

UOT 628.3

EMULSİYALAŞMIŞ NEFTLƏ ÇİRLƏNMİŞ SƏNAYE TULLANTI SULARININ TƏMİZLƏNMƏSİ ÜÇÜN YENİ FLOKULYANTIN ALINMASI VƏ TƏDQIQI**Z.H. Əsədov, R.A. Rəhimov, L.A. Allahverdiyeva, G.A. Əhmədova, İ.A. Zərbəliyeva***AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Bakı ş., Xocalı pr., 30; e-mail: revan_chem@mail.ru*

Neft və neft məhsulları ilə çirklənmiş sənaye tullantı suyunu təmizləmək üçün polietilenpoliamin əsasında yeni kation-aktiv oliqomer sintez edilmişdir. Birinci mərhələdə polietilenpoliamin propilen oksidi ilə oksipropilləşdirilmiş, ikinci mərhələdə isə həmin oksipropilləşmə məhsulu metilyodidlə kvaternizasiya reaksiyası üzrə kation-aktiv oliqomera keçirilmişdir. Alınmış flokulyantın koaqulyantla kompozisiyasının tətbiqi ilə neftlə emulsiyalaşmış sənaye (H.Əliyev adına Bakı Neft Emalı Zavodu) tullantı suyunun təmizlənməsi aparılmışdır.

Açar sözlər: *polietilenpoliamin, propilen oksidi, flokulyant, koaqulyant, neftlə emulsiyalaşmış suyun təmizlənməsi.*

GİRİŞ

Hal-hazırda ətraf mühitin əsas problemlərindən biri sənaye çirkab sularının təmizlənməsi və hidrofserin bu cür çirklənmədən qorunmasıdır. Bekə ki, neft-kimya, neft-emalı, polimer sənayesi, kimya sənayesi və s. sənaye müəssisələrinin sularında suyun çirklənmə dərəcəsi kifayət qədər yüksək olur. Öz xarakterinə və xassələrinə görə müxtəlif müəssisələrin texnologiyası fərqli olduğu üçün sənaye suları bir-birindən fərqlənir. Ona görə də sənaye sularının təmizlənmə üsulu bir-birindən fərqli olur və bu sular, ümumilikdə, aşağıdakı mərhələlərdən keçərək təmizlənir: ilkin təmizləmə, birinci emal, ikinci emal və dərin təmizləmə [1]. Hər bir sənaye müəssisəsinin çirkab sənaye suyunun təmizlənməsi suyun xassəsindən asılı olaraq hər bir mərhələdə fiziki və kimyəvi, həmçinin kombinə olunmuş üsullardan istifadə etməklə aparılır.

Müxtəlif tullantı sularının təmizlənmə metodlarında əsasən kimyəvi reagentlərdən istifadə olunur. Ən geniş tətbiq olunan kimyəvi təmizləmə metodu koaqulyasiyadır. Lakin çox hallarda yalnız koaqulyasiya çirkab sənaye suyunun effektiv təmizlənməsi üçün kifayət etmir. Sənayedə xırda dispers hissəciklərin çökməsi və kolloid qarışıqları kənar etmək üçün koaqulyantla birlikdə flokulyant da tətbiq olunur.

Çoxsaylı tədqiqatlar onu göstərir ki, koaqulyant və flokulyantı birlikdə tətbiq etməklə içməli suyun [2], müxtəlif sənaye

sularının [3, 4] təmizlənməsində kifayət qədər yüksək effektivliyə nail olmaq mümkündür. İndəyişdirici qatranlardan istifadə etməklə sənaye çirkab sularının təmizlənməsi hal-hazırda çox aktual və çox mürəkkəb problemdir.

Neftlə çirklənmiş sənaye sularının təmizlənməsi üçün kifayət qədər tədqiqatlar aparılsa da bu problem hələ də tam həllini tapmayıb [5-7]. Neftayırma zavodlarında əsasən iki növ sənaye kanalizasiya sistemindən istifadə olunur:

1. Yağış suyu və neftli neytral sənaye sularının təmizlənməsi və qurudulması üçün. Təmizlənməmiş sənaye suyu müəssisəni su ilə təmin etmək üçün təkrar istifadəyə verilir.

