

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №1, 2011 Химический журнал Армении

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.943:546.133,1:628.314.2

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА
ХЛОРОПРЕНА ИЗ БУТАДИЕНА И ЭЛЕКТРОЛИЗА ПОЛУЧЕННОГО
РАССОЛА

Г. С. ГРИГОРЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул А.Манукяна,1
Факс: (37410) 554541; E-mail: amalkhasyan@ysu.am

Поступило 15 XI 2010

Разработана пилотная лабораторная установка электролиза раствора хлорида натрия для получения газообразного хлора и раствора едкого натра из очищенных хлорированием сточных вод производства хлоропрена из бутадиена. Работа установки испытана в непрерывном режиме. Раствор едкого натра используют для получения хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-дихлор-1-бутена. Отработанные сточные воды очищают от органических примесей газообразным хлором и полученный рассол используют для производства хлора и каустической соды. Эксперименты подтверждают возможность промышленного производства хлора и едкого натра и производства хлоропрена из бутадиена по замкнутому циклу водо- и солепотребления.

Рис. 1, библи. ссылок 5.

В производстве хлоропрена из бутадиена одним из побочных продуктов являются сточные воды. Сточные воды образуются на стадии дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен [1].



Солесодержащий сток, вытекающий из реактора дегидрохлорирования, подвергается отстаиванию, декантации и пароотгону, после чего в составе сточных вод остается 220 ± 40 г/л хлористого натрия, 40 ± 10 г/л едкого натра и 2700-4600 мг/л хлорорганических примесей. При пересчете на общий органический углерод (ООУ) это соответствует 1200-

2000 мг/л, в том числе 100-300 мг/л составляют мелкодисперсные органические загрязнения (МОЗ). Основными компонентами загрязнений сточных вод являются α - и β -хлоропрены, монохлорбутены, ацетальдегид, 3,4-ДХБ-1, димеры хлоропрена и другие соединения.

Комплекс очистных сооружений не работал с начала эксплуатации (1981г) из-за ошибок проекта. Производство хлоропрена сбрасывало сточные воды в канализацию практически без очистки. Однако современное природоохранное законодательство Армении не допускает сброса в реки токсичных веществ. Поэтому необходимо усовершенствование технологии производства хлоропрена.

Если бы сточные воды не содержали органических загрязнений, их можно было бы утилизировать методом электролитического получения хлора и едкого натра [2]. Однако из-за присутствия растворённых и взвешенных непредельных хлорорганических примесей использовать сточные воды в электролитических процессах невозможно. Хлоропрен, α -хлоропрен, ацетальдегид и монохлорбутены полимеризуются и забивают асбестовую диафрагму электролизера, что ведет к остановке процесса электролиза. Из-за этого сточные воды после отстаивания сливают в канализацию, нанося невосполнимый ущерб окружающей среде. Кроме того, предприятие теряет со сточными водами очищенный хлорид натрия в количестве, примерно равном выработке хлоропрена.

Максимально допустимое содержание растворенных в воде органических веществ, допустимое для процесса электролиза хлорида натрия, составляет 50 мг/л.

Для очистки сточных вод производства хлоропрена из бутадиена от органических загрязнений нами ранее был разработан метод «влажного сжигания» органических примесей гипохлоритом натрия с воздухом в присутствии катализаторов межфазного переноса [3,4]. Однако для технологического оформления процесса очистки сточных вод использование разбавленного раствора гипохлорита натрия (концентрация примерно 10-12%) оказывается нецелесообразным вследствие разбавления очищаемого стока примерно на 10%, снижения температуры реакции «влажного сжигания» ниже оптимальной, заметной «газовки» на опытной установке из-за барботажа воздуха.

Указанные недостатки отсутствуют в методе «влажного сжигания» растворенных и взвешенных органических загрязнений сточных вод хлоропрена газообразным хлором в щелочной среде. Главным преимуществом нового метода является возможность проведения технологического процесса при температуре очищаемого стока (90-96°C), без разбавления сточных вод раствором гипохлорита и без подачи соокислителя – воздуха [5].

В то же время проведенные работы не дают ответа на вопрос, возможно ли повторное использование очищенных сточных вод для элек-

тролитического производства хлора и едкого натра. Задачей настоящего исследования является разработка и испытания лабораторной пилотной установки по очистке сточных вод производства хлоропрена из бутадиена, получение рассола для электролиза и испытание технологии электролиза очищенного рассола с получением электролитического раствора едкого натра («электрощелочь») и газообразного хлора.

