

.11.1
'(

Гвстратов В. Н. и другие
L2G **Предприятие химической промышленности без сброса сточных вод в открытые водоемы. М., «Знание», 1975.**

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 9. Издается ежемесячно с 1964 г.)

При использоании даже самых совершенных методов очистки ичество вредных примесей все же по- м'тм-1 П.....рытые л.....емы. Разработка пролита химического за- бья сброса сточных вод в открытые водоемы, принципкйлыю новым решением проблемы. При этом ркнуть, что создание замкнутого водоснабжони'.! ищ репко снижает потребление свежей воды для про ил целей.

и г > п м. :■ і д.кт представление о серьезных научно-исследова- и проектно-конструкторских работах, связанных, по пишем химического завода будущего. Представ- нП н ней материал может быть использован также проект- П П научно исследовательскими институтами других отраслей КО п(Пл іі.і

и им

|

6 П7

шпине», 1975 г.

ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ

Быстрый рост всех отраслей народного хозяйства[^], населения страны и вовлечение в связи с этим в хозяйственный оборот огромных количеств воды, вопросы рационального использования водных ресурсов и их охрана от загрязнений привлекают все большее внимание партии, правительства и всего советского народа.

Увеличение количества сточных вод промышленных предприятий и усиленные требования к их очистке приводят к возрастанию капитальных вложений на сооружение очистных конструкций.

Так, например, только по предприятиям химической промышленности объем централизованных капитальных вложений на указанные цели возрос в 1974 г. до 202,7 млн. руб. против 37,3 млн. руб. в 1971 г., т. е. возрос более чем в 2,3 раза.

При использовании самых совершенных методов очистки сточных вод совершенно естественно, что какие-то количества вредных примесей, пусть даже значительно ниже МДН, попадают затем в открытые водоемы.

Разработка проекта одного из заводов химической промышленности без сброса сточных вод в открытые водоемы является принципиально новым решением этой проблемы.

При этом следует особо подчеркнуть, что создание замкнутого водоснабжения и канализации резко снижает потребление свежей воды для промышленных целей, необходимой для компенсации безвозвратных потерь.

Представленный в брошюре материал может быть использован не только лекторами, но и проектными и научно-исследовательскими институтами других отраслей народного хозяйства, в больших количествах потребляющих воду для технических целей.

Брошюра дает представление о проведенных серьезных научно-исследовательских и проектно-конструкторских работах, связанных, по существу, с созданием химического завода будущего.

К. Ф. Виноградов

ВВЕДЕНИЕ

В постановлениях партии и правительства неоднократно подчеркивалось, что обеспечение развития водного хозяйства страны путем комплексного использования и охраны водных ресурсов является одной из главных задач пятилетнего плана.

Борьба с вредным воздействием на человека промышленных отходов вообще и промышленных сточных вод в частности является частью общей проблемы защиты окружающей и **природной** среды. Учитывая огромное значение этой **проблемы** развития социалистического хозяйства, Верховный Совет СССР принял Закон об охране и рациональном **использовании** природных ресурсов.

Интенсивное развитие промышленности (в особенности **нефтехимической, нефтеперерабатывающей (галлургической)**) вызывает рост потребления воды для **технических целей**, а в связи с этим и увеличение технологически **объем** промышленных сточных вод. **объем** промышленных сточных вод в СССР в 1971—1985 годах увеличится в 2 раза, а к 1985 году — в 4 раза **по сравнению** с 1962 годом.

Сложные промышленные отходы содержат различные **токсичные** вещества, загрязняющие водоемы, как источники **питьевого** и промышленного водоснабжения.

И в тех пор, пока сточные воды будут сбрасываться в открытые водоемы, а не возвращаться в заводской цикл очистки, при общем огромном количестве промышленных загрязнение водоемов неизбежно.

И. И. Федоров в статье «Человек, индустрия, окружающая среда» (Журнал «Природа», № 18, 27 июня 1972) писал по этому поводу: «Загрязнение окружающей среды должно быть прекращено».

и современная наука и техника в состоянии выполнить эту задачу.

Для этого нужно отказаться от «открытых» технологических процессов, при которых вода, например, забирается из реки или озера и после участия в производственном процессе выбрасывается предприятием в эту же реку, но уже загрязненная. Пора перейти к замкнутым технологическим процессам, когда одна и та же вода многократно используется и, будучи загрязненной, очищается в определенных фазах цикла. Переход к многократному использованию воды и воздуха в производственных процессах позволит не только избежать загрязнения природной среды, но и сэкономить значительное количество ценных материалов...»

Загрязнение природных водных источников в отдельных странах мира приводит к тому, что санитарное состояние внутренних водоемов и прибрежных вод во многих местах мира нарушено и имеет тенденцию к ухудшению. Особенно большое загрязнение водоемов наблюдается в наиболее развитых в промышленном отношении капиталистических странах (США, Англия, Франция, Япония, ФРГ, Канада и др.).

В настоящее время оздоровление рек и других открытых водоемов из частного санитарно-технического вопроса перерастает в одну из главных социальных международных проблем человечества. По данным на 1968 год, годовой ущерб от загрязнения воды в реках США равен 7,5—11 млрд. долларов, а загрязнение водоемов и прибрежных вод в Японии достигло уровня, угрожающего существованию нации.

Но вопрос не только в материальном ущербе, а в том, что ресурсы пресной воды, которые можно использовать для водоснабжения, на земном шаре ограничены. Учитывая, что эти ресурсы распределены очень неравномерно, а также происходящее увеличение степени загрязнения их, проблема обеспечения нормальных условий жизни людей на Земле становится очень острой. Так, на конференции ЮНЕСКО в 1968 году в Париже в основном докладе Ф. Дорт линга указано, что «не рост населения и не ограниченность природных ресурсов грозят в будущем человечеству, большую опасность представляет отравление среды вредными промышленными и бытовыми отходами». В связи с бурным развитием промышленности, ростом населения вовлечением в хозяйственный оборот **огромных**

№1

ресурсов вопросы охраны водных источников от истощения и загрязнения промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, вопросы использования сточных вод для промышленных целей, для орошения сельскохозяйственных земель и для других нужд народного хозяйства приобретают все более актуальное значение. Все сказанное выше в полной мере относится и к строящемуся в настоящее время крупному химическому комбинату, рассматриваемому в данной работе.

Этот комбинат, использующий в качестве сырья природный газ и каменную соль, является одним из типичных для настоящего времени химических комбинатов по производству хлора и хлороорганических продуктов.

Хлорная промышленность является одной из наиболее бурно развивающихся отраслей химической промышленности как в СССР, так и за рубежом. Органические растворители, хлор, каустическая сода, хлорная известь, хлоркаучуки, моющие средства и смолы и сырье для них —

вот неполный перечень продуктов, получаемых на комбинате. Причем производство указанных продуктов постоянно растет. На заводах хлорной промышленности в настоящее время производится до 500—2000 тыс. м³ в сутки; вода и приготовления растворов, охлаждения

и нагрев жидкостей и газов, очистки растворов и газопереработки сырья, удаления отходов и т. д. Следует отметить, что развитие хлорной промышленности вызывает неуклонный рост водопотребления, а следовательно, и сброса сточных вод. Основными компонентами сточных вод хлорных производств являются минеральные соли и различные органические хлороорганические продукты, поверхностно-активные вещества и т. п.

.....не воды могут содержать продукты, участвующие в вспомогательных процессах при синтезе хлороорганических соединений. В большинстве случаев это спирты, их соли и амины, значительные количества минеральных солей, а также соли тяжелых металлов.

Концентрация этих веществ колеблется в широком диапазоне — от нескольких миллиграммов до сотен граммов в литре. В воде в виде растворов или в твердом состоянии. Производств хлорных производств наряду

с обычными загрязнениями могут содержать специфические примеси. Сбрасываемые воды нередко содержат смесь различных токсичных органических веществ, действующих угнетающе на флору и фауну водоемов. Устойчивый специфический запах, которым обладают сточные воды ряда производств хлорорганического синтеза, делает их опасными для водоемов даже при незначительных концентрациях загрязняющих компонентов.

Несмотря на сложность состава и токсичность указанных вод, до последнего времени нередко практикуется сброс их в водоемы без какой-либо очистки или применяются малоэффективные методы, не обеспечивающие должного обезвреживания. Биохимическая очистка, принятая для защиты водоемов от загрязнения во многих отраслях промышленности, имеет сравнительно ограниченные возможности для применения в промышленности хлорорганического синтеза в основном из-за широкой номенклатуры весьма сложных по химической технологии производства продуктов, а также из-за токсического действия, оказываемого хлорорганическими соединениями на микроорганизмы биохимических очистных сооружений.

Увеличивающиеся масштабы производства все более настойчиво требуют применения надежных методов удаления вредных веществ из сбрасываемых предприятиями сточных вод и возврата очищенных сточных вод для их повторного использования в производстве с соответствующим сокращением потребления свежей воды.

В связи с этим рядом научно-исследовательских, проектных и конструкторских организаций были проведены исследовательские, опытные и проектно-конструкторские работы по изысканию надежных, эффективных и экономически выгодных методов очистки сточных вод как отдельных производств, так и всего химкомбината с целью полной ликвидации сброса очищенных сточных вод в открытые водоемы. Проведенный комплекс научно-исследовательских, изыскательских и опытных работ позволил создать научно обоснованный проект крупного предприятия хлорной промышленности без сброса сточных вод в открытые водоемы, по которому в настоящее время осуществляется строительство химкомбината.

Глава I.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СИСТЕМАХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И КАНАЛИЗАЦИИ КОМБИНАТА

Научно-исследовательские, опытные и проектно-конструкторские работы по обоснованию комплексной схемы очистки и использования сточных вод выполнялись рядом научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций.

Ниже приводится краткое описание схемы комплексной очистки, использования и ликвидации сточных вод и отходов производства химкомбината, создаваемого без сброса очищенных сточных вод в открытые водоемы и использующего все доочищенные стоки в промышленном цикле водоснабжения.

На химкомбинате предусмотрены следующие самостоятельные коллекторы канализации (в канализацию принимаются только те стоки, которые невозможно повторно использовать в производственном рецикле):

1. Для органически загрязненных стоков.
2. Для стоков, имеющих минерализацию до 3 г/л.
3. Для стоков, имеющих минерализацию свыше 5 г/л.
4. Для условно-чистых безнапорных и ливневых стоков.
5. Для хозяйственно-бытовых стоков химкомбината,

Города и предприятий промузла.

Комплексная схема очистки и использования сточных вод производств комбината может быть разделена

на следующие основные узлы:

- i водопользователи;
- ii водопользователи;
- iii водооборотные системы, использующие иные воды производств, и локальные очистные сооружения;
- iv использование очищенных стоков и отходов

2. Общекомбинатские биохимические очистные сооружения для очистки промышленных и хозяйственных стоков химкомбината, города и предприятий промузла.

3. Установка опреснения сильно минерализованных стоков с использованием дистиллята в качестве обессоленной воды и закачкой концентрированных рассолов в глубокие горизонты земли.

4. Установка доочистки всех стоков после биохимической очистки и условно-чистых стоков с использованием умягченной воды на пополнение кустовых водооборотных систем и ликвидацией при этом их продувки.

5. Установки получения товарной продукции при утилизации отходов после установок очистки сточных вод: получение белково-витаминного концентрата, смеси гранулированных азотных удобрений, полихлорвиниловых плиток и т. д.

В качестве источника водоснабжения было принято Пруднянское водохранилище с полезной отдачей 12 700 тыс. м³ воды в год и полным объемом водохранилища 25 000 тыс. м³. Водозабор предусматривается из реки Сев. Донец, с равномерным пополнением дебита реки из водохранилища. Вода на химкомбинате расходуется на пополнение потерь в системах производственного водооборота и на получение товарных растворов. При решении схемы производственного водоснабжения комбината проектом предусмотрен максимально возможный водооборот и использование очищенных сточных вод в производственном водоснабжении. Это позволило резко сократить потребление свежей речной воды, что особенно важно в условиях ограниченных возможностей водоснабжения в районе строительства.

