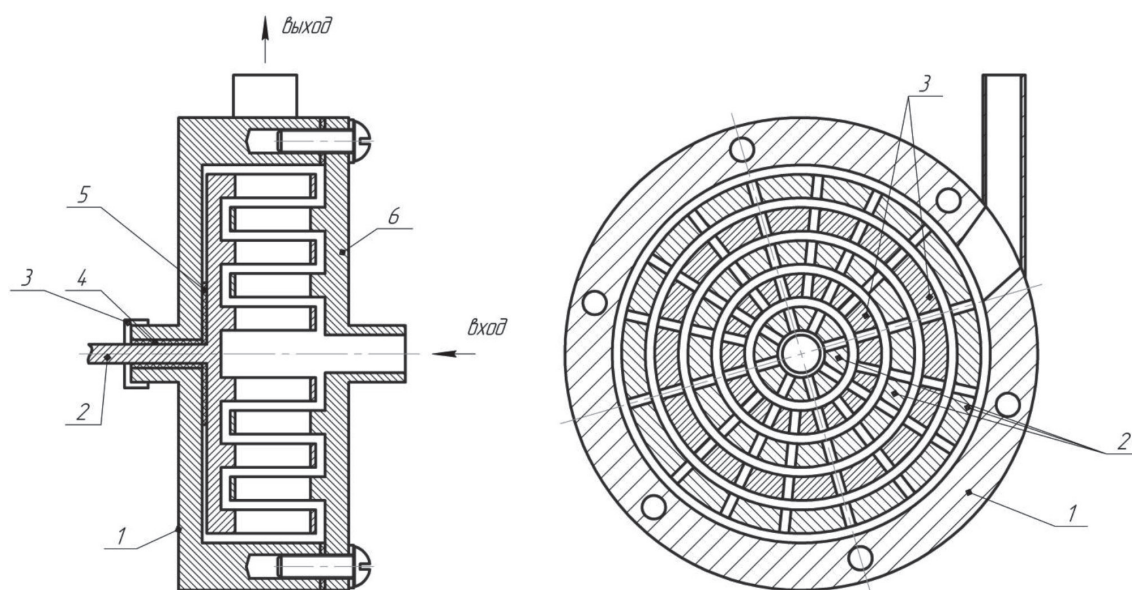


Рис. 1. Схема роторно-пульсационного аппарата: 1 – корпус; 2 – ротор; 3 – гайка; 4 – уплотнение; 5 – прокладка; 6 – статор

Известно, что процесс интенсификации очистки сточных вод экстракцией несмешивающихся жидкостей определяется величиной поверхности раздела фаз этих жидкостей. Одним из способов увеличения поверхности раздела фаз несмешивающихся жидкостей является применение роторно-пульсационных аппаратов. В работе [5] описано использование роторно-пульсационного аппарата для создания значительных сдвиговых напряжений в обрабатываемых жидких средах, что приводит к высокой степени гомогенизации и диспергирования несмешивающихся жидкостей. Известно использование роторно-пульсационных аппаратов для проведения газожидкостных реакций на примере карбонизации содового раствора [6]. В литературе [7] описано применение роторно-пульсационного аппарата для удаления побочных продуктов из дихлорэтана в производстве винилхлорида.

Анализ литературных материалов позволяет сделать вывод о том, что использование роторно-пульсационного аппарата

Лабораторный роторно-пульсационный аппарат схематично показан на рис. 1.

В корпусе аппарата 1 расположен ротор 2, который может вращаться. Уплотнение хвостовика ротора обеспечивается накладной гайкой 3 и набивным сальником 4.

Для исключения соприкосновения ротора и корпуса аппарата используется прокладка 5, выполненная из фторопласта. Ротор состоит из трех concentрических колец с прорезями. Толщина каждого кольца равна 4 мм. Расстояние между соседними кольцами ротора составляет величину 8 мм. В первых двух кольцах ротора сделано по 16 прорезей шириной по 2 мм и высотой по 10 мм. В третьем кольце ротора таких прорезей 8 шт. Статор 6 выполнен в виде таких же concentрических колец, как и ротор, расположенных на крышке аппарата. Статорные кольца в количестве двух имеют конструкцию и размеры, аналогичные роторным. Вращение ротора аппарата обеспечивалось асинхронным электродвигателем марки

АИР 63 А2 мощностью 0,37 кВт. Скорость вращения ротора составляла 2850 об/мин. Работа роторно-пульсационного аппарата включает насосный эффект и значительные сдвиговые напряжения в зазорах между статором и ротором. Насосный эффект создается при совпадении прорезей ротора и статора, а сдвиговые напряжения – при попадании перерабатываемой среды в зазоры между ротором и статором. При этом происходит образование дисперсной смеси с микронными размерами капель. Это приводит к созданию значительной удельной поверхности раздела фаз и интенсифицирует процессы переноса вещества через границу раздела фаз.

