

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 «Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА** **(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Оптимизация процесса очистки сточных вод производства бутадиен-  
альфаметилстирольного каучука ООО «Тольяттикаучук»

Обучающийся

Л.С. Майоров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022



**Росдистант**

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

## Аннотация

Тема бакалаврской работы: Оптимизация процесса очистки сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольного каучука ООО «Тольяттикаучук».

Бакалаврская работа изложена на 49 листах, содержит 6 таблиц, 9 рисунков и 26 литературных источников.

Целью работы является сокращение объемов сточных вод производства эмульсионных каучуков, с одновременной переработкой отходов водоподготовки.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников.

Во введении обосновывая актуальность выбранной темы, сформулирована цель и задачи представленной работы.

В первом разделе описан химизм процесса сополимеризации бутадиена с альфаметилстиролом, проанализирована технология получения каучука, объемы образования сточных вод и их состав.

Второй раздел посвящен выбору технологии переработки сточных вод

В третьем разделе проведены расчеты материального баланса оборудования и его конструктивные расчеты

Заключение содержит основные выводы и результаты работы.

## Содержание

Введение.....	4
1 Анализ технологии производства бутадиен-альфаметилстирольного каучука.....	6
1.1 Химизм процесса полимеризации.....	6
1.2 Анализ технологического процесса получения каучуков СКМС-30АРК и БСК-1502.....	9
1.3 Отходы производства бутадиен-альфаметилстирольных каучуков как источник вторичных ресурсов.....	17
2 Описание и обоснование технического решения .....	23
2.1 Обзор применяемых методов очистки сточных вод .....	23
2.2 Техническое решение, положенное в основу оптимизации процесса переработки стоков. ....	32
3 Технологические расчеты основного оборудования.....	36
3.1 Расчет материального баланса процесса .....	36
3.2 Расчет коагулятора.....	36
3.3 Расчет вибросита.....	42
Заключение .....	46
Список используемых источников.....	47

## Введение

Постоянное и нарастающее воздействие на окружающую среду от производственной деятельности человека ставит перед обществом важные сохранения качества окружающей среды на достаточном для нормальной жизнедеятельности уровне. Смещенное экологическое равновесие требуется восстанавливать путем совершенствования производственных процессов, развития безотходных малоотходных технологий.

В частности, крупнотоннажные производства эмульсионных каучуков являются источником негативного воздействия на водные ресурсы. Вода применяется в больших объемах для проведения основных и вспомогательных технологических процессов. Причем первичная переработка в локальных системах развита слабо. Основной способ биологическая очистка на очистных сооружениях большого масштаба, где происходит смешение стоков от различных потребителей. При этом стоки производства эмульсионных каучуков обладают специфическим составом, негативно влияющим на эффективность их биологической переработки. В них содержатся разнообразные поверхностно-активные вещества, полимеры в коллоидном и дисперсном виде, стабилизированные мономеры. Переработка стоков такого состава непосредственно по месту образования является сложной технической задачей. Но ее решение позволяет избежать влияния негативных эффектов, связанных с их переработкой. Концентрация загрязняющих веществ не велика, но оказывает значительное влияние на потребление кислорода биологическими системами, ведет к изменению седиментационных свойств активного ила, что затрудняет работы биологических очистных сооружений и замедляет процессы нитрификации. Также смешение таких стоков с прочими производственными стоками приводит к коагуляции латекса и выводу из строя элементов канализационных систем.

Помимо этого, высокие объемы потребляемой воды требуют применения высокоэффективных технологий ее подготовки. Стандартные методы заключается в заборе поверхностных вод, обработки их коагуляционно-флотационными, адсорбционными и ионнообменными методами. Применение последних ведет к образованию отходов в виде отработанных ионнообменных смол. Которые утилизируются путем захоронения, но являются ценным вторичным ресурсом. Благодаря своим свойствам они могут быть использованы и как вторичные полимеры и как сорбенты в процессах переработки сточных вод

Целью работы является сокращение объемов сточных вод производства эмульсионных каучуков, с одновременной переработкой отходов водоподготовки.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- определить объем и состав латексодержащих сточных вод и отходов водоподготовки производств бутадиенальфаметилстирольных каучуков
- определить оптимальный способ переработки
- разработать технологическую схему локального способа переработки
- рассчитать основное оборудование процесса

# **1 Анализ технологии производства бутадиен-альфаметилстирольного каучука**

## **1.1 Химизм процесса полимеризации**

Сырьем процесса являются бутадиен и альфаметилстирол. Полимеризация проводится эмульсионным методом в воде по радикальному механизму. Исходные вещества эмульгируются в воде с помощью комплексных эмульгаторов и диспергаторов. Эмульгатор служит для стабилизации эмульсии сырьевых компонентов в воде, а диспергатор повышает устойчивость продукта и регулирует скорость отвода непрореагировавшего сырья из глобул. Эти вещества являются поверхностно-активных, то есть состоят из гидрофобных и гидрофильных частей. Они ориентируются относительно друг друга в форме мицелл.

Молекулы сырьевых компонентов, окруженные и стабилизированные мицеллами, под воздействием инициатора формируют полимерную цепь макромолекулы. В этом процессе принято выделять три стадии:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Итогом этого процесса является получение полимера.

На стадии инициирования необходимо ввести в систему инициатор, который, распадаясь образует активный радикал. Он и начинает процесс роста цепи. В качестве инициатора используется пинан. Ускоряет процесс распада инициатора - активатор. В качестве инициатор используется комплекс, образованный трилоном Б и сульфатом железа получаемый по реакции, механизм которой представлен на рисунке 1.