Строящийся в настоящее время водозабор располагается на правом пойменном берегу реки Сев. Донец. Ниже по течению сооружена шпунтовая перемычка, обеспечивающая создание достаточных глубин для водозабора. Вода из реки по двум самотечным водоводам поступает в водоприемник насосной станции I подъема. Насосными станциями I и II подъемов вода по двум водоводам подается на площадку очистных сооружений, расположенную вблизи территории химкомбината. На очистных сооружениях предусматривается осветление воды с доведением содержания взвешенных веществ до 8—10 мг/л. После очистки вода поступает в резервуары чистой воды, откуда забирается насосами III подъема и подается на химкомбинат и другим потребителям. На площадке химкомбината сен, иодопр

III?!!-
°C
2x - o -

51 = 9 S
1 - X
2 и

S s > < с я
Я щ , о
П ш

В : s
о о

а
о
о

с о

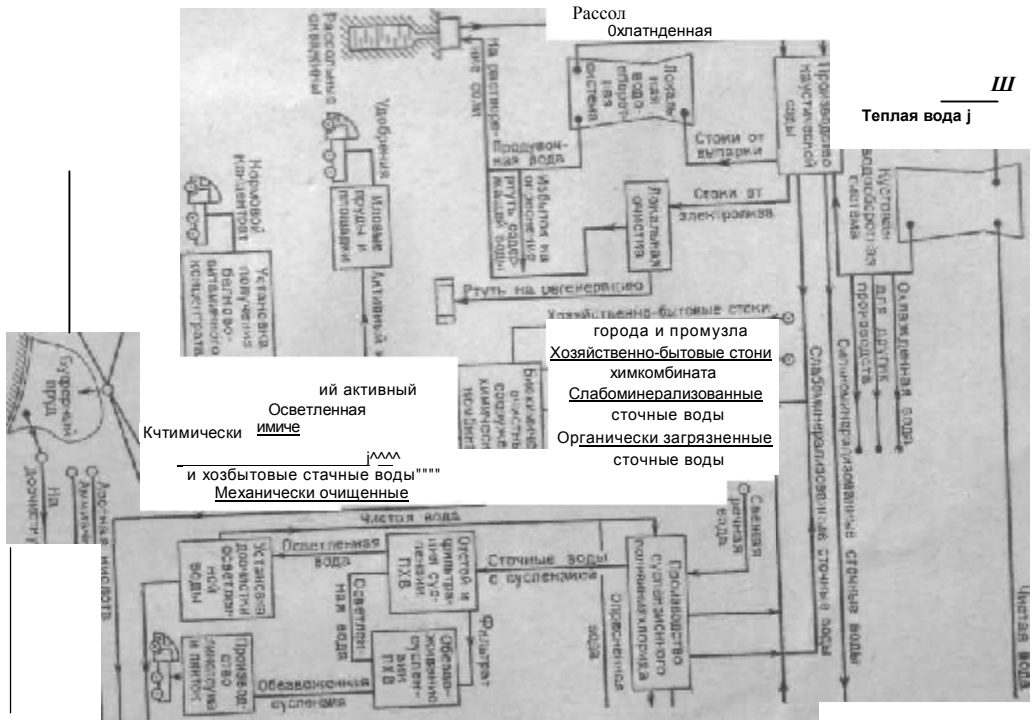
о о .

1 §

3 s
о о

■
В

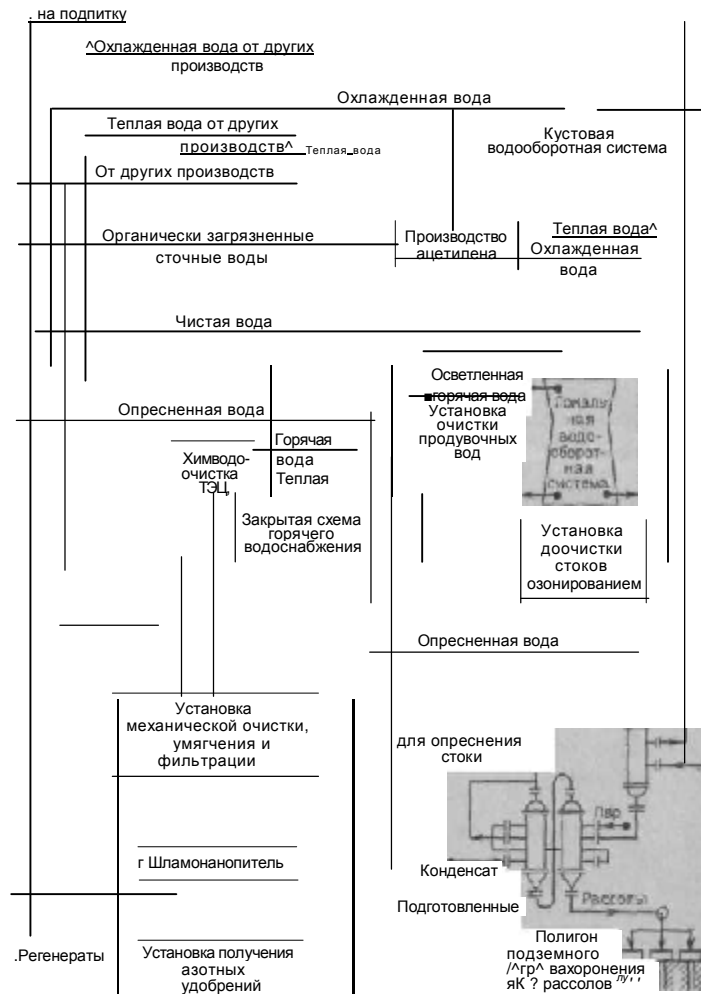
и
ИЗ



ий активный
Осветленная
Кчтимически имиче
и хозбытовые стачные воды""
Механически очищенные

города и промузла
Хозяйственно-бытовые стони
химкомбината
Слабоминерализованные
сточные воды
Органически загрязненные
сточные воды

минерализованные сточные воды
Шлам



ных системах предусматривается возможность стабилизации оборотной воды:

— для предупреждения накипобразования в тепл. [О обменной аппаратуре — добавкой гексаметафосфат натрия (фосфатирование);

— для снижения возможной щелочности предусматривается обработка воды соляной кислотой (подкисление);
— для борьбы с обрастанием градирен, трубопроводов и т. п. бактериями предусмотрена обработка воды хлором.

Стабилизация воды производится по мере необходимости по данным анализов оборотной воды. Качество воды водооборотных систем, предусмотренных для целей теплообмена, должно отвечать следующим требованиям:

Карбонатная щелочность..... 1,73—6,74 мг-экв/л;
Значение рН..... около 7,5;
Количество свободного хлора . . . до 4 мг/л;

Количество растворенного кислорода . . . до 12 мг/л;
Окисляемость..... около 8 мг/л.

При поддержании такого качества оборотной воды пропуск оборотных систем не требуется.

Общее количество производственных сточных вод по химкомбинату и ТЭЦ (без мероприятий по их использованию) составляет: 124 669 м³/сутки, или 5405 м³/ч максимум, а с учетом мероприятий по их использованию — 7189 м³/сутки, или 885 м³/ч максимум, в том числе с минеральными загрязнениями — 5294, с органическими загрязнениями — 1895 м³/сутки.

Общее количество хозяйственных стоков — 9448 м³/сутки, в том числе от химкомбината и ТЭЦ — 429, от города — 8021, от других предприятий промзла — 998 м³/сутки.

Сокращение количества промышленных сточных вод, сбрасываемых в буферный пруд (7189 м³/сутки), по сравнению с общим количеством получающихся стоков (124 669 м³/сутки) стало возможным за счет проведения целого ряда мероприятий, позволивших возвратить стоки в производство после их локальной очистки.

Эти мероприятия позволили также значительно уменьшить капитальные затраты на строительство обькомбинатских биохимических очистных сооружений и улучшить качественный состав загрязнений, поступающих со сточными подами на очистные сооружения и далее в буферный пруд. Всего в буферный пруд поступает 16 758 м³/сутки биохимически очищенных и 2100 м³/сутки условно-чистых || ливневых стоков.

Эти стоки направляются для корректировки органической и минерального состава на установку доочистки сточ-

н'и и- чего доочищенные сточные воды подаются

III и тмин- оГмцекомбинатских водооборотных систем.

i •

Т а б л и ц а 1

Потребление свежей речной воды и использование сточных вод

Наименование показателей	о о о ч	° « о % § ^ £ К ^ r t	
		Ш II	Бари- онле- испо- нием вод. I обор(
* Расход свежей речной воды, м ³ /сутки всего	175 625	29 412	
В том числе:			
на химкомбинат	150 698	4 485	
промузел и неучтенные расходы	24 927	24 927	
Общее водопотребление, м ³ /сутки	688 388	688 388	
Использование сточных вод:			
общий сброс с учетом захоронения, м ³ /сутки	139 295	1 800	
В том числе:			
в открытые водоемы	139 295	—	
на поля орошения	—	—	
на захоронение	—	1 800	
Сброс сточных вод на биохимическую очи- стку, м ³ /сутки:			
общий сток комбината	—	7 618	
хозяйственно-бытовые стоки от города и промузла	—	9 140	

Таким образом решена проблема аннулирования сброса сточных вод химкомбината, города и объектов промузла в открытые водоемы или на поля орошения.

Рассолы от установки опреснения сильноминерализованных сточных вод предусматривается захоранивать в глубокие горизонты земной коры, а сточные воды, содержащие ядохимикаты и другие токсичные вещества, которые имеются на химкомбинате в небольшом количестве, предусмотрено сжигать в газовых высокотемпературных печах совместно с твердыми отходами производства (мешки из-под ядохимикатов и т. п.).

Проектом предусматриваются основные мероприятия, позволяющие сократить количество загрязненных сточных вод и находящихся в них загрязнений за счет:

- ликвидации сброса маточников и кубовых остатков;
- максимально возможного применения в производственном оборотном водоснабжении загрязненных сточных вод;

— устройства локальных установок по очистке сточных вод в отдельных производствах с повторным использованием очищенных стоков.

Описание проектов отдельных установок по очистке и использованию сточных вод и отходов производства и научно-исследовательских, опытных и проектно-конструкторских работ, выполненных для обеспечения перечисленных мероприятий, приведено в следующих главах.

Принципиальная комплексная схема очистки, использования и ликвидации сточных вод и отходов производства химкомбината приведена на рис. 1. (см. также табл. 1).

Глава II.

ЛОКАЛЬНЫЕ .ОЧИСТНЫЕ УСТАНОВКИ И ЛОКАЛЬНЫЕ ВОДОБОРОТНЫЕ СИСТЕМЫ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ОТДЕЛЬНЫХ ЦЕХАХ И ПРОИЗВОДСТВАХ

§ 1. ТЭЦ ХИМКОМБИНАТА

Для питания энергетических, паровых и водогрейных котлов ТЭЦ и для технологических нужд производств химкомбината техническая вода проходит стадию обессоливания в цехе химводоочистки на ионообменных фильтрах. От промывки ионообменных фильтров и при промывке трубопроводов и котлов образуется сильноминерализованная промывная вода. Одним из мероприятий по сокращению количества этих стоков явился перевод горячего водоснабжения всех потребителей на закрытую схему. Этим мероприятием сокращается мощность химводоочистки ТЭЦ и соответственно сброс промывных вод с ионообменных фильтров.

Вторым мероприятием по сокращению потребления свежей воды и сброса промывных вод явилась организация по всей территории химкомбината кустовых пунктов по сбросу и перекачке парового конденсата на ТЭЦ, что значительно увеличило процент возврата конденсата и сократило потребление обессоленной воды.

Третье мероприятие по сокращению сброса промывных вод — эта подача на ТЭЦ обессоленного до 15—50 мг/л дистиллята с установки обессоливания сильноминерализованных сточных вод химкомбината. Мероприятие позволит производить в случае необходимости обессоливание

воды только на третьей ступени химводоочистки ТЭЦ и ликвидировать первую и вторую ступени.

Внедрение всех этих мероприятий позволяет сократить сброс промывных вод в процессе эксплуатации ТЭЦ с 440 до 11 м³/ч и соответственно сократить потребление свежей воды. Количество сильноминерализованных промывных вод ТЭЦ будет увеличиваться только в периоды промывки котлов и в то время, когда установка опреснения химкомбината временно не будет работать, а стоки с ТЭЦ будут направляться непосредственно на полигон захоронения. В этом случае будут работать все три ступени химводоочистки.

