



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 electrodialysis 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 пропил-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.

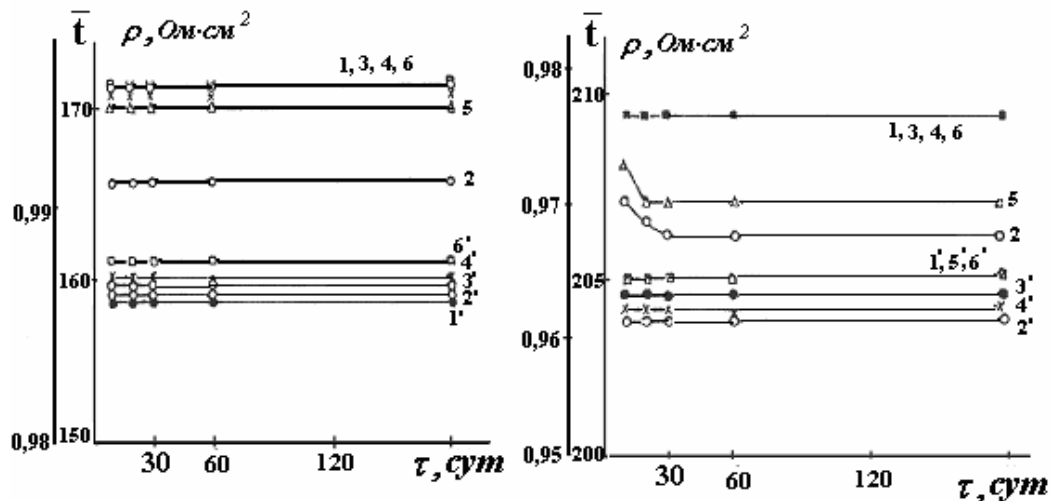


Рис. 1. Зависимость характеристик мембран МК – 40 (а) и МА – 40 (б) от продолжительности обработки в растворах индивидуальных органических компонентов технологической смеси и в производственном стоке:

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

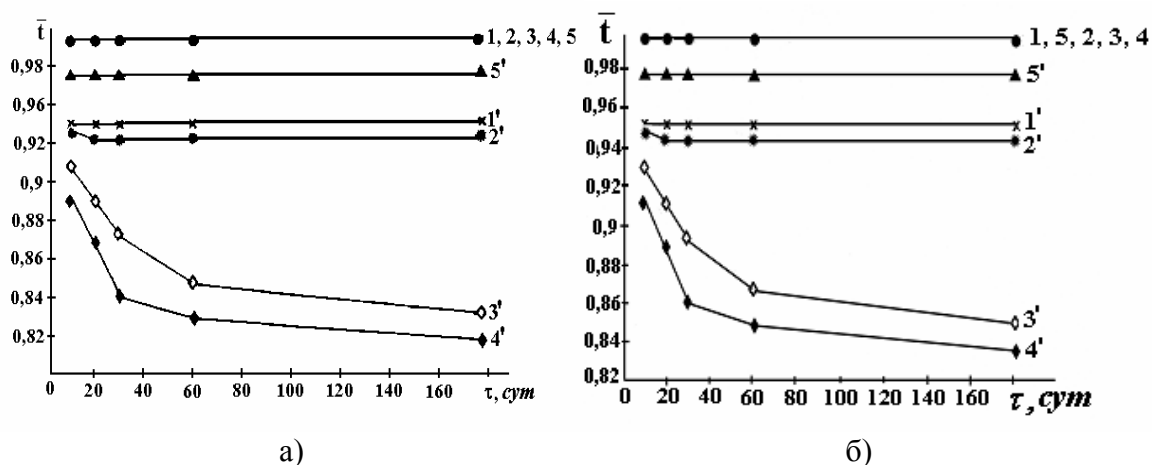


Рис. 2. Зависимость чисел переноса противоионов в мембранах ($\bar{t}$) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ.

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 отсутствии органических примесей (16,7-25,1 кДж/моль).