На рис. 2 приведена схема экспериментальной установки.

Из емкостей 1 и 2 в роторно-пульсационный аппарат 5 подавались сточная вода и изопропиловый эфир. Соотношение изопропилового эфира и сточной воды устанавливалось регулирующими вентилями 3 и 4. Сточная вода после смешения в роторно-пульсационном аппарате с изопропиловым эфиром поступала в емкость 6. После разделения водной и эфирной частей водная фракция анализировалась на ХПК и содержание фенола. Анализ обработанной в роторно-пульсационном аппарате водной фракции производили как до отпарки эфира, так и после его отпарки.

В табл. 1 представлены результаты определения ХПК и концентрации фенола

в сточных водах производства ионола на СНХЗ полученные в апреле месяце после их очистки в экстракционной колонне. Выбор этого времени года обусловлен значительным объемом сточных вод, определяемых весенним паводком.

Таблица 1
ХПК и содержание фенола в сточных водах после экстракционной колонны

Дата анализа	ХПК, мг/л	Концентрация фенола, мг/л
03.04.2016	80,4	отсутствует
05.04.2016	28,1	отсутствует
10.04.2016	84,4	отсутствует
11.04.2016	80,4	следы
14.04.2016	24,1	отсутствует
17.04.2016	361,8	9,6
21.04.2016	36,2	отсутствует
22.04.2016	24,1	1,8
24.04.2016	12,0	отсутствует
27.04.2016	241,0	6,7
28.04.2016	48,2	3,1
30.04.2016	92,4	отсутствует

Результаты анализов показывают, что в 8 случаях из 12 ХПК сточных вод после экстракционной колонны превышает предельно допустимую концентрацию. В отдельных случаях ПДК превышает более чем в 10 раз. Вместе с тем наблюдаются случаи присутствия в сточных водах фенола. Причем превышение ПДК по фенолу достигает почти 10000 раз.

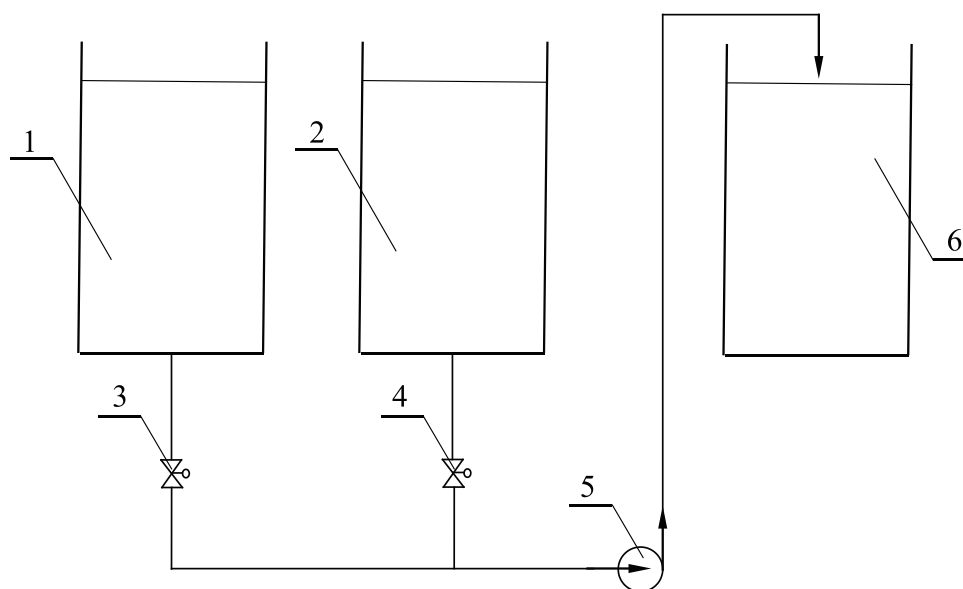


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – емкость со сточной водой; 2 – емкость с изопропиловым эфиром; 3, 4 – регулируемые вентили; 5 – роторно-пульсационный аппарат; 6 – емкость с обработанным в роторно-пульсационном аппарате стоком

