

ВАРИАНТЫ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

Предложено четыре схемы деминерализации сточных вод производства стекловолокна, основанные на методах ионного обмена, обратного осмоса, термического обессоливания и электродиализа. Показано, что деминерализация сточных вод электрохимическим методом экологически более целесообразна.

Введение

В связи с ростом производства все более остро встает ряд вопросов: комплексная переработка исходного сырья и промпродуктов; уменьшение расхода энергии и повышение эффективности основных процессов; улучшение экологической обстановки на предприятиях, что необходимо для соответствия международным стандартам экологического менеджмента ISO 14001. Решение таких проблем связано, прежде всего, с внедрением в производство современных и передовых технологий.

В соответствии с Федеральными законами об охране природы в промышленности предусматриваются меры по совершенствованию производства и рекуперации отходов, по созданию процессов на основе малоотходной и безотходной технологии. В общем виде эти мероприятия направлены на создание следующих схем и режимов производства:

1. комплексных схем, позволяющих максимально использовать все ингредиенты сырья и обеспечивающих соблюдение ПДК вредных веществ в отходящих потоках;
 2. схем с полным кругооборотом воды, позволяющих резко сократить потребность предприятий в свежей воде;
 3. энерго-технологических схем с утилизацией тепла реакций;
 4. технологических режимов, обеспечивающих выпуск продукции высокого качества, которую можно использовать более эффективно и более длительный срок.
- Осуществление указанных мер позволит снизить расход сырья и энергии.

Результаты и их обсуждение

Варианты схем очистки сточных вод

Проблема утилизации сульфата натрия не теряет актуальности. Имеющий незначительную коммерческую ценность сульфат натрия является конечным продуктом сотен промышленных производств. Одним из примеров является производство кремнеземных материалов. В результате производства стеклоткани образуются следующие отходы производства: отработанный раствор серной кислоты после предварительного смачивания стекловолокна; отработанный раствор серной кислоты после стадии выщелачивания; промывные воды после отмытки волокна от кислоты, продуктов реакции и замасливателя.

1) Свойства отработанного раствора серной кислоты для предварительного смачивания стекловолокна:

- Плотность $(1,5-1,25)\pm 0,05$ г/см³
- Температура не выше 293 К

2) Свойства отработанного раствора серной кислоты для выщелачивания:

- Температура 367 ± 4 К
- Массовая доля замасливателя 0,1–0,2 %
- Массовая доля Na_2SO_4 5–10 %

3) Свойства промывной воды после отмытки волокна от кислоты, продуктов реакции и замасливателя:

- Массовая доля Na_2SO_4 0,1–0,2 %
- Массовая доля H_2SO_4 до 0,05 %
- Массовая доля замасливателя 0,01–0,02 %
- Температура 323 ± 10 К

Общая производительность по сточной воде $Q=130$ м³/ч

Содержание ионов натрия $C(\text{Na}^+) = 840$ мг/л = 36,5 (мг·экв)/л

Содержание сульфат-ионов $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1750$ мг/л = 36,5 (мг·экв)/л

В настоящее время технология производства кремнеземных материалов непрерывно и интенсивно развивается, так как все большее

М.Г. Беренгартен,

кандидат химических наук, профессор, проректор, заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств», Московский государственный университет инженерной экологии

Е.С. Гуляева*,

аспирант кафедры ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств», Московский государственный университет инженерной экологии

* Адрес для корреспонденции: egulyaeva@mail.ru

применение нити, волокна и ткани находят в промышленности и технике. Это объясняется рядом уникальных характеристик кремнеземных материалов, таких как низкая теплопроводность, высокая стойкость к тепловому удару, отличные электроизоляционные свойства при высоких температурах, возможность длительно использовать без изменения свойств при температуре 1000 °С и кратковременно при более высоких температурах (не плавятся, не испаряются при температурах до 1700 °С). Изделия из кремнеземного стекла чрезвычайно инертны к большинству химических реагентов, стойки к органическим и минеральным кислотам любых концентраций даже при повышенной температуре (за исключением плавиковой, фосфорной, соляной) и слабым щелочам, расплавленным металлам (кроме Mg, Na, Si) и сплавам. Они обладают высокой химической стойкостью к воде и пару высокого давления, способны поглощать влагу, но не расщепляются в присутствии воды, стабильны в вакууме. Такой спектр уникальных и сочетающихся друг с другом свойств делает использование кремнеземных материалов перспективным направлением развития во многих областях промышленности, техники, строительства и т.д.

