

Ергожин Е.Е.¹, Цхай А.А.², Чалов Т.К.¹, Ковригина Т.В.¹, Алькенова Г.Т.³©

¹Академик НАН РК, ²докт. техн. наук, ¹докт. хим. наук, ¹канд. хим. наук, ³PhD-докторант

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы;

²ТОО «Мембранные технологии», г. Алматы;

³АО «Казахстанско-Британский технический университет», г. Алматы

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Аннотация

В статье разработаны методы синтеза ионообменных мембран с улучшенными физико-механическими и электрохимическими свойствами и на их основе разработана принципиальная технологическая схема очистки промышленных стоков нефтехимических производств, изготовлена пилотная электродиализная установка производительностью 600 л/час.

Ключевые слова: мембраны, электрохимические и физико-механические свойства, статическая обменная емкость, принципиальная технологическая схема, пилотная электродиализная установка.

Keywords: membranes, electrochemical and physical-mechanical properties, static exchange capacity, principal technological scheme, electro dialysis pilot plant.

Интенсивный рост промышленности и энергетики, освоение природных ресурсов и развитие сельского хозяйства в новых районах с ограниченными источниками пресной воды, рост народонаселения создают во всем мире дефицит пресной воды. В то же время увеличивается объем сточных вод, что, в свою очередь, отрицательно влияет на окружающую среду и состояние водных бассейнов. Эта проблема всегда была актуальна в Республике Казахстан, и поэтому, начиная с 60-х годов в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова были начаты работы в области синтеза и исследования ионообменных мембран и электродиализной деминерализации соленых вод.

В ряду современных мембранных технологий особое место занимает электродиализ, благодаря уникальным возможностям осуществления деионизации и концентрирования растворов электролитов, а также синтеза и химических превращений различных веществ. В условиях существующего дефицита пресной воды, отмечаемого во многих странах мира, важным источником питьевой воды является опреснение минерализованных вод, которое осуществляется с помощью мембранных технологий электродиализа и обратного осмоса.

Роль исследуемых процессов благодаря их безотходности, высокой эффективности и небольших энергетических затрат неуклонно возрастает. При этом наиболее дорогим элементом являются сами мембраны. При ультрафильтрации и обратном осмосе их стоимость составляет примерно 30% от стоимости оборудования. Поэтому проблема удешевления их себестоимости приобретает решающее значение. Среднегодовое производство мембран в мире увеличивается на 12-20%. Основными производителями являются страны Северной Америки, Западной Европы, Япония и Китай.

В связи с этим в лаборатории ионообменных смол и мембран Института химических наук им. А.Б. Бектурова и ТОО «Мембранные технологии» в течение ряда лет ведутся развернутые фундаментальные и прикладные исследования по созданию новых перспективных методов получения анионо- и катионообменных мембран с высокими физико-химическими, электрохимическими и эксплуатационными характеристиками на

основе азот-, фосфор- и кислородсодержащих ароматических соединений и их эпоксипроизводных. При этом главное внимание уделяется важнейшей задаче сегодняшнего дня – созданию необходимых условий для реализации сорбционных и мембранных технологий, основанных на отечественных ионообменных материалах.

Нами для процессов электродиализа получены гетерогенные и интерполимерные мембраны на основе олигомеров эпихлоргидрина (ОЭХГ), диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР), диглицидилового эфира гидрохинона (ДГЭГ) и некоторых полиаминов (полиэтиленimina (ПЭИ), полиэтиленполиамин (ПЭИ) [1, 107; 2] и проведено исследование их электрохимических свойств лабораторных ячейках [3, 215-218; 4, 59-60]. Анализ основных показателей, приведенных в таблице 1 свидетельствует об устойчивости мембран в растворах минеральных кислот, щелочей, кипящей воде.

Таблица 1

Электрохимические свойства синтезированных мембран (А – COE_{HCl} , мг-экв/г;

Б – удельное электросопротивление, Ом·см; В – числа переноса, %; Г – удельная водопроницаемость, $\text{см}^3 \cdot \text{с} / \text{г} \cdot 10^{-14}$)

