



УДК 621.359.7

Опыт использования электродиализа для переработки сточных вод органических производств

Краснова Т.А.

ФГБОУ ВПО "Кемеровский технологический институт пищевой промышленности", Кемерово

Поступила в редакцию 5.03.2012 г.

Аннотация

Освещен опыт использования электродиализа для переработки органо-минеральных сточных вод химической промышленности, позволивший создать безотходные производства и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: электромембранные методы, сточные воды, производства органического синтеза, безотходные технологии

The experience of electro dialysis for processing of organic wastewater of chemical industry is disclosed. The experience allowed to create the low-waste production and to reduce the technogenic load on the environment.

Keywords: electromembrane methods, wastewater, production of organic synthesis, low-waste technology

Введение

Электродиализ широко применяется в практике для опреснения и обессоливания воды [1-3]. Однако наиболее интересен опыт использования электродиализа и других электромембранных процессов в создании мало- и безотходных производств органических продуктов. Жидкие отходы этих производств представляют многокомпонентные органо-минеральные смеси и относятся к особо сложной для очистки группе сточных вод [4-7]. Методы переработки таких отходов требуют значительных материальных затрат, достаточно сложного оборудования, дают вторичные загрязнения и, как правило, не позволяют повторно использовать содержащихся в них ценные вещества.

Электромембранные процессы снимают многие вопросы, связанные с использованием традиционных методов очистки, и позволяют создать автоматизированные замкнутые циклы производств.

Известно, что ряд органических соединений ухудшает физико-химические, электрохимические и транспортные характеристики мембран за счет либо неионообменной сорбции и изменения их структуры, либо экранирования фиксированных ионов, что приводит к резкому снижению эффективности процесса электродиализа [7, 8, 9].

В связи с этим созданию электромембранных технологий переработки смесей, содержащих органические вещества, должны предшествовать исследования по изучению влияния всех органических компонентов смеси на свойства мембран.

Цель данной работы – исследование поведения органо-минеральных смесей при электродиализной обработке и разработка безотходных технологий переработки малоконцентрированных органо-минеральных сточных вод ряда производств химической промышленности на основе электромембранных процессов, обеспечивающих охрану окружающей среды и ресурсосбережение.

Эксперимент

Объектами исследования являлись сточные воды производств: капролактама, 2-этилгексанола, оксида пропилена, фенолоспиртов и акриламида. Сточные воды этих производств содержат хлорид натрия, гидроксид натрия, циклогексанон, циклогексанол, натриевые соли монокарбоновых (муравьиной, уксусной, масляной, капроновой, акриловой) и дикарбоновых (щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой), 2-этилгексановой, 2,4 – диэтил – 3 пропилен-5-оксивалериановой кислот, пропиленгликоль (двухатомный спирт), пропиленхлоргидрин (хлорированный спирт), изопропилхлорекс (простой эфир), окид пропилена (органический оксид), фенолоспирты, акриламид. В работе использовался электродиализатор лабиринтного типа, состоящий из четырех парных камер, образованных чередующимися мембранами. В зависимости от схемы переработки сточных вод применяли мембраны МК – 40, МА – 40, МБ – 1, МБ – 2, МБ – 3, МПФ – К₁.

Нами разработаны и апробированы в производстве технологии переработки сточных вод органических производств химических предприятий г. Кемерово на основе электромембранных методов: классического электродиализа, непрерывного катионного обмена, электродиализа с биполярными мембранами. Выбор электромембранного метода определял состав компонентов сточных вод.

Обсуждение результатов

Был выполнен комплекс исследований по влиянию компонентов производственных смесей на физико-химические свойства мембран.

Изучены основные физико-химические свойства мембран (электросопротивление, числа переноса и селективность) после обработки в статических условиях в растворах индивидуальных компонентов и их смеси, в количествах соответствующих содержанию компонентов в производственном стоке. Продолжительность обработки 10 – 180 суток, а также после их использования в процессе электродиализной обработки производственных сточных вод. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1, 2, 3.

Полученные данные позволяют считать, что путем подбора комбинации мембран в зависимости от свойств компонентов можно использовать электродиализ для переработки органо-минеральных смесей.