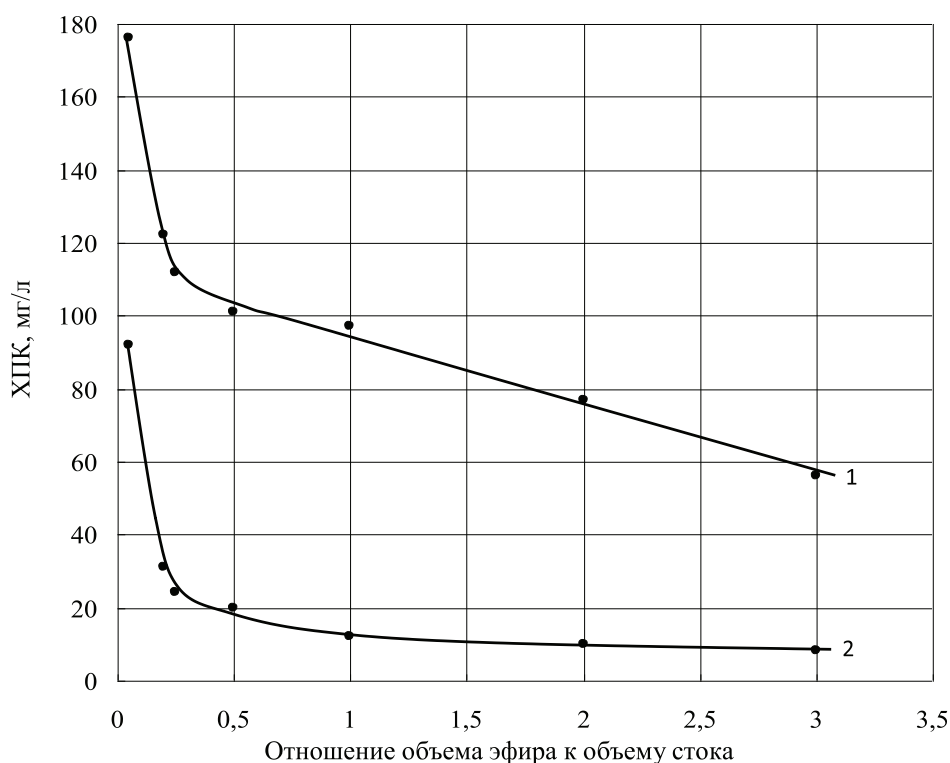


Рис. 3. Зависимость ХПК сточной воды после обработки в роторно-пульсационном аппарате от соотношения объема эфира к объему стока: 1 – до отпарки эфира; 2 – после отпарки эфира

На рис. 3 представлена зависимость ХПК в сточной воде после ее обработки в роторно-пульсационном аппарате.

Обработке в роторно-пульсационном аппарате подвергалась сточная вода производства ионола на СНХЗ. ХПК сточной воды составлял 17500 мг/л, что равно 583 ПДК. Поскольку в схеме очистки стока в экстракционной колонне предусмотрена отпарка эфира, сточные воды после обработки в роторно-пульсационном аппарате подвергались отпарке эфира посредством выдержки при температуре 100 °С в течение 5 минут.

Результаты зависимости ХПК от соотношения объемов эфира и стока показывают, что обработка стока в роторно-пульсационном аппарате приводит к значительному снижению ХПК сточной воды. Так, без отпарки эфира при соотношении объемов эфира и стока равном 0,05 ХПК сточной воды составляет 176 мг/л, что равняется 5,9 ПДК. При этом содержание фенола равно 4,7 мг/л. Содержание алкилфенолов в стоке понижается более чем в 99 раз. Увеличение отношения объема эфира к объему стока приводит к снижению ХПК сточной воды. При соотношении $V_{эф}/V_{ст}$ равном 0,25 ХПК стока

снижается в 156 раз, а концентрация фенола становится равной 0,5 мг/л. При отношении $V_{эф}/V_{ст}$ более чем 0,5 наличие фенола в сточной воде не наблюдается. Следует заметить, что увеличение $V_{эф}/V_{ст}$ до 3 приводит к снижению ХПК стока до 56 мг/л. Это в 1,8 раза больше, чем ХПК.

Отпарка эфира приводит к значительному снижению ХПК стока. При этом наблюдается полное отсутствие фенола в сточной воде. Так при соотношении $V_{эф}/V_{ст}$ равном 0,05 ХПК сточной воды уменьшается до 92 мг/л, что соответствует 3,1 ПДК, а при соотношении $V_{эф}/V_{ст}$ равном 0,25 ПДК сточной воды становится равным 24 мг/л, что соответствует 0,8 ПДК. Увеличение $V_{эф}/V_{ст}$ более 1,5 практически не влияет на величину ХПК сточной воды. Минимальное значение ХПК стока, достигнутое в случае отпарки эфира, равно 8 мг/л, что соответствует 0,27 ПДК.