§ 2. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ДИАФРАГМЕННЫМ МЕТОДОМ

а) Корпус выпарки электролитических щелоков

В цехе выпарки электролитических щелоков проектом предусмотрено применение барометрических конденсаторов смешения, которые проще, чем поверхностные конденсаторы, по конструкции и надежнее в эксплуатации. Однако их недостатком является то обстоятельство, что в большой объем охлаждающей воды (2930 м³/ч) за счет конденсации сокового пара попадает хлористый натрий и каустическая сода в количествах соответственно 2280 и 4104 кг/сутки. Сброс такого количества сильноминерализованных вод в канализацию экономически нецелесообразен и практически невозможен. Поэтому проектом предусмотрено заключение этой воды в самостоятельный оборотный цикл производства с продувкой системы (для поддержания необходимого солевого состава, предотвращения выседimentации солей на поверхности трубопроводов, аппаратов и градирен). Этим мероприятием сокращается сброс в канализацию 70 320 м³/сутки минерализованных сточных вод и экономится соответствующее количество хлористого натрия и каустической соды.

Около 2160 м³/сутки (из общего количества 2304 м³/сутки) **продувочных** вод локальной оборотной системы направляется на рпссолопромысел для подземного выщелачивания иной соли и **ис виде** рассола возвращается в **производ**
. . . .

Перед использованием сточных вод в подземном выщелачивании соли они обрабатываются соляной кислотой для перевода щелочи в хлористый натрий. Таким образом, рассолопромысел полностью покрывает потребности в свежей речной воде за счет сточных вод производства хлора. Кроме этого, в сутки экономится около 7 т хлористого натрия.

Остальные продувочные воды передаются на установку опреснения сильноминерализованных сточных вод.

б) Корпус электролиза и очистки рассола

При электролизе хлористого натрия диафрагменным методом образуются следующие виды сточных вод и отходов производства:

шламовая суспензия после очистки рассола от ионов кальция и магния (шлам содержит нерастворимые гидроксид магния и углекислый кальций); шламовая пульпа направляется на фильтр-пресс типа ФПАКМ, после которого обезвоженный осадок вывозится в отвал, а фильтрат, представляющий собой рассол, возвращается для использования в электролизе;

сточные воды от промывки электролизеров, диафрагм и другого оборудования, а также сточные воды от смыва полов и промывок рассольного хозяйства; эти сточные воды содержат в качестве загрязнений хлориды и сульфаты кальция и натрия и совместно с избытком продувочных вод от локального оборотного цикла корпуса выпарки направляются на установку опреснения.

в) Карбонизация рассола

В связи с дефицитом и высокой стоимостью кальцинированной соды был рассмотрен вопрос замены соды в процессе декарбонизации рассолов на другие реагенты.

В результате проработок было принято решение предусмотреть применение для карбонизации рассолов углекислого газа, содержащегося в дымовых газах обжиговых печей производства хлорной извести.

Этим мероприятием **исключен** сброс избыточной соды в канализацию, улучшается санитарно-гигиеническое состояние атмосферы за счет сокращения выброса углекислого газа и пыли известняка от печей обжига и экономится в год около 2000 т кальцинированной соды.

г) Улавливание абгазного хлора в хлорном и хлорперерабатывающих производствах

Во всех хлорных производствах (производство хлора, жидкого хлора, розлива хлора в мелкую тару, хлорной извести и т. д.) предусматривается очистка абгазов с улавливанием хлора раствором каустической соды. При этом образуется гипохлорит натрия, хлористый натрий и углекислый натрий.

Гипохлорит натрия с содержанием ПО—120 г активного хлора предусматривается расфасовывать в тару для промышленных и бытовых целей (как активный окислитель, отбеливатель и дезинфицирующий раствор).

Кроме этого, гипохлориты используются для обеззараживания биохимически очищенных сточных вод промузла.

Из всех хлорных производств растворы гипохлорита натрия передаются в корпус розлива гипохлорита, откуда централизованно, в цистернах и контейнерах, направляются потребителю. Годовое производство гипохлорита натрия составляет 10 000 т.

На случай задержки отправки гипохлорита потребителям (в связи с непродолжительной стойкостью продукта) предусмотрено во избежание попадания активного хлора в канализацию разрушение гипохлоритов методом каталитического разложения.

Сточные воды после разложения содержат хлористый натрий, щелочь и отработанный катализатор (смесь сернокислых солей и гидроокисей меди, никеля и железа).

Для сокращения потребления катализаторов и сброса солей тяжелых металлов в сточные воды предусмотрена установка по регенерации катализаторов. Регенерация заключается в фильтрации сточных вод на патронных фильтрах с намывным слоем для отделения гидроокисей меди, никеля и железа и последующей обработкой осадка серной кислотой для перевода гидроокисей в сульфаты. Таким образом возвращается в производство около 80% катализа-ГОра 'чищенные от солей тяжелых металлов сточные воды,

.....!ржащие хлористый натрий и углекислый натрий, ПОД.....ся на опреснительную установку.

д) Установка выделения избыточного сульфата натрия из рассола

Существует несколько методов выделения ионов SOJ из рассола хлористого натрия, направляемого на электролиз. К ним относится обработка рассола хлористым барием или хлористым кальцием с выпадением в осадок нерастворимых сульфатов бария или кальция. Однако недостатком первого метода являются высокая дефицитность хлористого бария и невозможность дальнейшей утилизации сульфата бария. Очистка хлористым кальцием хотя и более экономична, однако требует довольно сложного аппаратного оформления. Кроме того, при этом методе в рассол попадают ионы Ca++, что вызывает увеличение мощности в узле очистки рассола. Образующийся в результате очистки гипс утилизировать практически невозможно.

В настоящее время в ряде производств хлора осуществлена очистка рассола от сульфат-ионов выпаркой с получением товарного сульфата натрия. Однако процесс этот довольно сложен в аппаратном оформлении и требует больших энергетических затрат.

Для описываемого предприятия предусмотрен новый метод обессульфачивания рассола вымораживанием. Метод заключается в охлаждении рассола до криогидратной точки сульфата натрия (-21°C) с последующим разделением раствора хлористого натрия и твердого сульфата натрия в противоточном кристаллизаторе непрерывного действия. При этом энергетические затраты существенно сокращаются по сравнению с выпаркой; в качестве товарного продукта образуется около 4000 т/год сульфата натрия и около 80 000 м³/год рассола возвращается в процесс.

§ 3. ПРОИЗВОДСТВО СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ПВХ)

Намеченное перспективными планами развитие производства поливинилхлорида до уровня 1,0—1,5 млн. т/год связано с необходимостью получения 7—8 млн. м³/год обессоленной воды высокой степени чистоты и с обезвреживанием примерно такого же количества загрязненных сточных вод.

На основании приведенных научно-исследовательских работ разработана технологическая схема использования

2*

U

I

и очистки воды в производстве суспензионного ПВХ, получаемого из хлористого винила, не содержащего метанола.

Разработанный метод обеспечивает снижение потребления производством речной воды в 10 раз, снижение потребления обессоленной воды в 2,4 раза (с 5,5 до 2,28 м³/т), уменьшение потери товарного поливинилхлорида с отработанной водой в 10 раз (1,5 кг/т) и полную ликвидацию сточных вод в производстве поливинилхлорида.

Разработанный способ обезвреживания сточной воды (фугат после центрифуги) включает следующие технологические стадии:

а) коагуляцию остаточного полимера в ф-угате коагулянтами (сернокислый алюминий, полиакриламид);

б) осветление обработанной коагулянтами воды отстаиванием;

в) обезвоживание уплотненного отстаиванием осадка на вакуум-фильтре;

г) сушку влажного осадка после вакуум-фильтра с получением сухого ПВХ, загрязненного коагулянтами, для использования в виде добавки к товарному ПВХ в производстве линолеума.

Осветленный фугат направляется на установку обессоливания воды ионитным методом, где предполагается очистка смеси фугата и природной воды (соотношение 4,5:1). Очистка заключается в глубоком осветлении воды коагуляцией (от взвеси) и последующие Н-катионирование и ОН-анионирование на стандартных ионообменных смолах (КУ-2, АВ-17). Полученная обессоленная вода направляется для использования в технологической стадии полимеризации производства поливинилхлорида.

Применение обессоленного фугата вместо свежей воды не оказывает влияния на качество товарного ПВХ и пластифицированных изделий, полученных на его основе.

§ 4. ОЧИСТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЕНА

На предприятиях химической и нефтехимической промышленности ацетилен используется для получения ряда **И юрорганических** продуктов, таких, как полихлорвини-

■ I смола, хлоропреновый каучук, и др.

< ' н и щ из прогрессивных методов в отечественной и к ' I..... **практике считается** метод производства ацети-

лена термоокислительным пиролизом природного газа. Более производительный плазмохимический метод пока находится в стадии разработки.

В настоящее время по окислительному методу построены и осваиваются производства на ряде химических комбинатов страны.

Сырьем для производства ацетиленов при этом методе являются природный газ и кислород.

Газы пиролиза охлаждаются умягченной водой до температуры 80°C и направляются в систему сажеочистки. Воды после ацетиленовых реакторов, после скруббера первой ступени сажеочистки, от электрофильтров и пенного аппарата поступают в горизонтальные сажеотстойники. В них происходит всплывание сажи, которая подается на установку для сжигания отходов.

Прошедшая сажеотстойники вода содержит остатки сажи, смолы, фенолы, ароматические соединения и другие продукты неполного сгорания и пиролиза метана. Ввиду отсутствия методов очистки такие стоки повторно используют в самостоятельном оборотном цикле загрязненных вод. В замкнутом цикле загрязненных вод производства циркулирует около 2200 м³ воды в час. Вследствие испарения воды при охлаждении увеличиваются ее соленосодержание, жесткость и щелочность. Для стабилизации оборотной воды осуществляется постоянная продувка оборотной системы. На основании опытных и расчетных данных размер продувки определен равным около 50,0 м³/ч.

В связи с большим количеством загрязнений, находящихся в оборотной воде, сброс продувочной воды на сооружения биохимической очистки по санитарным соображениям невозможен, хотя это в настоящее время и делается.

Кроме сажи, фенолов и смол, особенно опасными в этом отношении являются многоядерные ароматические углеводороды, которые в большей или меньшей степени канцерогенны.

Очистка продувочной воды, предварительно побывавшей в сажеотстойниках, осуществляется коагуляцией во взвешенном слое с применением в качестве коагулянта сернокислого алюминия в щелочной среде. Образующийся в процессе очистки шлам, объем которого невелик (0,2—0,5% от объема очищаемой воды), загрязненный сажей, фенолами, смолами и т. д., подается через шламоуплотнитель на обезвоживание (барабанные вакуум-фильтры).

Обезвоженный шлам поступает на термическое обезвреживание.

Продувочная вода до очистки во взвешенном слое и после нее характеризуется следующими показателями (мг О₂/л):

	До очистки	После очистки
ПХК	1000—1500	300—400
Окисляемость	300-900	200—700
Фенолы.....	30	20
Сажа.....	20—40	0
Смола	15—30	2,5—15
pH	6,5-8,2	7,5
3,4-бензпирен	0,24—0,61	Следы
1,2-бензпирелен	0,2—0,4	
1,12-бензпирен	0,18—2	
Пирен	0,62—0,9	
Флуорен.....	0,11—0,18	
Антрацен ..	0,18—0,22	
Коронен	Следы	
Перилен	»	
Флуорантен ...	»	
Аценафтен ...	»	

Таким образом, после очистки во взвешенном слое из продувочной воды извлекаются сажа, ароматические непредельные углеводороды и частично смолы. Такая вода может быть доочищена биологическим путем. Результаты биологической очистки на опытной установке показали, что бихроматная окисляемость в процессе очистки снижалась на 60—65%, тогда как снижение БПК проходило на 95—99%. Это указывает на присутствие в очищенной продувочной воде веществ, биохимически трудно окисляющихся. Кроме того, присутствие в очищенной воде какого-то количества углеводов, обладающих канцерогенными свойствами, делает, с санитарной точки зрения, нежелательным сброс этих вод в канализацию. В связи с этим были проведены работы по использованию озона для доочистки продувочных вод. В данном случае используется способность озона интенсивно действовать на бензольные кольца (разрывать их).