В соответствии с увеличением объема выпуска продукции данного предприятия увеличивается и количество сточных вод. Однако проблема утилизации сточных вод на предприятии не решена.

В данной работе поставлена задача разработки технологических процессов очистки сточной воды от ионов натрия (сульфат натрия) и сравнение экономической и экологической оценки, что позволит выбрать рациональную технологию.

Современная унифицированная технология регенерации электролитов и очистки промывных вод должна предусматривать:

- ◆ максимально быстрое и 100 %-ное извлечение ценных компонентов;
- ◆ получение в качестве конечного продукта регенерации и очистки промывных вод концентрированных растворов извлекаемых компонентов и технической воды, пригодных для повторного использования;
- ◆ применение высокопроизводительного оборудования, отвечающего требованиям современного производства, и, прежде всего, встроенного в состав автоматизированных линий;
- ◆ включение регенерации в технологический процесс с целью создания безотходной технологии.

Нами были проанализированы некоторые способы решения этой задачи. Известно, что

для очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы электролитов, можно применять следующие методы: метод термического обессоливания (дистилляция, выпарка), электрохимический метод (электролиз, мембранный электролиз), баромембранный метод (обратный осмос), ионный обмен. Рассмотрим каждый метод подробнее.

Требования, предъявляемые к качеству воды при ее опреснении методом обратного осмоса:

1. содержание взвешенных веществ <math><1 \text{ г/м}^3</math>,
2. содержание общего железа <math><0,1 \text{ г/м}^3</math>,
3. содержание солей жесткости <math><0,8 \text{ г/м}^3</math>,
4. ХПК менее 20 гО/м³.

Сточные воды НПО Стеклопластик не отвечают указанным требованиям, т.о. исходную воду следует подвергнуть предварительной очистке.

Принципиальная технологическая схема станции деминерализации представлена на рис. 1. Схема включает систему предочистки, узел деминерализации и узел получения твердой соли.

Предварительная очистка предусматривает:

- ◆ грубую очистку от грубодисперсных примесей с использованием стандартных самосмывающихся решеток;
- ◆ тонкую очистку от взвешенных и коллоидных примесей путем фильтрования стоков через песчаную загрузку в механических фильтрах. После тонкой очистки содержание в стоках взвешенных веществ не превышает 1 г/м³, общего железа – 1 г/м³;



Рис. 1. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе метода обратного осмоса.

♦ удаление солей жесткости (умягчение) путем Н-катионирования стоков.

Качество сточной воды после указанных операций предочистки соответствует требованиям к воде, подаваемой на аппараты обратного осмоса. В качестве основного оборудования узла обратного осмоса предусмотрены аппараты, оснащенные циркуляционным контуром и использующие мембраны рулонного типа. Перед аппаратом каждой ступени для предотвращения случайно попавших в очищенную воду вторичных загрязнений установлены патронные фильтры с размером пор 5 мкм.

Для утилизации образующегося при деминерализации сточной воды концентрата используется узел получения твердой соли (рис. 2), позволяющий разделять его на конденсат и твердую соль сульфата натрия первого и второго сорта.

Узел получения твердой соли включает выпарной аппарат с выносной греющей камерой, кристаллизатор, центрифугу и два обезвоживающих аппарата кипящего слоя. Упаренный рассол после выпарного аппарата поступает в кристаллизатор, откуда суспензия попадает на центрифугу. Влажный

Ключевые слова:

ионный обмен,
обратный осмос,
термическое
обессоливание,
электролиз

осадок из нее подается на обезвоживание в первый аппарат кипящего слоя, а фугат – во второй аппарат. Продукт из первого аппарата – сульфат натрия первого сорта соответствует требованиям ГОСТ 6318-77 и может выступать как товарный продукт, а получаемый во втором аппарате сульфат натрия соответствует второму сорту и может быть использован в народном хозяйстве. Отходящие газы подвергаются сухой и мокрой очистке.

