

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Очистка цианид содержащих сточных вод производства нитрил
акриловый кислоты**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Швецова Василия Павловича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

Введение

Актуальность темы исследования определяется тем, что с развитием промышленного сектора все чаще встает вопрос об очистке промышленных сточных вод и утилизации отходов. Ухудшающаяся экологическая ситуация вынуждает ужесточать требования к сбросу отходов и сточных вод предприятий. Как известно практически не одно предприятие не может работать без образования отходов и стоков.

При проектировании производства еще несколько лет назад не особенно учитывали образование промышленных стоков и их дальнейшую утилизацию, и очистку.

Как правило, решалось все более простым способом, сточные воды отводились по ближайшую точку приема или на рельеф (водоем). Последствия сброса промышленных стоков не рассчитывались.

Цель работы – снизить содержание цианидов в сточной воде производства нитрил акриловой кислоты.

Задачи:

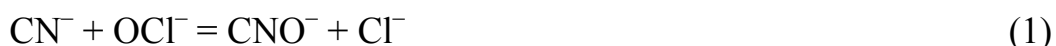
- изучить использование каустической соды в технологии очистки сточных вод от цианидов;
- привести свойства и характеристики сточных вод от производственных процессов;
- провести проблемный анализ современной технологии очистки сточных вод от цианидов с использованием известкового молока;
- рассмотреть особенности использования каустической соды во внедряемой технологии очистки сточных вод от цианидов производственных процессов.

Основное содержание работы

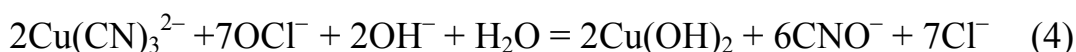
Задачей технологии использования каустической соды в процессах очистки сточных вод от цианидов является устранение указанных недостатков за счет выдержки обработанных окислителем растворов или пульп перед проведением обработки ионами железа, что позволяет разделить на достаточное время процессы удаления CN^- и SCN^- окислителем и осаждения As и Sb. Причем концентрация цианидов и тиоцианатов после окислительной обработки не должна превышать заданную глубину очистки от этих соединений и перед началом выдержки концентрация окислителя должна быть минимальной. При этом достигается глубокое удаление цианидов, тиоцианатов, мышьяка, сурьмы и тяжелых металлов из отходов, содержащих как низкие, так и высокие концентрации этих примесей. Процесс является прямоточным и простым в аппаратном оформлении. Циркуляция вод, осадков и межстадийного отделения осадков по схеме не проводится, что снижает потребность в объемах чанового оборудования и упрощает технологию. Для удаления цианидов и тиоцианатов может быть использован любой окислитель, например гипохлорит, перекись водорода, озон, SO_2 /воздух, перкарбонат натрия .

Технический результат технологии использования каустической соды в процессах очистки сточных вод от цианидов достигается тем, что в способе комплексной очистки сточных вод от цианидов, тиоцианатов, мышьяка, сурьмы и тяжелых металлов, при окислительной обработке удаляют цианиды и тиоцианаты на заданную глубину очистки от этих соединений, проводят выдержку без подачи реагентов продолжительностью не менее чем 0,5 часа, перед началом выдержки концентрация окислителя должна быть минимальной, а затем их обрабатывают ионами железа(II) или (III) для перевода мышьяка и сурьмы в нерастворимое состояние при значении pH 4,0-8,0 .

Сущность способа использования каустической соды в процессах очистки сточных вод от цианидов заключается в следующем. Сточные воды и пульпы, содержащие цианиды, тиоцианаты, мышьяк, сурьму и тяжелые металлы, обрабатывают окислителем (гипохлоритом, перекисью водорода, озоном, SO₂/воздухом, перкарбонатом натрия и т.п.), при этом удаляются цианиды и тиоцианаты. В случае применения гипохлорита протекают следующие реакции :



также происходит окисление и удаление цианидных комплексов металлов (на примере цинка и меди):



мышьяк и сурьма окисляются до пятивалентного состояния:



Непосредственно после окислительной обработки концентрация цианидов и тиоцианатов в растворе или жидкой фазе пульпы не должна превышать заданную глубину очистки по этим соединениям.