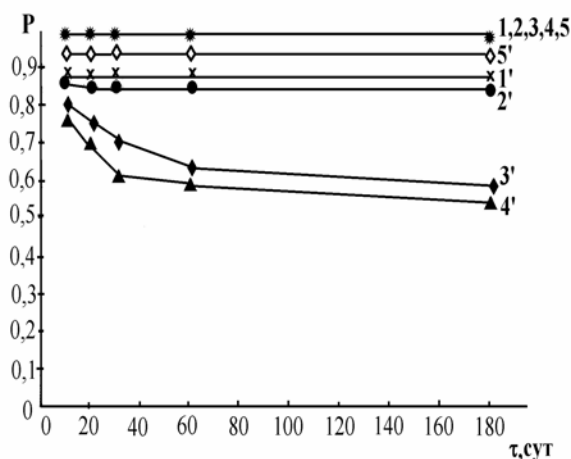


Рис. 3. Зависимость селективности мембран (Р) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ.

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'

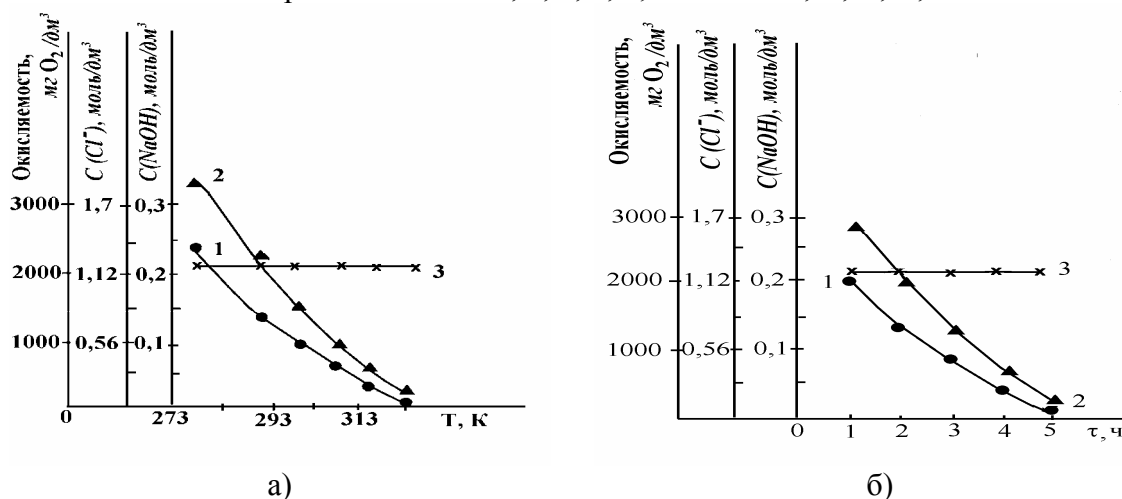


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации щелочи (1), хлоридов (2) и бихроматной окисляемости (3) от температуры раствора (а) и продолжительности процесса (б). Напряжение на электродах – 45В, кратность обмена – 16.

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 (30-100г/дм³ NaCl и 5-10 г/дм³ NaOH), и дилуат, содержащий органические вещества и 0,048-0,12 г/дм³ 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 %.

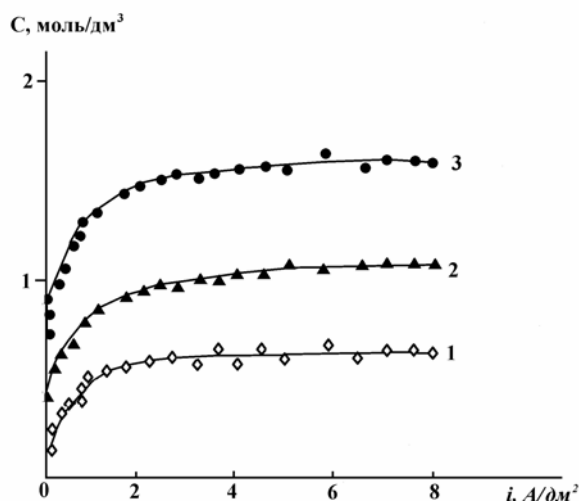


Рис. 5. Зависимость концентрации рассола от плотности тока и содержания минеральных примесей в исходной смеси (г/дм³): 1 – 30,3; 2 – 60,2; 3 – 100,1

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.