Наилучший эффект очистки наблюдается при контакте СТОЧНОЙ жидкости с озono-воздушной смесью в течение 10 мин и при максимальном распылении смеси. В соответствии с данными, полученными на лабораторной установке, принят следующий технологический режим (основные параметры):

1. Количество сточных вод, поступающих на доочистку $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($1200 \text{ м}^3/\text{сутки}$).
2. Доза озона $40 \text{ г}/\text{м}^3$.
3. Концентрация озона в озono-воздушной смеси $20 \text{ г}/\text{м}^3$.
4. Озонируемый воздух должен иметь абсолютную влажность не выше $0,05 \text{ г}/\text{м}^3$ (точка росы — 50°C) и степень очистки от БВ не ниже $99,8\%$.
5. Температура озono-воздушной смеси $8\text{—}10^\circ\text{C}$.

Для доочистки продувочных вод на химкомбинате предусмотрены озонаторы УОГ-2300. Их производительность $2,3 \text{ кг}$ озона в час.

Доочистка сточных вод методом озонирования дает большой качественный эффект: если содержание смол и фенолов в исходной воде составляло соответственно 15 и $20 \text{ мг}/\text{л}$, то в доочищенной воде они практически отсутствуют. Практически полностью окисляются и те вещества, которые обладали канцерогенными свойствами. Чистая вода возвращается для охлаждения теплообменной аппаратуры производства.

Таким образом, экономится $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ умягченной воды и сокращается сброс сточных вод.

Глава III.

ОБЩЕКОМБИНАТСКИЕ УСТАНОВКИ И СООРУЖЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

§ 1. ОБЩЕКОМБИНАТСКИЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ

На основании рекомендаций Водгео и изучения опыта работы действующих сооружений харьковским Водоканалпроектом выполнен проект общекомбинатских биохимических очистных сооружений.

Сооружения рассчитаны на прием и очистку:

— 1895 м³/сутки органически загрязненных сточных вод комбината,

— 5294 м³/сутки минерально загрязненных сточных вод комбината,

— 9448 м³/сутки хозяйственно-бытовых стоков комбината, города и предприятий промузла.

Минерально загрязненные сточные воды проходят усреднение, нейтрализацию до значения рН в пределах 6,5—8,5 и сбрасываются в буферный пруд.

Органически загрязненные сточные воды проходят усреднение, нейтрализацию и перекачиваются на биологическую очистку.

Хозяйственно-бытовые стоки проходят механическую очистку и совместно с органически загрязненными стоками **поступают** на биологическую очистку (аэротенки-смесители II **вторичные** радиальные отстойники), после чего хлориру-ЮТСЯ II сбрасываются в буферный пруд.

ырой осадок из первичных радиальных отстойников
|. i **активный** ил из вторичных радиальных от-

стойников перекачиваются в метантенки, где сбраживаются и сбрасываются на иловые пруды для подсушивания и использования в качестве удобрений. Однако в связи с тем, что иловые пруды занимают большие площади плодородной земли и использование ила в качестве удобрений экономически не целесообразно, активный ил предусматривается переработать в белково-витаминный концентрат (см. § 2 настоящей главы).

Для обеспечения бесперебойной работы очистных сооружений дополнительно предусмотрены:

- аварийный накопитель емкостью 9500 м³,
- аккумуляторы активного ила (емкостью 4000 м³).

Всего с очистных сооружений в буферный пруд (емкостью 300 тыс. м³) поступает 16 768 м³/сутки очищенных стоков со следующим количеством загрязнений (с учетом загрязнений исходной речной и артезианской воды):

Cl ⁻	— 4321 кг/сутки, 259 мг/л
SO ⁴	— 2908 кг/сутки 174 мг/л
Ca ⁺⁺	— 2970 кг/сутки 177 мг/л
Mg ⁺⁺	— 228 кг/сутки 136 мг/л
Na ⁺⁺ K ⁺	— 4068+4622 кг/сутки 243+266 мг/л
HCO ³	— 2600 кг/сутки 157 мг/л
Li ⁺	— 3 кг кг/сутки 0,2 мг/л
Si ⁺⁺	— 44,25 кг/сутки 26 мг/л
Ni ⁺⁺	— 88,25 кг/сутки 5,8 мг/л
Fe ⁺⁺	— 0,25 кг/сутки 0,02 мг/л
P ⁺⁺	— 93 кг/сутки 5,6 мг/л
Cr ⁺⁺	— 4,0 кг/сутки 2,4 мг/л
V ⁺⁺	— 3,2 кг/сутки 0,2 мг/л
Плотный остаток	— 18 392 кг/сутки (1100 мг/л)
Хлорвинил	— 79,2 кг/сутки (4,75 мг/л)

В буферный пруд также поступает 2100 м³/сутки условно-чистых и ливневых сточных вод.

По данным научно-исследовательских и опытных работ Харьковского с/х института, Киевского НИИ общей и коммунальной гигиены, Киевского НИИ гигиены питания и Киевского медицинского института, такой состав очищенной воды с разбавлением его свежей речной водой пригоден для орошения полей.

В то же время, по данным работ НИИ коллоидной химии и химии воды АН УССР, эти сточные воды без разбавления свежей речной водой могут быть доочищены и возвращены на химкомбинат для пополнения промышленного водооборота.

Это позволит сократить потребление свежей речной воды химкомбинатом на 30,0 тыс. м³ в сутки.

§ 2. УСТАНОВКА ПО ПОЛУЧЕНИЮ БЕЛКОВО-ВИТАМИННОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ АКТИВНОГО ИЛА

Как указывалось выше, самым распространенным методом очистки сточных вод, содержащих органические вещества, является метод биохимического окисления в аэротенках с помощью активного ила. При этом микроорганизмы развиваются. Непрерывный прирост биомассы приводит к образованию избыточного активного ила, поэтому требуется постоянный отвод части ила из системы биохимических сооружений. Это связано с разбивкой специальных иловых полей, что влечет за собой значительные капитальные затраты. Проблема считается мало изученной. В последнее время рядом исследователей выполнены работы по использованию активного ила для получения белково-витаминных концентратов, которые могли бы быть использованы в животноводстве. Для проведения исследований был использован избыточный активный ил биоочистных сооружений Северодонецкого химкомбината.

В табл. 2 приведен элементарный состав концентрата из активного ила Северодонецкого химкомбината, а также кормовых дрожжей Новочеркасского химического комбината и белково-витаминного концентрата, производимого в ГДР из активного ила.

Концентрат из активного ила близок (по составу и содержанию протеина) к кормовым дрожжам и белково-витаминному концентрату.

Т а б л и ц а 2

Характеристики трех продуктов, полученных из активного ила

Продукт	Компоненты, вес. %						
	Н	О	N	С	p	зольность	протеины
Концентрат из активного ила кормовые дрожжево-питательный концентрат	6,31	8,5	0,91	40,88	1,24	16,6	47,1
	7,6	7,7	0,68	45,25	1,40	6,45	49,0
	6,11	9,64	1,23	43,56	1,36	13,66	40,0

Аминокислотный состав грех продуктов

Компоненты	1 г ча 100 г протейна		
	Концентрат из активного ила	Дрожжи БП	Белково-витаминный концентрат
Гистидин	6,82	8,10	3,0
Валин	7,43	8,40	9,25
Лейцин	8,38	7,0	13,25
Аргинин	6,41	8,0	9,0
Глутаминовая кислота	7,82		
Аланин	3,51		10,25
Метионин	4,37	1,20	9,25
Лизин	8,36	11,60	5,0
Серин	6,82		—
Аспарагиновая кислота	10,14	—	—
Фаланин	5,01	7,90	5,25
Цистин	1,13	0,10	9,25

В табл. 3 приведен аминокислотный состав концентрата, получаемого из активного ила Северодонецкого химкомбината, кормовых дрожжей, полученных при депарафинизации газойля в лаборатории французского нефтяного общества «Сосьете франсез де петроль БП» и белково-ви-таминного концентрата, производимого в ГДР.

Видно, что как по составу, так и по питательной ценности концентрат из активного ила не уступает кормовым дрожжам БП и белково-витаминному концентрату, получаемому из фенольных сточных вод в ГДР.

Из витаминов определен витамин В₁₂. Кроме того, белково-витаминный концентрат содержит целый набор других витаминов группы В.

Длительные опыты по применению полученного белково-витаминного концентрата в качестве добавки в корм сельскохозяйственным животным проведены на Луганской опытной сельскохозяйственной станции. Опыты показали, что добавка к рациону свиней и крупного рогатого скота 3—5% белково-витаминного концентрата полностью заменяет такой дорогой стимулятор, как костная мука, и способствует значительному увеличению привеса животных.

Ежесуточный прирост активного ила на очистных сооружениях рассматриваемого химкомбината составляет 10 т

(по сухому веществу). Исследованиями установлено, что из этого количества активного ила может быть получено за год около 2000 т белково-витаминного концентрата.

§ 3. УСТАНОВКА ОПРЕСНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Как уже упоминалось, на химкомбинате имеется сеть загрязненных сточных вод с повышенной минерализацией (общее солесодержание 5000—7000 мг/л). В эту сеть направляются сточные воды ТЭЦ и производств полихлорвинила, хлора, хлористого водорода и от некоторых других производств. Общее количество сильноминерализованных сточных вод составляет около 11 200 м³/сутки.

Без предварительного извлечения солей повторное использование таких сточных вод невозможно. В связи с этим в составе химкомбината предусмотрена многокорпусная выпарная установка опреснения сточных вод с возвратом обессоленной воды на производственные нужды. Установка рассчитана на упаривание 500 м³/ч сточных вод следующего состава:

Na ⁺ — 694,6 мг/л	SiO ⁻ — 61,2 мг/л
Cl ⁻ — 1849,0 мг/л	CO ₃ ⁻ — 3,85 мг/л
Ca ⁺⁺ — 1058,0 мг/л	SO ⁻ — 44,1 мг/л
SO ⁻ — 1515,0 мг/л	HCO ₃ ⁻ — 380,5 мг/л

4

Развитие процессов получения пресной воды из соленых вод (в основном морских) происходит широким фронтом во всем мире. Решения этой проблемы добиваются под углом зрения уменьшения стоимости конечного продукта — опресненной воды. В крупных масштабах в настоящее время для опреснения применяются следующие процессы:

1. Дистилляция с использованием обычных видов топлива в качестве источников тепла.
2. Использование для дистилляции тепла атомных электростанций.
3. Электродиализ и ионный обмен для солоноватых вод с солесодержанием до 3 г/л.

Другие методы, активно исследуемые в СССР и за рубежом, не являются конкурентоспособными в настоящее время, за исключением особых случаев. В США по рекомендации Ишип OSW (организация по опреснению соленых вод)

.....юваны крупные средства для проведения исследо-

вательских работ по опреснению воды и на строительство опреснительных установок.

В соответствии с данными В. А. Клячко и И. Э. Апельцина, а также по данным зарубежной технической литературы, в настоящее время в США и других странах действуют следующие опреснительные установки:

1. Г^н. Фрипорт (штат Техас). Многоступенчатая дистилляция в испарителях с длинными вертикальными трубами (производительностью 3800 м³/сутки).

2. Г. Сан-Диего (штат Калифорния). Многоступенчатая дистилляция с мгновенным вскипанием (производительностью 3800 м³/сутки).

3. Г. Уэбстер (штат Южная Дакота). Электроионитное опреснение (производительностью 950 м³/сутки).

4. Г. Росуэл (штат Нью-Мексико). Компрессионная дистилляция с принудительной циркуляцией (производительностью 3800 м³/сутки).

5. Кувейт (Африка). Многокорпусная выпарная установка (производительностью 22 700 м³/сутки).

6. Аруба (Кюрасао) в Карибском море. Многоступенчатая дистилляция с погруженной трубой (производительностью 10 000 м³/сутки).

7. О. Гернси. Многоступенчатая дистилляция с мгновенным вскипанием (производительностью 3700 м³/сутки).

8. О. св. Фомы (Виргинские острова). Многоступенчатая дистилляция с мгновенным вскипанием (производительностью 1000 м³/сутки).