Затем отходы выдерживают без реагентной обработки при перемешивании или без него в течение не менее чем 0,5 часа, предпочтительно 1-4 часа. На этом этапе система приходит в равновесное состояние. Перед началом выдержки концентрация окислителя должна быть минимальной, т.е. окислительные процессы должны быть завершены.

При продолжительности операции выдержки менее 0,5 часа происходит ухудшение качества очистки от цианидов и тиоцианатов. При увеличении продолжительности операции выдержки более чем 48 часов высокое качество очистки сохраняется, но при этом увеличиваются расходы на строительство и обслуживание соответствующих емкостей при отсутствии качественных изменений эффективности детоксикации сточных вод.

После выдержки проводится обработка ионами железа(II) или (III) для перевода мышьяка и сурьмы в нерастворимое состояние при значении pH 4,0-8,0, предпочтительно 6,0-7,0. В этих условиях происходит образование гидроксидов железа, являющихся эффективным сорбентом мышьяка и сурьмы. Часть Fe находится в ионной растворенной форме, что способствует удалению As и Sb в виде арсенатов и антимонатов, а также образованию нерастворимых гексацианоферратов.

Ионы железа подают в виде водорастворимой соли, например $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если при добавке ионов железа требуемое значение pH не достигается, то в качестве регулятора кислотности используется кислота, например H_2SO_4 .

Если осаждение мышьяка и сурьмы проводится в кислой или нейтральной области, в стоках остается повышенное содержание тяжелых металлов, например Fe, Mn, Ni. В этом случае в технологическую цепочку включается обработка каустической соды, например, NaOH, CaO при pH 8,5-12,0, предпочтительно 9,0-10,0. В этих условиях достигается удаление остаточных содержаний металлов в виде гидроксидов.

Сточные воды и пульпы могут очищаться как в периодическом, так и в непрерывном режимах.

Проведение окисления цианидов и тиоцианатов на заданную глубину очистки от этих соединений и последующая выдержка сточных вод или пульп в течение не менее чем 0,5 часа, предпочтительно 1-4 часа, перед проведением обработки ионами железа, требование минимальной концентрации окислителя перед началом выдержки, возможность удаления сурьмы отличает предложенное решение от прототипа и обуславливает соответствие заявляемого предложения критерию «новизна».

Каждый отличительный признак является существенным, т.к. отсутствие любого из них не позволяет получить указанный технический результат.

H_{1-2} ; H_3 ; H_4 – емкости для разбавления стоков водой;

P_1 ; P_2 ; P_3 – резервуары нейтрализации промышленных стоков;

БОС – биологическая очистка сточных вод;

Рисунок №1 – Технологическая схема блока обработки цианосодержащих сточных вод.

Цианосодержащие стоки из емкости поз.Е-40 цеха СК и НАК, по напорному трубопроводу, поступают в емкость H_4 . В емкость H_4 подается вода для разбавления цианидсодержащих стоков, также предусмотрен цианосодержащих стоков в емкость поз.Е-40.

Из емкости H_4 разбавленные цианидсодержащие стоки попадают в емкость P_1 . после ее заполнения до 60% уровня аналитически определяется:

- показатель активности водородных ионов (ПАВИ);
- массовая концентрация цианид-аниона;
- химическое потребление кислорода (ХПК).

При величине ПАВИ ниже 10 рН в емкость P_1 подается известковое молоко насосом.

По достижении величины ПАВИ не менее 10 рН подача известкового молока прекращается.

Затем, при значении массовой концентрации цианид-аниона выше 3 мг/дм³ (по результату анализа), подается гипохлорит натрия. Расход гипохлорита натрия зависит от расчетного объема для данного объема стока.

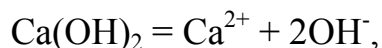
По окончании подачи раствора гипохлорита натрия в P_1 , периодически, один раз в два часа, отбираются пробы стока на определение массовой концентрации цианид-аниона и активного хлора.

Перемешивание стоков с реагентами в емкостях P_1 осуществляется насосом путем циркуляции.