Экспериментальная часть

Аналитический контроль

Концентрацию рассола, «электрощелочи» и сточных вод измеряют по плотности раствора в интервале 1,10-1,30 г/см³. Концентрацию едкого натра определяют титрацией 1 н HCl. Концентрацию гидрокарбоната натрия в обработанном хлором растворе хлорида натрия определяют нефелометрическим методом на приборе «ФЭК 56М» с использованием калибровочных графиков.

Для определения в сточных водах ООУ используется лабораторный хроматограф «Цвет-100» со специальной пиролитической приставкой. Прибор состоит из реактора сжигания пробы на катализаторе окиси меди при 800°C, реактора гидрогенизации на никелевом катализаторе пиролитических газов до метана при 350°C и хроматографа с детектором ионизации в пламени (ДИП). Калибровку прибора в интервале 0-4000 мг/л ООУ выполняют на водных растворах сахарозы по стандартной методике.

Хроматографическое определение органических загрязнений сточных вод выполняют на приборе ГЖХ «ЛХМ-80», с детектором ДИП, стальные колонки 3(3000 мм, неподвижная фаза – 25% полиэтиленгликольадипината на диатомитовом кирпиче 0,15 мм.

Обсуждение результатов

Пилотная установка состоит из трех последовательно работающих аппаратных блоков. Первый блок – лабораторная установка технологического процесса электролиза раствора хлористого натрия с получением хлора и каустической соды. В состав установки входят специально изготовленный лабораторный электролизер, выпрямитель переменного тока, трансформатор, термостат У-3, лабораторное стеклянное оборудование и арматура.

Второй блок – лабораторная установка получения модели сточных вод из 20-24% растворов NaCl и жидких отходов производства хлоропрена.

Третий блок – установка очистки стоков. Это процессы хлорирования, отстаивания и декантации очищенных сточных вод от осадка кар-

боната натрия, добавление хлорида натрия до концентрации насыщения, регулировка pH готового рассола до нормы для процесса электролиза.

Четвертый блок – комплекс аналитических приборов и методик для контроля нормативных показателей загрязненных, очищенных сточных вод и готового рассола для электролиза. Основными из них являются определение концентраций ООУ , NaCl , NaOH , NaHCO_3 , NaOCl , NaClO_3 и pH.

Описание работы электролизера

Электролизер (поз.3) представляет собой аппарат, состоящий из катодной и анодной камер, разделенных асбестовой диафрагмой и изготовленный из нержавеющей стали. Катод и анод изготовлены из титанового просечного листа, на анод нанесена окись рутения. Поверхности диафрагмы, катода и анода равны по 200 см^2 . Объемы катодной и анодной камер равны 850 см^3 . Катодная и анодная камеры отделены асбестовой диафрагмой толщиной около 5 мм нанесенной на стальную сетку и помещенной внутри резиновой рамки. Электроэнергию ($3,5 \text{ W}$) подают на электролизер через трансформатор (поз.1) и выпрямитель (поз.2). Для обогрева в две камеры из термостата (поз.4) подают горячую воду. «Электрощелочь» отбирают через верхний или нижний штуцеры катодной камеры. Анодная камера через нижний штуцер соединена со стеклянным уровнем. Рассол перед подачей в электролизер фильтруют через марлю, подкисляют HCl до pH 3-5, перемешивают для удаления CO_2 . Рассол подают в анодную камеру через верхний штуцер, отбор из католита «электрощелочи» и подачу свежего рассола в анолит выполняют одновременно. Уровни католита и анолита регулируют уровнем жидкости в стеклянных гидрозатворах на линиях отвода хлора и водорода. К штуцерам отбора хлора и водорода присоединяют стеклянные каплеотбойники и гидрозатворы, уровень воды в гидрозатворе на линии хлора на $30-40 \text{ мм}$ выше, чем на линии водорода. Перед пуском электролизер и рассол нагревают горячей водой (96°C) из термостата, заполняют катодную и анодную камеры рассолом на $20-30 \text{ мм}$ выше уровня диафрагмы. Затем включают ток, и начавшийся процесс электролиза контролируют по показанию амперметра, барботажу хлора и водорода в гидрозатворах и по концентрации NaOH в католите. После достижения концентрации NaOH 120 г/л реакцию ведут в непрерывном режиме: из католита порциями отбирают «электрощелочь», а из напорной емкости (поз.9) через мерник в анодную камеру с той же скоростью подают свежий рассол.