2. Neft, neft məhsulu, neft emulsiyası, reagent və üzvi birləşmələr saxlayan çirkli suyun təmizlənməsi və qurudulması üçün.

Təmizlənməmiş sənaye suyu iri həcmli tutumlara yığılır. İri neftayırma zavodlarında sənaye suları ümumi qəbul olunmuş sxem üzrə aşağıdakı üç mərhələdə təmizlənir:

1. Suyun iri dispers qarışıqlardan mexaniki təmizlənməsi.

2. Suyun kolloid hissəciklərdən fiziki-kimyəvi təmizlənməsi.

3. Suyun həllolmuş üzvi qarışıqlardan bioloji təmizlənməsi.

Məlumdur ki, fiziki-kimyəvi təmizlənmə üsullarının bir çoxu neft emalı zavodunun ümumi axınında müəyyən edilmiş texnoloji sxemdə öz yerini tapır. Bəzi hallarda

koaqulyasiya, elektrokoaqulyasiya, flokulyasiya və sorbsiya metodları tətbiq olunur. Emulsiyalaşmış neftdən tullantı suyunun təmizlənməsində dəmir və alüminium duzlarının və ya xüsusi polimer-flokulyantların istifadəsi suyu turşlaşdırma bilər [8].

Fiziki-kimyəvi metodlardan neftlə çirklənmiş sənaye sularının kolloid və həll olmuş çirkəldən təmizlənməsində istifadə olunur. Bu proses mexaniki təmizlənmə prosesindən sonrakı mərhələdə aparılır. Emulsiyalaşmış neft, neft emalı zavodlarının sənaye tullantı sularında ümumi çirkin 1-5%-i miqdarında olur. Belə neft çirkinə mexaniki üsulla təmizləmək olmur, ona görə də bu tip çirkəli təmizləmək üçün fiziki-kimyəvi üsulların tətbiqinə zərurət yaranır.

Təqdim olunan işin əsas məqsədi H.

Əliyev adına Bakı Neft Emalı Zavodunun (BNEZ) sənaye tullantı suyunun təmizlənməsi üçün yeni flokulyantın sintezi və onun flokulyant-koaqulyant kompleks sistemində tətbiqidir.

Məlumdur ki, neft emulsiyalarını suda stabiləşdirən əsas məhsullar neft turşularıdır. Neft turşularının su-neft sistemində stabilləşdirici qabiliyyətinə əsas səbəb onların hidrofily və hidrofob qruplara malik olmasıdır. Belə ki, neft turşularının karbohidrogen qrupları neftdə adsorbsiya olunur, karboksil qrupu isə suya doğru yönəlir. Deməli, neft turşularının miqdarı daha çox olan çirklənmiş sənaye sularını mexaniki təmizləmək mümkün olmur. Bu tip emulsiyalar mənfi yüklü olduğu üçün polielektrolit xassəli kation flokulyantların tətbiqi daha effektiv olur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

İlkin reagentlər və analizlərdə istifadə edilmiş cihazlar

Polietilenpoliamin (PEPA) "Ximprom-M" MMC-nin (Rusiya) istehsalıdır, təmizlik dərəcəsi 96%-dən çoxdur. Metilyodid Ukraynanın Şostka şəhərindəki kimyəvi reaktivlər zavodunun "təmiz" ("ç") markalı məhsuludur. Propilen oksidi (PO) "Üzvi sintez" zavodunun (Sumqayıt) məhsuludur, 99.96 %-li təmizlik dərəcəsinə malikdir.

