

Технічні науки

УДК 66.067.8.09:54.058

Демчук Іванна Михайлівна

провідний інженер центральної лабораторії

ПАТ «АЗОТ»

Демчук Иванна Михайловна

ведущий инженер центральной лаборатории

ОАО «АЗОТ»

Demchuk Ivanna

Leading Engineer of the Central Laboratory

JSC "AZOT"

Столяренко Геннадій Степанович

доктор технічних наук, професор,

завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення

Черкаський державний технологічний університет

Столяренко Геннадий Степанович

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой химических технологий и водоочистки

Черкасский государственный технологический университет

Stolyarenko Hennadiy

Doctor of Engineering, Professor,

Head of the Department of Chemical Technology and Water Treatment

Cherkasy State Technological University

**СПОСІБ ОЧИСТКИ СТОКІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ
ДЕСТРУКТИВНИМ МЕТОДОМ З ВИКОРИСТАННЯМ
МІКРОХВИЛЬ ТА ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ**

**СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАРБАМИДА
ДЕСТРУКТИВНЫМИ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МИКРОВОЛН И ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ
METHOD OF CLEANING THE DRAINS OF MANUFACTURE OF
CARBAMIDE BY DESTRUCTIVE METHODS USING MICROWAVES
AND ION-EXCHANGE MATERIALS**

***Анотація.** Розроблено новий спосіб очистки стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу, спрямований на створення рекупераційних технологій. Розглянутий спосіб несе в собі позитивний економічний (за рахунок зниження собівартості карбаміду та заощадження енергоресурсів) та екологічний вплив (за рахунок зменшення навантажень на біологічні очисні споруди). Для очистки конденсатів сокової пари виробництва карбаміду використано метод електрохімічної деструкції з наступним аніонуванням та катіонуванням.*

Результати дослідження нового способу очистки конденсатів сокової пари: ступінь переробки гіпохлориту натрію становить $99,5 \div 100$ %; ступінь очищення стічних вод від сполук, що містять зв'язаний Нітроген становить $96 \div 98$ %. Дана розробка має практичну значимість: отримана очищена вода може бути використана в якості живильної води котлів, оборотної води для теплообмінних установок, а також у виробництві азотної кислоти.

***Ключові слова:** стічні води, карбамід, очистка, гідразин, хвильовий реактор.*

***Аннотация.** Разработан новый способ очистки сточных вод производства карбамида до стадии десорбции и гидролиза, направленный на создание рекуперационных технологий. Рассматриваемый способ несет в себе положительный экономический (за счет снижения себестоимости карбамида и сбережения энергоресурсов) и экологический эффект (за счет*

уменьшения нагрузок на биологические очистные сооружения). Для очистки конденсатов соковой пары производства карбамида использован метод электрохимической деструкции с последующей доочисткой на ионообменных материалах.

Результаты исследования нового способа очистки конденсатов соковой пары: степень переработки гипохлорита натрия составляет $99,5 \div 100$ %; степень очистки сточных вод от соединений, содержащих связанный азот составляет $96 \div 98$ %. Данная разработка имеет практическую значимость, а именно: очищенная вода может быть использована в качестве питательной воды котлов, оборотной воды для теплообменных установок, а также в производстве азотной кислоты.

Ключевые слова: сточные воды, карбамид, очистка, гидразин, волновой реактор.

Summary. A new wastewater treatment method has been developed for the production of urea to the stage of desorption and hydrolysis, aimed at creating recovery technologies. The considered method carries a positive economic (by reducing the cost price of urea and saving energy resources) and environmental impact (by reducing the burden on biological treatment plants). The method of electrochemical degradation followed by anionization and cationization was used to purify condensates of juice carbamide production pair.

The results of the study of a new method for cleaning condensates of a juice pair: the degree of processing of sodium hypochlorite is $99.5 \div 100$ %; the degree of wastewater treatment from compounds that contain bound nitrogen is $96 \div 98$ %.