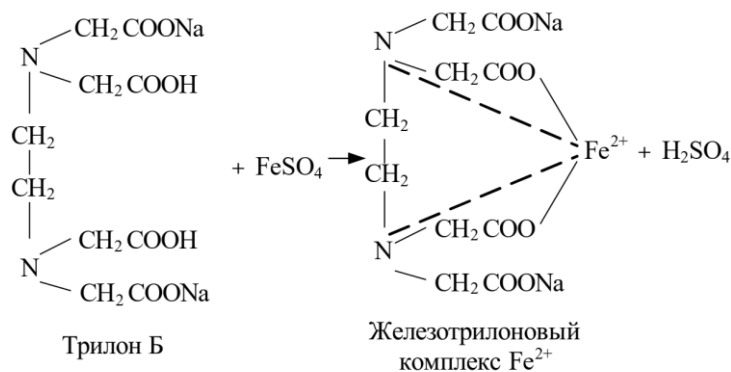


Рисунок 1 -Механизм образования активатора полимеризации

Полученный комплекс вступает во взаимодействие с инициатором и образует свободный радикал и щелочь. Также происходит изменение степени окисления, входящего в него железа с Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. Механизм этого процесса приведен на рисунке 2

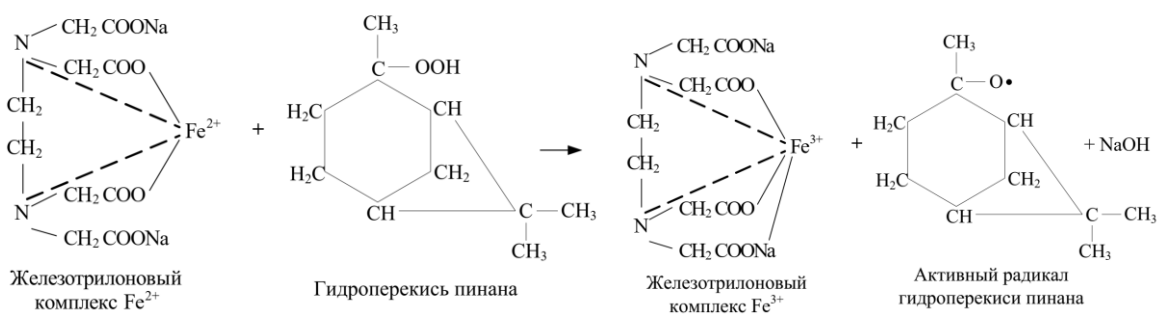


Рисунок 2 – Механизм образования свободного радикала

Восстановление железа до первоначального состояния происходит путем реакции с формальдегидсульфоксилатом натрия, который вводится в полимеризационную систему. Механизм этого процесса приведен на рисунке 3.

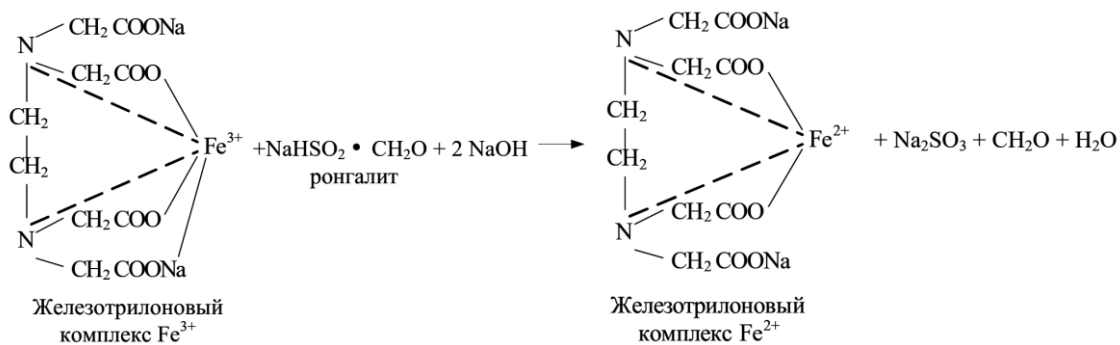


Рисунок 3 – Механизм восстановления активатора

Восстановленный активатор снова взаимодействует с инициатором, в результате чего образуются новые свободные радикалы, запускающие процесс роста полимерных цепей.

На стадии роста цепи происходит присоединение молекул мономеров к молекуле свободного радикала и друг другу. Происходит образование макромолекулы из мономерных звеньев. Механизм этого процесса приведен на рисунке 4.

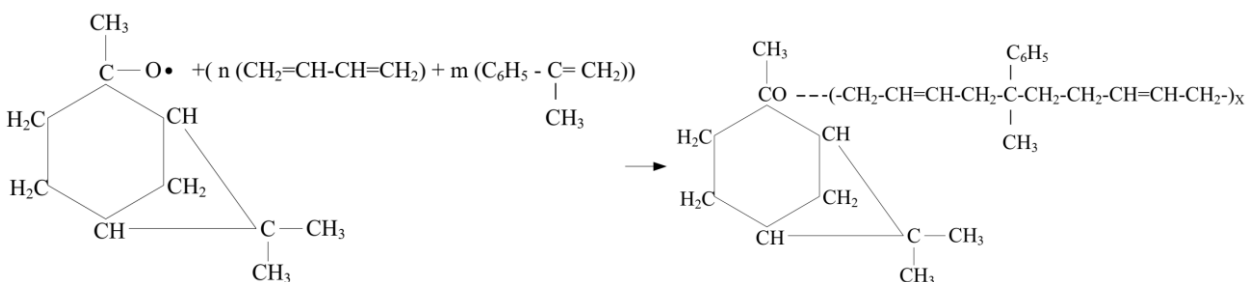


Рисунок 4 – Механизм роста полимерной цепи

Для регулирования молекулярной массы получаемого продукта используется третичный додецилмеркаптан. Он встраивается в растущую цепь. Обрывает ее с образованием новых свободных радикалов. Механизм этого процесса приведен на рисунке 5.



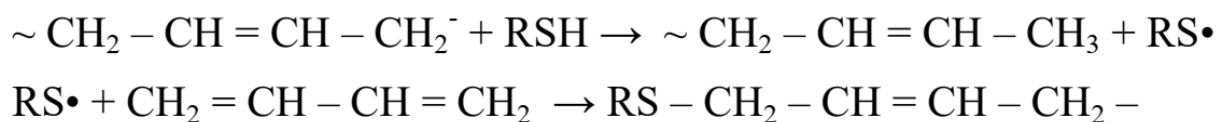


Рисунок 5 – Механизм переноса цепи

Перенос цепи приводит к образованию новой цепи.

Стадия обрыва цепи заключается во взаимодействии стоппера с активными радикалами и растущими цепями. В качестве стоппера используется диэтилгидроксиламин. Таким образом прекращается процесс полимеризации. Механизм этого процесса представлен на рисунке 6.

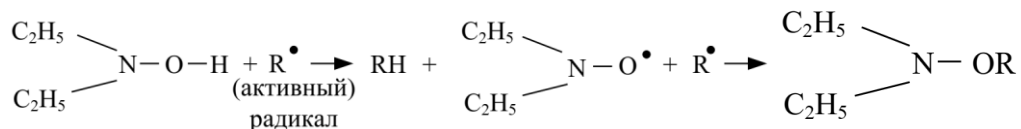


Рисунок 6 – Механизм обрыва цепи

В итоге полученный латекс стабилизирован комплексом поверхностно-активных веществ и является коллоидной системой. Поверхность каждой частицы имеет одинаковый заряд это способствует стабилизации системы. Процесс получения полимера связан со взаимодействием десятков веществ, остатков мономера, эмульгаторов, активаторов, диспергаторов, находящихся в полимеризационной системе. После окончания все они в какой-то мере остаются в водной дисперсии латекса.

