

О НАПРАВЛЕНИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Студ. Чернявская Е.В., студ. Булавко Н.М.,
проф. Абаев Г.Н., доц. Андреева Р.А.,
инж. Киреев В.А., инж. Моисеенко Л.П. (ПГУ)

Как известно [1], производство синтетических акриловых волокон основано на процессах полимеризации и сополимеризации мономеров, среди которых ведущее значение занимает акрилонитрил, метилакрилат и другие мономеры акрилового ряда.

В свою очередь, существующие производства мономеров акрилового ряда: акрилонитрила и метилакрилата в промышленности связано с образованием сульфированных, акриловых полимеров и сульфатсодержащих стоков.

Для переработки сульфатсодержащих стоков акрилатов, полученных эфированием, с применением H_2SO_4 , в середине 70-х годов [2] было найдено удачное решение по выделению из них сульфата аммония методом их последовательной нейтрализации и ступенчатой, вакуумной кристаллизации. Сульфат аммония [СА] используется как азотистое удобрение. Сульфатсодержащие стоки производства нитрилакриловой кислоты не могут быть переработаны в сульфат аммония по аналогичной технологии из-за содержания в них цианистых соединений с концентрацией более 1500 р.р.т. При переработке стоков производства метилакрилата в СА, вследствие наличия водорастворимой полимерной органики и особенностей равновесия, не удается выделить весь сульфат аммония, содержащийся в системе, что приводит к организации рецикла и, в конечном итоге, накоплению органики в системе. Через 10-20 дней непрерывной работы цеха по выделению сульфата аммония, из-за накопления органики в системе, кристаллизация и выделение сульфата аммония, фактически прекращается, что приводит к остановке системы и сливу всего ее содержимого. После освобождения системы от накопившейся органики, система переработки сульфатсодержащих стоков запускается вновь.

Таким образом, как в производстве НАК, так и при переработке стоков метилакрилата образуются не утилизируемые сульфатсодержащие стоки, которые выводятся из технологической системы и далее подвергаются уничтожению сжиганием.

В таблице 1 представлены характеристики сульфатсодержащих стоков производства НАК и цеха сульфата аммония ПО "Полимир" (г. Новополоцк).

Таблица 1. Характеристики сульфатсодержащих стоков ПО "Полимир"

NN	Наименование стоков	Состав стоков			Количество образующихся т/год	Расход топлива на сжигание стоков, т/год	Кол-во образующих окислов серы и азота, т/год
		органика C ₁ %	СА C ₂ %	H ₂ O %			
1	Стоки пр-ва НАК	3-5	5-7	100- C ₁ - C ₂	160000	8000	(20-25)·10 ³
2	Стоки цеха СА	10-30	30-10	100- C ₁ - C ₂	16000		

Как видно из таблицы 1, сжигание сульфатсодержащих стоков приводит не только к уничтожению полезных продуктов: водорастворимой полимерной органики и

сульфата аммония, затратам топлива на сжигание обводненных стоков, но и к образованию значительных количеств вредных окислов азота и серы, загрязняющих окружающую среду.

На кафедре химической техники Полоцкого госуниверситета, в течение ряда лет ведутся НИР по поиску путей квалифицированной и наиболее эффективной утилизации сульфатсодержащих стоков акрилатных производств.

Совместная растворимость СА и полимерной органики в воде рассмотрена в диссертации Кури Хамида [3] и представлена на рис. 1.

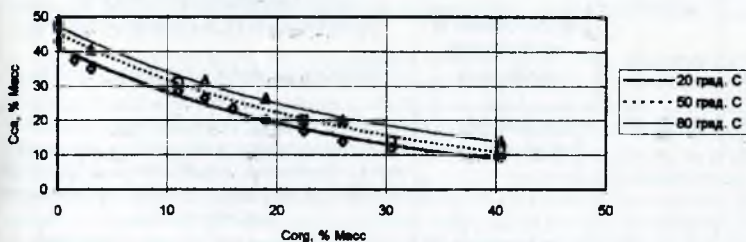


Рис.1 Зависимость концентрации СА от содержания органических веществ в метанолном растворе

Как видно из рисунка, увеличение содержания полимерной органики в растворе приводит к снижению растворимости в нем СА. Эти результаты зависят от температуры и могут быть описаны уравнением:

$$C_{CA} = B_0 + B_1 \cdot C_{орг} + B_2 \cdot C_{орг}^2 \quad (1)$$

где $B_0 = f(t)$.

Изучение и переработка сульфатсодержащих стоков акрилатных производств обуславливают применение оперативного контроля состава сульфатсодержащих стоков.

Существующие аналитические и химические методы определения состава (например, высушиванием и определением SO_4^{2-} с помощью $Ba(OH)_2$ длительны, либо дают ошибочный результат. Поэтому в диссертации В.А. Киреева [4] был разработан экспресс-метод инструментального определения состава сульфатсодержащих стоков с использованием показателей плотности раствора (ρ) и его показателя преломления (η).