İQ-spektrlər FT-IR, Spectrum BX spektrometrində KBr diskindən istifadə edilərək çəkilmişdir. Neftlə çirklənmiş su

H.Əliyev adına BNEZ-dən götürülmüşdür və onun tərkibi aşağıdakı kimidir: heksanda həllolan neft məhsullarının qatılığı 55-60 mq/l, oksigenə olan biokimyəvi tələb 85-90 mq O₂/l, oksigenə olan kimyəvi tələb 480-530 mq O₂/l, asılı halda olan maddələr 50-70 mq/l, quru qalıq 1780-2000 mq/l, fosfatlar 14-20 mq P/l, ammonium azotu 15-22 mq N/l, sulfatlar 15-22 mq/l, xloridlər 460-520 mq/l, fenol 0.6-0.8 mq/l.

PEPA-nın oksipropilləşdirilməsi metodu

PEPA (0.1 mol) və PO (0.8 mol) 250 ml-lik yastıdıbli kolbaya daxil edilmişdir. Kolba əks soyuducu və maqnit qarışdırıcı ilə təchiz edilmişdir. Reaksiya 25–30 °C temperaturda 25-30 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiya məhsulunu reaksiyaya daxil olmamış PO-dan təmizləmək üçün reaksiya qarışığı 50-55 °C-də sabit kütləyə

qədər qurudulmuşdur. Reaksiya zamanı PEPA-ının özlülüyü artır və məhsulun rəngli tündləşir. PO-nun PEPA-ya birləşən miqdarı götürülən miqdarın 98-99%-indən çox olmuşdur. Sintez edilmiş məhsul qəhvəyi rəngli, bal kimi özlü maddədir, suda, etanolda, asetonda yaxşı həll olur.

Oksipropilləşdirilmiş PEPA-nın metilyodidlə kvaternizasiyası

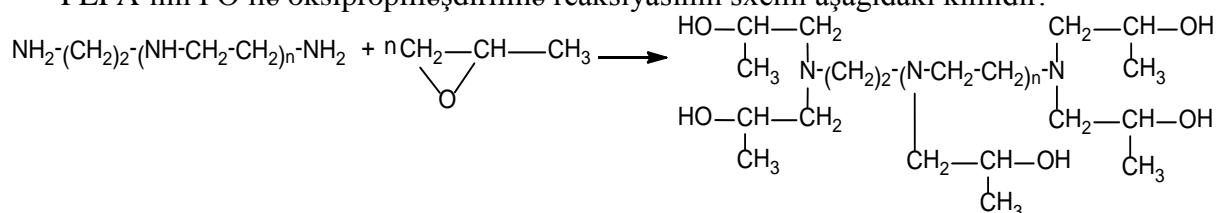
PEPA və PO əsasında sintez edilmiş oksipropil törəməsinin metilyodidlə reaksiyası heksan məhlulunda otaq temperaturda 2-3 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiya zamanı

güclü istilik ayrılması müşahidə olunur. Alınmış məhsulu heksandan ayırmaq üçün sonuncu qovulmuşdur. Reaksiya məhsulu suda, etanolda və kerosində yaxşı həll olan

qəhvəyi rəngli qatrandır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

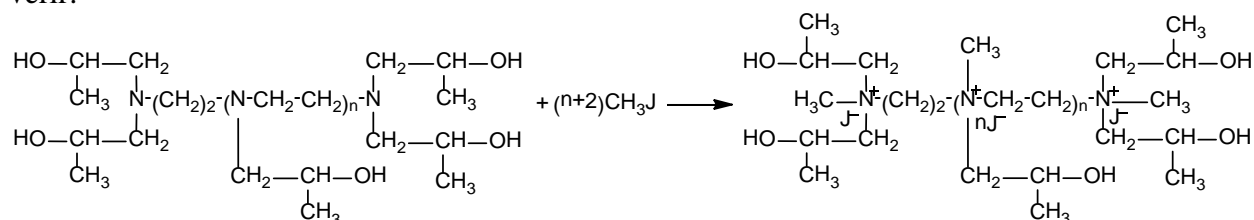
PEPA-nın PO ilə oksipropilləşdirilmə reaksiyasının sxemi aşağıdakı kimidir:



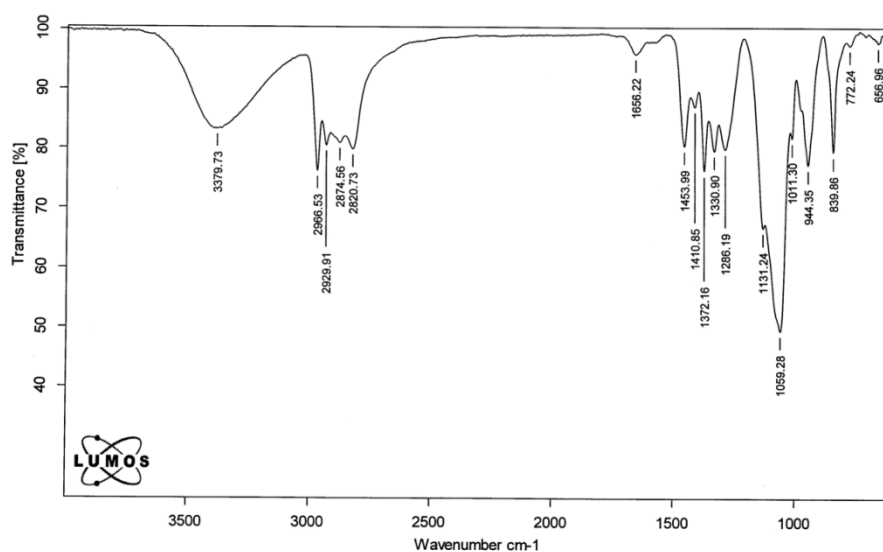
burada $n=4 \div 5$.

Sintez edilmiş oksipropil törəməsinin İQ-spektri şəkil 1-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi 3379 sm^{-1} -də OH valent, 2929 , 2874 və 2820 sm^{-1} -də CH_3 , CH_2 və CH qruplarındakı C-H rabitəsinin valent, 1656 sm^{-1} -də C-N valent, 1453 və 1372 sm^{-1} -də CH_3 və CH_2 qruplarındakı C-H rabitəsinin deformasiya, 1131 və 1059 sm^{-1} -də C-OH qrupundakı C-O rabitəsinin valent rabitələrinə məxsus rəqslərin udma zolaqları vardır.

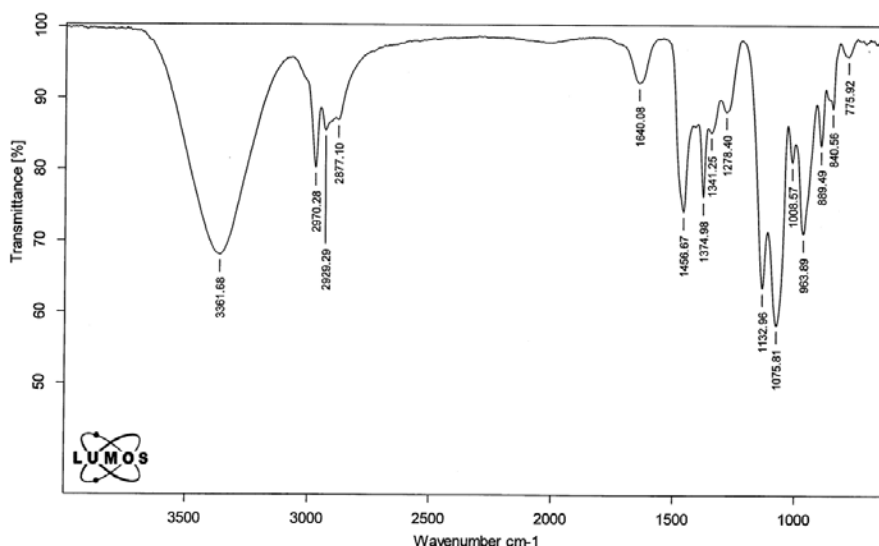
Oksipropilləşdirilmiş PEPA-nın metilyodidlə kvaternizasiyası aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Reaksiya məhsulunun İQ-spektri şəkil 2-də verilmişdir. Spektrdə 3361 sm^{-1} -də OH valent, 2929 , və 2877 sm^{-1} -də CH_3 , CH_2 və CH qruplarındakı C-H rabitəsinin valent, 1456 və 1374 sm^{-1} -də CH_3 və CH_2 qruplarındakı C-H rabitəsinin deformasiya, 1132 və 1075 sm^{-1} -də C-OH qrupundakı C-O rabitəsinin valent rabitələrinə məxsus rəqslərin udma zolaqları vardır. Konduktometrik ölçmələrlə müəyyən edilmişdir ki, kvaternizasiya məhsulunun xüsusi elektrik keçiriciliyi ilkin məhsulunkundan dəfələrlə çoxdur.