## 1.2 Анализ технологического процесса получения каучуков СКМС-30АРК и БСК-1502

Технологически процесс получения бутадиенальфаметилстирольного каучука состоит из вспомогательных стадий и непосредственно синтеза.

Вспомогательные стадии заключаются в приготовлении и подготовки растворов веществ, участвующих в основном процессе (инициатор, активатор, эмульгатор и т.п.), приеме и смешении сырьевых компонентов и последующем выделении конечного продукта в товарной форме. Процесс синтеза проводится по описанному ранее механизма, с выдержкой оптимальных значений параметров. С точки зрения образования загрязненных сточных вод интересны процессы, следующие за стадией непосредственно синтеза.

### **1.2.1 Сополимеризация мономерных реагентов**

Процесс полимеризации протекает в каскадах реакторов-полимеризаторов №49 всего их 72, они распределены на 6 батарей по 12 аппаратов в каждой. Каждая батарея связана тремя линиями. Первая –рабочая, связывающая последовательно полимеризаторы, при нормальном течении технологического процесса. Вторая –резервная, используемая для исключения из цепочки какого-либо полимеризатора батареи в случае необходимости. Третья предназначена для аварийного удаления латекса из аппаратов.

В полимеризаторы подается водная фаза, полимерная шихта и технологические добавки. Реакционная масса перетекает последовательно через все аппараты батареи. Имеется возможность плавного регулирования скорости процесса раздельной и молекулярной массы продукта подачей третичного додецилмеркаптана и эмульсии инициатора.

Для поддержание гидродинамического и теплового режима реактора-полимеризаторы оснащены мешалкой, рубашкой и внутренним змеевиком. Через теплообменную аппаратуру осуществляется непрерывный отвод тепла реакции. Тепловой эффект реакции полимеризации значителен и составляет 1340 кДж/кг. Соответственно для его отвода необходимо создать высокий тепловой поток к теплоносителю. Для его создания используются рассол с температурой от -1 до -18°C. Рассол подается в теплообменные устройства

полимеризаторов затем собирается в единый коллектор и возвращается в цех ИП-3 для охлаждения.

Реакция полимеризации проводится до достижения определенной глубины превращения и останавливается.

### **1.2.2 Дегазация латекса**

Продукт, выходящий из отделения полимеризации, содержит большое количество примесей, которые необходимо удалить. На стадии дегазации из латекса отгоняются непрореагировавшие мономеры. Удаление основано на разности температур кипения водной фазы и углеводородных реагентов. Осуществляется путем отгонки. Бутадиен отгоняется при атмосферном давлении. Альфаметилстирол - под вакуумом.

Для дегазации используется 5 аналогичных аппаратов отгонки. В них осуществляется двухступенчатая дегазация. Первая ступень – дегазация с паром, где удаляется большая часть бутадиена. Вторая ступень – вакуумная отгонка остатков мономеров.

Латекс, выходящий из отделения полимеризации, направляется в верхнюю часть колонны №62, где контактирует с паром. Далее стекает по насадке. При контакте латекса с паром нарушается стабильность латексной системы, и он частично коагулирует. Смешанный пар бутадиена и воды покидает колонну.

Пар освобождается от механически унесенных частиц латекса в каплеотбойнике №63, охлаждается и частично конденсируется в конденсаторе №64. «Латекс из каплеотбойников №63 стекает в линию латекса из колонны №62» [3]. Несконденсированный газ уходит на стадию компримирования. Где сжимается двухступенчатым компрессором №101. Компрессор оснащен межступенчатым холодильником №101а. После сжатия во второй ступени отделения масла в маслоотделителе №102, газ охлаждается в конденсаторе №103 низкотемпературным рассолом. бутадиен конденсирует и направляется в ёмкость №106.

Поток латекса из первой ступени дегазации поступает в колонны 66/1,2 для дегазации под вакуумом. Сначала поток подается в верхнюю часть колонны №66/1, где контактирует с парогазовым потоком верхней части куба колонны №66/2. Далее он стекает по колонне. Латекс из куба колонны №66/1 поступает в верхнюю часть колонны №66/2. Там он контактирует с водяным паром и также направляется в куб. Из куба колонны дегазированный латекс поступает в емкости № 70, далее в емкости №1.

Паровая фаза из каплеотбойника колонны №66/1 поступает в конденсатор №75а. Где происходит конденсация водяной части пара при непосредственном контакте с альфаметилстирольной водой, поступающей из ёмкостей №88. Полученный конденсат смешивается альфаметилстирольной водой сливается в канализацию.

Несконденсировавшиеся пары углеводородов подаются в конденсатор №75 где происходит конденсация остатков воды, загрязненной альфаметилстиролом. Пары из конденсатора №75 отправляются в конденсатор №76. Где конденсируется основная часть альфаметилстирола. Жидкая фаза направляется в отделитель №80. Паровая фаза направляется в трубное пространство конденсатора №77, где происходит сжижение альфаметилстирола. В межтрубное пространство подается низкотемпературный рассол. Жидкая фаза поступает в отделитель №81. Паровая фаза откачивается вакуум-насосами №84.

В отделителях №80, 81 происходит отстаивание водной альфаметилстирольной дисперсии. Она разделяется на две фазы. Верхняя – альфаметилстирольная, нижняя – водная. Верхняя часть из отделителя № 80 передавливается в отделитель №81. Откуда альфаметилстирол поступает в ёмкости №94. Водная фаза из отделителей отправляется в ёмкости №88.

При необходимости дополнительной дегазации латекса она может быть проведена в колонне 66а, путем контакта с водяным паром. Аналогично колоннам 66/1,2. Для уменьшения пенообразования в колонне, в латекс

вводится эмульсия пеногасителя. Паровая фаза, выходящая из колонны, проходит ступенчатую конденсацию в конденсаторах №75/6, 76/6, 77/6. Конденсат собирается в отделители №80/6, 81/6, где происходит разделение водной и альфаметилстирольной фаз. Углеводородный слой перекачивается в емкости №94, водный – в емкости №88. Несконденсировавшиеся углеводородные пары подаются на всас вакуум-насосов №84.