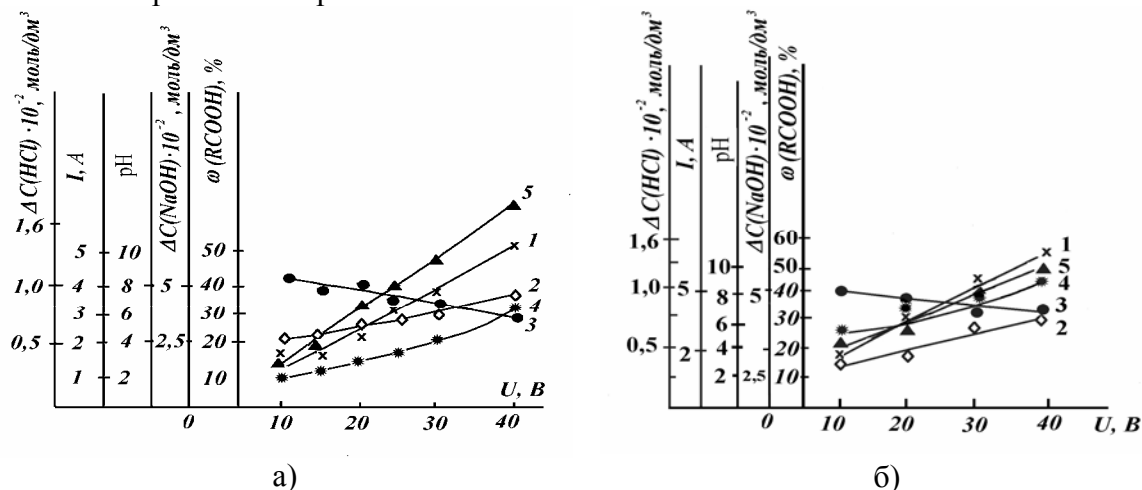


Рис. 6. Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентрации щелочи в катодной камере (2), pH обрабатываемой смеси (3), силы тока (4), понижения концентрации кислоты в анодной камере (5) от напряжения на электродах аппарата и материала анода: свинец (а); сталь 10X17H13M2T (б). Анолит – раствор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

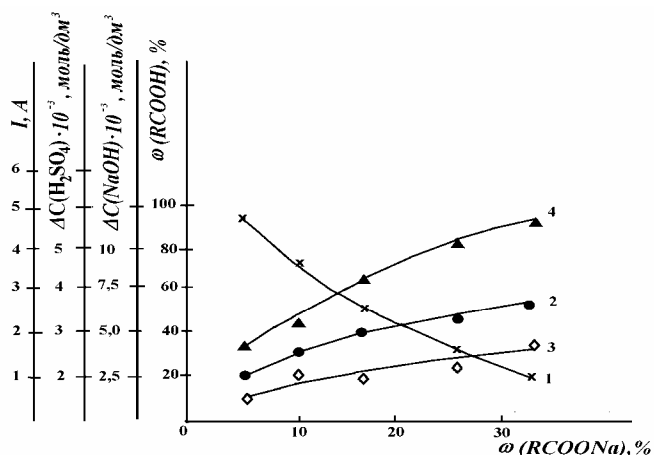


Рис. 7 - Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентраций щелочи в катодной камере (2), понижения концентрации кислоты в анодной камере (3), силы тока (4) от содержания солей в исходной смеси. Напряжение на электродах – 30 В. Анод – свинец. Анолит – раствор серной кислоты с $C_{\text{экв}}(H_2SO_4)=0,1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

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

Производитель: Кантсекс-Кант																													
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															
															Содержание соли в исходном растворе		Напряжение, В	Концентрация анолита, $C_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм ³	Содержание щелочи в катодите, 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
															%, g	~				г	%	г	%		г	%	г	%	
Водно-щелочной сток (ω (NaOH) = 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															
Система 2																													
Система 1																													

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