Описание процесса очистки сточных вод

Модельный сток производства хлоропрена из бутадиена должен соответствовать следующим параметрам: NaCl $220 \pm 50 \text{ г/л}$, NaOH

50±20 г/л, ООУ 600-2000 мг/л, плотность раствора при 25°C 1,15 г/см³, температура 96°C. «Электрощелочь» из электролизера имеет состав: NaCl 170-200 г/л, NaOH 110-140 г/л, плотность раствора при 25°C 1,19 г/см³.

Для получения из «электрощелочи» модели сточных вод ее разбавляют водой примерно наполовину и доводят плотность раствора сухим хлоридом натрия до 1,15 г/см³. К полученному раствору добавляют композицию органических загрязнений, близкую по составу органическим примесям процесса дегидрохлорирования состава, %: ацетальдегид – 2,4; метилацетилен – 0,4; дивинилацетилен – 2,5; α-хлоропрен – 0,5; β-хлоропрен – 13,4; хлорметилаллен – 3,7; метилвинилкетон – 1,9; 3,4-ДХБ-1 – 30,8; 1,3-дихлор-2-бутен – 16,2; димеры хлоропрена – 13,3; высококипящие – 14,9. Композицию добавляют к водному раствору в количествах 0,1, 0,2, 0,4 объемных % (соответственно 1000, 2000 и 4000 мг/л).

Приготовленный образец сточных вод помещают в реактор хлорирования (поз.6) ёмк. 3 л, обогреваемый водяной баней или от термостата до 90-96°C. Хлорирование ведут подачей хлора, отходящего из электролизера. В течение реакции контролируют остаточное содержание NaOH и ООУ. При достижении рН раствора 6-8 процесс хлорирования прекращают, а нагревание и перемешивание продолжают еще 1 ч. Очищенные сточные воды используют для приготовления рассола для электролиза. Водный раствор фильтруют (поз.7) в сборник (поз.8), добавлением порошка хлорида натрия доводят концентрацию рассола до 310 г/л, добавлением HCl доводят рН до 4-5 и готовый рассол подают в электролизер через напорный бак (поз.10).

Опыт №1. Электролиз раствора хлорида натрия.

Электролизер (поз.3) нагревают подачей горячей воды (90-96°C) из термостата (поз.4) и загружают 1,7 л (2 кг) горячего рассола. Включают в сеть трансформатор (поз.1) и выпрямитель (поз.2). По показаниям амперметра фиксируют начало процесса электролиза. Водород и хлор через гидрозатворы поступают в линии отвода из электролизера. Через нижний штуцер катодной камеры периодически отбирают пробы католита и определяют концентрации NaOH и NaOCl. При достижении концентрации NaOH 120 г/л работу электролизера переводят в непрерывный режим. Из нижнего штуцера катодной камеры отбирают «электрощелочь» со скоростью 50 мл/ч и с такой же скоростью из мерника подают свежий рассол. Мерник периодически наполняют из напорного бака (поз.9). При установлении нормального режима электролиз продолжают 8 ч. Средняя концентрация NaOH 127 г/л, плотность 1,22 г/см³.

Опыт №2. Очистка сточных вод производства хлоропрена из бутадиена.

Полученную «электрощелочь» используют для приготовления образца сточных вод процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1. «Электрощелочь» разводят водой до содержания NaOH 50 г/л и добавляют NaCl до 200 г/л. Плотность водного раствора 1,16 г/см³, рН 13. К 3 л раствора добавляют 3 г (примерно 0,1%) композиции загрязнений сточных вод и получают модельный образец, соответствующий по химическому составу и физико-химическим свойствам стоку процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1. Образец загружают в реактор хлорирования (поз.6) и перемешивают на водяной бане при 90°C. Включают электролизер по описанию оп. №1 и в реактор подают хлор. Хлорирование ведут до полного расходования едкого натра и понижения рН до 7(8).