Мембраны на основе	А	Б	В	Г	СОЕ _{конт} / стабильность, в %				
					5 н H ₂ SO ₄	5 н NaOH	1 н HNO ₃	10% H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ , 100 ⁰ C 48 ч
Интерполимерные мембраны									
ДГЭР-ПЭИ	7,2	45,0	98	1,2	7,1/98,6	7,2/100	6,8/94,4	6,5/90,3	7,0/97,2
ДГЭГ-ПЭИ	5,4	53,4	98	1,7	5,2/96,3	5,3/98,2	5,1/94,4	4,9/90,7	5,1/94,4
ДГЭР-ПЭПА	5,6	49,2	97	1,8	5,5/98,2	5,6/100	5,4/96,4	4,9/87,5	5,5/98,2
ДГЭГ-ПЭПА	4,2	56,2	97	1,9	4,1/97,6	4,2/100	4,1/7,6	3,9/92,9	4,0/95,2
МА-41*	2,0	240	94	6,2	2,0	2,0	1,7	1,4	1,8
Гетерогенные мембраны									
ДГЭР-ПЭИ	5,2	210	95	6,2	5,1	5,0	4,9	4,9	4,9
ДГЭР-ПЭПА	3,5	230	95	6,4	3,5	3,4	3,2	3,1	3,3
ДГЭГ-ПЭИ	4,2	220	96	5,8	4,1	4,1	4,0	3,9	3,9
ДГЭГ-ПЭПА	2,9	240	95	6,3	2,9	2,8	2,7	2,6	2,7
МА-40*	3,8	340	96	6,4	3,6	3,6	3,0	3,0	3,4
Примечание: МА-40 и МА-41 – промышленные марки анионообменных мембран.									

Размер пор в мембранах играет важную роль и определяет область их применения. Так, для процесса нанофильтрации и обратного осмоса размер пор должен составлять 0,2-1,5 нм, диализа и электродиализа – 2-5 нм, ультрафильтрации – 5-50 нм, микрофильтрации – 100-5000 нм. Микрофотографии образцов ионообменных мембран (рисунок 1), снятые методом сканирующей электронной микроскопии, показывают, что увеличение в 10000 раз не дает возможности наблюдать нанопоры и образующиеся кластеры ионных пар - фиксированного к матрице иона и компенсирующего его заряд противоиона.

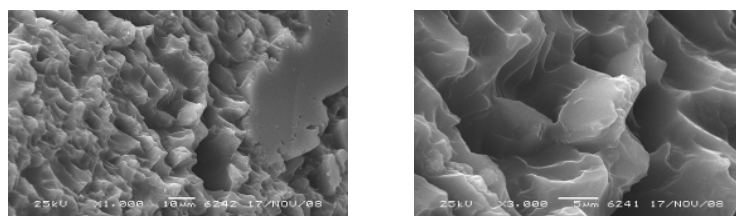


Рис.1 – Микрофотографии образцов синтезированных ионообменных мембран

Поэтому исследование пористой структуры синтезированных мембран проводили методом ртутной порометрии (рисунок 2) [5, 93].

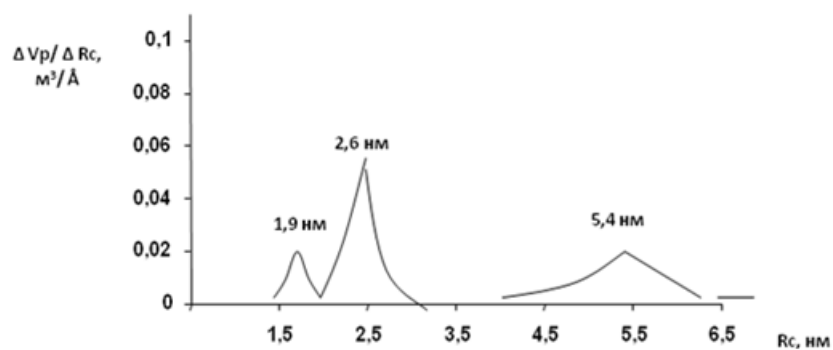


Рис. 2 – Распределение пор по радиусу в синтезированных мембранах

Исследование пористой структуры синтезированных мембран методом ртутной порометрии показало, что они содержат преимущественно поры радиусом 2,6 нм и в меньшем количестве поры радиусом 1,9 и 5,4 нм. Относительная удельная пористость данных мембран составляет соответственно 6,8-1,0 см³/г. Размер мелких пор, характерных для промежутков между полимерными цепями и их пучками, составляет 1,5-10 нм, а размер крупных пор для полимерных цепей и частиц сшивающего агента – более 10 нм. На основании проведенных исследований установлено, что синтезированные ионообменные материалы являются близкими по структуре к мембранам гомогенного типа, что значительно расширяет область их применения в процессах электродиализа.

Нами разработана принципиальная технологическая схема электродиализной установки (ЭДУ), включающая в себя электродиализный аппарат, источник питания с постоянным током, насосы, емкости для очищенной воды и концентрата и запорную арматуру. Электродиализный аппарат представляет собой многоступенчатый набор ионообменных мембран и межмембранных прокладок, заключенный между прижимными плитами с электродами.

Каждая электродиализная установка представляет собой систему из трех основных модулей:

- Мембранные пакеты (электродиализный аппарат).

