

УДК 661.7

ОЧИСТКА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОКОВ ОТ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Дондиков М.В. студент гр.ХОмоз-161 ИХНТ
Научный руководитель: Игнатова А.Ю., к.б.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Технология производства капролактама реализованная на КАО «Азот» включает экстракцию капролактама из лактамного масла. Экстракция капролактама из лактамного масла производится трихлорэтиленом, с последующей реэкстракцией капролактама водой. В процессе двухступенчатой экстракции образуется 10 000 кг/ч «рафината» – водного слоя, содержащего в среднем около 3 % сульфата аммония, 4% органических веществ. Рафинат сжигают в токе природного газа при температуре около 800 С°, что не только энергозатратно, но и приводит к выбросу продуктов сгорания, негативно воздействующих на окружающую среду. В связи с этим рассмотрим альтернативные варианты утилизации стоков.

Очистка сточных вод включает огромное количество методов, базирующихся на достижениях современной науки и техники. Методы очистки производственных сточных вод можно разделить на следующие группы: механические, физико-химические, химические, биологические, термические. Выбор метода очистки определяется характеристиками загрязнений, их концентрацией, свойствами воды и требованиями эффективности очистки сбросов [1]. В нашем случае с практической точки зрения будут интересны методы: обратный осмос, электродиализ, очистка в метантенках при помощи анаэробных бактерий.

К мембранным методам разделения, которые в последние годы начали широко внедряться в промышленность, относится обратный осмос. Он основан на фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель (воду), но задерживающие растворенные вещества. Разделение проходит без фазовых превращений при температуре окружающей среды, поэтому затраты энергии значительно меньше, чем при выпаривании или сжигании. Современная система обратного осмоса, представленная на рынке, состоит из основных блоков: блок управления, фильтр первичной (грубой) очистки, насос высокого давления, мембраны, расположенные в корпусе, комплекс для промывки мембран, датчики, контролирующие содержание солей на выходе. Аппарат производительность 10 м³/ч имеет размеры 6200*1100*1800, вес 800 кг, потребляемая мощность от 11 кВт. Проведенные исследования показали, что обратный осмос может успешно использоваться для концентрирования растворов капролактама. Эксперименты

на реальных сточных водах одного из заводов синтетического волокна показали, что с помощью обратного осмоса можно обеспечить повышение концентрации капролактама в сточных водах с 3-5 % до 20-22 % [6]. Также современные установки обратного осмоса используются для концентрирования растворов солей и органических компонентов, одновременно происходит очистка воды до санитарных норм на сбрасываемую воду или пригодную для технических нужд. При концентрировании разбавленных растворов, обратный осмос экономичнее выпаривания. Однако начиная с определенной концентрации растворенных веществ (для некоторых солей эта концентрация достигает до 7 %), характеристики обратного осмоса начинают ухудшаться, становится существенным уменьшение проницаемости мембран, при этом необходимо повышать давление подачи раствора на мембраны (от 3 мПа до 10 мПа). При этом снижается селективность мембран (происходит проскок молекул растворенного вещества). Также необходим правильный выбор мембран, которая будет устойчива к растворенным веществам, будет обладать максимальной удельной производительностью при селективности, обеспечивающей требования к качеству фильтрата [3].

Рассмотрим еще один способ очистки. Рафинат со стадии экстракции поступает на установку электродиализа для извлечения сульфата аммония. Суть процесса электродиализа состоит в том, что постоянное электрическое поле воздействует на движение частиц диссоциированных солей в водном растворе таким образом, что катионы, которые движутся к катоду, проходят через катионообменные мембраны и задерживаются анионообменными мембранами, а анионы, движущиеся к аноду, проходят через анионообменные мембраны и задерживаются на катионообменных. При правильной комбинации мембран обоих типов наблюдается разделение ионов входящего раствора, при этом образуется обессоленный поток, так называемый дилуат, и поток концентрированный, или концентрат. Таким образом, разделение осуществляется за счет воздействия электрического поля и высокой избирательной способности ионообменных мембран к компонентам раствора.