Альфаметилстирол полученный на стадии вакуумной дегазации может быть очищен от примесей путем дистилляции в вакуумной колонне №95. Вода получаемая в этом процессе отправляется в химически загрязненную канализацию. Очищенный альфаметилстирол направляется в ёмкости №249.

Дальнейший технологический процесс получения каучука из дегазированного латекса включает стадии коагуляции, промывки, обезвоживания, сушки и брикетирования. Именно на этих стадиях происходит образование сточных вод, представляющих интерес для переработки. Принципиальная схема этих стадий приведена на рисунке 7.

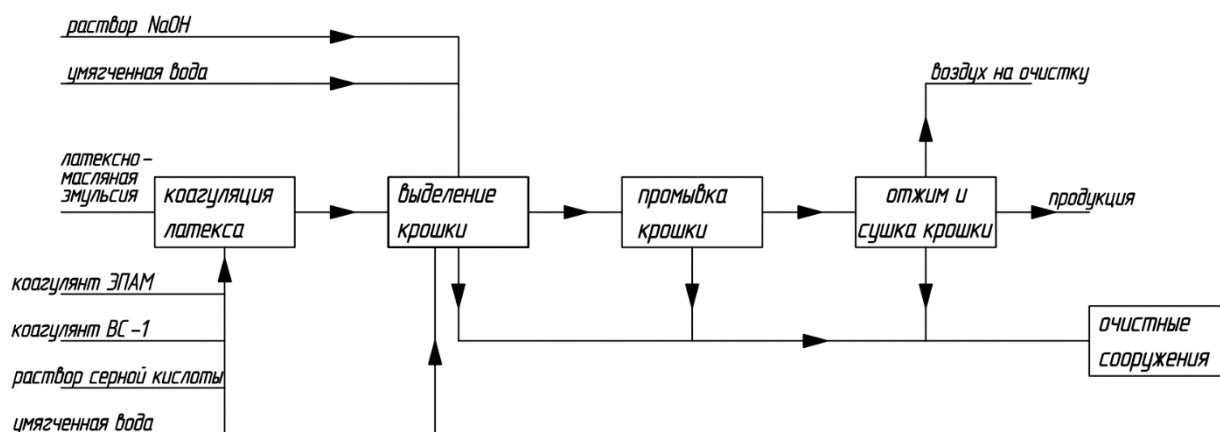


Рисунок 7 – Принципиальная схема образования сточных вод при получении бутадиенальфаметилстирольных каучуков

Стоки со всех стадий направляются в общий канализационный коллектор и далее на биологические очистные сооружения

### **1.2.3 Стадия выделения и промывки**

Дегазированный латекс от установки Е-1(со стадии дегазации) принимается в ёмкости №1/1-9. В них состав латекса усредняется для получения каучуков марок СКМС-30АРКМ-27 и СКМС-30АРКМ-15 путем перемешивания в ёмкостях и перекачки между отдельными емкостями. При удовлетворительных результатах анализов латекса, он подается на узел смешения с антиоксидантом ВС-1. Антиоксидант представляет из себя масляный раствор. После узла смешения латексно-масляная эмульсия подается в эжектор Л-1а/5,6 или емкости №101/1-6.

Ёмкости №101/1-6 предназначены для усреднения латекса для получения каучука марки БСК-1502. Дегазированный латекс со стадии дегазации может быть направлен в них. В них латекс также усредняется, но также осуществляется дозировка антиоксидантов ВС-30а, Вингстей-Т, TODONOX-1520L, IRGANOX 1520 L или IRGANOX 1010. Латексно-масляная эмульсия перемешивается до достижения требуемых показателей качества.

Дальнейший технологический процесс производства различных марок не отличается.

Технологическая схема стадий коагуляции и отмывки представлена на рисунке 8.

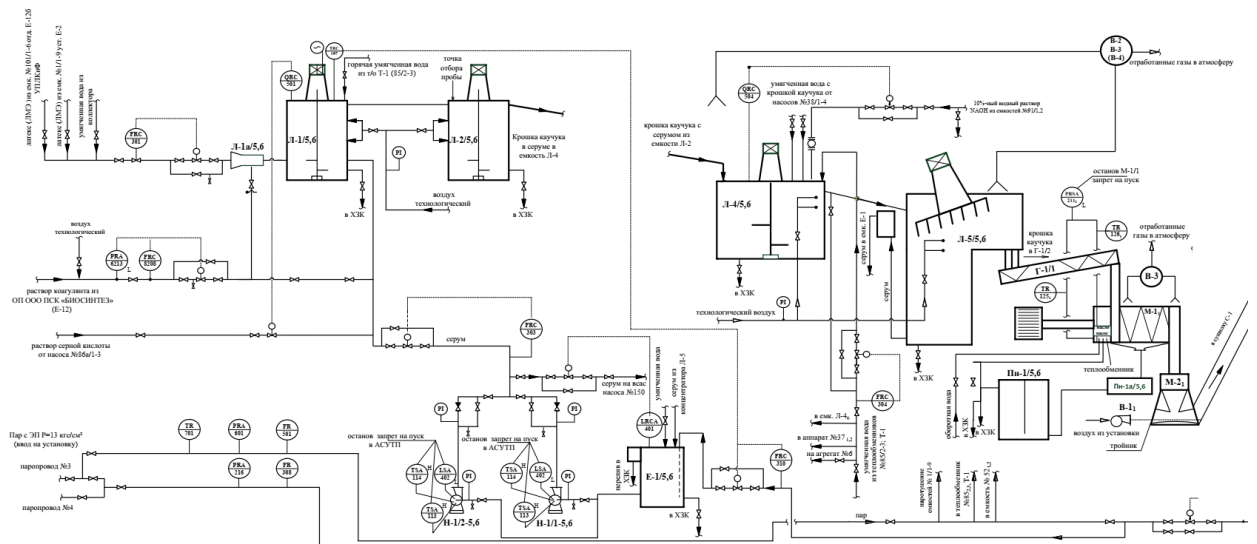


Рисунок 8 - Технологическая схема стадий коагуляции и отмывки

Коагуляция каучука происходит по технологии бессолевого метода. Латексно-маслянная эмульсия смешивается с 1-2%-ным раствором серной кислоты, коагулянтом «ЭПАМ» или флокулянтом «Нитрофлок» в эжекторе Л-1а. Смесь подается в ёмкость Л-1/5,6. Здесь при непрерывном перемешивании и температуре 40-60°C происходит коагуляция латекса. Скоагулированная масса в потоке серума из емкости Л-1/5,6 подается по переливу в емкость Л-2/5,6. Здесь происходит окончательное формирование крошки каучука. Далее поток водно-каучуковой дисперсии поступает в ёмкость Л-4/5,6 где она промывается, подогретой до 40-60°C умягченной водой. Далее поток промывной воды с каучуковой крошкой поступает в концентратор Л-5/5,6, где отделяется поток промывной воды от крошки. Из концентратора отделенный серум уходит в емкость Л-1. А каучуковая крошка при помощи скребкового механизма направляется в шнековый транспортер Г-1. Транспортер перемещает крошку в отжимную машину М-1/1,2. В ней при помощи шнекового вала крошка проходит к разгрузочному устройству. По мере движения из крошки отжимается вода. Вода собирается в поддон отжимной машины откуда сливается в химическизагрязненную канализацию через гидрозатворы ПН-1 и ПН-1а. На внутренней поверхности корпуса