Səkil 1 PEPA-nın oksipropil törəməsinin İQ-spektri



Səh.2 Oksiprolləşmiş PEPA-nın metilyodidlə kvaternizasiya reaksiya məhsulunun İQ-spektri

Sintez edilmiş yeni flokulyantla alüminium duzunun (koaqulyant) 1:10 nisbətində qarışığı hazırlanmış və BENZ-dən götürülmüş suyun təmizlənməsi üçün tətbiq edilmişdir. Suyun flokulyant və koaqulyant

qarışığı ilə təmizlənmə prosesinin müddəti 30 dəq olmuşdur. Neftlə çirklənmiş suya müxtəlif miqdarlarda flokulyant və koaqulyant qarışığı verilməklə neftin təmizlənmə dərəcəsi müəyyən edilmişdir (Cədvəl 1).

Cədvəl 1. PEPA əsasında sintez edilmiş kation-aktiv oliqomerin və alüminium duzunun kompozisiyasının tətbiqi ilə neftlə çirklənmiş sənaye (BNEZ) tullantı suyunun təmizlənməsi nəticələri (ilkin halda suda olan neftin miqdarı 58.4 mq/l, pH=10)

Nö	Flokulyant, mq/l	Koaqulyant, mq/l	Suyun pH-ı	Suda qalan neftin miqdarı mq/l	Suyun neftdən təmizlənmə dərəcəsi, %
1	20	200	9.5	31.5	46
2	30	300	9.0	26.9	54
3	40	400	8.5	22.4	62
4	50	500	8.5	19.0	70

Cədvəldən görüldüyü kimi flokulyant və koaqulyantın qatılığı artdıqca suyun təmizlənmə dərəcəsi artır. 3-cü və 4-cü hallarda suda neftin miqdarı buraxıla bilən səviyyədə (25 mq/l) az olur. Alınmış

flokulyant və koaqulyantın qatılığı suyun digər parametrlərinə də təsir edir. Belə ki, təmizlənməmiş suyun şəffaflığı ilkin suya nəzərən dəfələrlə yüksək olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Яковлев С.В., Карелин А.Я., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1985, 336 с.
2. Кожинов В.Ф. Очистка питьевой и технической воды. М.:ООО «БАСТЕТ», 2008, 304 с.
3. Мурзакова А.Р. Исследование способа

- очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий с применением коагулянтов.//Экологические системы и приборы. 2007, № 12, с. 32 -33.
4. Кузнецова Е.Г., Сарибекова Ю.Г. Влияние электроразрядной обработки на очистку сточных вод в процессах коагуляции и флокуляции. // Восточно-

Европейский журнал передовых технологий. Харьков: НПП ЧП Технологический центр, 2011, 4/6 (52), С. 50-53.

5. Яблокова М.А., Петров С.И. Комплексная технология очистки сточных вод от масло-нефтепродуктов. // Химическая промышленность. 2003, т.80, №11, с.54.
6. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и

нефтепродукты в окружающей среде. М.: Изд-во РУДН, 2004, 131 с.