Practical value: the proposed technical solution allows to minimize energy consumption for urea production; purified water can be used as feed water for boilers, circulating water for heat exchangers, and also for the production of nitric acid.

Key words: waste water, urea, sewage treatment, hydrazine, wave reactor.

Постановка проблеми. Для хімічної промисловості питання повернення стоків у виробництво особливо актуальне, так як кошторис такої статті витрат, як «Утилізація рідких відходів» прямопропорційно впливає на собівартість продукції. При виробництві карбаміду продуктивність 1000 т/добу утворюється велика кількість стічних вод ~ 150 м³/добу. Більша частина стічних вод утворюється у вузлі конденсації сокової пари в процесі вакуум-виравовування розчинів карбаміду. Дані стічні води в своєму складі містять сполуки зв'язаного Нітрогену та розчинену вуглекислоту. Цінність даних стоків обумовлена низьким вмістом розчинених металів (до 0,01 % масового), відсутністю органічних речовин, що визначаються за такими показниками як: хімічне споживання кисні (ХСК) та біохімічне споживання кисню (БСК), відсутністю розчинених хлорид-, нітрат-, сульфат- та фосфат-іонів. На процес очистки даних стоків затрачається близько 126000 грн/добу, за умови продуктивності роботи агрегату синтезу карбаміду 330000т/рік [1-2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Що стосується існуючих способів утилізації стічних вод виробництва карбаміду, у попередніх дослідженнях [1] опрацьовані праці Коряжина С.П., Ульянова С.В. та Юдина Т.Д..

Всі термічні методи очистки КСП передбачають потребу доочищати стоки на установках нітриденітрифікації (НДФ). Як відомо, ефективність очищення стоків на установках НДФ від амонійного азоту в середньому по Україні, складає близько 77%, при середній концентрації амонійного азоту на вході на рівні 30 мг/дм³ [3]. Тобто, перед подачею стічних вод виробництва карбаміду після стадії десорбції та гідролізу на установки НДФ, їх необхідно додатково розвести побутовими стоками. Крім цього необхідно забезпечити оптимальні умови функціонування установок НДФ, що на практиці є досить складним та енергоємним процесом [4-8]. Згідно

статистичних даних, щороку в поверхневій воді України після очисних споруд потрапляє близько 20 тис. тонн зв'язаного азоту [3].

Опрацьовані наукові праці, присвячені очистці стічних води виробництва меламіну, в яких присутній карбамід. В даному напрямку опрацьовані наукові досягнення Костіна О.Н. та Ніколаєва Є.Ю., які запропонували очищати стічні води виробництва меламіну шляхом термічного гідролізу стічної води в дві стадії [9]. Також були проаналізовані інші способи очистки стоків виробництва меламіну які дають можливість знизити вміст амідного азоту в стоках. Основним є метод термічної деструкції [10], який принципово не відрізняється від процесів гідролізу, так як потребує використання високих температур та відгонки газової фази.

Також проаналізована можливість використання мембранних технологій для очистки води від сполук азоту [11]. Мембранні методи забезпечують достатній ступінь очистки забруднених сполуками азоту стоків, але вони економічно нерентабельні. Згідно даних, описаних в роботі Кодай Б. Д. метод ультрафільтрації дозволяє очищати стічні води, що в своєму складі містять низькомолекулярні сполуки з молярною масою більше за 594 г/моль, очистку від яких проводять на мембранах марки UM05 «Амикон». Для очистки стічних вод виробництва карбаміду можна використовуватися лише метод зворотного осмосу [12].

Розробка способу утилізації стічної води виробництва карбаміду дасть можливість не тільки знизити затрати на виробництво карбаміду, а і зменшити навантаження на установки НДФ.