установлены скребки для интенсификации выделения влаги. Каучуковая крошка при выходе из фильеры отжимной машины измельчается ножом. Остаточное содержание влаги в крошке, полученной в отжимной машине составляет не более 10%. Далее она подается в молотковые дробилки М-1,2. В них крошка крошка проходит стадию дополнительного измельчения и пневмотранспортом направляется в сушилку С-1/5,6.

#### **1.2.4 Стадия сушки, брикетирования и упаковки каучуковой крошки**

Сушка каучуковой крошки осуществляется в сушилке 1/5,6, куда она подается пневмотранспортом. Крошка перемещается по сушилке при помощи пластинчатого конвейера. В сушилке есть два яруса – верхний и нижний. В верхнем 2 температурные зоны. Здесь удаляется большая часть распределенной в крошке влаги. Перед входом на второй ярус крошка рыхлится и дробится, разрывными устройствами и рыхлителями. В нижнем ярусе три температурные зоны. Последняя зона охлаждения, где крошка обдувается холодным воздухом, происходит удаление капиллярной влаги.

Воздух, используемый в качестве сушильного агента, подгревается в калориферах и циркулирует через ярусы. Постоянно осуществляется подпитка свежим воздухом и выделение конденсата из насыщенного воздуха. Конденсат направляет в влагосмолоотстойник №23, откуда водная часть сбрасывается в химическизагрязненную канализацию.

Высушенная крошка через систему шнековых транспортеров и ковшовый элеватор крошка поступает на дозировочный транспортер А-2. Где дозируется по весу в пресс-форму, стенки которой смочены антиадгезивом. Крошка прессуется в брикет размером 0,65x0,35x0,18м и весом 30кг.

Далее брикеты крошки взвешиваются, перемещаясь по ленточному конвейеру, и упаковывается в полиэтиленовую пленку автоматом А-14/5,6. Упакованные брикеты с каучуком через систему транспортеров направляются на склад.



Существует возможность переработки некондиционного каучука, полученного при пусковых операциях, при отбраковке брикетов по весу и влажности, не прошедшему аналитический контроль на червячных машинах №31 и №32. Полученные гранулы каучука по течке подаются в емкость №37, заполненную горячей умягченной водой. Водно-каучуковая дисперсия из емкости №37 может быть отправлена на стадию отжима или сушки

### **1.3 Отходы производства бутадиен-альфаметилстирольных каучуков как источник вторичных ресурсов**

#### **1.3.1 Объем и состав стоков в производства бутадиен-альфаметилстирольных каучуков и их состав**

Сложный состав сточных вод производства синтетического каучука обусловлен многостадийной технологией, основанной на применении широкого спектра вспомогательных веществ и технологических добавок разной химической природы. Стоки содержат как органические, так и неорганические вещества. Загрязненные стоки производств могут быть очищены в две стадии. Первичная очистка в рамках локальных очистных сооружений и окончательная очистка на биологических очистных сооружениях. Но качество работы локальных установок не всегда позволяет получить сток оптимального для биологической очистки состав.

Что характерно и для производства бутадиен-альфаметилстирольных каучуков ООО «Тольяттикаучук». Ориентировочный состав стоков разных источников приведен в таблице 1

Таблица 1 – Состав стоков производства бутадиен-альфаметилстирольных каучуков

Показатель качества сточных вод	Значение показателей качества сточных вод			
	серум	промывные воды	цеховой сток	нормы на сброс
Водородный показатель(рН)	2,2-3,5	6,5-8,5	6,5-9,1	6,5-7,5
ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	3850-4900	840-1000	620-1270	395
БПК <sub>20</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	100-1200	-	-	317
Полимер, мг/дм <sup>3</sup>	60-180	2-1000	110-170	0,9
Альфаметилстирол, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1	-	-
ПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	230-400	90-160	80-140	0,1
Хлориды, г/дм <sup>3</sup>	25,7-30,5	1,98-4	3,7-7,25	0,23
Сульфаты, г/дм <sup>3</sup>	6,5-7,9	0,52,08	0,53-0,74	0,08
Фосфаты, мг/дм <sup>3</sup>	60-130	6-20	-	3
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	3,5-6	2,5-6	-	0,3
Общая минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	45,9-50,2	11-21	6,7-14	1

Данные по объемам образующихся стоков приведены в таблице 2.

Таблица 2– Объем и источник промывных сточных вод

Наименование сбрасываемых сточных вод	Расход, м <sup>3</sup> /ч
Сточные воды из отделения Е-2, в том числе:	190
Промывная воды от промывки ленты каучука	59
Избыток серума из №88/1	56
Оборотная вода из емкости №88/1	8
Избыток серума из емкости Е-1	23
Отжимная вода из ПН-1	8
Оборотная вода из теплообменников охлаждения масла отжимной машины М-1/1,2	5
Оборотная вода из теплообменника масла маслостанции А-6	5
Вода от сальников насосов №2, 58, 58а, 125, Н-1	3,75
Раствор гидрооксида натрия на нейтрализацию стоков	0,25
Промывная вода из влагосмолоотстойника, №23	15
Промывная вода от вакуум-насосов №97	10
Сточные воды из отделения Е-12, в том числе:	3
Вода от сальников насосов №2,3	3

Из приведенных данных видно, что при производстве латексов образуются значительные объемы сточных вод представляющие собой сильно разбавленные растворы стабилизированных латексов и полимеров. Такого рода растворы являются неустойчивыми коллоидными системами, склонными к коагуляции при смешении со стоками, содержащими неорганические вещества. Смешение этих двух видов стоков обычно происходит в общем канализационном коллекторе. Происходит образование коагулюма, который сорбирует прочие органические загрязняющие вещества и взвешенные частицы и набухает. Это явление приводит к забиванию трубопроводов, фильтров, повышенной нагрузке на первичные отстойники.