Согласно разработанному методу, концентрация полимерной органики и СА вычисляются по уравнениям:

$$CA = 370 \rho - 734,4 \eta + 610 \quad (2)$$

$$C_{орг.полимер} = 897,6 \eta - 242,2 \rho - 956,3 \quad (3)$$

В случае изменения характеристик анализируемой органики методика и коэффициенты уравнений должны быть откорректированы.

В таблице 2 представлены основные изученные направления переработки сульфатсодержащих стоков. Как видно из таблицы 2, к настоящему времени в разработке вариантов утилизации сульфатсодержащих стоков удалось получить положительные результаты в случаях:

- 1) применения нейтрализованных стоков как компонента комплексного пластификатора бетонных смесей;
- 2) использования кислых сульфатсодержащих стоков для поддержания pH при метаногенезе органосодержащих отходов.

Таблица 2. Основные направления и результаты переработки сульфатсодержащих стоков

№№	Наименование стоков	Направления переработки	Результаты исследования
1	Стоки производства НАК	Пластификатор для бетонных смесей регулирование pH метаногенеза метаногенез	Найдены условия синтеза и принципа аппаратного оформления, нейтрализующие агенты. Пластификатор имеет посредственные потребительские свойства. Регулирование pH в процессе возможно. Условия анаэробной переработки стоков не найдены
2	Стоки СА	пластификатор для бетонных смесей регулирование pH метаногенеза метаногенез	Найдены условия синтеза и принципы аппаратного оформления, нейтрализующий агент. Наилучшие потребительские характеристики достигаются в составе комплексного пластификатора. Регулирование pH в процессе возможно. Условия анаэробной переработки стоков не найдены.

На рис.2 представлена зависимость подвижности бетонных смесей от состава комплексного пластификатора [5]. Вторым компонентом комплексного пластификатора является сульфированная тяжелая смола пиролиза [5]. Как видно из рис.2, оптимальные характеристики комплексного пластификатора по подвижности бетонных смесей достигаются при соотношении ТСП: "стоки" = 4:1.

Однако, оба этих направления пока не могут иметь применения, т.к.

- из-за значительных капложений пока не реализуется производство комплексного пластификатора для бетонных смесей;
- по той же причине, в промышленности пока не реализуется комплексная переработка органосодержащих отходов.



Рис.2. Влияние состава комплексной добавки на подвижность цементного теста

Кроме того, в обоих случаях, для регулирования pH-добавки и комплексного пластификатора не требуется всего реального количества образующихся сульфатсодержащих стоков.

Необходимо признать, что еще меньший прогресс достигнут при переработке сульфатсодержащих стоков производства НАК. Поэтому дальнейшая исследовательская работа может развиваться в направлении реализации уже достигнутых

положительных результатов и в поиске новых, более эффективных и легко реализуемых путей утилизации сульфатсодержащих стоков.

С этой целью была предпринята попытка выделения полимерной органики из стоков высаливанием их СА. В случае положительных результатов, появлялась возможность отделения (полного или частичного) полимерной органики от раствора СА и возвращения его для производства СА. Для маточников цеха сульфата аммония и производства НАК был получен положительный результат. Было установлено, что при пересыщении системы СА, полимерная органика выпадает из раствора. При этом полимерная органика не может быть отделена отстоём, т.к. она располагается в системе в виде хлопьев.

Исследования показали, что высолённая органика может быть отделена от маточного раствора фильтрованием, при условии предварительной коалесценции полимерной органики перед фильтром с помощью специальных насадок.

Установлено, что для эффективного высаливания полимерной органики из насыщенных растворов (время вываливания - несколько часов) концентрация органики должна быть не более 6-8 % вес. Если $C_{орг} > 10$ % высаливание практически не идет. Применение метода высаливания полимерной органики из насыщенных растворов позволит осуществить ее постоянный вывод из системы и организовать непрерывный процесс получения сульфата аммония. Выделенная полимерная, водорастворимая органика может быть использована в ранее установленных направлениях (комплексный пластификатор для бетонных смесей, регулирование pH стадии метаногенеза органосодержащих отходов). В крайнем случае, выделенная водорастворимая полимерная органика может быть подвергнута переработке в системе очистных сооружений или посредством сжигания. Возможен поиск и новых направлений применения выделенной полимерной органики.

Для сульфатсодержащих стоков производства НАК важно найти такие технические решения, которые бы исключали токсичность конечных продуктов и тем более СА, используемого в качестве удобрения.

Литература:

1. Справочник нефтехимика под ред. С.К. Огородникова, т.2, Химия, 1978, с.285.
2. Лобашов К.А., Кузнецова А.С., Комарова Н.А., Вилков Е.А. Улучшение технологии переработки отработанной серной кислоты в производстве акриловых эфиров. Хим. промышленность, N 9, 1978, с.674-679.
3. Кури Хамид. Моделирование равновесных стадий синтеза комплексного пластификатора из отходов производства мономеров. Дис.канд.техн.наук. Новополоцк, 1994.
4. Киреев В.А. Моделирование процесса переработки сульфатсодержащих отходов производства акриловых мономеров. Дис.канд.техн.наук, Новополоцк.
5. Киреев В.А. Синтез комплексного пластификатора для бетонных смесей из отходов ПО "Полимир". Материалы, технологии, инструмент, Беларусь, 1996 N 3.