Осуществляется строительство более крупных опреснительных установок производительностью до 190 тыс. м³ в сутки, причем имеются проекты крупных вымораживающих установок. Так, например, крупная многоступенчатая адиабатная испарительная установка производительностью 190 тыс. м³ в сутки запроектирована фирмой «Аква-Кем» (США). Установлены исходные данные для проектирования производственной вымораживающей установки «Ротосел» фирмы «Блоу-Нокс», проектная мощность которой составляет 19 тыс. м³ в сутки, что соответствует 23 тыс. т льда.

Таким образом, на основании опыта зарубежных и отечественных установок по опреснению природных вод наиболее перспективным в настоящее время методом, с точки зрения сокращения капитальных и эксплуатационных затрат, считается дистилляция по методу многоступенчатого мгновенного вскипания на установках большой производительности. При использовании обычных видов топлива метод

позволяет получать пресную воду по цене 40—53 цента за кубический метр. Этот метод как наиболее экономичный теперь принимается как база для сравнительных расчетов. Для примера приводится табл. 4 сравнительной калькуляции себестоимости опреснения воды двумя способами: химическим и дистилляцией в многоступенчатых выпарных аппаратах (данные ФРГ).

Т а б л и ц а 4

Сравнительная калькуляция себестоимости опреснения воды двумя способами

Показатели и статьи расходов	Единицы исчисления	Дистилляционный метод	
		3	4
Производительность	м ³ /год	390 000	399 000
Капитальные затраты	тыс. марок	285	887
Удельные капитальные затраты на тонну чистой воды	марок/м ³	0.73	2.20
Амортизация 5% в год и проценты на капитал 5% в год (на тонну чистой воды)	марок	0.059	1.183
Стоимость реагентов для добавления в воду и регенерации (на тонну чистой воды)	марок	1.265	0.053
Электроэнергия при тарифе 0.07 марок/кВт-ч	кВт-ч	0.084	0.392
Пар при стоимости отработанного пара 1.6 марки за тонну	марок	0.143	0.229
Прочие расходы	марок	0,073	0,073
Итого себестоимость тонны чистой воды	марок	1,481	0,930

Из таблицы видно, что по эксплуатационным затратам дистилляция имеет значительные преимущества по сравнению с химическими методами очистки, но уступает им по удельным капитальным затратам.

Обобщая, можно сказать, что мощность действующих американских установок по опреснению воды методом дистилляции в среднем составляет около 6—7 тыс. м³/сутки, по методу вымораживания — 900 м³/сутки, а по другим методам (ионный обмен, электродиализ и обратный осмос) — еще меньше. Ниже в табл. 5 приводятся данные по ряду американских опреснительных установок.

Характеристики опреснительных установок

Местонахождение	Метод	Год пуска	Производительность, тыс. м ³ /сутки	Содержание солей, мг/л		Стоимость, м ³ /цент
				первоначальное	окончательное	
•	2	3	4	5	6	7
Коалинга, Калифорния	Электродиализ	1969	7,4	2 000	300	От 38 до 115
Мадалэй-Бич, Калифорния	26-ступенчатая выпарная установка с мгновенным вскипанием	1959	27,0	—	—	50
Аруба, Кюрасао	6-корпусная выпарная установка с погруженной трубой	1959	7,3	—	5	49
Фрипорт, Техас	12-корпусная выпарная установка с падающей пленкой	1961	(3,8 с расширен, до 26,3)	—	—	37
Уэбстер, Южная Дакота	Электродиализ	1962	6,6	1 800	350	33
Пойнт-Лома (переведена в Гуантанамо, Куба)	36-ступенчатая выпарная установка с мгновенным вскипанием	1962	2,63	—	50	52
Росуэлл, Нью-Мексико	Дистиляция с паровым компрессором	1963	2,63	15 800	0	61
Сан-Диего, Калифорния	Адиабатная многоступенчатая выпарка	1963	3,8	15 800	0	31,5

Все данные, приведенные выше, относились к опреснению природных, вод, в основном морских. Что касается опыта опреснения промышленных сточных вод, то его нет ни в СССР, ни за рубежом. Лишь в самое последнее время в США появился проект по опреснению сточных вод завода по производству химических реактивов в штате Пенсильвания. Проектом предусмотрена многоступенчатая испарительная установка однократного испарения производительностью 1080 м³/сутки, в которой достигается возврат в производство 88% воды.

В то же время опреснение таких многокомпонентных растворов, какими являются сточные воды химкомбината, представляет собой чрезвычайно трудную задачу, осложненную **еще и тем**, что состав сточных вод не является стабильным во времени. В связи с этим обстоятельством были проведены специальные исследования по выбору оптимальной схемы и режимов работы опреснительной установки, а также по выбору необходимых конструкционных материалов.

Для опреснения сточных вод проработаны два варианта дистилляционных установок: многокорпусной выпарки и выпарки с термокомпрессией. Особое внимание было уделено предотвращению накипеобразования на теплопередающих поверхностях выпарных аппаратов. Для предотвращения карбонатной накипи принят способ ввода затравочных кристаллов в виде тонкоизмельченного мела, освоенный в СССР в промышленном масштабе. Кроме того, проработан комбинированный метод, который заключается в сочетании вымораживающей и выпарной установок. Расчеты показывают, что в определенных условиях при опреснении методом вымораживания требуются меньшие расходы энергии, чем при методе дистилляции, так как в вымораживающих установках имеет место более экономичный теплообмен, который происходит при непосредственном контакте сред, т. е. отпадает проблема накипеобразования. Энергетические затраты при вымораживании резко возрастают с увеличением концентрации сбрасываемого **рассола**, поэтому целесообразно концентрировать рассол **этим** методом до содержания 50—70 г/л, а окончательное концентрирование сокращенных объемов рассола про-

водится на выпарных установках. При этом низкопотенциальное тепло с выпарной установки может быть использовано на вымораживающей установке. Для выявления **преимуществ** комбинированных установок перед

дистилляцией проработан вариант установки с бромистолитиевой холодильной машиной, так как в этом случае представляется возможным использовать пар испарителя холодильной машины в качестве рабочего пара для дистилляционной установки.

При всех вариантах промышленные воды перед опреснением* проходят подготовку. Сточные воды собираются в приемном резервуаре насосной станции, откуда насосами подаются в усреднительную емкость, рассчитанную на сменную производительность опреснительной установки. В усреднителе происходит сглаживание пиковых концентраций сточных вод. Далее сточные воды направляются в смеситель и камеру реакции, куда автоматически, в зависимости от pH среды, дозируются соляная кислота или щелочь. Доведенные до нейтральной реакции сточные воды подаются в осветлители со взвешенным слоем осадка, где с помощью коагулянта происходит их освобождение от крупнодисперсных примесей. Осветленные сточные воды проходят далее фильтрацию на скорых кварцевых фильтрах и после них подаются на опреснительную установку.

Ниже приводятся краткие данные по схемам всех проработанных вариантов опреснительных установок.

а) Выпарная установка

Важнейшей проблемой, решаемой при опреснении методом дистилляции, является проблема предотвращения накипеобразования. Накипь за очень короткое время резко снижает производительность аппаратуры. Для предотвращения накипеобразования в проекте применен метод ввода затравочных кристаллов. Применение этого метода позволяет получить высококонцентрированные растворы, что очень важно именно для установок по очистке сточных вод. При применении метода ввода затравочных кристаллов требуется, чтобы отсутствовало кипение в греющих трубках и имелись большие объемы растворного пространства для снятия перенасыщения. Аппаратом, наиболее полно отвечающим этим требованиям, является аппарат с выносной зоной кипения, который и принят в проекте.

Одним из путей экономии тепла при опреснении воды методом дистилляции является применение многокорпусных установок. Увеличение числа корпусов приводит к экономии тепла, но увеличивает расходы на строительство, амортизацию и ремонт.

Оптимальным числом корпусов является такое, при котором эти расходы минимальные. Изменение составляющей себестоимости опресненной воды в зависимости от стоимости изготовления основного оборудования и эксплуатационных затрат при разном количестве корпусов приведено в табл. 6 (при производительности 167 м³/ч одна линия).

Т а б л и ц а 6

Удельные показатели работы выпарной установки

Наименование показателей	Единица измерения	Количество корпусов			
		5	7	10	12
Расход пара (часовой)	т/т коп/т	0,244	0,167	0,146	0,122
Стоимость пара	м ³ /т коп/т	38,6	26,4	22,8	19,3
Расход оборотной воды	кВт-ч/т	6,9	4,7	3,92	3,3
Стоимость оборотной воды	коп/т тыс.	17,3	11,8	9,7	8,1
Расход электроэнергии	руб.	1,1	1,32	2,4	1070
Стоимость электроэнергии	коп/т/ч	0,64	0,76	800,0	16,0
Стоимость основного оборудования		332,0	445,0	12,0	
Амортизационные отчисления		5,0	6,7		
Составляющая себестоимость тонны воды	коп/т	61,5	45,7	46,9	47,1
То же, с учетом нормирующих коэффициентов эффективности	коп/т	65,9	51,3	57,1	61,1

Из таблицы следует, что оптимальным числом корпусов в рассматриваемых условиях является 7.

Аппаратурно-технологическая схема выпарной установки решена следующим образом.

Исходный подготовленный раствор с температурой 20°С подается последовательно в подогреватели раствора, где подогревается теплом конденсата выпарных аппаратов и поступает в деаэрактор.

Деаэрированный раствор поступает в VII корпус выпарной батареи. По мере упарки раствор последовательно подается в VI, V, IV и III корпуса. Из III корпуса сконцентрированный приблизительно в 3 раза раствор сливается в отстойник. Осветленный раствор из отстойника насосом подается параллельно во II и I выпарные аппараты, где упаривается до конечной концентрации.

Пulpа заправки подается в трубопровод исходного раствора перед подогревателями. Упаренный раствор после I и II корпусов подается в самоиспаритель раствора, а затем на захоронение.

Греющим паром I корпуса служит пар с ТЭЦ. Греющим агентом каждого последующего аппарата является вторичный пар предыдущего корпуса и пар самоиспарения.

Конденсат I корпуса через самоиспаритель возвращается на ТЭЦ. Конденсат греющих камер последовательно перетекает из корпуса в корпус, затем поступает в самоиспаритель, из которого насосом подается в подогреватели для исходного раствора. Сюда же подается конденсат из основного конденсатора. Воздух и другие неконденсирующиеся газы, попадающие в паровую систему, удаляются с помощью парэжекторного блока.

В установке предусматривается строительство трех рабочих и одной резервной линии производительностью 167,0 м³/ч каждая.

Основные показатели работы установки приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Основные показатели работы установки

Наименование показателей	Единица измерения	Величина
Выход дистиллята	т/ч	164X3=492
Расход пара	т/ч	28X3=84
Расход оборотной воды	м ³ /ч	950X3=2850
Расход исходного раствора	т/ч	167X3=500
Расход электроэнергии	кВт-ч	250X3=750
Количество упаренных стоков на захоронение	т/ч	3,2X3=9,6 48
Годовой расход заправки (из расчета 1 раз в год): мел, алебастр (дисперсность 50 мк) Разовый расход 20%-ной HCl (из расчета 2 промывки в год) NaHCO ₃	т/год	12,3X3=37
Расход щелочи (72%-ный NaHCO ₃)	т	13,3X3=40
	т	13,3X3=40

б) Установка с термокомпрессией

Установки с термокомпрессией экономически выгодно применять в тех районах, где стоимость пара и охлаждающей воды высокая, а электроэнергия дешевая. На ос-

новании технико-экономических расчетов термокомпрессионных установок принята двухкорпусная схема с доупаривателем как самая экономичная (табл. 8). Включение в схему доупаривателя позволило снизить себестоимость дистиллята за счет увеличения полезной разности температур в основных корпусах, что уменьшает поверхность греющих камер аппаратов. Так как установка работает практически в изотермическом режиме, схема тока пара и раствора принята прямоточная, как наиболее простая, надежная и не требующая дополнительных затрат на перекачку раствора из корпуса в корпус.

Степень упарки раствора принята такой же, как и для многокорпусной выпарки — 50 раз, с конечным содержанием соли 200 г/л. Для предотвращения выпадения накипи наиболее экономичным на данном этапе является метод ввода «затравочных кристаллов». Испытания этого метода на промышленных дистилляционных установках опреснения морской воды дали хорошие результаты.

Исходя из условий работы турбокомпрессора в первом корпусе принята температура кипения раствора 108°C.