Постановка завдання. На основі викладеного можна сформулювати завдання дослідження – розробити такий спосіб очищення стічних вод виробництва карбаміду який би забезпечив можливість повернення очищеної води у виробництво, наприклад: для повторного використання в якості сировини, для використання очищеної води в системах оборотного водопостачання теплообмінних установок або для використання в якості

живильної води для котлів. Тобто розробити такий спосіб деструкції амідного та амонійного азоту у конденсаті сокової пари в результаті якого на виході якість води буде відповідати вимогам, зазначеним у навчальному посібнику Кудряшова «Подготовка воды для питания паровых и водогрейных котлов» [13].

Виклад основного матеріалу дослідження. Якісний та кількісний склад конденсатів сокової пари до виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу наведено в таблиці 1. Також у таблиці 1 вказана масова витрата кожного з компонентів стоків. В якості представницької проби та для проведення досліджень відібрані стічні води агрегату синтезу карбаміду по стріпінг-процесу з регламентованою продуктивністю 330000 т/рік. Процес отримання карбаміду при стріпінг-процесі здійснюється взаємодією газоподібного діоксиду вуглецю та рідкого аміаку у системі синтезу при температурі від 170 °С до 185 °С і тиску від 13,4 МПа до 14,4 МПа (від 134 до 144 кгс/см²). Розчин, що складається з карбаміду, карбамату амонію, води та аміаку підлягає дистиляції при тиску від 0,25 МПа до 0,29 МПа (від 2,5 до 2,9 кгс/см²).

Густина конденсатів сокової пари знаходиться в діапазоні $1,01 \pm 0,004 \text{ г/см}^3$, водневий показник $\text{pH} = 10,2 \pm 0,2$. Також проведено аналіз конденсатів на вміст хлорид, фосфат та сульфат іонів, після якого підтверджена їх відсутність.

Відомий спосіб очищення стічних вод виробництва карбаміду [14], який дає можливість повертати стічні води в промисловість. Суть його полягає в наступному: конденсат сокової пари проходять стадію гідролізу та десорбції, далі стоки піддають обробці активним хлором з подачею повітря при $\text{pH} 6,5 \div 8$ в кількості $5 \div 7$ вагових частин на 1 вагову частину Нітрогену амонійного з подальшим аніонуванням. Вищезгаданий спосіб забезпечує ефективну очистку стічних вод та їх повторне використання в системі оборотного водопостачання або в якості живильної води для котлів, але

володіє декількома недоліками: він технологічно складний та багатоступеневий, потребує застосування великої кількості пари на стадії десорбції та гідролізу, потребує застосування підвищених температур при переробці аміачного і амідного Нітрогену, процеси десорбції та гідролізу протікають при надлишковому тискові – від 0,28 до 1,8 МПа, а також запропонований спосіб рекуперації стоків шляхом деструкції зв'язаного Нітрогену активним хлором з подальшим аніонуванням не може бути використаний для очищення стоків з більш високим вмістом концентрації карбаміду та аміаку без залучення термічних способів очистки (процесів десорбції та гідролізу).

Таблиця 1

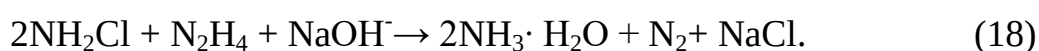
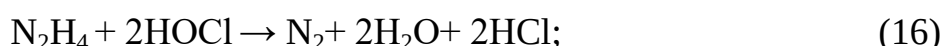
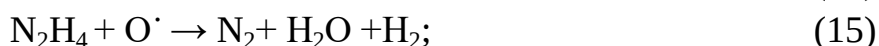
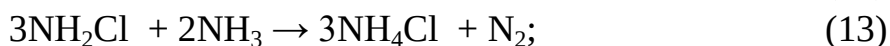
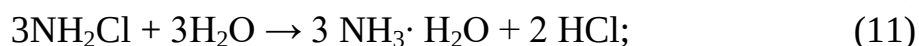
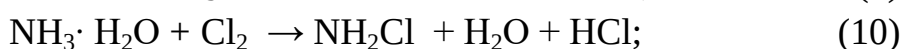
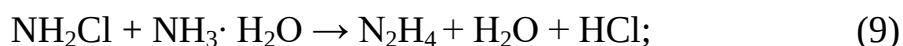
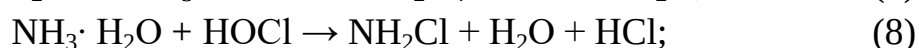
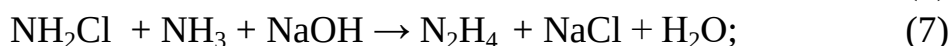
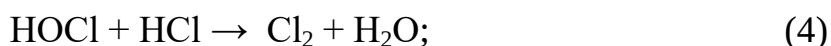
Масова витрата конденсату сокової пари агрегату синтезу карбаміду по стріпінг-процесу продуктивністю 904 т/добу