Состоят из высокоэффективных ионоселективных мембран, прокладок с каналами для потока воды, титановых электродов с платинированным покрытием, изготовленных с учетом состава и температуры подаваемой воды.

- Гидравлический модуль

Включает центробежные подающие и концентрирующие насосы низкого давления, трубопроводы и регулирующие затворы (запорная арматура).

- Электрический модуль

Включает систему автоматического регулирования работой отдельных узлов установки, блок преобразования переменного тока в постоянный, пускатели электродвигателя и сигнальные устройства.

Нами проведены подготовительные работы для изготовления пилотного образца электродиализного аппарата (изготовлены электроды, электродные плиты и проведена подготовка мембран к испытаниям).

Общий вид пилотной электродиализной установки представлен на рисунке 3.



Рис. 3 – Общий вид пилотной электродиализной установки

Вода подается снизу вверх для того, чтобы не допустить воздушных пробок в тракте. Электроды расположены параллельно мембранам. Таким образом ток идет поперек мембран. Вода проходит по камерам, обессоливаясь в одних камерах и концентрируясь в других, из аппарата сверху выходит дилюат (обессоленная) и концентрат (рисунок 4).

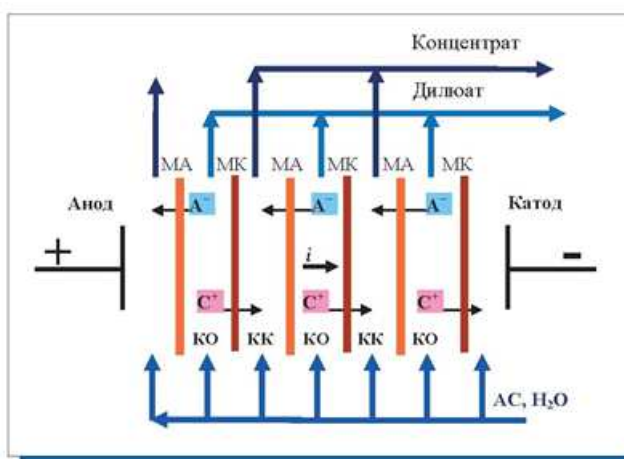


Рис. 4 – Схематическое изображение переноса анионов A^- и катионов C^+ через анионообменные и катионообменные мембраны, образующие камеры обессоливания и концентрирования в аппарате для электродиализа

На полученной пилотной электродиализной установке проведена очистка сточной воды ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (ТОО «ПНХЗ» после биологической очистки.

Требования к предварительной очистке для ЭДУ:

1. Мутность не более 10 мг/л
2. Содержание нефтепродуктов менее 0,05 мг/л
3. Содержание взвешенных веществ менее 5 мг/л

Результаты проведенных испытаний:

Ток, А	1,0
Напряжение, В	31
Время, час	0,25
Солесодержание сточной воды, мг/л	1410
Солесодержание диализата, мг/л	380
Солесодержание концентрата, мг/л	2470
Выход по току, %	78,0

Энергозатраты, кВт/час (в пересчете на 1 м ³ исходной воды)	0,81
Катионообменная	МК 40
Анионообменная	МА 40

Состав очищенной воды:

нефтепродукт, мг/л	0,01
Взвешенные вещества, мг/л	0,0
Жесткость общая, мг-экв/л	2,0
Жесткость временная (щелочность), мг-экв/л	1,0
Железо, мг/л	0,02
Алюминий, мг/л	0,014
Сумма хлоридов и сульфатов, мг/л	140

Максимальная производительность пилотной установки 600 л/час при солесъеме 30 %. Для увеличения солесъема до 75 % нами предложена циркуляция раствора и снижена производительность. Для обеспечения требований по очищенной воде по солесодержанию вводится режим частичной рециркуляции.

В таблице 2 приведены данные по проведенным испытаниям.

Таблица 2

Данные испытаний на сточной воде ТОО «ПНХЗ»

Время, мин	Ток, А	Напряжение, В	Солесодержание, мг/л		Температура, °С
			дилюат	рассол	
9:40	0,4	18	880	1242	18,6
9:45	0,4	18	730	1400	18,8
9:50	0,3	18	600	1540	18,9
9:55	0,3	18	490	1658	19,0
10:00	0,3	18	398	1754	19,1
10:05	0,2	18	313	1832	19,2

Время, за которое были достигнуты требуемые значения содержания веществ в воде - 25 минут. Выход по току составил 75 %. Расход воды 250 литров. Воспроизводимость результата 98%.

Количество сточной воды, использованного за время проведения испытаний составляет 2 м³. Рассол (концентрат), получаемый в результате проведения испытаний, был сконцентрирован до солесодержания 15 г/л и направлен на сброс в канализацию. Вопрос утилизации промышленных стоков будет рассматриваться в дальнейшем.