Основной особенностью обратного осмоса является практическое отсутствие расхода каких-либо химических реагентов для обработки воды (кислоты, щелочи и др.), если не считать небольших затрат для корректировки рН, ингибирования солеотложений и периодической промывки мембран.

Вариант станции деминерализации стоков на базе ионного обмена, приведенный на рис. 3, состоит из системы предочистки, Н-катионитовых фильтров первой и второй ступени, анионитовых фильтров. Обессоленная вода после ионообменных фильтров с содержанием $<0,5 \text{ г/дм}^3$ направляется в систему оборотного водоснабжения предприятия.

Катионитовые фильтры первой и второй ступени регенерируют раствором серной кислоты, анионитовые фильтры – раствором гидроксида натрия. Отработанные регенерационные растворы катионитовых фильтров первой и второй ступени и анионитовых фильтров объединяют, при необходимости нейтрализуют и полученный раствор сульфата натрия направляют на узел получения твердой соли (рис. 2).

Основными недостатками обессоливания ионным обменом является:

♦ Значительный расход реагентов на регенерацию ионитных смол. Регенерацию Н-катионитовых фильтров осуществляют серной кислотой с расходом $70 \div 75 \text{ г/гэкв.}$ Для Н-катионитных фильтров II ступени удельный расход 100 % серной кислоты – 100 г на 1 гэкв. поглощенных катионов. Расход воды на отмывку катионита – $5 \div 8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ катионита. Регенерацию анионитовых фильтров осуществляют раствором щелочи, удельный расход 100 % NaOH – $120 \div 140 \text{ кг/м}^3$ анионита. Расход воды на отмывку – до $10 \text{ м}^3/\text{м}^3$ анионита. Фильтры первой ступени регенерируются каждые 8-10 ч, второй ступени каждые 8-10 сут.

♦ Время регенерации фильтров составляет 3-3,5 ч, поэтому требуется установка двух фильтров (один работает, другой на регенерации), что увеличивает капитальные затраты.

♦ В связи с большим количеством используемых реагентов значительные затраты на грузовые перевозки и на хранение.

