

ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА  
ТЕХНІКИ І ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕФЕНОЛЕННЯ СТІЧНИХ ВОД  
КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Язиков М. О., Рубльова Л. І., Левандовський В. Ю.  
Донецький національний технічний університет

*На основі кінетичних досліджень запропоновано спосіб очищення стічних вод від фенолів із застосуванням сульфохлоридів. Розроблено технологічну схему і обладнання для проведення процесу знефенолення.*

Одним із розповсюджених токсичних забруднювачей стічних вод хімічних виробництв є феноли. Існуючі методи знефенолення не завжди забезпечують необхідний ступінь очищення, а також є витратними. Багато з описаних в літературі [1] методів знефенолення стічних вод вимагають дотримання особливих умов. Для більшості підприємств виконання цих умов не представляється можливим.

Слід зазначити, що феноли є важливою і дефіцитною сировиною органічного синтезу й утилізувати їх шляхом деструкції не завжди економічно доцільно.

У зв'язку з цим перспективним представляється хімічний метод [2] очищення фенольних стоків шляхом сульфонілювання. Продукти цього процесу – сульфонати є нетоксичними, нерозчинними у воді та після додаткового очищення можуть бути використані в традиційних областях їх застосування – у якості пластифікаторів гум та пластмас, а також у якості антисептиків, антибіотиків, акарицидів, фунгіцидів.

Процес знефенолення відбувається за наступною схемою:



R = Ar, Alk.

Оскільки основний компонент стоків - вода, то реалізується побічний процес - гідроліз сульфохлориду:



У випадку застосування аміаку як каталізатора процес ускладнюється амінолізом:



Було досліджено кінетичними методами реакцію сольволізу просторово утруднених сульфурвмісних сполук, стеричні ефекти в яких у літературі обговорюються неясно, побіжно і лише на якісному рівні внаслідок труднощів, що обумовлені синтезом і вивченням просторо-

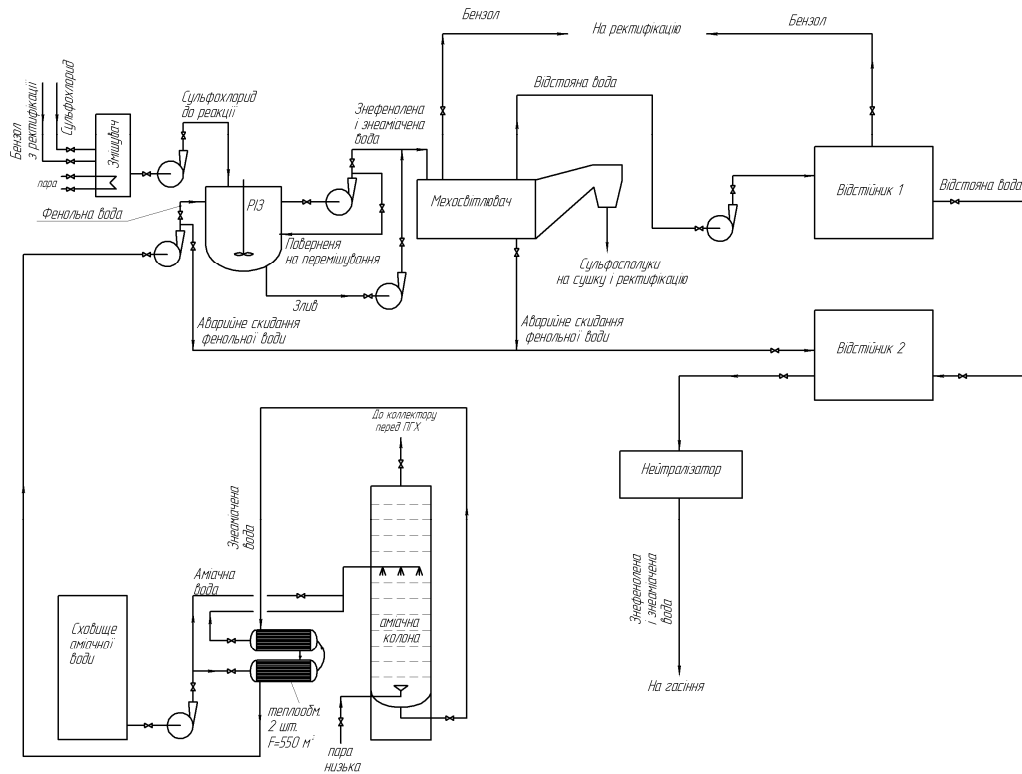
во утруднених субстратів. При вивченні нами конкуруючої реакції гідролізу аренсульфохлориду (2), що протікає паралельно з каталітичним потоком (3) показано, що її швидкість значно (більш ніж в  $10^5$  разів) поступається процесу сульфонування [2].