Для обеспечения нормальной работы оборудования биологических очистных сооружений и канализационных систем необходима предварительная очистка полимерсодержащих стоков перед сбросом в химически загрязненную канализацию.

Удалить каучуковую крошку размером свыше 200мкм в твердой фазе из сточных вод эффективно позволяет применение вибросит. Но удаление эмульгированного латекса и тонкодисперсной крошки является сложной технической задачей. Эти виды загрязнений могут изменять структуру активного ила биологических очистных сооружений. Эмульгированный латекс может пройти сооружения предварительной очистки и при разложении эмульгаторов компонентами активного ила коагулировать. Полимер выпавший в аэротенке встраивается в структуру зоогелей и изменяет их структурные и седиментационные свойства.

«Поверхностно-активные вещества, содержащиеся в стоках производств эмульсионных каучуков, являются основными компонентами, определяющими нагрузку на биологические очистные сооружения» [11].

В производстве синтетических каучуков применяется широкий спектр поверхностно-активных веществ диспергаторов, эмульгаторов, коагулянтов. Они могут быть как биоразлагаемыми(например, натриевые и калиевые соли

жирных кислот, алкилсульфонаты), так и практически не подверженные биоразложению (лейканол, парафинаты). Скорость разлагаемости первых также может сильно различаться. Некоторые калиевые соли жирных кислот проходят биологические очистные сооружения транзитом и попадают в сточные воды. Помимо этого, поверхностно-активные вещества могут стабилизировать мономеры, способствуя таким образом повышению уровня ХПК и БПК. Также стоит отметить то, что наличие поверхностно-активных веществ затрудняет организацию повторного использования очищенных стоков в производстве из-за склонности таких вод к образованию устойчивых водных эмульсий [8].

Кроме полимерных компонентов и поверхностно-активных веществ сточные воды производств бутадиен-альфаметилстирольных каучуков загрязнены неорганическими солями, инициаторами, активаторами и прочими технологическими добавками. Влияние этих компонентов на скорость процессов биоразложения различно. Так додецилмеркаптан практически не подвергается биоразложению, а трилон Б и гидрохинон растворимы и не влияют на ход очистки в аэротенках.

Сведения о биоразлагаемости веществ входящих в состав сточных вод производств синтетических каучуков приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели биоразлагаемости загрязняющих компонентов сточных вод

Наименования загрязняющего вещества	ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	БПК <sub>5</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	БПК <sub>20</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	БПК <sub>20</sub> /ХПК, %
Стирол	3,1	0,6	1,6	52
Альфаметилстирол	3,1	1,4	157	51
Соли жирных кислот	2,47	-	2,1	85
Алкилсульфонат	1,6	0,7	1,2	75
Первичные алкилсульфонаты	2,1	1,6	21	100
Вторичные алкилсульфонаты	2,8	1,02	2,8	100
Сульфонол НП-3	1,23	0,04	0,73	60
Оксиэтиловый спирт	2,8	0,7	1,5	54
Сульфированные оксиэтилированные вторичные спирты	2,2	0,7	1,05	45

### Продолжение таблицы 3

Лейканол	1,7	0	0	0
Полиакриламид	1,23	0,42	0,68	55
Диспергатор Д-3	1,83	-	1,7	94
Калиевое мыло стромали	1,6	0	0,21	13
Ронгалит	0,42	0,16	0,19	45
Третичный додецилмеркаптан	3,07	-	-	-

К основным загрязняющим веществам, содержащимся в сточных водах производств бутадиен-альфаметилстирольных каучуков, относятся полимеры в дисперсной и коллоидной форме и поверхностно-активные вещества.

Следствием их сброса на биологические очистные сооружения являются потери полимера, повышенное потребление кислорода и нарушения технологического режима их работы.

#### **1.3.2 Возможность применения отработанных ионно-обменных смол процесса водоподготовки для очистки сточных вод производств бутадиен-альфаметилстирольных каучуков**

Производства синтетического каучука потребляют значительные количества подготовленной умягченной воды непосредственно в основном технологическом процессе.

Также все процессы, связанные с нагревом водяным паром, требуют глубокой очистки воды.

В процессах водоподготовки используются ионнообменные смолы состоящие в основном из полимерных смол. Наиболее распространенными являются катиониты КУ-2-8, Амберлайт, сульфоуголь.

В процессе эксплуатации они теряют сорбционную емкость и подвергаются захоронению как отход 4 класса опасности.

Отработанные иониты имеют потенциал для применения в качестве вторичного материального ресурса.

Их сорбционная способность исчерпывается не до конца она может быть использована для очистки латексодержащих сточных вод от поверхностно-

активных веществ. А сама полимерная составляющая, в качестве наполнителя и антиагломерационной добавки в процессе жидкофазного наполнения каучука. Этот процесс может быть использован для комплексной очистки сточных вод производств альфаметилстирольных каучуков.

Вывод по первому разделу:

Процесс получения эмульсионных бутадиен-альфаметилистирольных каучуков характеризуется значительным потреблением водных ресурсов и образованием сточных вод, содержащих специфические загрязняющие вещества, затрудняющие их биологическую очистку.

Рациональным способом их переработки является включение в основную технологическую цепочку системы локальной очистки стоков.

## **2 Описание и обоснование технического решения**

### **2.1 Обзор применяемых методов очистки сточных вод**

#### **2.1.1 Коагуляционно-флокуляционные методы очистки сточные воды от полидисперсных полимерных загрязнений**

Использование коагулянтов и флокулянтов для очистки сточных вод производств синтетических каучуков является наиболее распространенным способом. Широкий спектр реагентов, производимых промышленностью помогает подобрать реагент или смесь реагентов оптимально подходящую для выделения загрязняющих веществ из стоков, специфичных для разных типов применяемых технологий производства продукции.

«Наиболее доступным способом очистки сточные воды от полимерных загрязнений в виде нескоагулированного латекса является коагуляция при использовании традиционных коагулянтов.

Использование процесса коагуляции при очистке сточные воды от грубодисперсных и коллоидных загрязнений позволяет одновременно снизить частично содержание растворенных примесей, т.к. имеет место удаление ПАВ коагулянтами за счет химического взаимодействия и физической адсорбции.