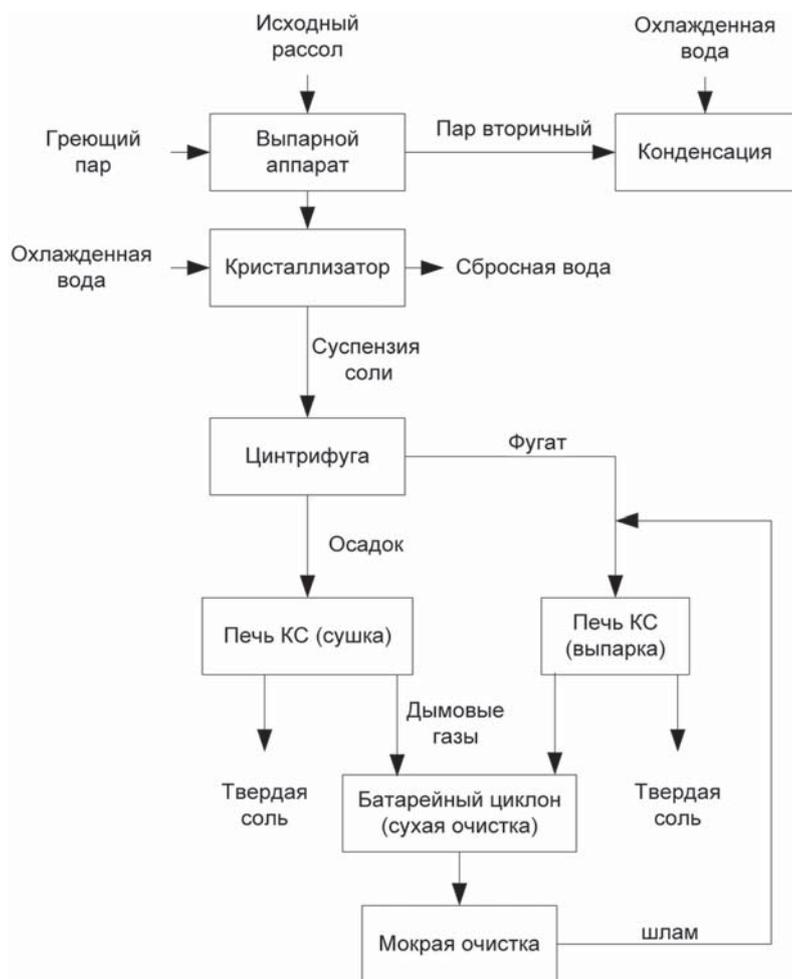


Рис. 2. Принципиальная схема получения твердой соли.



Рис. 3. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе ионного обмена.

◆ Необходимость организации реagentного хозяйства для приема кислот и щелочей, приготовление растворов.

◆ Значительный сброс засоленных стоков в канализацию и загрязнение окружающей среды.

Схема промышленной станции деминерализации сточных вод на базе метода термического обессоливания состоит из узлов термического обессоливания и получения твердого сульфата натрия, подобных узлу первой схемы (рис. 2). Из основных двух типов дистилляционных опреснительных установок (ДОУ): - мгновенного вскипания и с выпарными аппаратами, рекомендуется использовать для узла термического обессоливания аппарат первого типа. Рекомендуемый тип аппарата дает экономию металла на 40 %, энергзатрат на 30 %, технической воды 40 %, позволяет значительно уменьшить высоту и площадь помещений, а накипеобразование оказывает меньшее влияние на технологические показатели по сравнению с многокорпусными выпарными установками [1, 2]. При рекомендуемой степени концентрирования в ДОУ, равной десяти, работа возможна с периодической очисткой поверхностей нагрева от накипи.

Электрохимические процессы переработки сульфата натрия с получением раствора серной кислоты и гидроксида натрия можно разделить на две группы - электродиализ и электролиз. В процессе электролиза на электродах идет реакция разложения воды, а селективная мембрана служит для избирательного переноса ионов. Такой процесс

можно проводить в электролизере, имеющем два и более отсеков. В процессе электродиализа ячейка содержит ряд переменных биполярных и ионообменных мембран. При наложении электрического поля из раствора сульфата натрия ионы натрия мигрируют через катионообменную мембрану, а сульфат ионы через анионообменную мембрану, в результате получаем воду, раствор серной кислоты и раствор гидроксида натрия.

Однако эти процессы имеют существенный недостаток: эффективность процесса, измеряемая с точки зрения выхода по току по ионам соли может быть невыгодно мала, а концентрация серной кислоты и щелочи, полученной в процессе, не может быть достаточно большой, чтобы сделать продукт коммерчески приемлемым в связи с сопутствующими явлениями переноса (перенос продуктов диссоциации воды, обратная диффузия и др.). В условиях сильно концентрированных растворов эти явления становятся весьма существенными из-за значительных градиентов концентрации, развивающихся в ходе самого процесса.

Используя электродиализатор, состоящий из чередующихся катионообменных и биполярных мембран, где через нечетные секции (1, 3, 5, 7) будет прокачиваться рабочий раствор (раствор сульфата натрия), а в четных секциях (2, 4, 6) циркулирует раствор гидроксида натрия, можно существенно снизить негативное влияние сопутствующих явлений. Схема электродиализатора представлена на рис. 4.