Применимость электродиализа для разделения смеси на органические и минеральные компоненты изучалась на сточных водах стадии омыления пропиленхлоргидрина производства оксида пропилена (ОАО "Химпром"), содержащих щелочь, хлорид натрия, хлорированный и двухатомный спирты, простой эфир, органический оксид и являющихся основным отходом производства. Результаты исследования физико-химических свойств мембран после длительной

статической обработки в растворах индивидуальных компонентов и сточных водах свидетельствуют, о том что присутствующие в сточных водах органические компоненты различной природы не оказывают заметного влияния на удельное сопротивление (электропроводность), селективность мембран и числа переноса (рис. 1). Это позволяет считать, что принципиально мембраны МК-40 и МА-40 могут быть применены для переработки данных сточных вод.

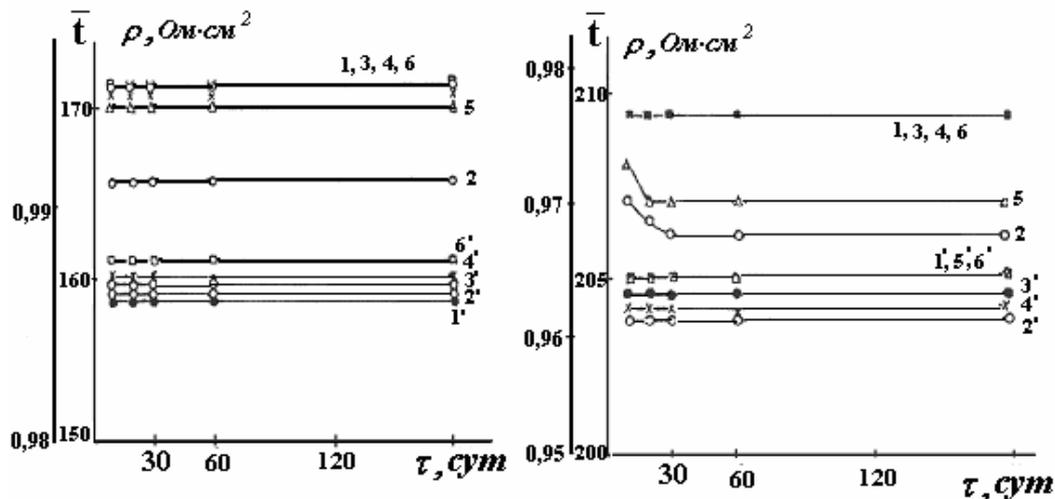


Рис. 1. Зависимость характеристик мембран МК – 40 (а) и МА – 40 (б) от продолжительности обработки в растворах индивидуальных органических компонентов технологической смеси и в производственном стоке:

1, 2, 3, 4, 5, 6 – числа переноса (\bar{t}); 1', 2', 3', 4', 5', 6' – удельное сопротивление (ρ). Растворы: 1 – пропиленгликоля, 2 – пропиленхлоргидрина, 3 – изопропиленхлорекса, 4 – оксида пропилена, 5 – производственный поток, 6 – дистиллированная вода