Т а б л и ц а 8

Удельные показатели работы выпарных термокомпрессионных установок

Наименование показателей	Единицы измерения	Однокорпусная	Двухкорпусная	Двухкорпусная с доупариванием	Трехкорпусная
Производительность по дистилляту	М ³ /ч	51,6	99,3	100,35	143,0
Расход электроэнергии	кВт-ч	38,1	26,0	28,35	21,6
Стоимость	коп/т	22,1	15,0	16,47	12,5
Расход оборотной воды	М ³ /т	0,07	0,0363	0,0359	0,025
Стоимость	коп/т	0,175	0,091	0,09	0,062
Стоимость основного оборудования	руб.	307,0	803,0	667,0	1729,0
Амортизационные отчисления	коп/т	12,1	16,5	13,5	24,7
Составляющая себестоимости 1 т выпаренной воды	коп/т	34,4	31,5	30,07	37,26

в) Вымораживающая установка

Вымораживающий процесс опреснения воды протекает при низких температурах, поэтому резко снижается коррозионное действие сточных вод на технологическое оборудование, а это позволяет применять более дешевые конст-

аа

рукционные материалы. Малые значения теплоты кристаллизации воды по сравнению с теплотой парообразования обуславливают энергетические преимущества вымораживающего процесса перед дистилляцией (табл. 9, 10, 11).

В первых вымораживающих установках раствор и хладагент разделялись теплопередающей стенкой. Эти установки были малоэффективны и малоперспективны. Применений контактного теплообмена между хладагентом и соленой водой в процессе вымораживания привело бы к полному исключению теплопередающей поверхности, что резко снизило бы стоимость оборудования и стоимость самого процесса опреснения воды. Это достигается при применении вакуумного вымораживания. В этом случае имеет место контактный теплообмен между водяным паром и водой, где вода является хладагентом. Отпадает необходимость в теплопередающей стенке, что обуславливает высокую степень теплопередачи при образовании льда. Возможны различные конструктивные решения процесса вакуумного вымораживания. В описываемой установке для охлаждения раствора и получения кристаллов льда испаряется часть раствора под вакуумом в камере вымораживания — кристаллизаторе. Процесс протекает при температуре замерзания раствора, равной приблизительно $1-2^{\circ}\text{C}$, что соответствует давлению $0,006 \text{ кГс/см}^2$. При низких температурах образуются большие объемы пара, которые могут быть удалены из кристаллизатора при помощи компрессора, парового эжектора и другими способами. В выбранной схеме применяются паровые эжекторы.

Другими важнейшими элементами схемы являются промывочно-сепарационный узел и узел получения пресной воды из льда. Весь процесс вымораживания протекает при адиабатических условиях, расход энергии пойдет в основном на компенсацию потерь холода. К недостаткам вакуум-вымораживающего процесса надо отнести два следующих момента:

1. Из-за весьма низкого давления габариты оборудования очень большие, и в такой крупной системе глубокий вакуум поддерживать будет затруднительно.
2. Невозможность получения полностью обессоленной воды.

В результате испарения воды в кристаллизаторе происходит концентрирование раствора. Чем больше степень концентрирования, тем ниже температура замерзания. При низких давлениях образуются большие объемы пара, для

их отсоса на эжекторы надо будет подавать большое количество рабочего пара. Степень концентрирования в установке принята 12-кратной. При этой концентрации температура кипения раствора ГС. При меньшей степени концентрирования объемы сточных вод останутся достаточно большими, что потребует дальнейшей упарки сточных вод в многокорпусной выпарной установке. При степени концентрирования раствора больше чем в 10—15 раз количество подаваемого рабочего пара на эжекторы возрастает, оборудование усложняется.

При концентрировании растворов более чем в 10—15 раз целесообразно применить комбинированную схему, при которой полученный по схеме вымораживания рассол подвергается доупарке в выпарном аппарате, а вторичные пары с доупаривателя используются в качестве рабочего пара в холодильной абсорбционной машине.

Т а б л и ц а 9

Удельные показатели работы вымораживающей установки

Наименование показателей	Единица измерения	На 170 м ³ воды	На 1 м ³ воды
Расход пара:			
часовой	т	12	0,07
стоимость	коп.		11
Расход оборотной воды:			
часовой	м ³	500	2,93
стоимость	коп.	—	7
Расход электроэнергии:			
часовой	кВт-ч	500	2,94
стоимость	коп.		1,7
Стоимость основного оборудования	тыс. руб.	400	—
Амортизационные отчисления	коп.	—	4,8
Составляющая себестоимость 1 м ³ воды	коп.	—	24,5

Таким образом, проектные проработки трех вариантов опреснительных установок для химкомбината показали, что наиболее перспективным способом опреснения в данных условиях является метод вымораживания с последующей доупаркой. Использование этого способа позволяет резко снизить расходы на опреснение вследствие его высокой экономичности, а также применить более дешевые конструкционные материалы вследствие величины коррозии при низких температурах.

Т а б л и ц а 10

Сводная таблица предварительных технико-экономических показателей трех вариантов рассмотренных установок

Наименование показателей	Единицы измерения	Многокорпусная выпарная установка	МО. * 1 C >> X S C	Вымораживающая установка
Расход тепла	ккал/м ³	0,081 X Ю ⁻³		0,034 X Ю ⁻³
Недовыработка электроэнергии на тепловом потреблении	кВт •	25,6	—	10,8
Расход охлаждающей воды	м ³ /м ³	5,7	0,036	2,94 -
Расход электроэнергии	кВт-ч/м ³	1,50	28,35	2,94
Вес технологического оборудования	т/м ³	2,33	2,88	3,94
Поверхность теплообмена	м ² /м ³	36,7	43,9	1,6
Площадь застройки	м ² /м ³	5,4	9,6	9,8

Т а б л и ц а 11

Свободная таблица стоимости энергоресурсов и оборудования

Наименование показателей	и н д и к с о р - н ы е показатели	о к о р - п о р - т а л ь н ы е показатели	и н д и к с о р - н ы е показатели	и н д и к с о р - н ы е показатели
Электроэнергия	коп/м ³	0,87	16,47	1,7
Тепло	коп/м ³	26,4	—	11,0
Охлаждающая вода	коп/м ³	14,3	0,09	7,0
Технологическое оборудование	руб/м ³ в	0,56	0,84	0,28
Составляющая себестоимости (без строительной части и КИПиА)	Х и д	53,0	34,2	25,3

проектирование и строительство вымораживающей установки в настоящее время не представляется возможным из-за неотработанности аппаратуры. Многокорпусная выпарная установка и установка с термокомпрессией по своим показателям примерно равноценны. Однако отечественная промышленность не выпускает пока необходимых турбокомпрессоров для осуществления схемы с термокомпрессией.

Наиболее отработанной как в технологическом, так и аппаратурном оформлении является многокорпусная выпарная установка. Поэтому проектом предусмотрено строительство на химкомбинате первой очереди опреснительной установки по схеме многокорпусной выпарки с предварительной водоподготовкой, обеспечивающей содержание солей в сточных водах не более 50 мг/л.

Конденсат с опреснительной установки в количестве около 8,5—9,0 тыс. м³ в сутки возвращается в качестве обессоленной воды на III ступень химводоочистки ТЭЦ (для подпитки котлов и для технологических целей в производствах поливинилхлорида, ацетиленов и т. д.).

Соответственно сокращается потребление свежей речной воды, из которой ранее предусматривалось получать обессоленную воду, и мощность химводоочистки ТЭЦ. Концентрированные рассолы с установки опреснения в количестве около 1,5—1,8 тыс. м³ в сутки перекачиваются на полигон захоронения.

§ 4. ПОЛИГОН ПОДЗЕМНОГО ЗАХОРОНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАССОЛОВ

В то время как при опреснении природных соленых вод не возникает проблемы ликвидации концентрированных рассолов, так как они сбрасываются обратно в источник соленой воды, при опреснении промышленных стоков такая проблема возникает. Проектом описываемого химкомбината предусмотрен для этой цели и построен полигон подземного захоронения. В целом проблема захоронения сточных вод промышленных предприятий в глубокие горизонты земли — это новый способ ликвидации сточных вод, не имеющих совершенных методов очистки.

Этой проблемой заинтересовались в последнее время во всех промышленных странах и в том числе в СССР. Первые результаты работ показали, что в принципе при наличии благоприятных геолого-структурных и гидрогеологических условий захоронение жидких промышленных отходов в глубокие горизонты земли вполне возможно и практически осуществимо. В настоящее время уже накоплен опыт и за рубежом, и в Советском Союзе. Так, в США ежедневно закачивается 3318 тыс. м³ стоков. В основном закачиваются стоки для поддержания пластового давления и нефтедобывающей и газодобывающей промышленности — ■К) ТЫС. поглощающих скважин. Для захоронения промыш-

ленных стоков в США имеется 150 скважин, и оно разрешено законом в 25 штатах, но только в двух штатах имеются разработанные для этих целей правила. Глубина скважин от 300 до 2000 м. Самая глубокая скважина 3658 м. Приемистость скважин в пределах от 500 до 2000 м³/сутки. Ок-риджская национальная лаборатория разрабатывает метод захоронения радиоактивных отходов в смеси с цементом на глубину до 300 м под давлением 150 атм. За шесть лет работы ими захоронено 15 300 м³ отходов. В штате Флорида захораниваются сточные воды производства нейлона в пласты известняков, содержащих соленую пластовую воду. Глубина скважин 450 м, давление нагнетания 15 атм, расход 6000 м³/сутки.

В Германии с 1925 года производится закачка сточных вод калийной промышленности; от трех заводов, находящихся в настоящее время в ФРГ, и от двух заводов, находящихся в ГДР. Стоки в количестве до 12 млн. м³ в год закачиваются на глубину 162 м. Дебит отдельных скважин 300—400 м³/ч. В некоторые скважины с 1944 года уже сброшено до 5,0 млн. м³ сточных вод. Закачанные стоки по пласту-коллектору изливаются в Балтийское море.

В Советском Союзе промышленные стоки идут так же, как и в США, и для поддержания пластового давления, и для захоронения. Комбинат «Куйбышевнефть» закачивает попутные нефтяные воды в поглощающие горизонты до 10 млн. м³ в год и для поддержания давления в нефтеносных пластах до 1,7 млн. м³ в год. Комбинат «Ставропольнефть» захоранивает воды первичной обработки нефти с 1955 года в поглощающие горизонты без предварительной очистки свободным наливом от 1,0 до 2,0 тыс. м³ в сутки через отдельные скважины. Однако в связи с недостаточной изученностью гидрогеологических условий в Сызрано-Заборовском месторождении эти воды стали проникать в вышерасположенные горизонты пресной воды. В этом же районе сточные воды удаляются в отработанные нефтеносные пласты и применяются для законтурного заводнения после предварительной очистки.

По своей направленности подземное захоронение промышленных стоков является санитарным мероприятием и служит делу улучшения санитарного состояния открытых водоемов, подземных источников водоснабжения, поверхности земли и в некоторых случаях атмосферного воздуха.

Однако все сточные воды захоронить невозможно, можно захоранивать только наиболее концентрированные и

опасные стоки. На полигонах захоронения в результате миграции при неправильном выборе гидрогеологических и санитарных условий и необоснованном технологическом режиме могут возникнуть нежелательные последствия:

выход стоков в открытые водоемы и на поверхность земли;

подсасывание стоков водозаборными сооружениями или нефтяными и другими скважинами;

загрязнение стоками месторождений полезных ископаемых;

выход стоков в водоносные горизонты.

Вопрос подземного захоронения должен решаться дифференцированно с тщательным рассмотрением следующих аспектов этой проблемы:

гидрогеологического (поиск и разведка гидрогеологических структур, изолированных от месторождений полезных ископаемых и подземных вод и от поверхности земли, а также обеспечивающих прием расчетного количества промстоков; разработка методики и теоретических основ гидрогеологии по захоронению);

физико-химического (изучение процессов взаимодействия закачиваемых стоков с пластовыми водами и горными породами для исключения выпадения осадка и закупорки пор и трещин);

санитарного (разработка методов прогнозирования движения стоков в пласте-коллекторе с учетом сопутствующих физико-химических явлений; обоснование размеров санитарно-защитных зон и способов контроля за процессом захоронения, обеспечение высокого качества всех работ по сооружению скважины);

технико-экономического (решается конкретно в условиях каждого полигона).