Установлено, что в зависимости от условий коагуляции в сточные воды эмульгатор может осаждаться в виде взвеси (например, мыла канифоли и СЖК) или находиться в растворенном состоянии (некаль, алкилсульфонат натрия, сульфонол). Первые образуют крупную и липкую крошку, вторые - более мелкодисперсную и менее липкую. По влиянию на размер выделяемой из сточных вод крошки каучука все эмульгаторы, используемые при выпуске серийных и опытно-промышленных латексов, можно расположить следующим образом:

Размеры выделяемой крошки каучука зависят от физического состояния эмульгатора в процессе коагуляции «латексного» стока. Так, большая часть

некаля в процессе коагуляции латексных систем находится в растворенном состоянии, а мыла канифоли и СЖК осаждаются в виде взвеси. По-видимому, растворенная часть эмульгатора стабилизирует частицы выделяемой крошки каучука и препятствует их слипанию между собой, в то время как латексы, синтезируемые с применением мыла канифоли и СЖК, при коагуляции лишены такой защиты и поэтому образуют липкую массу каучука» [7].

В промышленности обычно применяют специализированные коагулянты и флокулянты. Но также известен ряд, экономически оправданных способов, основанных на коагуляционно-флотационных механизмах, предполагающих использование отходов различных производств в качестве реагентов. Наиболее эффективные из их описаны ниже.

«Обработка сточных вод, содержащих латекс СКС-С, антиагломерирующей добавкой - осадком смеси гидроокисей алюминия и титана, полученного в процессе щелочной очистки сточных вод производства растворного каучука СКИ-3, позволяет уменьшить в 7 раз расход глины, используемой в качестве добавки.

В качестве коагулянта сточные воды, содержащих взвешенные вещества, целесообразно использовать отход титаново-магниевого производства - отработанный расплав хлоратов процесса хлорирования титанового сырья.

При осуществлении способа очистки сточных вод, содержащих синтетический латекс, в качестве флокулянта могут быть использованы сточные воды, образующиеся при водном или водноспиртовом дегидрохлорировании в присутствии щелочи в производстве хлоропрена из бутадиена или в производстве дихлорбутадиена или моновинилацетата из хлоропрена.

Известен способ коагуляции латекса и «латексных» стоков при использовании в качестве коагулянта продукта термического распада, имеющего состав  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  или комбинацию, включающую соли железа



и соли магния. Этот состав получают путем нагрева при температуре 700 - 1000°C смеси, включающей доломит.

Доступным коагулянтом может служить водная суспензия бентонита, активированным химическим или химико-механическим воздействием» [3].

Обработка загрязненных сточных реагентами являющимися одновременно производственными отходы и эффективными коагулянтами имеет технологический, экологические и экономический смысл.

### **2.1.2 Мембранные технологии при очистке сточные воды производства синтетических каучуков**

Мембранные методы очистки и концентрирования водных стоков отличает ряд достоинств. К ним относятся высокая селективность и проницаемость современных мембран, позволяющие получать при переработке стоков воду, пригодную для вторичного использования в технологических целях без каких-либо ограничений по качеству очистки и получить концентрированные растворы загрязняющих веществ, более удобных для переработки.

«Добавление небольших количеств поверхностно-активных веществ, особенно неионогенных и катионактивных, к растворам солей может значительно повышать селективность мембран при отделении их из растворов.

Применение ультрафильтрации или обратного осмоса при глубоком извлечении зависит от концентрации ПАВ в воде. В случае, когда концентрация ПАВ превышает ККМ, где молекулы ПАВ ассоциированы и существуют в мицеллярной форме, используют ультрафильтрацию. При разделении растворов, содержащих ПАВ в концентрациях до ККМ, когда ПАВ растворен и находится в электролитически диссоциированном состоянии, применяют обратный осмос.

Существует принципиальная возможность разделения и концентрирования компонентов серума методом ультрафильтрации в

неизотермическом режиме. Наиболее эффективно проводится процесс ультрафильтрации стоков с высокой концентрацией примесей. Наблюдаемое при этом повышение температуры способствует увеличению производительности мембран. Повышение температуры свыше 50 °С приводит к резкому снижению проницаемости и ухудшению свойств мембран марки УАМ. Использование метода ультрафильтрации позволяет снизить расхода дефицитных эмульгирующих компонентов, в частности, калиевых мыл канифоли и СЖК, а также извлечь из сточных вод биологически неокисляемый лейканол.

Высокая селективность при отделении эмульгирующих компонентов из сточных вод достигается по лейканолу при использовании мембраны УАМ-200 со средним диаметром пор 17,5 нм. Это объясняется тем, что молекулы лейканола имеют большие размеры углеводородного радикала и его ионы сильно гидратированы из-за наличия сульфогрупп, а ионы алкилсульфонатов линейны и менее гидратированны, вследствие чего для алкилсульфонатов ситовой эффект проявляется слабее, чем для громоздких молекул лейканола.

Концентрирование искусственных и синтетических латексов возможно через полупроницаемые мембраны методом ультрафильтрации до 65 % по сухому веществу без изменения свойств полимера» [11].

Наряду с преимуществами мембранных методов они имеют и значительные недостатки. Производительность единичных мембранных блоков достаточно низкая. Из этого следует потребность в компоновке большого количества модулей при реализации промышленных процессов очистки стоков. Потребность в высоком уровне давления в системе ведет к повышенным энергетическим затратам. Явление поверхностной поляризации затрудняет использование мембран для выделения поверхностно-активных веществ из сточных вод производств синтетических каучуков.

### 2.1.3. Сорбционные методы очистки сточных вод

Для извлечения из сточных вод ценных веществ в низкой концентрации часто применяются сорбционные методы. Применительно к сточным водам производств эмульсионных каучуков их можно рассматривать для регенерации поверхностно-активных веществ.

«Обычно в результате адсорбционных методов может быть достигнута настолько высокая степень извлечения органических загрязнений, что заключительная биологическая очистка сточные воды значительно облегчается или становится излишней.

Поверхностно-активные вещества, обладающие длинными углеводородными радикалами, отличаются большой энергией ван-дер-ваальсовского взаимодействия и характеризуются большой энергией сорбционного взаимодействия 26-35 кДж/моль.

В растворах ПАВ могут находиться в виде молекул (ионов) при малых концентрациях, либо мицелл (в ассоциированном состоянии). Мицеллы образуются в водных растворах вследствие ассоциации отдельных молекул в присутствии сильных электролитов и имеют линейные размеры, в большинстве случаев не превышающие 10 нм. Вследствие этого для извлечения ПАВ из водных растворов целесообразно использовать сорбенты, полуширина пор которых укладывается в интервал 0,5-10 нм.