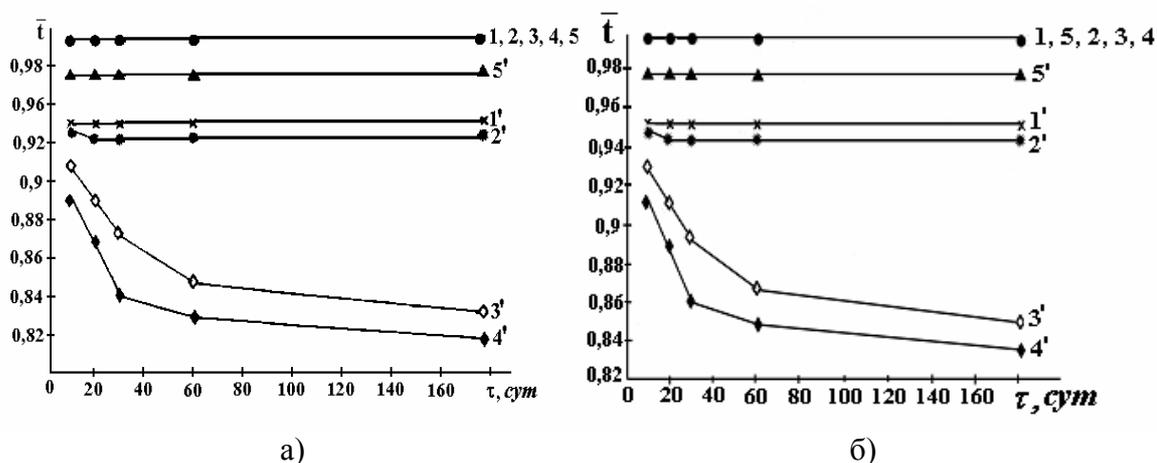


Рис. 2. Зависимость чисел переноса противоионов в мембранах (\bar{t}) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ.

Растворы: 1 – масляной кислоты; 2 – 2-этилгексановой кислоты; 3 – лактона; 4 – производственные СВ; 5 – дистиллированная вода. Мембраны:

МБ-2 – 1, 2, 3, 4, 5; МБ-3 – 1', 2', 3', 4', 5' (а);
МК-40 – 1, 2, 3, 4, 5; МА-40 – 1', 2', 3', 4', 5' (б)

Установлено, что при использовании приемов, интенсифицирующих электродиализ, возрастает поток минеральных примесей через мембрану, в то же время перенос органических соединений через мембрану не зафиксирован (рис. 4, 5).

Исследование электродиализа смесей с различным содержанием органических соединений, изучение кинетики процесса, анализ вольтамперных характеристик, расчет чисел переноса и энергии активации диффузии подтверждают тот факт, что присутствующие в системе органические вещества различной природы не оказывают влияния на характер массопереноса минеральных примесей через мембрану. Вычисленная по уравнению Аррениуса энергия активации диффузии 17,6 кДж/моль хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами в отсутствие органических примесей (16,7-25,1 кДж/моль).

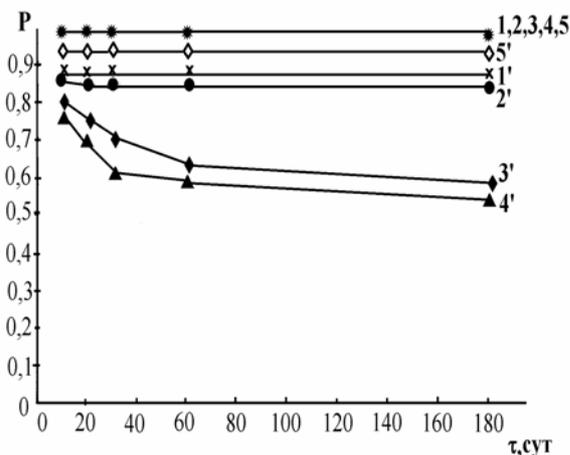


Рис. 3. Зависимость селективности мембран (P) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ.

Растворы: 1 – масляной кислоты; 2 – 2-этилгексановой кислоты; 3 – лактона; 4 – производственные СВ; 5 – дистиллированная вода.
Мембраны: МК-40 – 1, 2, 3, 4, 5; МА-40 – 1', 2', 3', 4', 5'