Найменування показника	Масова частка, %	Масова витрата, кг/год
Аміак (NH_3)	4,3	1080
Карбамід (NH_2CONH_2)	1,5	377
Біурет ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$)	0,02	5
Загальний N	4,251	1068
Діоксид вуглецю (CO_2)	2,5	628
Вода (H_2O)	91,68	23030
Всього:	100,00	25120
Густина (кг/м^3)		1007
Температура, T ($^{\circ}\text{C}$)		42 $\pm$ 5

Розроблено спосіб рекуперації конденсатів сокової пари виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу, який полягає в наступному: стічні води до стадії десорбції і гідролізу оброблять активним хлором (NaClO) в кількості 0,43 – 0,63 вагових частин активного хлору (в перерахунку на Cl_2) на одну вагову частину загального Нітрогену (амонійний + амідний) в лужному середовищі ($\text{pH} = 10\div 11$). Процес очистки стоків від сполук зв'язаного амідного та амонійного Нітрогену проводять під атмосферним тиском. Суміш направляють в реактор, де під впливом хвильового опромінення в межах температур 263 $\div$ 373 К проходить синтез гідрозину.

Ступінь переробки гіпохлориту натрію становить 99,5÷100%. Гідразин розпадається в процесі доочистки на іонообмінних смолах. Ступінь очищення стічних вод від сполук, що містять зв'язаний Нітроген становить 96÷98%.

Спосіб здійснюють наступним чином: в стічні води виробництва карбаміду дозують розчин NaClO (15 – 18 %) в кількості 0,43–0,63 вагових частин активного хлору, в перерахунку на Cl₂, на одну вагову частину N загального (амонійного та амідного) з додаванням їдкого натрію NaOH (98,5%) в кількості 0,5 вагових частини NaOH на 1 вагову частину N загального (амонійного і амідного) і направляють в реактор, розташований в зоні впливу хвильового опромінення, де відбувається утворення гідразину з сполук зв'язаного Нітрогену та його послідовна деструкція за наступним механізмом:



Висока швидкість процесу перетворення гіпохлориту натрію, а також переробки гідроксиду амонію пов'язана з високошвидкісним нагріванням паро-газо-рідинного потоку, який подається в об'єм моноמודового електромагнітного реактора, за рахунок мікрохвильового випромінювання [15]. Високий водневий показник рН також призводить до збільшення швидкості впливу активного хлору при відновленні амонійного і амідного Нітрогену до молекулярного. Для доочистки конденсатів сокової пари від іонів натрію та хлору використано Н-катіонування та ОН-аніонування.

В процесі було досліджено вплив дози гіпохлориту натрію на кількісний склад очищених стоків за показником вмісту хлоридів та іонів натрію у водах. В зв'язку зі змінним складом конденсатів сокової пари виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу, доза гіпохлориту натрію представлена відношенням вагових частинах (в. ч.) хлору (Cl_2) до 1 в. ч. азоту (N), що міститься в розчині. Аналізи виконувалися за нормальних умов. Такі параметри, як: початкова температура сировини, швидкість потоку стоків в блоці доочистки, співвідношення одного з компонентів (NaOH) були стабілізовані. Змінним параметром у всіх випадках стала швидкість потоку реакційної суміші після реактора синтезу гідразину. Результати експерименту представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Показники якості очищених стоків в залежності від початкового концентраційного складу реакційної суміші вмісту домішок (Na^+ та Cl^-) в очищених стоках