7. Патент 2077495 РФ, МКИ С 02 F1/28. Зайданберг А.З., Рябченко В.А., Дюккиев Е.Ф. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов, 1997. Бюл. №11.
8. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Ленинград: Химия, 1987, 202 с.

REFERENCES

1. Jakovlev S.V., Karelin A.Ja., Laskov Ju.M., Voronov Ju.V. *Ochistka proizvodstvennyh stochnyh vod* [Treatment of industrial wastewaters]. Moscow: Stroyizdat Publ. 1985, 336 p.
2. Kojinov V.F. [Treatment of drinking and process water]. Moscow, 2008, 304 p.
3. Murzakova A.R. Research into methods of treatment of sulphide-alkali drainage of refineries with the use of coagulants. *Jekologicheskie sistemy i pribory - Ecological Systems and Devices*. 2007, no. 12, pp. 32 -33. (In Russian).
4. Kuznecova E.G., Saribekova Ju.G. Influence of electro-discharge treatment on treatment of wastewater in the course of coagulant and flocculation processes. *Vostochno-Evropskij zhurnal peredovyh tehnologij - Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2011, 4/6 (52), pp. 50 – 53. (In Ukraine).
5. Jablokova M.A., Petrov S.I. Complex technology of wastewater treatment from oil-petroleum products. *Himicheskaja promyshlennost - Chemical industry*, 2003, vol. 80, no. 11, p. 54. (In Russian).
6. Davydova S.L., Tagasov V.I. Petroleum and related products in the environment. Moscow: RUDN Publ., 2004, 131 p.
7. Zajdanberg A.Z., Rjabchenko V.A., Djukkiev. *Sposob ochistki stochnyh vod ot nefteproduktov* [Methods of treatment of wastewaters from petroleum products], Patent RF, no. 2077495, 1997.
8. Zapolskij A.K., Baran A.A. *Koagulyanty i flokuljanty v processah ochistki vody*. [Coagulants and flocculants in water treatment processes]. Leningrad : Himiya Publ., 1987, 202 p. (In Russian).

PREPARATION AND STUDY INTO A NEW FLOCCULANT FOR TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER CONTAMINATED BY PETROLEUM

Z.H. Asadov, R.A. Rahimov, L.A. Allahverdiyeva, G.A. Ahmadova, I.A. Zarbaliyeva

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
Hojaly Ave. 30, AZ 1025, Baku, Azerbaijan; e-mail: revan_chem@mail.ru

A new cation-active oligomer based on polyethylene polyamine has been synthesized for treatment of industrial wastewater contaminated by petroleum and related products. At the first stage, polyethylene polyamine is propoxylated by propylene oxide. At the stage, the propoxylation product is converted into cation-active oligomer through the quaternization reaction with the use of methyl iodide. Using the composition of the obtained flocculant with coagulant, the treatment of industrial (H. Aliyev Baku Oil Refinery) wastewater contaminated by petroleum has been conducted.

Keywords: polyethylene polyamine, propylene oxide, flocculant, coagulant, treatment of wastewater.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ФЛОКУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ЭМУЛЬГИРОВАННОЙ
НЕФТЬЮ**

З.Г. Асадов, Р.А. Рагимов, Л.А. Аллахвердиева, Г.А. Ахмедова, И.А. Зарбалиева

*Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: revan_chem@mail.ru*

Синтезирован новый катионо-активный олигомер на основе полиэтиленполиамин для очистки сточных промышленных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. На первой стадии полиэтиленполиамин подвергается оксипропилированию с помощью оксида пропилена, на второй стадии продукт оксипропилирования превращается в катионо-активный олигомер реакцией кватернизации с использованием иодистого метила. С применением композиции полученного флокулянта с коагулянтом проведена очистка сточных промышленных (Бакинский Нефтеперерабатывающей завод им. Г.Алиева) вод, загрязненных эмульгированной нефтью.

Ключевые слова: *полиэтиленполиамин, оксид пропилена, флокулянт, коагулянт, очистка сточных вод.*

Redaksiyaya daxil olub 26.10.2017.