При получении результатов анализов на массовую концентрацию цианид-аниона, величиной не более 3 мг/дм³ и массовую концентрацию активного хлора, величиной не более 25 мг/дм³, стоки считаются

обработанными. Далее обработанные стоки отправляются на БОС (биологическая очистка сточных вод).

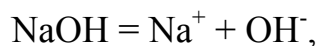
Запишем уравнение реакции для известкового молока в формульном виде :



В соответствии с уравнением реакции равновесная молярная концентрация анионов OH^- вдвое больше концентрации гидроксида кальция $C_{\text{Ca(OH)}}$ Г :

$$2 \cdot C_{\text{OH}^-} = C_{\text{Ca(OH)}}$$

Запишем уравнение реакции для каустика в формульном виде:



В соответствии с уравнением реакции равновесная молярная концентрация анионов OH^- равна концентрации гидроксида натрия $C_{\text{Na(OH)}}$:

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{Na(OH)}}$$

Далее оценим ионную силу Ca(OH)_2 и NaOH по уровню их констант диссоциаций:

$$K_{d_{\text{Ca(OH)}_2}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / [\text{Ca(OH)}_2] = 4,3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{d_{\text{NaOH}}} = [\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NaOH}] = 5,9$$

Концентрация гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ в растворе основания рассчитывается по формуле :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_o \times C_{\text{осн}}} \quad (\text{моль/дм}^3)$$

$[\text{OH}^-]$ - концентрация гидроксильных ионов (моль/дм³);

K_o — константа диссоциации вещества

$C_{\text{осн}}$ — концентрация вещества (моль/дм³);

В нашем случае $p\text{OH} = 14 - 11 = 3$

Тогда $p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-] = 3$,

$$A [\text{OH}^-] = 10^{-3} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$$

Исходя из формулы:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{Kd \times C_{\text{осн}}}$$

Рассчитаем концентрацию известкового молока, необходимого для достижения $\text{pH}=11$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{Kd_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \times C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$Kd_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – константа диссоциации известкового молока;

$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – концентрация известкового молока;

$$0,001 = 0,207 \times \sqrt{C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$$0,0048 = \sqrt{C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$$2,3 \times 10^{-5} = C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

Рассчитаем концентрацию каустической соды, необходимого для достижения $\text{pH}=11$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{Kd_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}$$

Kd_{NaOH} – константа диссоциации известкового молока;

C_{NaOH} – концентрация известкового молока;

$$0,001 = 2,43 \times \sqrt{C_{\text{NaOH}}}$$

$$0,001 = 2,43 \times \sqrt{C_{\text{NaOH}}}$$

$$4,12 \times 10^{-4} = \sqrt{C_{\text{NaOH}}}$$

$$1,7 \times 10^{-7} = C_{\text{NaOH}}$$

Рассчитаем соотношения C_{NaOH} к $C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ при достижении аналогичного $\text{pH} = 11$:

$$\frac{C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{C_{\text{NaOH}}} = 2,3 \times 10^{-5} / 1,7 \times 10^{-7} = 135.$$

Т.е.

Таким образом, надо взять каустика в 135 раз меньше чем щелочного молока .

Материальный баланс предлагаемой технологии использования каустической соды в процессах очистки сточных вод от цианидов представлен в табл.1.

Таблица №1 – Результаты расчетов материального баланса предлагаемого варианта очистки вод:

Приход на операцию			Расход на операцию		
Наименование потока, компонентов	Состав, кг/сутки	Массовая доля, %	Наименование потока, компонентов	Состав, кг/сутки	Массовая доля, %
Цианосодержащие стоки из емкости пот, Е-25, содержащие:	60000	100	Обработанные стоки из емкости поз., Е-25	65788,93	100
H ₂ SO ₄	919,8	1,5	Na ₂ SO ₄	17,8	0,03
HCN	79,8	0,13	NaCl	21,3	0,03
Органика	39,6	0,07	NaOH	118,1	0,2
H ₂ O	59020,6	98,3	Органика	39,6	0,1
			H ₂ O	65704,33	99,7
					100
			Абгазы	171,3	
Каустическая сода с массовой долей 20%	72,93	100	CO ₂	129,9	75,8
NaOH	14,6	20	N ₂	41,4	24,2
H ₂ O	58,34	80			
Гипохлорит натрия с массовой долей 11%	5998,8	100			
NaOCl	659,9	11			
H ₂ O	5338,9	89			
Итого	66071,73			66071,73	100
Цианосодержащие стоки из цеха СК и НАК (емкость поз.Е-40), содержащие:	300000	100	Обработанные стоки из емкости поз.Е-40	363441,9	100
HCN	1500	0,5	NaCl	44,6	0,01
НАК	1500	0,5	NaOH	1979,7	0,05
Органика	300	0,1	НАК	436,1	0,12
H ₂ O	296700	98,9	Органика	300	0,1
			H ₂ O	360681,5	99,2
			Абгазы	2872,0	100
Каустическая сода с массовой долей 20%	152,28	100	CO ₂	2178,1	75,9
NaOH	30,46	20	N ₂	693,4	24,08
H ₂ O	121,82	90	НАК	0,05	0,02
Гипохлорит натрия с массовой долей 11 %	66161,6	100			
NaOCl	7278,5	11			
H ₂ O	58883,1	89			
Итого	366313,9			366313,9	

В базовой схеме даже при очистке до ПДК, сбрасывается некоторое количество загрязняющих веществ. Так же используется очищенная сточная вода. В предлагаемой схеме понижение водоотведения приводит к исключению загрязнения окружающей природной среды от сточной воды. В табл.2 представлена сравнительная характеристика обработанных стоков из емкости поз. Е-25.

Таблице №2 – сравнительная характеристика обработанных стоков из емкости поз. Е-40:

Обработанные стоки из емкости поз., Е-40	Известковым молоком		Каустической содой	
	кг/сутки	Массовая доля, %	кг/сутки	Массовая доля, %
NaCl	4869,4	1,3	44,6	0,01
NaOH	1979,7	0,5	1979,7	0,5
НАК	1499,5	0,4	436,1	0,12
Органика	300	0,1	300	0,1
H ₂ O	372453,4	97,0	360681,5	99,2
CaCl ₂	2746,6	0,7	–	–
Абгазы	2872,0	100	2872,0	100
N ₂	693,4	24,08	693,4	24,08
НАК	0,5	0,02	0,5	0,02
CO ₂	2178,1	75,9	2178,1	75,9
Итого:	366176,8	100	366176,8	100

3.4 Экономика процесса замены известкового молока на каустическую соду

Стоимость 1 кг негашёной извести составляет 18 рублей. Из материального баланса по новой технологической схеме известно, что для очистки 1 т циансодержащих стоков с разных участков необходимо в 135 раз меньше каустической соды по сравнению с известковым молоком, а именно 0,12 кг. Стоимость 1 кг каустической соды составляет 47 рублей .

Рассчитает экономический эффект очистки 1 т циансодержащих стоков с разных участков за счет замены известкового молока на каустическую соду:

Затраты на очистку 1 т циансодержащих стоков с разных участков при использовании известкового молока составляет:

$$Z_{\text{Ca(OH)}_2} = \text{Ц}_{\text{Ca(OH)}_2} \times \text{K}_{\text{Ca(OH)}_2} = 18 \times 68,53 = 1233,54 \text{ (руб)};$$

$Z_{\text{Ca(OH)}_2}$ – затраты на очистку 1 т циансодержащих стоков с помощью известкового молока (руб);

$\text{Ц}_{\text{Ca(OH)}_2}$ – цена 1 кг известкового молока (руб);

$\text{K}_{\text{Ca(OH)}_2}$ – количество известкового молока для очистки 1 т циансодержащих стоков (кг);

Затраты на очистку 1 т циансодержащих стоков с разных участков при использовании каустической соды составляет:

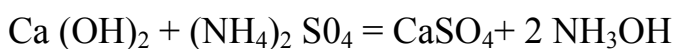
$$Z_{\text{NaOH}} = \text{Ц}_{\text{NaOH}} \times \text{K}_{\text{NaOH}} = 47 \times 0,51 = 23,97 \text{ (руб)};$$

Z_{NaOH} – затраты на очистку 1 т циансодержащих стоков с помощью известкового молока (руб);

Ц_{NaOH} – цена 1 кг известкового молока (руб);

K_{NaOH} – количество известкового молока для очистки 1 т циансодержащих стоков (кг);

Также стоит учесть, что при очистке сточных вод с помощью известкового молока образуется гипс, который забивает трубы . При этом протекает реакция :



в результате которой часть извести связывается серной кислотой сернокислого аммония и образуются кристаллы плохо растворимого двухводного сернокислого кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Общие затраты на ремонт труб и прочистку в связи с образованием гипса на стенках труб составляют порядка 20 рублей на очистку 1 т цианосодержащих стоков. При использовании кустика эти затраты будут устранены.

Таким образом, экономия средств на очистки 1 т цианосодержащих стоков с разных участков с учетом ремонта труб составляет:

$$\text{Э} = Z_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + P - Z_{\text{NaOH}} = 1233,54 + 20 - 23,97 = 1229,57 \text{ (руб);}$$

Э – экономия средств на очистки 1 т цианосодержащих стоков (руб);

$Z_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – затраты на очистку 1 т цианосодержащих стоков с помощью известкового молока (руб);

Z_{NaOH} – затраты на очистку 1 т цианосодержащих стоков с помощью известкового молока (руб);

P – общие затраты на ремонт труб и прочистку в связи с образованием гипса на стенках труб (руб);

Рассчитаем экономию средств за год, с учетом того, что в день очищается 60 т цианосодержащих стоков:

$$\text{Э}_{\text{год}} = \text{Э} \times M_{\text{д}} \times B = 1229,57 \times 60 \times 365 = 26\,927\,583 \text{ (руб);}$$

$\text{Э}_{\text{год}}$ – экономию средств за год (руб);

Э – экономия средств на очистки 1 т цианосодержащих стоков (руб);

$M_{\text{д}}$ – масса обрабатываемых стоков в день (кг);

В – промежуток времени, в течение которого производится обработка (год);

Заключение

В ходе выполнения магистерской диссертации был проведен литературный обзор на тему очистки промышленных цианосодержащих стоков с помощью каустической соды. На основе этих данных были рассмотрены химические особенности каустической соды и известкового молока. Установлено, что расход каустика в 135 раз меньше, чем известкового молока.

Полученные результаты материального баланса показали, что концентрация загрязняющих веществ снизилась: цианидов снижается более чем в 3 раза – с 0,09 мг/л до 0,02 мг/л, NaCl – с 1,3% до 0,01%, CaCl₂ – с 0,7% до 0 %, CaSO₄ – с 1,7% до 0 %, что говорит о высокой эффективности каустической соды.

Результаты проведенных исследований показали, что прибыль от замены известкового молока на каустическую соду составит 26 927 583 рублей в год.

Выводы

1) Проведена оценка использования каустической соды в технологии очистки сточных вод от цианидов производства нитрил акриловой кислоты.

2) Рассчитан материальный баланс предлагаемой технологии использования каустической соды в процессах очистки сточных вод от цианидов, который показал, что для очистки 1 т цианид содержащих сточных вод с участка Е-40 расход каустика в 135 раз меньше, чем щелочного молока.
 $M_{(NaOH\ 20\%)} = 0,51$ кг.

3) Экономическая оценка показала, что прибыль от замены известкового молока на каустическую соду составила 1229,57 рублей на 1 т цианосодержащих стоков с участка Е-40.

Годовая прибыль составит 26 927 583 рублей.

4) Установлено, что все показатели очистки сточных вод при замене известкового молока на каустическую соду улучшаются, а концентрация цианидов снижается более чем в 3 раза – с 0,09 мг/л до 0,02 мг/л, NaCl – с 1,3% до 0,01%, CaCl₂ – с 0,7% до 0 %, CaSO₄ – с 1,7% до 0 %.