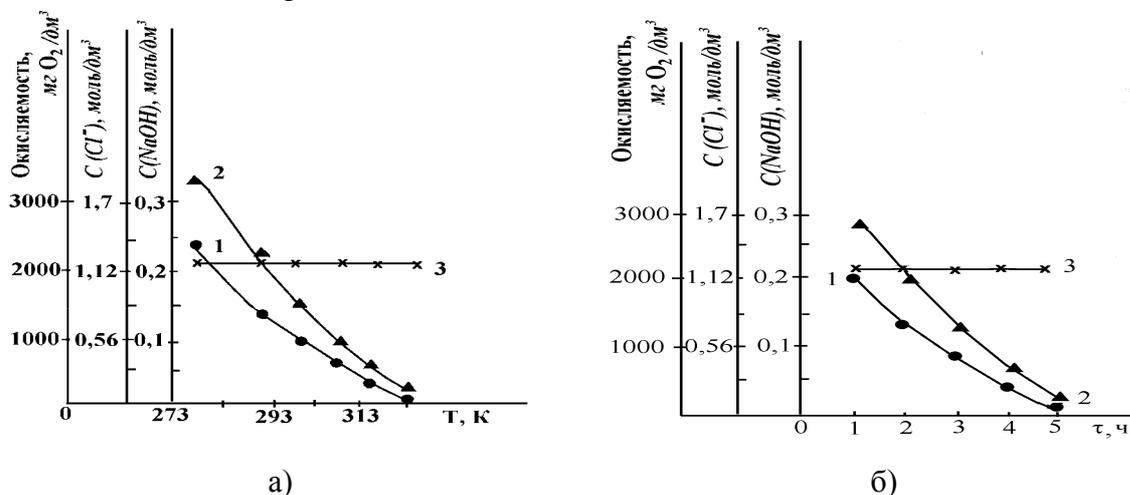


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации щелочи (1), хлоридов (2) и бихроматной окисляемости (3) от температуры раствора (а) и продолжительности процесса (б). Напряжение на электродах – 45В, кратность обмена – 16.

а) температура –25 °С, б) время –3 ч

На основании экспериментальных исследований предложена схема, подобран рациональный режим работы установки. Проведены производственные испытания установки, позволившие разделить смесь на 2 потока: рассол, содержащий только минеральные примеси ($30-100 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ и $5-10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$), и дилуат, содержащий органические вещества и $0,048-0,12 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Дилуат, рассол и промывочные

воды могут быть направлены в производство каустической соды: рассол – на получение обратного рассола, дилуат и промывочные воды – на солерастворение. Использование дилуата для приготовления «сырого рассола» позволяет регулировать содержание в нем органических соединений и поддерживать их в количестве, необходимом для подавления побочных реакций (образование гипохлорита и хлората натрия) на аноде при электрохимическом получении хлора и каустической соды. Расход электроэнергии – 3,1–4,8 кВт·ч/кг удаленных примесей. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса сточных вод – более 39,5 млн. руб. в год. Технология может быть реализована на основе отечественных электродиализных установок. Как правило, сточные воды органических производств характеризуются более низким содержанием минеральных веществ. В связи с этим применение электродиализа для разделения смесей на органические и минеральные компоненты с целью их утилизации представляется экономически и экологически оправданным.

В процессе производства капролактама в цехе окисления циклогексана (ОАО "Азот") образуются водно-щелочные отходы, содержащие: циклогексанон – 0,5-0,9 %, циклогексанол – 0,4-0,6 %, гидроксид натрия – 0,8-1,5 %, натриевые соли монокарбоновых (муравьиной, уксусной, масляной, капроновой, акриловой) и дикарбоновых (щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой) кислот – 10-16 %.

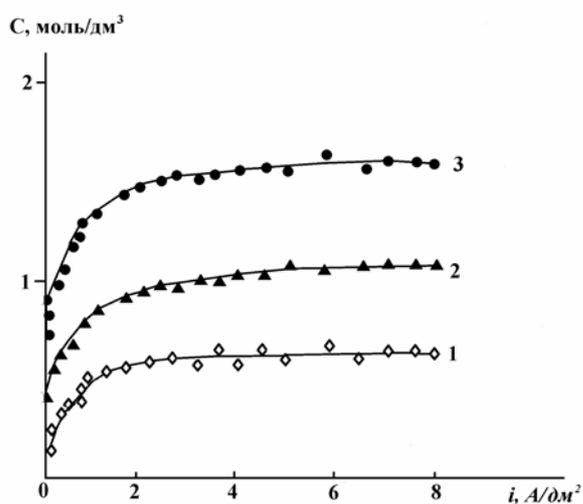


Рис. 5. Зависимость концентрации рассола от плотности тока и содержания минеральных примесей в исходной смеси (г/дм^3): 1 – 30,3; 2 – 60,2; 3 – 100,1

Для переработки щелочных солесодержащих отходов производства капролактама предложено техническое решение с использованием непрерывного катионного обмена при комбинировании с сильноионизированной мембраной у катода и слабоионизированной у анода. Изучено влияние продолжительности процесса, напряжения на электродах аппарата, материала анода, температуры исходной смеси, концентрации органических солей и щелочи в исходном стоке, природы анолита, концентрации анолита и католита, природы мембран на эффективность электромембранной переработки отходов данного производства. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 6,7 и табл. 1.