Подземное хранилище создается как комплекс подземных (пласт-коллектор, подстилающий и перекрывающий его водоупоры, нагнетательные, разгрузочные и наблюдательные скважины) и поверхностных сооружений (сбор, подготовка и закачка стоков, вспомогательные сооружения и санитарно-защитная зона). Основная задача подготовки сточных вод для захоронения состоит в удалении взвесей и корректировке pH. Для химкомбината по результатам разведочных гидрогеологических работ принято к строительству нерегулируемое подземное хранилище.

В проекте предусматривается захоронение в первые пять лет работы полигона до 6000 м³/сутки наиболее минерали-

зованных стоков (до ввода в эксплуатацию опреснительной установки) и в последующие 15 лет по 1800 м³/сутки концентрированных рассолов после упарки. При захоронении до 6000 м³/сутки отходов контур распространения по пласту за 30 лет эксплуатации отодвинется от центра закачки на 2,5—3,0 км. Скорость перемещения естественного потока подземных вод в пласте составит 0,01 м³/сутки.

Полигон захоронения имеет надземные сооружения по подготовке стоков и подземную часть, т. е. комплекс скважин и пласт-коллектор. Перед захоронением стоки подвергаются предварительной подготовке, при этом осаждаются соли кальция, раствор фильтруется для улавливания твердой дисперсной фазы, pH раствора приводится к 7—9, что совпадает с данными для пластовых вод. Осадок солей кальция перед захоронением переводится в раствор с помощью ингибированной соляной кислоты. Предусматривается также обработка скважин с целью восстановления их приемистости ингибированной соляной кислотой. Все эти мероприятия обеспечивают условия совместимости захораниваемых отходов с пластовой водой триасового и юрского горизонтов.

Выбранный для полигона район характеризуется следующими гидрогеологическими данными.

Полигон расположен в межкупольной впадине, расстояние от соляных куполов от 8 до 25 км.

В районе полигона имеются три основных водоносных горизонта:

1. Триасовый водоносный горизонт, залегающий на глубине 1680 м, с минерализацией пластовых вод до 140 г/л.
2. Юрский водоносный горизонт, залегающий на глубине 1000—1500 м, с минерализацией воды до 55 г/л.
3. Бучакский водоносный горизонт пресной воды, используемый для питьевого водоснабжения, залегающий на глубине 500—800 м.

В качестве пласта-коллектора для захоронения промстоков выбран триасовый горизонт, который подстилается непроницаемыми породами верхней перми и отделен от залегающего выше юрского горизонта, который является буферным, глинистой толщей отложений триаса мощностью около 165 м и являющейся региональным водоупором в пределах всей юго-восточной части Днепровско-Донецкой впадины; на участке хранилища пласт-коллектор характеризуется следующими данными:

Эффективная мощность 35 м
Эффективная пористость..... 7%
Проводимость 300 м²/сутки
Коэффициент пьезопроводности . . .5,10 м³/сутки

По расчетам радиус распространения стоков по пласту-коллектору составит через 20 лет 1850 м, а в дальнейшем стоки будут двигаться за счет естественного потока подземных вод со скоростью 9,8 м/год и достигнут ближайшего купола через 720 лет. К месту разгрузки триасового горизонта, находящегося за 56 км от полигона, стоки могут дойти через 5500 лет.

Проведенные впервые для химической промышленности многолетние всесторонние исследования и расчеты показывают, что в конкретных геологических условиях полностью обеспечивается санитарная безопасность захоронения стоков химкомбината в глубокие горизонты земной коры. Всего на полигоне захоронения имеются 3 нагнетательные скважины и 28 наблюдательных скважин, из которых 23 пробурены во время производства разведочно-поисковых гидрогеологических работ. Глубина нагнетательных скважин около 1800 м, диаметр труб лифтовой колонны для закачки рассола 146X7 мм. Давление на устье одиночной скважины составляет 11 атм, однако с учетом кольматации призабойной зоны за счет осаждения взвесей и т. д. давление поднимается до 22—27 атм. Поэтому давление нагнетания принято по проекту 25 атм.

§ 5. УСТАНОВКА ДООЧИСТКИ БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Как уже указывалось выше, основной задачей при решении вопросов водоснабжения и канализации при проектировании комбината являлось прекращение сброса сточных вод и загрязнений в водоемы и максимально возможное сокращение потребления свежей воды из источника водоснабжения. В связи с этим в составе предприятия предусматривается установка доочистки биологически очищенных сточных вод с возвратом очищенных сточных вод в систему промышленного водоснабжения промузла. Доочистка необходима для извлечения биохимически не окисляемых органических веществ и корректировки минерального состава, так как накопление солей в системе может **привести к инкрустации и коррозии технологического оборудования.**

Таким образом, установка доочистки сточных вод является производством по переработке биологически очищенных промышленных и бытовых сточных вод в воду, по своему качеству пригодную для подпитки системы промышленного водоснабжения предприятия. При этом следует отметить, что отсутствие в очищенной воде солей жесткости позволяет ликвидировать продувочные сбросы оборотных систем и тем самым еще более сократить потребление свежей воды.

Особенно большое количество работ по глубокой очистке сточных вод от растворенных органических загрязнений ведется в настоящее время в США (причем, как правило, для биологически очищенных бытовых сточных вод).

Широкое распространение для этой цели получил метод адсорбции органических веществ гранулированными активными углями. Этот метод проходит в настоящее время опытную проверку на крупных пилотных установках в Помоне, Вашингтоне, опытно-промышленной установке в Сан-Диего и на очистной станции близ озера Тахо. Мощность адсорбционной установки в Помоне 1100 м³/сутки. Установка состоит из пяти адсорберов диаметром 1,8 м и высотой 4,8 м каждый. Высота загрузки угля 2,9 м. Четыре адсорбера работают последовательно со скоростью фильтрования 17,1 м/ч и продолжительностью контакта в каждом фильтре 10 мин.

Первый фильтр задерживает грубо дисперсные примеси, поэтому его, а также резервный фильтр приходится ежедневно промывать обратным током воды. Остальные фильтры промывают по мере необходимости.

Для регенерации уголь периодически перегружают из фильтра в бункер, где он обезвоживается до 40—60%, затем шнековый транспортер подает его для прокаливании при температуре 927°С в шестиподовую печь. Продолжительность регенерации углекислым газом и паром 30 мин, цикл регенерации составляет 3—5 суток.

При прокаливании угля в печи адсорбированные органические вещества сгорают, благодаря чему восстанавливается пористость и адсорбционная способность угля. Потери угля 6—10%. Стоимость очистки составляет 2,38 цента за 1 м³ для установок производительностью 38 тыс. м³/сутки. Снижение ХПК сточных вод составляет от 43 до 9,4 мг О₂/л.

Трехлетняя эксплуатация установки в Помоне показала,

что фильтрация сточной воды перед подачей ее на адсорбционные колонны не обязательна.

Узел сорбционных фильтров пилотной установки в Вашингтоне производительностью 380 м³/сутки состоит из четырех последовательно работающих колонн диаметром 1,1 м, загруженных первоначально гранулированным углем «Atlas» крупностью зерен 0,35—1,39 мм на высоту 1,9 м и одной запасной колонны. Продолжительность контакта воды с загрузкой 32—35 мин, рабочее давление 3,5 атм. В фильтрах предусмотрена противоточная и поверхностная промывка. Первую колонну промывают ежедневно, по мере отработки загрузки изменяют последовательность работы адсорберов.

Сорбент указанного фракционного состава обеспечивает удовлетворительные показатели по удалению органических веществ (примерно 0,133 кг/кг).

Более полному использованию адсорбционной емкости фильтров препятствовало отложение в загрузке жира и образование на частицах угля биологической пленки, что создавало в фильтре большие потери напора. Кроме того, жир и биопленка способствовали слипанию частиц угля, вследствие чего в загрузке появлялись каналы для протока воды. Удалить их промывкой не удавалось, и частицы угля слипались в комочки размером 12,5—25 мм и вымывались из колонны.

Из-за наличия в загрузке мелких фракций угля нельзя было применить промывку достаточной интенсивности. Даже при интенсивности промывки 4,6—6,3 л/с/м² происходил большой вынос мелких фракций.

Гидравлическая промывка концентрировала также мелкие частицы угля на поверхности загрузки, увеличивая потери напора; 95% общей потери напора в фильтре приходилось на верхний слой толщиной 15 см.

В результате на установке в Вашингтоне пришлось применять активированный уголь более крупных фракций: 0,41—4,59 мм.

На опытно-производственной установке в Сан-Диего производительностью 7600 м³/сутки три напорных последовательно работающих сорбционных фильтра снижают ХПК с 30 до 5 мг О₂/л. Расход угля составляет 42 кг на 1000 м³ отработанной воды. Отработанный уголь не регенерируют, а заменяют новым. Продолжительность работы между перегрузками 150 суток.

(11АУ) находится на более ранней стадии разработки. Проблемы контактирования ПАУ и сточной жидкости, разделения сорбента и воды и регенерации сорбента еще окончательно не решены, нет пока данных по экономике процесса.

Технологическая схема использования ПАУ проверена в США на немногих опытных установках, одна из которых производительностью 55 м³/сутки находится в Либаноне. Отработанный уголь с влажностью 90 % перегружается в печь, где он регенерируется при температуре 870°C. Стоимость регенерации составляет около двух центов за фунт. Из других способов регенерации, опробуемых в настоящее время, следует отметить микроволновой нагрев или нагрев в псевдооживленном слое. Экономических показателей этих способов пока еще нет.

В США имеется несколько проектов крупных промышленных установок по адсорбционной очистке сточных вод.

В связи с этим важной и сложной проблемой глубокой очистки сточных вод является их обессоливание. Обессоливание биохимически очищенных сточных вод в США находится еще на стадии исследований в полупроизводственных условиях. Установлены лишь основные параметры процесса и получены предварительные экономические показатели. В частности, рассматриваются методы гиперфильтрации, ионного обмена и электродиализа.

Обессоливание гиперфильтрацией проверяется на аппаратах типа рулон и аппаратах с трубчатыми мембранами.

Для обессоливания сточных вод разрабатывают новые иониты, а также новые технологические схемы применения ионитовых фильтров. В частности, на полупроизводственной установке в Сан-Диего производительностью 300 м³/сутки проверен процесс Desal — трехступенчатая деионизация с применением слабоосновного анионита Эмберлайт уРА-68 в бикарбо- и гидроксильной форме. Эффект очистки на установке при первоначальном содержании солей 1100 мг/л составляет около 60%. Опытные установки имеются также в Помоне, Либаноне и т. д. Стоимость обес(о)ливания при ионном обмене составляет около 5 центов/м³.

А. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИНЯТОГО МЕТОДА ДООЧИСТКИ

Перечень основных технологических стадий:

- а) получение активированного микропористого антрацита;
- б) адсорбция органических соединений на активированном антраците;
- в) регенерация сорбента;
- г) ионообменная корректировка минерального состава;
- д) регенерация отработанных ионообменных смол;
- е) получение гранулированных азотных удобрений из регенерационных растворов стадии ионного обмена.

а) Получение активированного микропористого антрацита

Получение микропористого активированного угля производится из предварительно раздробленного и отсеянного антрацита фракцией 0,25—1 мм в печах конструкции Института газа АН СССР. Процесс активации ведется в кипящем слое смеси дымовых газов и водяного пара при температуре 830—900°С, причем основной нагрев угля происходит за счет излучения тепла сгорания газов через верхний свод печи, что приводит к более экономичному использованию тепла. Процесс ведется непрерывно; это является одним из основных преимуществ аппаратов с кипящим слоем.

В аппаратах с неподвижным слоем трудно поддерживать и регулировать равномерный температурный режим; коэффициент теплопередачи в аппарате с неподвижным слоем ниже, чем в аппаратах с кипящим слоем; в последних исключены местные перегревы, облегчается загрузка и выгрузка угля и т. д.

К недостаткам аппаратов с кипящим слоем следует отнести повышенную эрозию оборудования.