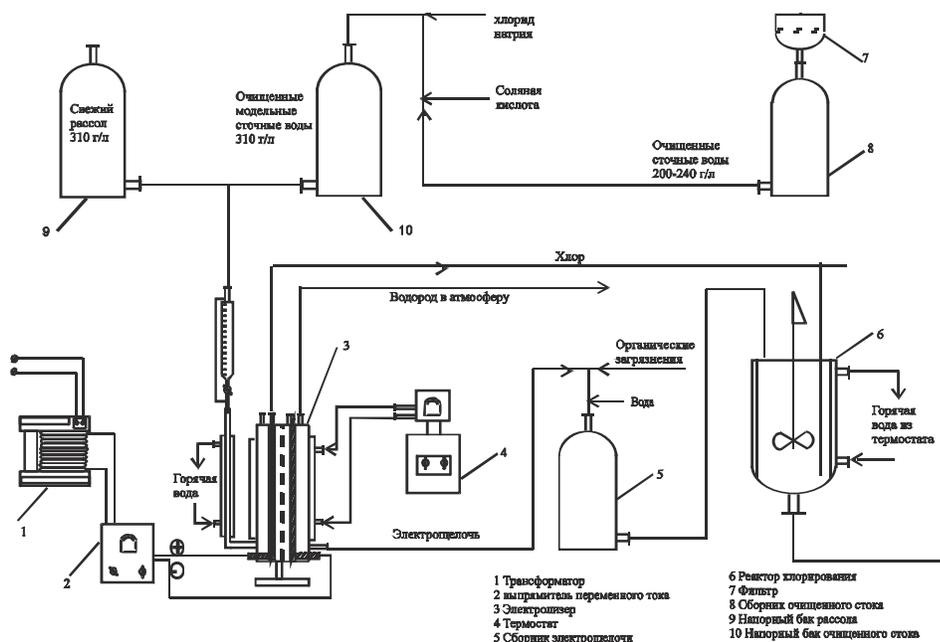


Рис. Технологическая схема пилотной установки очистки сточных вод хлорированием, приготовления рассола для электролиза и электролитического получения хлора и электрощелочи.

Полученный образец очищенных сточных вод анализируют: плотность 1,19 г/см³, NaOH – отсутствие, NaHCO_3 – 3 г/л, NaClO_3 20 г/л, ООУ – менее 50 мг/л. На дне реактора осаждается взвесь, представляющая собой смесь карбонатов натрия и кальция, осадок растворяется при добавлении соляной кислоты с выделением пузырьков углекислого газа. Из водного раствора при подкислении выделяется также хлор.

Опыт №3. Очистка сточных вод производства хлоропрена из бутадиена.

Опыт выполняют аналогично оп. №2 с той разницей, что модельные сточные воды содержат 0,2% (2000 мг/л) ООУ. В конце опыта после завершения хлорирования перемешивание и нагрев продолжают еще 2 ч. В конце опыта рН снижается до 7, ООУ менее 50 мг/л, остаточный NaClO_3 1,0 г/л.

Опыт №4. Очистка сточных вод производства хлоропрена из бутадиена.

Опыт выполняют аналогично оп. №3 с той разницей, что модельные сточные воды содержат 0,4% (4000 мг/л) ООУ. В конце опыта рН равно 7, ООУ менее 50 мг/л, а на стенках реактора и мешалке выделяются губчатые полимерные комки (коагулюм), легко удаляемые фильтрацией через слой марли или полотна.

Опыт №5. Приготовление раствора хлорида натрия для электролиза.

Полученные в опытах №2-4 очищенные сточные воды отстаивают и фильтруют через полотно и переливают в сборник (поз.8). Цель фильтрации – удаление осадка карбонатов и коагулюма. К прозрачному фильтрату (прозрачность по фотоколориметру 98-99%) добавляют хлорид натрия (“ч.”). Концентрацию хлорида натрия в растворе доводят до 310 г/л. Добавлением соляной кислоты доводят рН раствора до 4-5. Раствор переливают в напорный бак (поз. 10) для использования в качестве рассола для электролиза.

Опыт №6. Электролиз раствора хлорида натрия.

Электролиз рассола, полученного из очищенных сточных вод производства хлоропрена из бутадиена, выполняют аналогично описанию оп. №1. В качестве рассола используют очищенные сточные воды из напорного бака (поз.10). При достижении концентрации NaOH около 120 г/л из катодной камеры непрерывно отбирают «электрощелочь» (50 мл/ч) и в анодную камеру с той же скоростью подают рассол. Процесс ведут 48 ч (8 смен по 6 ч). Хлор из процесса используют для очистки следующих порций модельных сточных вод,готавливаемых по описанию оп. №2 и 5.