При наложении напряжения на биполярной мембране происходит разложение воды,

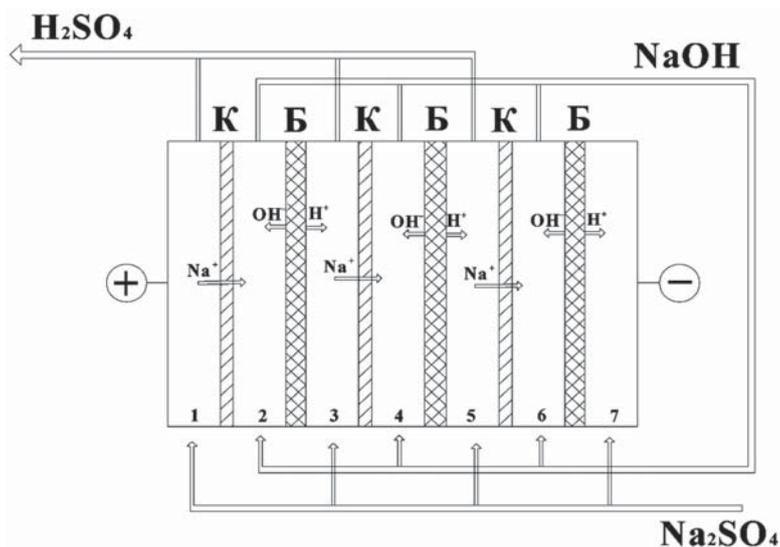


Рис. 4. Схема электродиализатора.

К – катионообменная мембрана; Б – биполярная мембрана; 1, 3, 5, 7 – секции, через которые прокачивается рабочий раствор (Na_2SO_4); 2, 4, 6 – секции циркуляции раствора щелочи (NaOH).

а ионы натрия мигрируют через катионообменную мембрану, тем самым насыщая циркуляционный раствор. Циркуляция концентрированного раствора щелочи позволяет поддерживать оптимальное значение электрического сопротивления электродиализатора, при котором плотность тока будет иметь постоянное значение в течение всего процесса. Таким образом, в соседних ячейках (по двум сторонам катионообменной мембраны) градиент концентрации ионов натрия будет незначительным, что позволит снизить влияние негативных факторов на процесс.

В электродиализаторе рабочие камеры ограничены мембранами с четырьмя сквозными каналами и рамками с двумя сквозными и двумя питающими каналами (рис. 5).

Питающие каналы имеют соединительные канавки, открытые в разные стороны относительно плоскости рамы. В данном электродиализаторе рабочие камеры ограничены мембранами МК-40 и МБ-2И (рис. 6.3). В каждую рабочую камеру помещена инертная вставка (сепаратор), позволяющая дополнительно турбулизовать поток рабочего раствора.

Такая конструкция обеспечивает равномерное распределение потока по поверхности мембраны и отсутствие перетока между каналами обессоленного и концентрированного раствора.

Электродиализатор работает в непрерывном режиме, водный раствор сульфата натрия прокачивается с постоянной линейной скоростью. Расход рециркуляционного раствора может изменяться в широких пределах, но должен быть таким, чтобы обеспечить максимальную степень насыщения.

Для электродиализного разделения и концентрирования предложены отечественные

Рис. 5. Схема компоновки электродиализатора.

I, II – потоки; 1 – корпусная рамка; 2 – ионообменная мембрана; 3 – каналы для прохода жидкости в ионообменной мембране; 4 – каналы для прохода жидкости в корпусной рамке.