В процессе длительных исследований не установлено негативного влияния органических компонентов на этот процесс и свойства мембран. На основании анализа экспериментальных исследований предложены рациональный режим процесса и его аппаратное оформление. При проведении переработки щелочных

содержащих отходов в рекомендуемых условиях степень перехода солей в органические кислоты и NaOH с массовой долей 2-4 % достигает 80-85 %. Раствор кислот может быть возвращен в производство капролактама - для последующей переработки в товарные продукты, раствор щелочи в цех водоподготовки для регенерации ионообменных фильтров. Расход электроэнергии – 0,81 кВт·ч/кг кислот. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса СВ цеха окисления циклогексана (производство КЛ) 97 млн. 918 тыс. руб/год. В отличие от известных способов, разработанный способ конверсии солей в соответствующие кислоты и щелочь характеризуется высокой эффективностью и может быть с незначительной корректировкой параметров режима использован для переработки широкого класса солей минеральных и органических кислот.

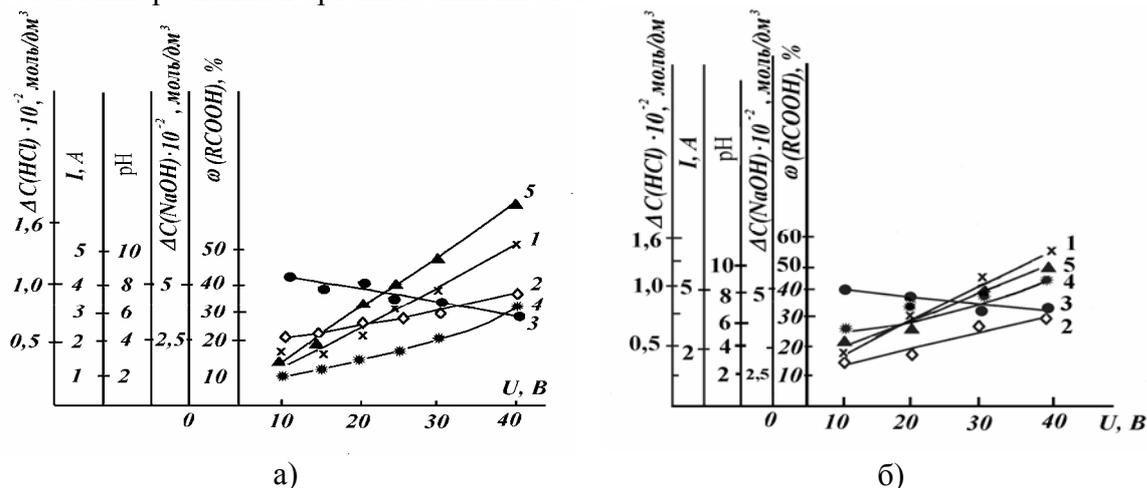


Рис. 6. Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентрации щелочи в катодной камере (2), pH обрабатываемой смеси (3), силы тока (4), понижения концентрации кислоты в анодной камере (5) от напряжения на электродах аппарата и материала анода: свинец (а); сталь 10X17H13M2T (б). Анолит – раствор соляной кислоты с $C_{ЭКВ}(HCl) = 0,1$ моль/дм³. Массовая доля солей в исходной смеси $\omega(RCOONa) = 16$ %

На аналогичном принципе основана технология обесщелачивания фенолоспиртов. Систематические исследования процесса (изучение влияния конструкции и производительности электродиализатора, материала анода, напряжения на электродах аппарата, содержания фенолоспиртов в исходном растворе и природы применяемого в производстве фенолоспиртов катализатора) позволило рекомендовать аппарат и режим проведения процесса.

Разработанная технология позволила получать фенолоспирты, соответствующие технологическим условиям марки Б (содержание щелочи 0,4 %, растворимость в дистиллированной воде 1:5) и раствор с массовой долей щелочи 2 – 4 %, который можно вернуть в производство.