На основі проведених кінетичних досліджень було розроблено спосіб очищення стічних вод від фенолів. Ступінь очищення перевищує 99.9%, залишкова концентрація фенолу на рівні 10 мг/л. Для процесу очищення були обрані субстрати для яких характерні велика швидкість реакцій і практично повна нерозчинність у воді, що з технологічної точки зору приводить до ще меншої швидкості гідролізу даних сульфохлоридів і меншої їх кородуючої активності в порівнянні з аренсульфохлоридами на основі бензену і його гомологів. Шляхом змішення різних сполук можна підібрати необхідну активність суміші по відношенню до основних компонентів фенольних вод. Переваги застосування хімічного методу очищення: скорочення об'ємів води, пари і електроенергії, що витрачаються на знефенолення; проведення знефенолення при будь-яких концентраціях фенолу із заданим ступенем очищення; наявність  $\text{NH}_3$  у воді, виступаючого в ролі каталізатору; скорочення виробничих площ із-за поєднання двох процесів в одне відділення (парове знефенолення і біохімоочистка); кінцеві продукти знефенолення є товарними; легкість розділення очищеної води від продуктів знефенолення.

Запропоновано наступну технологічну схему відділення хімічного знефенолення (рис. 1) [3]. Летючий аміак, що міститься у воді, планується відганяти в аміачній колоні для поліпшення економічних показників виробництва. Для інтенсифікації процесу запропоновано попереднє розчинення сульфохлориду у бензені, що є одним з продуктів коксохімічного підприємства.

Реакція проходить в ультрамікрогетерогенному середовищі у реакторі ідеального змішення (РІЗ) (рис. 2). Вода з реактора виводиться через злив, та за допомогою перемішуючого насосу. Частина води, що забирається насосом повертається до реактора, а інша частина відводиться далі за схемою. Продукти реакції нерозчинні у воді, проте розчинні в бензені. Тому, стоки виводяться в мехосвітлювач для очищення від сульфоефіру, що випадає в осад. Потім в два послідовно сполучених відстійника на додаткове відстоювання. Після, відстоюана очищена вода може бути відправлена на нейтралізацію для видалення розчинених в ній соляної і сульфокислот, а далі на доочистку на позамайданчикові очисні споруди, або на гасіння коксу. Суміш сульфоефірів і сульфамідів, що відстоялася, в бензені прямує на ректифікацію

в результаті якої очищений бензен повертається в цикл знефенолення, а продукти реакції піддаються подальшому розділенню.