Доза NaO Cl, в.ч./1 в.ч. N	Вміст Na^+ , мкг/дм ³	Вміст Cl^- , мг/дм ³
0,43	260	30
0,48	301	33
0,49	300	35
0,51	330	37
0,57	339	42
0,60	395	48
0,63	465	52

Також проведено серію дослідів для підтвердження ефективності запропонованого способу. Умови проведення дослідів: доза активного хлору становить 0,58 в. ч. Cl_2 на 1 в. ч. N загального (амонійного та амідного) + 0,5 в.ч. NaOH на 1 в. ч. N загального. Усереднені показники якості очищеної води наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Середні показники якості очищеної води серії дослідів процесу очистки стічної води виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу за допомогою електрохімічної деструкції з використанням мікрохвильового опромінення реакційної суміші

Найменування показника	Одиниця виміру	Максимальне значення серії з 10 дослідів
Перманганатна окислюваність	мг/дм ³	не більше ніж 5
Загальна жорсткість	ммоль/дм ³	відсутня
Масова концентрація солей (в перерахунку на хлористий натрій)	мг/дм ³	не більше ніж 118
Водневий показник (при температурі 25 °C)	pH	до 9,5
Масова концентрація вільної вуглекислоти	мг/дм ³	не більше 20
Масова концентрація аміаку (не зв'язаного з вуглекислотою)	мг/дм ³	відсутня
Масова концентрація хлоридів,	мг/дм ³	не більше 48
Масова концентрація сечовини	мг/дм ³	відсутня
Масова концентрація нітритів (в перерахунку на NO_3^-)	мкг/дм ³	не більше 20
Масова концентрація сульфатів (в перерахунку на SO_4^{2-})	мкг/дм ³	відсутня
Вміст натрію	мкг/дм ³	не більше 350

За рахунок проходження процесів повного перетворення амідного і часткового перетворення амонійного Нітрогену в гідразин, вміст аміаку та карбаміду знижується до слідів.

Дані таблиці 2 дають можливість стверджувати недоречність підвищення доз активного хлору для розробленого способу очистки стоків, так як дана операція призводить до погіршення якості очищеної води.

Отримані показники якості очищених стоків виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу відповідають вимогам, що пред'являються до живильної води для котлів, згідно ГОСТ 20995-75 «Котлы паровые

стационарные, давлением до 3,9 МПа». Дані показники якості очищених стоків виробництва карбаміду до стадії десорбції і гідролізу також відповідають вимогам, що пред'являються до живильної води виробництва неконцентрованої азотної кислоти та до води, яка надходить в системи оборотного водопостачання теплообмінних установок, а саме – в системи оборотного водопостачання теплообмінних установок агрегату синтезу карбаміду тощо. Ступінь очищення від аміаку і сечовини становить близько 100%, що дозволяє її повторне використання.

Висновки. Поставлена задача підвищити ступінь очистки стічної води, котра в своєму складі містить сполуки зв'язаного азоту – амонійного та амідного, шляхом обробки стоків розчином активного хлору в лужному середовищі виконана за рахунок інтенсифікації процесу очищення в хвильовому реакторі, котрий продукує проходження процесів гомолізу, в результаті яких відбувається майже повне розкладання зв'язаного Нітрогену на азот.

Запропоноване технічне рішення дозволяє мінімізувати енерговитрати в зв'язку з відбором стічних вод (конденсату сокової пари) до стадії десорбції та гідролізу; забезпечити високий ступінь очистки стічної води (до 100 %). Отримана вторинна сировина (очищена вода) може бути використана в якості живильної води котлів, оборотної води для теплообмінних установок, а також у виробництві азотної кислоти.