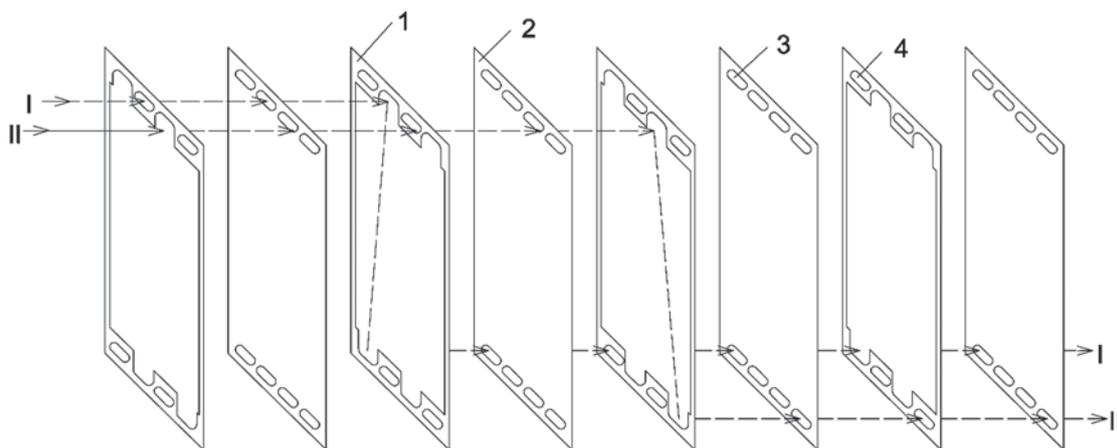


Рис. 6. Принципиальная схема очистки сточных вод на основе электрохимического разложения.

синтетические гетерогенные мембраны МК-40. Краткая характеристика основных свойств мембран представлена в табл. 1.

Хотя эти мембраны по некоторым характеристикам уступают ионообменным мембранам японского («Asahi Glass», «Tokuyama», «Asahi Chemical») или американского («American Machine&Foundry», «Ionics») производства, они значительно дешевле, обладают достаточно высокой селективностью, высокой механической прочностью, обратимостью физико-химических свойств после вынужденного высыхания при эксплуатации, а также не оказывают вредного воздействия на организм человека, что делает их вполне привлекательными для применения в промышленности.

Таблица 1

Характеристика ионообменных мембран

Мембрана	МК-40
Марка ионита	KУ-2
Функциональные группы	-SO ₃
Содержание ионита, %	65
Прочность при разрыве в набухшем состоянии, Па, не менее	1300
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	20
Изменение размеров при набухании, %, по длине по ширине	8±2 30±5
Полная обменная емкость по 0,1 н HCl (или NaOH), мг-экв/дм ³	2,6±0,3
Электрическое сопротивление в 0,6 н р-ра NaCl: поверхностное, Ом×см ² удельное, Ом×см ²	12 220
Число переноса в 0,01/0,2 н р-ра NaCl, доли, не менее	0,98
Армирующая ткань	капрон

Кроме того, мембраны характеризуются высокой стойкостью в растворах большой концентрации щелочи и кислоты, что особенно важно при обработке сточных вод предприятий химической промышленности. Исследования химической стойкости катионитовой мембраны МК-40 в растворах NaOH показали, что в 1-5 % растворах после 720 ч выдержки основные физико-химические свойства мембран практически не изменяются, а в 10-32 % растворах за тот же промежуток времени прочность на разрыв снижается на 18-20 %, но остается довольно высокой.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема электродиализного разделения и концентрирования сульфатных стоков представлена на рис. 6.

Сточная вода поступает последовательно на фильтр грубой очистки, фильтр тонкой очистки и далее подается на электрохимическую очистку. В электродиализаторе (рис. 4) циркулирует слабый раствор щелочи. Получение крепкого щелочного раствора требует организации циркуляции по замкнутому контуру. По достижении требуемой концентрации раствора щелочи он выводится из схемы и накапливается в емкости для крепкого щелочного раствора. Раствор, обедненный ионами натрия, также выводится из схемы и повторно возвращается в цикл выщелачивания.

Способ обладает рядом преимуществ.

- ♦ Обеспечение очистки до необходимой степени чистоты (с возможностью повторного использования растворов в цикле производства).
- ♦ Снижение потребления исходного сырья за счет возврата в процесс растворов реагентов.

- ♦ Система экологически чистая и не наносит вред окружающей среде.

- ♦ За счет оборотного цикла кардинально снижены объемы сточных вод.

- ♦ Исключена стадия нейтрализации кислых стоков, что снижает расходы на закупку реагента.

- ♦ Схема позволяет провести реконструкцию существующих производств на малых площадях, обеспечить экологичность и производственную безопасность.

Сравнительный анализ методов очистки сточных вод

При сравнении различных вариантов любого технологического процесса необходимо проводить экономическую и экологическую оценку этих вариантов. В табл. 2 показан расход электроэнергии на каждый метод очистки. Расчеты энергозатрат производились по классическим методикам: обратный осмос [3, 4], ионный обмен [5], дистилляция [1, 2], электродиализ [6-8].