Анализируя экспериментальные результаты, можно отметить, что в роторно-пульсационном аппарате процесс экстракции алкилфенолов изопропиловым эфиром протекает с большей интенсивностью, чем в экстракционной колонне. Отпарка эфира позволяет практически полностью извлечь

алкилфенолы из сточной воды. Для получения стока с ХПК менее 30 мг/л достаточно соотношение $V_{эф}/V_{ст}$ не менее 0,25.

На основе экспериментального материала был спроектирован роторно-пульсационный аппарат для очистки сточных вод производства ионола на СНХЗ производительностью 3 м³/ч. Роторно-пульсационный аппарат был изготовлен реконструкцией центробежного насоса Х050-32-250-Е-СД. Статор аппарата диаметром 310 мм и высотой 55 мм крепился к крышке насоса. Число прорезей статора равнялось 36. Прорези имели ширину 8 мм и высоту 20 мм. Ротор аппарата из двух концентрических колец устанавливался вместо крыльчатки центробежного насоса. Диаметр большего кольца равнялся 326 мм, а меньшего кольца – 294 мм. Число и размер прорезей ротора было таким же, как и у статора. Роторно-пульсационный аппарат был установлен в схеме очистки стока производства ионола на СНХЗ перед экстракционной колонной. Поток изопропилового эфира, используемый для очистки стока, был разделен на две равные части. Одна часть подавалась на смешение со сточной водой в роторно-пульсационный аппарат, а другая половина – в верхнюю часть экстракционной колонны.

Результаты, полученные при испытании реконструируемой схемы очистки стока производства ионола от алкилфенолов, приведены в табл. 2.

Таблица 2
ХПК сточной воды после реконструкции узла очистки

Дата анализа	ХПК стока, мг/л	
	После роторно-пульсационного аппарата	После экстракционной колонны
3.09.2016	3520	15,3
8.09.2016	2915	12,5
14.09.2016	3812	24,9
18.09.2016	3564	18,6
25.09.2016	2756	9,8
29.09.2016	2894	11,2

Анализ стока на ХПК и содержание фенола производили как после обработки сточной воды в роторно-пульсационном ап-

парате, так и после экстракционной колонны. ХПК сточных вод до очистки изменялось в пределах 17500–21650 мг/л. Видно, что от 78 до 84% алкилфенолов экстрагируется изопропиловым эфиром уже на стадии смешения сточной воды и эфира в роторно-пульсационном аппарате. Доочистка сточной воды от алкилфенолов производится в экстракционной колонне. Следует отметить, что наличие фенола в сточной воде после экстракционной колонны обнаружено не было. При этом наблюдения за работой реконструируемой схемы очистки сточных вод показали, что превышение ПДК по ХПК не наблюдалось.

Применение роторно-пульсационного аппарата в схеме очистки сточных вод производства ионола на СНХЗ от алкилфенолов позволило в значительной мере интенсифицировать процесс извлечения алкилфенолов из стока.

Список литературы

1. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы: СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. – М.: [б.и.], 2002. – 62 с.
2. Salgueiro-González N., Turnes-Carou I., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 15 March 2013. – Vol. 1281. – P. 46–53.
3. Priac A., Morin-Crini N., Druart C., Gavoille S., Bradu C., Lagarrigue C., Torri G., Winterton P., Crini G. Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination // *Arabian Journal of Chemistry*, Available online 2 June 2014, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.011>.
4. Jian Gong, Lei Xu, Yu Yang, Di-Yun Chen, Yong Ran. Sequential ASE extraction of alkylphenols from sediments: Occurrence and environmental implications // *Journal of Hazardous Materials*. – 30 August 2011. – Vol. 192, Issue 2. – P. 643–650.
5. Шулаев Н.С. Малообъемные роторно-дисковые смесители / Н.С. Шулаев, Е.А. Николаев, С.П. Иванов. – М.: Химия, 2009. – 186 с.
6. Николаев Е.А. Роторный дезинтегратор-смеситель для проведения газожидкостных реакций на примере карбонизации содового раствора / Е.А. Николаев, Н.С. Шулаев, С.П. Иванов, Е.В. Боев // *Химическая технология*. – 2008. – № 4. – С. 173–176.
7. Николаев Е.А. Смеситель для удаления побочных продуктов из дихлорэтана в производстве винилхлорида / Е.А. Николаев, Н.С. Шулаев, П.Е. Булюкин, Р.Р. Шириязданов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2008. – № 3. – С. 52–54.