Для создания безотходного производства 2 – этилгексанола необходимо было найти возможность эффективной утилизации сточных вод, которая выполнима при условии превращения солей в кислоты экономичными и экологичными методами. Это задача решена также нами с использованием электродиализа. Был выполнен комплекс исследований по переработке сточных вод данного производства.

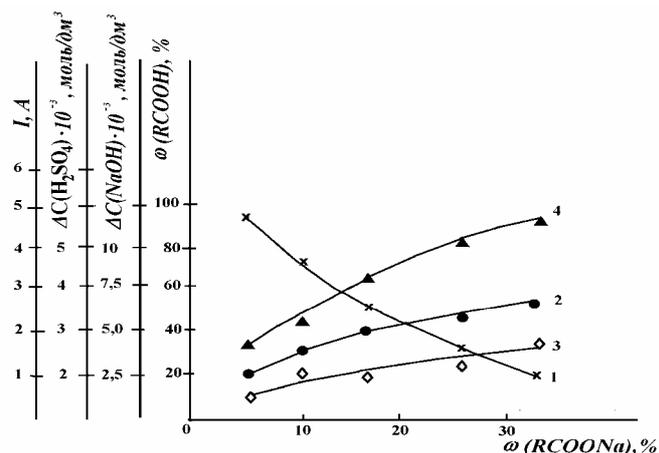


Рис. 7 - Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентраций щелочи в катодной камере (2), понижения концентрации кислоты в анодной камере (3), силы тока (4) от содержания солей в исходной смеси. Напряжение на электродах – 30 В. Анод – свинец. Анолит – раствор серной кислоты с $C_{\text{экв}}(H_2SO_4)=0,1 \text{ моль/дм}^3$

Таблица 1. Результаты электромембранной обработки раствора натриевой соли адипиновой кислоты и водно-щелочного стока цеха окисления циклогексана производства капролактама

Содержание соли в исходном растворе		Напряжение, В	Концентрация анолита, $C_{\text{экв}}(H_2SO_4)$, моль/дм ³	Содержание щелочи в католите, ω, %	Выход органических кислот		Выход щелочи		Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг кислот	Выход органических кислот		Выход щелочи		Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг кислот
%, ε	~				~	%	~	%		~	%	~	%	
						Система 2				Система 1				
32	112	5	0.5	3.6	4.2	49	4.47	9.48	0.355	6.8	8	1.3	2.7	2.1
16	56	10	0.1	1.4	31.0	74	4.18	17.73	0.879	7.8	18	1.1	4.5	3.4
16	56	10	0.3	2.6	43.0	100	4.75	20.15	0.744	10.8	25	1.4	6.0	2.6
Водно-щелочной сток (ω (NaOH) = 1%)														
10	35	10	0.1	2.1	26.9	100	3.28	13.90	0.818	6.1	26	0.9	3.5	2.7

система 1 – комбинация мембран МК – 40 и МА – 40;
система 2 – комбинация МК – 40 и МПФ – К₁ (у анода)

Теоретически проанализированы и экспериментально проверены 2 варианта осуществления конверсии солей в кислоты и щелочь: катионный обмен и биполярный электродиализ. Изучение закономерностей конверсии солей на основе биполярного электродиализа позволило установить, что эффективность процесса зависит не только от режимных параметров (плотности тока, температуры смеси, производительности установки, кратности обмена рассола и промывочных вод, концентрации соли в исходной смеси), но и от природы органических компонентов и биполярных мембран. Исходя из эффективности процесса и стойкости к отравлению продуктами переработки (лактон), для реализации технологии в промышленных условиях рекомендованы мембраны МК-40 и МБ-2. На основании экспериментальных исследований разработана безотходная технология переработки сточных вод производства 2-этилгексанола. С учетом результатов изучения химической стойкости в данной среде подобраны материалы для изготовления основного технологического оборудования и рекомендована электродиализная установка для реализации технологии. Выданы данные на проектирование промышленной установки. Результаты непрерывных испытаний разработанной технологии в производственных условиях (табл. 2) показали правомерность выбранного технического решения.