Энергопотребление пилотной электродиализной установки в пересчете на 1 м³ воды составляет 0,8 кВтч.

При изменении химического состава воды (содержание нефтепродуктов, солесодержание (соли железа, соли марганца, сульфат кальция, аммонийный азот), взвешенных веществ, цветности, рН параметры работы ЭДУ могут измениться. Сила тока прямо пропорциональна содержанию солей, чем выше содержание солей, тем выше ток. Соответственно сила тока изменится в сторону увеличения. Содержание нефтепродуктов не влияет на силу тока.

Производительность установки зависит от количества мембран. Время, за которое произойдет обессоливание до требуемых норм в ЭДУ производительностью 300 м³/час равно 1 часу.

Когда качество исходной воды не отвечает гигиеническим требованиям, предусматривается подготовка воды перед поступлением ее на электродиализную установку. Для удаления от механических примесей используются фильтры грубой очистки.

Нефтепродукты, содержащиеся в воде, удалены на засыпных фильтрах с загрузкой сорбента АС и МС.

Блок предварительной очистки состоит из фильтров засыпного типа связанных между собой трубопроводами, насосами, запорной арматурой. Для производительности 300 м³/час с учетом химического состава предоставленной сточной воды необходимо 10 фильтров производительностью 35 м³/час каждый (рисунок 5).



Рис. 5 – Схема блока предварительной очистки

Принцип работы напорного фильтра основан на фильтрации исходной воды через слой зернистой загрузки. Напорный фильтр состоит из корпуса фильтра с системой клапанов и необходимой запорно-регулирующей арматурой.

Учитывая технологические особенности процесса электродиализного опреснения, к качеству исходной воды предъявляются следующие дополнительные требования в отношении содержания некоторых компонентов:

- а) растворенных солей не более 6000 мг/л;
- б) солей железа не более 0,3 мг/л;
- в) солей марганца не более 0,1 мг/л;
- г) взвешенных веществ не более 3,0 мг/л;
- д) цветность воды не должна превышать 20° (по платиново-кобальтовой шкале);
- е) содержание сульфата кальция (от общего солесодержания) не более 50% экв.;
- ж) рН воды не менее 7;
- з) содержание вредных веществ (например, цианиды, фенол и т.д.) не должно превышать установленные предельно допустимые концентрации этих веществ в воде.

При изменении химического состава воды (содержание нефтепродуктов, солесодержание (соли железа, соли марганца, сульфат кальция, аммонийный азот), взвешенных веществ, цветности, рН параметры работы ЭДУ могут измениться. Сила тока прямо пропорциональна содержанию солей, чем выше содержание солей, тем выше ток. Содержание нефтепродуктов не влияет на силу тока.

Пилотная установка работает в циклическом режиме, исходная вода поступает в оба бака, а затем в диализатном опресняется до необходимого значения, а в концентратном – концентрируется [6, 25-32; 7, 572].

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методы синтеза ионообменных мембран различного типа и на их основе созданы конкурентоспособные безотходные мембранные технологии получения обессоленной воды для обеспечения оборотного водоснабжения промышленных предприятий различного профиля.

Литература

1. Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Е.У. Изатбеков. Интерполимерные мембраны с наноразмерными порами // V Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры-2010». – М., 2010. – С. 107.

2. Инновационный патент РК № 21336. Способ получения интерполимерных мембран / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, К.Х. Хакимболатова; опубл. 15.06.09, Бюл. изобр. № 6.
3. Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, К.Х. Хакимболатова. Ионообменные мембраны для электрохимических процессов очистки воды // Материалы межд. конф. «Пластмассы со специальными свойствами» посвященная 90-летию заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора А.Ф. Николаева. – Санкт-Петербург, 2011. – С.215-218.
4. Е.Е. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina. Synthesis of nanostructured ion exchange membranes for electrochemical processes of water purification / // Труды Межд. конф. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». – Краснодар-Туапсе, 2012. – Р.59,60.
5. Ю.М. Вольфович Метод эталонной контактной порометрии // Труды Всерос. научн. конф. «Мембраны-2007». – М., 2007. – С. 93.
6. Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А.А. Цхай, Т.В. Ковригина, К.Х. Хакимболатова. Электродиализные опреснительные установки с применением интерполимерных мембран // Журнал «Вода: химия и экология». – 2011. – № 7. – С. 25-32.
7. Т.В. Ковригина, Е.Ю. Прятко, Г.Т. Алькенова, Т.К. Чалов. Мембранные технологии очистки технологических конденсатов нефтехимических производств // VI Всерос. Каргинская конф. «Полимеры-2014». – М., 2014. – Т. II, Ч. 1. – С. 572.