На сегодняшний день отсутствует нормативная база для определения экологичности технологических процессов. Однако имеется ряд разработанных методик, которые подходят для оценки экологической целесообразности способов обработки сточных вод. В работе [9] предложена методика, в которой критерием экологичности принято отношение количества сбрасываемых установкой растворенных веществ $A_{ст}$ к общему количеству таких веществ $A_{исх}$ в поступающей на установку воде. Такой «коэффициент экологичности» $K = A_{ст}/A_{исх}$ и его модификации могут служить для сравнения различных вариантов обработки воды. В табл. 2 приведен коэффициент K_M , который показывает «экологичность» собственно метода деминерализации. При расчете системы обратного осмоса учитывалась регулярная мойка мембран реагентом (лимонной кислотой). Мойка и регенерация ионообменных мембран для электродиализа может осуществляться кислотой и щелочью, получаемыми в процессе электрохимического разложения.

Таблица 2

Сравнение методов переработки сточных вод

Метод, который лежит в основе схемы	W, кВт×ч/м ³	$K_M = A_{ст}/A_{исх}$
Обратный осмос (схема включает узел получения твердой соли)	31,08	1,12
Ионный обмен	0,94	2,96
Дистилляция	825,72	1,08
Электродиализ	6,62	1

Заключение

В связи с тем, что для дистилляции необходимо фазовое превращение, расходы электроэнергии особенно велики, что делает этот метод нецелесообразным с экономической точки зрения. Обратный осмос для очистки воды приводит к значительному усложнению и удорожанию схемы, т. к. требует последующей переработки концентрата. Полученный результат расходится с данными, опубликованными в работах [10, 11] и с обычным представлением, что наиболее дорогостоящим по сравнению с методом обратного осмоса является использование электрохимического метода. Это связано с тем, что обычно сравнение методов проводится на примере обессоливания морской воды, когда полученный концентрат представляется возможным сливать. В нашем же случае полученный концентрат требуется обезводить для последующей утилизации твердой соли. Энергозатраты схемы складываются из стоимости узла предочистки, обессоливания методом обратного осмоса и получения твердой соли, что и приводит к полученному выше расхождению. Требования к охране окружающей среды выдвинули на первый план задачу разработки безреагентных методов глубокой очистки воды. Схема очистки воды с использованием ионообменных смол не удовлетворяет современным требованиям, несмотря на свойственные ей низкие энергетические затраты. Поэтому вариант схемы, в основе которой лежит электрохимическая очистка, более экологичен.

Литература

1. Слесаренко В.Н. Дистилляционные опреснительные установки. М.: Энергия, 1980. 248 с.
2. Гаубман Е.И. Выпаривание. М.: Химия, 1982. 183 с.
3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1991. 496 с.
5. Гребенюк В.Д. Обессоливание воды ионитами. / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо М.: Химия, 1980. 256 с.
6. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Авваллон, 2004. 456 с.
7. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / С.Т. Хванг, К. Каммермейер. Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. 464 с.
8. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев: Техника, 197. 160 с.
9. Кострикина Ю.М. Об экологичности технологий водоприготовления / Ю.М. Кострикина, Е.А. Кременская, Б.С. Федосеев // Электрические станции, 1990. № 6. С. 33-36.
10. Колодин М.В. Энергозатраты на опреснение воды в технологических процессах // Водоснабжение и санитарная техника. 1984. № 8. С. 6-9.
11. Колодин М.В. Опреснительная технология: энергетика и экономика // Химия и технология воды. 1986. № 6. С. 35-43.



M.G. Berengarten, E.S. Gulyaeva

PURIFICATION OF FIBERGLASS PRODUCTION WASTEWATERS

Four schemes of demineralization wastewater fiberglass production, based on the methods of ion exchange, reverse osmosis and thermal desalination and

electrodialysis have been proposed. It is shown that demineralization wastewater by electrochemical method is the most environmentally feasible.

Key words: ion exchange, reverse osmosis, thermal desalination, electrodialysis