Таблица 2. Результаты непрерывных испытаний электромембранной технологии получения карбоновых кислот в производстве 2-этилгексанола

№ пробы, п/п	Плотность тока, A/m^2	Показатели качества обработанного технологического потока				
		массовая доля солей, %	массовая доля кислот, %	выход кислот, % от теор.	эфирное число, $\frac{мг\ KOH}{г}$	эфирное число, % от теорет.
1	103.5	1.52	2.38	66.23	лакт.отс.	-
2	110.0	1.27	2.60	72.28	лакт.отс.	-
3	121.0	0.16	3.17	96.77	лакт.отс.	-
4	121.0	0.20	3.68	95.97	лакт.отс.	-
5	127.0	0.00	3.99	100.00	лакт.отс.	-
6	121.0	0.59	3.53	75.22	25.78	9.11
7	121.0	0.05	3.78	98.57	лакт.отс.	-
8	138.0	0.00	3.82	100.00	лакт.отс.	-
9	150.0	0.00	3.60	100.00	лакт.отс.	-

Хроматографический анализ показал абсолютную идентичность качественного состава органических продуктов, полученных в результате электромембранной переработки сточных вод производства 2-этилгексанола, качественному составу смеси, получаемой по существующей реагентной технологии (с использованием серной кислоты), и, следовательно, возможность их дальнейшей переработки с получением товарных продуктов (кислот масляной и 2-этилгексановой, лактона). Следует отметить стабильность работы установки, отсутствие перегрева аппарата и нарушений в работе электрической схемы установки. Физико-химические свойства мембран после испытаний практически не изменились.

Продукты переработки целесообразно утилизировать в производствах этого же предприятия (ОАО «Химпром»): раствор органических кислот и лактона - для

переработки в товарные продукты, раствор щелочи - для нейтрализации кислых газов в установке термообезвреживания хлорорганических отходов цеха производства и переработки олефинов.

Разработанная технология позволит превратить производство 2-этилгексанола в экологически безопасное, вернуть ценные продукты в производство, уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса СВ производства 2-этилгексанола – 4 млн.150 тыс. руб/год.

Заключение

На основании результатов исследований физико-химических свойств ионообменных мембран и массопереноса при электродиализе органо-минеральных сточных вод, содержащих органические компоненты различной природы, разработаны и апробированы в производственных условиях ряд технологий переработки сточных вод химических производств.

Таким образом, наш опыт работы по утилизации сточных вод химической промышленности показывает перспективность использования электромембранных методов для переработки органо – минеральных сточных вод с целью создания безотходных производств.

Список литературы

- 1.Краснова Т.А.// Электромембранные процессы в водоподготовке.- Кемерово. Кузбассвуиздат, 1992. – 128 с.
- 2.Юстратов В.П., Краснова Т.А. Электродиализ в химической промышленности. - Кемерово. Кузбассвуиздат, 2003. – 174 с.
3. Смагин В.И. Обработка воды электродиализом – М.:Стройиздат, 1986. – 172 с.
- 4.Киселева Р.А., Дуднин М.С. Состав и очистка сточных вод производства капролактама // Химическая промышленность.- 1966. №10.-С. 743
- 5.Фурман М.С., Гольдман А.А. Производство циклогексанола и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия. 1967. 15с.
- 6.Никулин С.С., Ильин В.С., Черкашин М.И. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств. – М.: Химия. 1989. – С. 154-155
- 7.Юстратов В.П., Краснова Т.А. Переработка органо-минеральных смесей на основе электромембранных процессов. – М.: Кемерово. Российские университеты. 2005. -108 с.
- 8.Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев.: Техника, 1976. 160 с.
- 9.Котов В.В. Отравление ионитовых мембран поверхностно-активными веществами // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж. 1980. Вып. 13. С. 81-84

Краснова Тамара Андреевна – д.т.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии и экологии Кемеровского технологического института пищевой промышленности, Кемерово

Krasnova Tamara A. – Dr. Sci. Tech., professor, Head of the Department Analytic Chemistry and Ecology, Kemerovo Technological Institute of the Food Industry, Kemerovo, e-mail: ecolog1528@yandex.ru