Фактически в опыте № 6 демонстрируется технология производства хлора и каустической соды из очищенных сточных вод производства хлоропрена из бутадиена, где оба производства работают в замкнутом цикле потребления воды и хлористого натрия.

В заключение следует отметить следующее. Нами разработана пилотная лабораторная установка электролиза раствора хлорида натрия для получения газообразного хлора и раствора едкого натра из очищенных хлорированием сточных вод производства хлоропрена из бутадиена. Также разработана лабораторная пилотная установка очистки сточных вод производства хлоропрена из бутадиена методом хлорирования. Обе установки могут работать в непрерывном режиме.

В условиях, приближенных к производственным, и с использованием заводского сырья (хлористого натрия) подтверждена эффективность как способа очистки сточных вод хлорированием, так и способа получения хлора и «электрощелочи» из очищенных хлорированием, отстаиванием и фильтрацией сточных вод. Оба технологических процесса испытаны в непрерывном режиме по замкнутому циклу водо- и солепотребления. «Электрощелочь» используют для получения образцов сточных вод процесса дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена, а хлор используют для очистки сточных вод от органических загрязнений.

Показана возможность организовать работу промышленного производства хлора и едкого натра и производства хлоропрена из бутадиена по замкнутому циклу водо- и солепотребления. Хлор и раствор едкого натра будут использоваться в производстве хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-дихлор-1-бутена. Отработанные сточные воды производства хлоропрена очищают хлорированием и стандартными методами рассолоподготовки. Очищенный рассол для электролиза можно использовать как сырье в производстве хлора и каустической соды.

**ՔՈՒՏԱՐԻՒՆԻՑ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐԻ
ՄԱՔՐՄԱՆ ԵՎ ՍՍՏՅՎԱԾ ԱՂԱԶՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ**

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Մշակված է գազային քլորի և կծու նատրիումի լուծույթի ստացման համար նատրիումի քլորիդի լուծույթի էլեկտրոլիզի լաբորատոր փորձակայանը: Կատարված են կայանքի փորձարկման աշխատանքներ անընդհատ ռեժիմում:

Կծու նատրոնի լուծույթը օգտագործում են 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացման պրոցեսում: Քլորոպրենի արտադրության հոսքաջրերը օրգանական խառնուկներից մաքրում են գազային քլորով և ստացված աղաջուրը օգտագործում էլեկտրոլիզի համար քլորի ու կաուստիկ սոդայի արտադրությունում:

Փորձարկումները ցույց են տալիս քլորի և կծու նատրոնի, ինչպես նաև բուտադիենից քլորոպրենի արդյունաբերական արտադրության աշխատանքների կազմակերպման նպատակահարմարությունը ջրի և աղի փակ ցիկլում օգտագործմամբ:

**TECHNOLOGIES FOR WASTE WATER TREATMENT IN CHLOROPRENE
FROM BUTADIENE PRODUCTION AND FOR ELECTROLYSIS
OF THE OBTAINED BRINE**

G. S. GRIGORYAN and A. Ts. MALKHASSYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: amalkhasyan@ysu.am

The pilot laboratory plant of sodium chloride solution electrolysis has been developed to produce chlorine gas and sodium hydroxide from purified by chlorination

waste water of chloroprene from butadiene production. The work of laboratory plant has been tested in a continuous mode.

Solution of sodium hydroxide is used to produce chloroprene by dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene, then waste water is purified of organic impurities by chlorine gas and the resulting brine is used to produce chlorine and caustic soda.

Experiments confirm the possibility of industrial production of chlorine and caustic soda and production of chloroprene from butadiene in a closed cycle of water and salt consumption.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Чухаджян Г.А., Бабаян Н.Т.* Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена. Ереван, Изд. НПО «Наирит», 1997.
- [2] *Якименко Л.М., Пасманик М.И.* Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. М., Химия, 1976, с.33.
- [3] *Григорян Г.С., Кароян И.Л., Малхасян А.Ц., Мартиросян Г.Т.* А.с. 1323538 (1987). // Б.И.1988, №26, с.116.
- [4] *Григорян Г.С., Сафарян Л.Н., Малхасян А.Ц., Мартиросян Г.Т., Тамоева А.И.* // Химия и технология воды, 1987, т.9, №5, с.471.
- [5] Патент № 2068 А2 (2007). Республика Армения. Официальный бюллетень “Промышленная собственность”, №1, 20.03.2008.