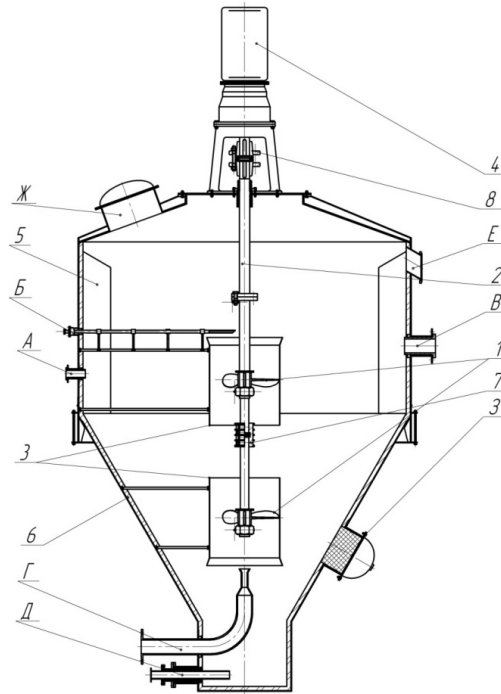


**Рис. 1. Технологічна схема відділення хімічного знефенолення**

Основним конструктивним елементом технологічної схеми є реактор ідеального змішення (РІЗ) в якому відбувається процес знефенолення. Конструкція корпусу даного апарату є вдосконаленим сатуратором з урахуванням специфіки процесу сульфонілювання фенолів (рис. 2). У апараті запропоновано механічне перемішування з використанням пропелерних мішалок і гідравлічне — багатократним прокачуванням рідини через систему апарат — циркуляційний насос — апарат.

Мішалки 1 встановлені на валу 2 так, що при однаковому напрямі обертання засмоктують і виштовхують рідину в протилежних напрямках («від себе»). У просторі між мішалками досягається дуже інтенсивне перемішування. Мішалки виконуються з направляючими трубами 3. Перемішуючий пристрій приводиться в рух від приводу 4. Для запобігання воронкоутворювання і усунення застійних зон в апараті встановлюються відбивні перегородки 5. Для захисту корпусу від корозії апарат футерується зсередини двома шарами діабазової плитки на діабазовій мастиці 6. Для з'єднання валів використовуються два види муфт: муфта подовжньо-роз'ємна по ГОСТ 23106-78 (позиція 7) в

апараті для поліпшення якості перемішування; муфта подовжно-роз'ємна по МН 5871 — 66 (позиція 8) для з'єднання валу мішалки з валом приводу[3].



**Рис. 2. Схема апарату для проведення процесу знефенолення**

Вода після аміачної колони подається в апарат через штуцер А. Розчин сульфохлориду в бензені - через трубу Б. Для здійснення гідравлічного перемішування вода забирається з апарату насосом через штуцер В, після чого частково йде на відстоювання, а частково повертається через трубу Г. Також вода забирається через зливи Д і Е. У апараті є ремонтні люки Ж і З.

Також нами було проведено моделювання процесу перемішування в апараті з використанням програмного модулю SolidWorks Flow Simulation. Моделювання показало, що розподіл швидкостей в апараті нерівномірний, є застійні зони, тобто прийнята конструкція і режим експлуатації апарату недосконалі і потребують доопрацювання. Тому було зроблено раціоналізацію конструкції шляхом варіювання основних конструктивних і технологічних параметрів апарату, що впливають на перемішування. В результаті було отримано нову конструкцію, яка дозволяє проводити процес більш інтенсивно, чим досягається поліпшення ступіню очищення.

За попереднім розрахунком економічної ефективності запропонованого методу в порівнянні його з існуючим на ОАО «Авдіївський коксохімічний завод», показано, що економічний ефект складає бли-

зко 6 млн. грн/рік в першому наближенні (не обчислювалися амортизаційні відчислення). При цьому в розрахунок не включено прибуток від реалізації продуктів очищення – ароматичних сульфосполук.

Враховуючи вищесказане, представляється можливим рекомендувати даний метод до впровадження у виробництво після промислових випробувань.

#### **Бібліографічний список**

1. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства- М.: Металлургия, 1982. – 360 с.

2. Языков Н.А., Рублева Л.И., Левандовский В.Ю. / Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів.- Збірка доповідей VI Міжнародної конференції аспірантів і студентів.-Т.2- Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, 2007.- С.126-127.

3. Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Языков Н.А. / Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте '2009.- Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции.- Т.3. Технические науки – Одесса: Черноморье, 2009.- С. 72-79.