Получаемый по данному методу активированный антрацит обладает целым рядом преимуществ по сравнению с промышленными гранулированными активированными углями, применявшимися при очистке сточных вод. (Таким, как КАД-иодный, СКТ, БАУ, АР-3, АГ-5). Его объемный вес 400 кг/м³, объем адсорбционных пор 0,6 см³/г (в **1,5 раза больше**, чем у промышленных углей), удельная поверхность 700 мг/г. Удельный расход (доза, г/л) активирован-

ного антрацита при доочистке сточных вод в несколько раз меньше, чем у промышленных углей.

Преимуществом применяемых микропористых антрацитов является также значительно более быстрое достижение адсорбционного равновесия при применении их для адсорбции органических веществ из водных растворов, чем у промышленных углей. Скорость адсорбционного поглощения, а следовательно, и время контакта сточных вод с сорбентом составляет максимально 15 мин, что в 1,5—2 раза меньше, чем, например, у углей марок КАД, БАУ и др. в сопоставимых условиях (диаметр зерен 0,25—1 мм). Здесь следует подчеркнуть, что промышленные активированные угли не выпускают с размером зерен 0,25—1 мм. Выпускаемые угли имеют диаметр зерен от 2,0 до 6,0 мм, а пылевидные угли — 0,05 мм.

Одной из существенных особенностей является то, что дозирование микропористого антрацита производится в сухом виде непосредственно на зеркало очищаемой воды в адсорбционном аппарате (на зеркало воды над псевдоожиженным слоем).

Как известно, перекачивание суспензии активированных углей ведет к их быстрому истиранию в камерах насосов и трубопровода. Пневмотранспорт и сухое дозирование значительно уменьшают потери угля от истирания, но не могут быть применены при адсорбции из водных растворов в аппаратах непрерывного действия, так как активированные угли медленно пропитываются водой и долго плавают на поверхности. Причина этого явления в заполнении воздухом крупных (адсорбционно-неактивных) пор углей.

Примененный в данном проекте микропористый антрацит лишен таких пор и вследствие этого пропитывается водой в течение 0,5—2 мин, что позволяет применять сухое дозирование. Микропористый антрацит погружается в воду с большой скоростью, через минуту осаждаются 100% микропористого антрацита, в то время как даже через 15 мин угли БАУ и КАД-иодный погружаются менее чем на 50%.

Это и позволило применять микропористый антрацит в противоточном взвешенном слое при очистке сточных вод.

Следует указать на разницу в стоимости активированных промышленных углей и себестоимости микропористого антрацита. Как видно из таблицы «Оптовые цены на актив-

ные угли» по преискуранту 05-01, введенному в действие с 1 января 1972 года, цена промышленных активированных углей составляет от 420 (КАД-иодный) до 1200 руб за тонну (АРТ-2), тогда как себестоимость микропористых антрацитов составляет от 120 до 140 руб за тонну. Экономический эффект от применения этих адсорбентов становится еще более существенным, если учесть соотношение в дозах углей, обеспечивающих одинаковый эффект очистки.

б) Адсорбция органических соединений на активированном антраците

Адсорбционная очистка сточных вод от органических загрязнений осуществляется в адсорберах с псевдооживленным слоем сорбента. Вода поступает снизу вверх, микропористый антрацит — сверху вниз.

Применение аппаратов с псевдооживленным слоем сорбента позволяет осуществить непрерывный процесс. Кроме этого, аппараты с псевдооживленным слоем лишены всех недостатков, которыми характеризуются аппараты со стационарным слоем (в частности, аппараты в американских установках, описанных выше). Гидравлические условия прохождения жидкости и сорбента в противотоке значительно лучше, так как исключается образование каналов, вынос пыли (и повышение в связи с этим сопротивления), отложение жировых и биологических пленок в массе сорбента. Очищенная вода из верхней части аппарата отводится на последующую очистку, а отработанный уголь с помощью эрлифта из нижней части аппарата отправляется на регенерацию.

в) Регенерация сорбента

Восстановление адсорбционных свойств угля после насыщения органическими веществами осуществляется термическим способом в печах с кипящим слоем при температуре 600—700°C. Конструкция печи незначительно отличается от конструкции печи активации. Аппаратура и процесс регенерации обладают всеми преимуществами процессов в кипящем слое, описанных выше.

Существенной особенностью процесса регенерации, осуществленного в данной установке, является использование **тепла** отходящих газов печей активации. Утилизация **тепла** значительно повышает экономичность процесса.

И

li процессе регенерации происходит выгорание органических загрязнений и одновременно деактивация угля, генерированный уголь после охлаждения возвращается на стадию адсорбции.

г) Ионообменная корректировка минерального состава

Корректировка минерального состава очищенных от органических загрязнений сточных вод осуществляется методом ионного обмена на катионите КУ-2 для освобождения от катионов кальция, магния и натрия и на второй ступени на слабоосновном анионите АН-22 для извлечения ионов SO_4 .

Процесс проводится на ионообменных фильтрах периодического действия.

Особенностью применяемого процесса является использование для регенерации ионообменных смол концентрированных растворов азотной кислоты и аммиака.

Регенерация осуществляется таким образом, что расходные нормы реагентов превышают стехиометрические всего в 1,5—3,0 раза, в то время как при обычных регенерациях с применением серной или соляной кислот и щелочи по СНиП нужен почти пятикратный избыток реагентов в сравнении со стехиометрией.

В результате регенерации смол образуется смесь азотнокислых и аммонийных солей 27—30%-ной концентрации.

В результате смещения катионного и анионного регенерационных растворов происходит их взаимная нейтрализация, в результате которой в осадок выводится $CaSO_4$, а в растворе остается смесь солей, представляющая собой концентрированные азотные удобрения, которые перерабатываются на следующей стадии.

д) Получение гранулированных азотных удобрений из регенерационных растворов стадии ионного обмена

Образующиеся в результате стадии ионного обмена концентрированные регенерационные растворы направляются на получение гранулированных азотных удобрений. Процесс получения азотных удобрений проходит в одном аппарате — в грануляторе-сушилке. Процесс ведется в кипящем слое, тепловой режим при этом обладает значительно лучшими показателями, чем традиционное получение гранулированных удобрений в гранд-башнях.

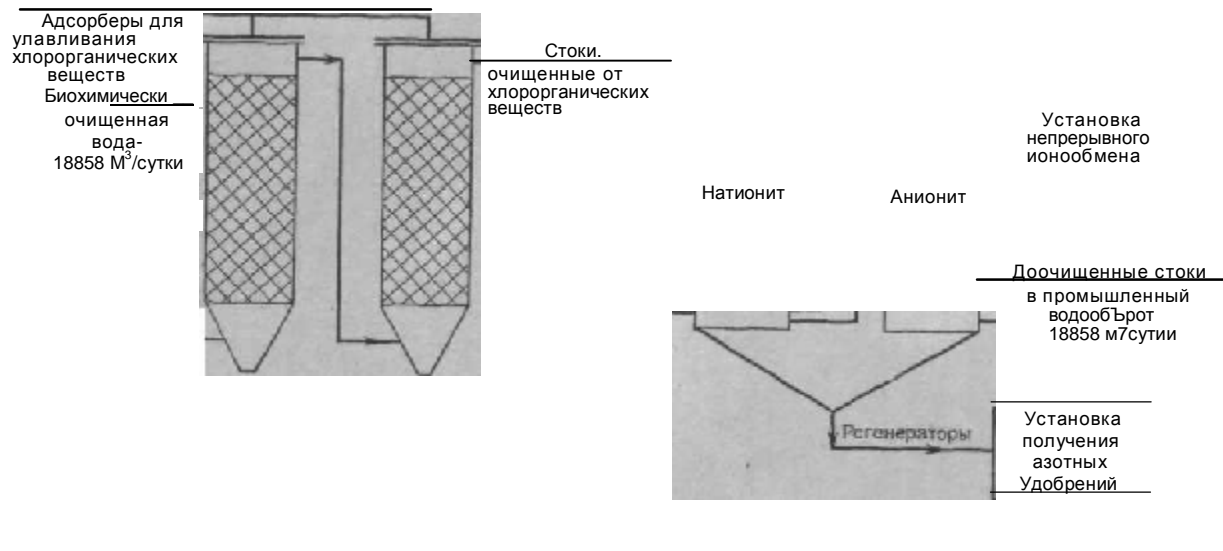


Рис. 2. Установка доочистки биохимически очищенных сточных вод

Сушка производится в верхней части аппарата в струе H_2O газов, проходящих вместе с раствором удобрений форсунку специальной конструкции. Температура H_2O газов 700°C . Дымовые газы поступают в грануляционную сушилку из печи, где сжигается природный газ совместно с сухой угольной пылью (отходом от дробления антрацита) и мокрой пылью — отходом от стадии адсорбции.

Высушенные в верхней части аппарата удобрения гранулируются в нижней части аппарата, в зоне кипящего слоя в токе воздуха при температуре 130°C . Горячий воздух подается из теплообменника, где для его нагрева используется тепло отходящих газов печи регенерации. Таким образом, в установке предусмотрена максимальная утилизация тепла.

Полученные гранулы удобрений размером 2—4 мм охлаждаются в охладителе в кипящем слое воздуха до температуры 30°C и затем производится их затаривание в полиэтиленовые мешки.

Удобрения, получаемые на установке, имеют следующий состав:

Ca (ШЗБ)	10%
NaNO_3	11%
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	3%
NH_4NO_3	68%
Вода	До 1%

Присутствие в составе удобрений нитратов кальция и магния, по зарубежным данным, заметно уменьшает давление воды над раствором NH_4NO_3 , т. е. снижает гигроскопическую точку. Качество гранул аммиачной селитры заметно улучшается при добавлении в раствор или плав $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Эта добавка внедрена в промышленность, например, английской фирмой Ай-Си-Ай (патент США 30179, 1962 год).

Таким образом, комплексность получаемых удобрений способствует улучшению их физических свойств.

Принципиальная схема установки доочистки сточных вод приведена на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Внедрение комплексной схемы очистки и использования сточных вод только на рассматриваемом комбинате позволит:

- ежегодно экономить 44,1 млн. т свежей воды;
- уменьшить капитальные затраты на строительство объектов водоснабжения и канализации на 36%;
- получить годовой экономический эффект от экономии капитальных вложений и выпуска дополнительной товарной продукции в размере около 4,5 млн. руб.
- сократить эксплуатационные затраты на подачу воды из реки, снизить себестоимость продукции на 1,14 млн. руб. в год;
- высвободить несколько тысяч гектаров плодородных земель за счет исключения строительства водохранилищ.

Кроме того, значительно улучшатся социально-бытовые и санитарно-гигиенические условия в районе комбината.

ОГЛАВЛЕНИЕ

•сто предисловия	3
Рдение	4
I. Общие сведения о системах водоснабжения и канализации комбината	8
■ Мiа II. Локальные очистные установки и локальные водоротные системы загрязненных сточных вод в отдельных производствах	15
§ 1. ТЭЦ химкомбината	1"
§ 2. Производство хлора и каустической соды диафрагменным методом	'«
а) Корпус выпарки электролитических щелоков . . .	16
б) Корпус электролиза и очистки рассола	1^
в) Карбонизация рассола	1'
г) Улавливание абгазного хлора в хлорном и хлорперерабатывающих производствах	18
д) Установка выделения избыточного сульфата натрия из рассола	9
§ 3. Производство суспензионного поливинилхлорида (ПВХ).....	19
§ 4. Очистка и использование сточных вод производства ацетилена . . .	20
П л а в а III. Общекомбинатские установки и сооружения по очистке и использованию сточных вод и отходов производства	24
§ 1. Общекомбинатские биохимические очистные сооружения	24
§ 2. Установка по получению белково-витаминного концентрата из активного ила	26
§ 3. Установка опреснения сточных вод	28
а) Выпарная установка	33
б) Установка с термокомпрессией	35
в) Вымораживающая установка	36
§ 4. Полигон подземного захоронения концентрированных рассолов	40
§ 5. Установка доочистки биологически очищенных сточных вод	44
А. Характеристика принятого метода доочистки . . .	48
а) Получение активированного микропористого антрацита	48
б) Адсорбция органических соединений на активированном антраците	50
в) Регенерация сорбента	50
г) Ионообменная корректировка минерального состава	51
д) Получение гранулированных азотных удобрений из регенерационных растворов стадии ианного обмена	51
Заклучение	54