Можно рассмотреть существующую технологическую схему, реализованную на Невинномысском ПО «Азот» центром «Мембранные технологии». Так, при производстве аммиачной селитры образуется так называемый конденсат сокового пара (КСП), представляющий собой 0,5 % раствор NH_4NO_3 с некоторым избытком азотной кислоты или аммиака. Как видно из рисунка, КСП последовательно проходит через камеры обессоливания электродиализаторов ЭД-60-100 и ЭД-16-100, что позволяет в очищенном КСП получить раствор на уровне дистиллированной воды (< 10 мг/л). Концентрирование КСП также происходит в две ступени: сначала на ЭД-60-100, а затем в циркуляционном режиме на аппарате ЭДК-16-100, имеющем непроточные камеры концентрирования. Полученный концентрат с солесодержанием > 100 г/л возвращается на стадию выпарки для получения твердой соли [9]. Затраты на извлечение 1 кг соли составляют в среднем 2 кВт/ч. В нашем случае имея концентрацию солей 2,4 %, мы можем включить в установку дополнительный

электродиализатор для обессоливания или получим очищенный раствор с содержанием солей < 50 мг/л, что также удовлетворяет дальнейшим требованиям. Изучение физико-химических свойств ионообменных мембран в работе [4, 5] после длительного контакта с органоминеральными смесями, содержащими соли моно- и дикарбоновых кислот, спирты, органические неэлектролиты, капролактамы, показало возможность их использования для переработки различных органоминеральных смесей. Также в нашем случае необходимо осуществить подбор мембран, проверить возможность их использования для данных стоков.

Основной поток (дiluат), содержащий капролактамы и органические примеси поступает на стадию биологической очистки при помощи анаэробных бактерий в метантенках. Исследование биологической очистки сточных вод производства капролактама показало целесообразность применения анаэробных бактерий (в метантенках) при высокой концентрации загрязняющих примесей ($XPK=5-75$ г/дм³) [7]. Метантенк представляет собой цилиндрический железобетонный резервуар с коническим днищем и герметическим перекрытием, в верхней части которого имеется колпак для сбора газа, откуда газ отводится для дальнейшего использования. Примерный состав газа: 65 % метан, 30 % CO₂, 2 % водород, 1 % азот и др. Осадок в метантенке перемешивается и подогревается с помощью особых устройств. Нагрузка составляет до 4 кг XPK/m^3 в сутки. В последнее время разрабатываются различные реакторы для анаэробного сбразивания с восходящим или нисходящим потоком жидкости:

1) Анаэробный биофильтр – активный ил осажден на неподвижной пористой насадке щебень, керамзит, пластмасса).

2) Реакторах кипящего слоя – ил находится на подвижном носителе, взвешенным восходящим потоком жидкости. В качестве носителя используется песок 0,1-0,3 мм, глинозем, активированный уголь. Нагрузка 10-40 кг XPK/m^3 в сутки.

3) UASB-реактор – принцип работы основан на образовании гранулированного ила диаметром 1-5 мм, Нагрузка составляет до 15 кг XPK/m^3 в сутки. Например, UASB-реактор необходимой производительности имеет характеристики: Диаметр 16,5 м, уровень воды 7 м, активная зона реактора 1500 м³. Емкость реактора может быть выполнена из бетона, нержавеющей стали или из материала сталь-стекло [8].

После анаэробной очистки содержание XPK в стоках может снизиться до 500 мг/л, после чего они могут направляться на имеющиеся биологические сооружения.