Впровадження даного способу очистки стічної води виробництва карбаміду позитивно вплине на економічний аспект агрегату синтезу карбаміду, за рахунок скорочення енергозатрат на стадію десорбції та гідролізу та перекачку і очистку стоків, що підтверджено розрахунками, які представлені в роботі [1]. Також впровадження нового способу утилізації стоків зменшить навантаження на установки НДФ.

Література

1. Демчук І. М. Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду / І. М. Демчук, Г. С. Столяренко // Збірник наукових праць "Вісник ЧДТУ. Серія: Економічні науки". – 2017. – №48. – С. 37–44.
2. Горловский Д. М. Технология карбамида / Д. М. Горловский, Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. – 320 с.
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році / Водні ресурси – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С. – 2016. – С 52–96.
4. Хенце М. Очистка сточных вод / Хенце М., Армюес П., Ле-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2006. – С. 246 – 333.
5. Анюшева М.Г. Анаэробное окисление аммония: Микробиологические, биохимические и биотехнологические аспекты / М.Г. Анюшева, С.В. Калужный // Успехи современной биологии – 2007. – Т. 127. – № 1. – С. 34–43.
6. Долженко Л. А. Разработка и анализ технологических схем для очистки сточных вод малых городов / Л. А.Долженко // Научный журнал «Образование и наука в современном мире. Серия: Инновации» – Россия: Пенза. – 2017. – № 5 (12). – С. 52–62.
7. Гогина Е.С. Исследование принципиальной возможности применения одноиловой схемы денитри-нитрификации при реконструкции очистных сооружений Российской Федерации / Гогина Е.С., Гульшин И.А. // Научно-технический журнал по строительству и архитектуре «Вестник МГСУ». – 2013. – №10. – С. 166–174.

8. Infantea Ch. Removal of Ammijnum and Phosphate Ions from Wastewater Samples by Immobilized Chorella / Ch. Infantea, I. Leonb, J. Florezb, A. Zarateb at al // International Journal of Environmental Studies. – 2013. – vol. 7. – no. 1, P. 1–7.
9. Патент РФ 2544704C02F 1/04, C02F9/10, C07D251/56, C02F103/36 Способ очистки сточных вод производства Меланина/ Костін О.Н., Ніколаєв Е.Ю., Печнікова Г.Н., Кузнєцов Н.М. и др.. URL:<http://www.findpatent.ru/patent/254/2544704.html>
10. Патент Росії 2400431 C02F1/04, C02F9/10, C07D251/56, C02F103/362 Способ очистки сточных вод меламинальных установок/ Рюх В., Ноймюллер К., Валлек Т.; заявл. 2006-06-13, опубл. 27.09.2010.
11. Bolisetty S. Amyloid–carbon hybrid membranes for universal water purification / S. Bolisetty, R. Mezzenga // Scientific journal «Nature Nanotechnology», Switzerland: Zurich, 2016. – №11. – P. 365–371.
12. Патент USA 6 506 305 B2 Methods of isolating urea, urea compositions and methods for producing the same / M. Morita, A. Serizawa, W. Motsushi, H. Yamamoto, M. Kotani, Y. Yamane – № 09/866 227; заявл. 25.05.2001, опубл. 14.01.2003.
13. Кудряшов В.Л. Подготовка воды для питания паровых и водогрейных котлов / В.Л. Кудряшов, В.К. Лапшин // Производство спирта и лекероводочных изделий. – 2003. - №2. – С. 28-29.
14. Патент РФ, C02F1/02, C02F1/76 C02F1/02, C02F101:38, C02F103:36 / Б.В. Новиков, В.А. Лапин, Л.А. Иоганн, И.И. Капитула и др.. – № 2160711; заявл. 17.05.2000 опубл. 20.12.2000
15. Demchuk I.M. Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater / I.M. Demchuk, G.S. Stolyarenko, N.I. Turytska // Збірник наукових праць "Вісник ЧДТУ. Серія: Технічні науки". – 2016. – № 4. – С. 114–120.