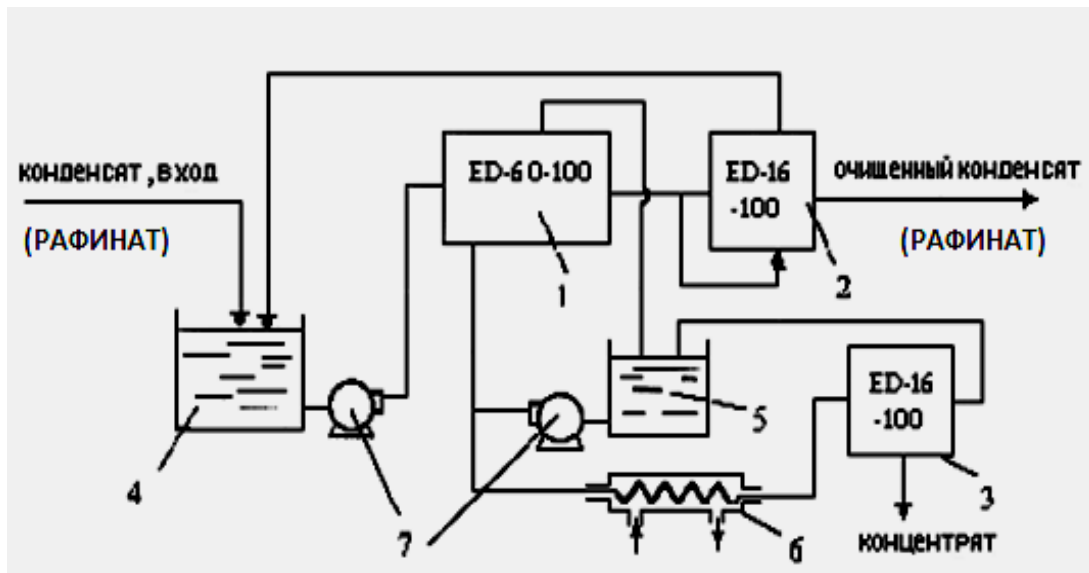
Вывод: При применении обратного осмоса можно удалить до 50 % воды, что позволит снизить общие затраты при выпаривании или сжигании стоков. Но необходимо учесть ряд факторов: подбор мембран нужной проницаемостью, селективностью и устойчивостью к растворенным примесям; ограниченный срок службы мембран (1-2 года); биообрастание мембран и осаждение солей; предельные концентрации растворенных веществ для про-

цесса обратного осмоса. В связи с этим необходима экспериментальная проверка целесообразности применения мембранных технологий.

Анаэробная очистка в комплексе с электродиализом может позволить добиться достаточного экономического эффекта и снизить вредное воздействие на окружающую среду, но для реализации метода требуются большие капитальные затраты, необходим подбор мембран, компоновка электродиализного оборудования и выбор конструкции метантенка и более оптимальных условий анаэробной очистки в соответствии с присутствующими веществами.

Список литературы:

1. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. // 1978г
2. Беспаятнов, Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Г. П. Беспаятнов, Ю. А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. / Химия, 1978. – 352 с.
4. Краснова, Т. А. Опыт использования электродиализа для переработки сточных вод органических производств // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, № 3. – С. 419-427.
5. Юстратов В. П. Математическое моделирование электродиализного обессоливания на основе стохастической модели / В. П. Юстратов, В. А. Панский, Т. А. Краснова, С. А. Иванова // Теоретические основы химической технологии. – 2005, Т.39, № 3. – С. 278-281.
6. Разделение водных растворов капролактама методом обратного осмоса. / У. Бестереков, Н.В. Кочергин, Ю.И. Дытнерский. // Труды МХТИ. 1976. - Вып. 90. - С. 147-150.
7. Колесов, Ю. Ф. Очистка сточных вод производства капролактама в метантенках / Ю. Ф. Колесов // Известия вузов. Сер. «Строительство и архитектура». – 1971 № 6
8. Колесов Ю.Ф., Катраева И.В. Перспективное направление очистки высококонцентрированных сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 1997. №5
9. <http://www.chem.msu.ru/journals/membranes>
10. Игнатова А.Ю., Новоселова А.А., Папин А.В. Метод повышения эффективности биологической очистки сточных вод химических производств / Вода и экология: проблемы и решения. 2016. № 1 (65). С. 47-61.



1 – электродиализатор 1-й ступени, 2 – электродиализатор 2-й ступени,
3 – электродиализатор-концентратор, 4 – емкость исходного конденсата,
5 – буферная емкость, 6 – холодильник, 7 – насосы.

Рис.1. Технологическая схема электродиализа