Сорбируемость органических веществ возрастает с увеличением длины углеродной цепи (если она не ограничена размером пор сорбента), причем для гомологов, согласно правилу Трубе, на величину, кратную изменению длины углеродной цепи. Способствует сорбции рост молекулярной массы органических веществ, особенно свыше 30000. Присутствие в воде неорганических солей приводит к укрупнению ассоциатов молекул и более полному сорбционному выделению.

Помимо структуры сорбента на адсорбцию оказывают влияние условия проведения процесса: температура и pH среды. Растворимость веществ с

повышением температуры увеличивается, адсорбируемость снижается, т.е. уменьшение растворимости, в свою очередь, ведет к увеличению сорбции» [6].

Влияние температуры на скорость адсорбции поверхностно-активных веществ носит не типичный характер. Повышение температуры сначала приводит к ускорению процесса сорбции. При достижении определенного уровня температуры скорость сорбционного процесса снижается. Значение критической температуры зависит от строения поверхностно-активного вещества.

«Максимальное значение сорбционной емкости по ПАВ достигается при температуре 35-60 °С, с повышением температуры значительно улучшается кинетика сорбции при очистке стоков, что связано с перестройкой молекул в растворах, разрушением ассоциатов воды и сорбируемого вещества, снижением вязкости раствора. В то же время физическая адсорбция, как любой экзотермический процесс, в целом ухудшается с ростом температуры.

Предпочтение следует отдавать крупнопористым материалам, чтобы их внутренняя поверхность была доступна для диффузии больших ионов и ионных ассоциатов ПАВ. Однако, гранулированные активированные угли, выпускаемые нашей промышленностью, относятся к микропористым и переходно-пористым сорбентам и при сорбции ПАВ их удельная поверхность и объем микропор используется незначительно.

Емкость гранулированных активированных углей по отношению к ПАВ не превышает 1,8 - 2% (масс.), из-за чего их применение целесообразно при содержании ПАВ в стоке 100 - 150 мг/л. Из гранулированных углей, выпускаемых промышленностью, лишь уголь АГ-5 и активный антрацит обладают динамической емкостью до проскока ПАВ более 1,5 %. Использование остальных углей недостаточно эффективно, т.к. их динамическая емкость не превышает 0,2 % от собственного веса.

При сорбции технических ПАВ использование удельной поверхности активированных углей марки СКТ составляет не более 1 %, угля марки КАД - 10-15%, активированного антрацита - 20 25 %» [1].

Преимуществом использования активированных углей для адсорбции поверхностно-активных веществ является отсутствие влияния концентрации неорганических веществ на форму изотермы адсорбции. То есть даже стоки с высокой минерализацией можно очищать от поверхностно-активных веществ крайне низких концентраций.

«Несмотря на преимущества сорбционного метода с использованием доступных сорбентов при очистке сточных вод от органических загрязнений использование его сдерживает недостаточная степень извлечения из стоков ПАВ гранулированными сорбентами.

При очистке сточные воды от полимеров в производстве синтетических и искусственных латексов, синтезированных с применением биохимически неокисляемых ПАВ, целесообразно обрабатывать стоки суспензией пылевидного активированного угля в количестве 0,5 - 0,9 г/г полимера перед стадией коагуляции электролитами, что обеспечивает их глубокую очистку от биологически неокисляемых соединений: некаля или лейканола.

Одним из возможных методов извлечения лейканола из сточных вод является сорбция на жидких анионитах (с использованием солянокислых растворов ароматических аминов). Бензидин, толидин и дифенилгуанидин при растворении в соляной кислоте образуют жидкие иониты, обладающие сорбционной активностью по отношению лейканолу. При их взаимодействии выделяется хлопьевидный осадок. Этот метод позволяет извлечь из сточных вод до 96 % лейканола, но связан с применением дорогостоящих компонентов. Регенерация лейканола из выделенного осадка происходит после соответствующей его обработки 5 % раствором едкого натра.

Для сорбции анионных ПАВ наиболее пригодны сильно- и среднеосновные аниониты ЭДЭ-10П, АВ-16Г и АВ-17, которые используются

в хлоридной форме, что позволяет получать наибольшую емкость по ПАВ [0,65 мг-экв/г или 22,6 % (масс.)] и приемлемую схему регенерации. Однако, метод ионного обмена для очистки воды от ПАВ целесообразен при высоком их содержании (600-1000 мг/л) и невысоком содержании солей (не более 1 г/л)» [16].

Применение сорбционных методов для очистки сточных вод производств бутадиен-альфаметилстирольных каучуков неэффективно из-за высокой концентрации поверхностно-активных веществ, ограниченной сорбционной емкостью сорбентов, отсутствием эффективной технологии переработки или регенерации сорбентов.

#### **2.1.4 Деструктивные методы переработки сточных вод**

«Обработка сточные воды с производства СКС перекисью водорода в присутствии бинарного катализатора на основе активных компонентов Си - Со, нанесенных на оксид алюминия, позволила достичь коэффициент ХПК - 20 %, а в случае использования в качестве носителя древесного угля - 37,7%. Высокоразвитая поверхность пористого угля повышает эффективность процесса деструкции перекисью водорода в присутствии бинарного катализатора органических примесей, содержащихся в сточные воды.

Интенсификация процесса окисления токсичных загрязнений перекисью водорода достигается при ультрафильтрации сточные воды на керамических трубчатых мембранах, изготовленных из  $Al_2O_3$  и коллоидных частиц катализатора –  $TiO_2$  с одновременным облучением УФ-радиацией. При одновременном воздействии всех факторов деструкция устойчивых к биоразрушению загрязнений составляет 82 % [14].

Окисление в водной среде при сверхкритических параметрах ( $T[C] = 374$  °C;  $P = 22,1$  МПа) фенантрена и нафталина, обладающих канцерогенными свойствами, сопровождается их разложение до 99 % (вес).

Достижение высокой степени очистки сточные воды (99,96 99,99) % по ПАВ возможно химическим окислением при использовании кислоты и перманганата калия.

При наличии хлорида натрия в стоках целесообразно проводить электрохимическую деструкцию органических загрязнений, что связано с образованием при электролизе активного хлора, обладающего высоким окислительным потенциалом» [13].

Метод биохимической деструкции позволяет перерабатывать слабозагрязненные мономерами и латексом сточные достаточно глубоко. Вода, полученная при применении этих методов может быть использована в качестве оборотной или технологической.

«В процессе биодеструкции образуется биомасса и изменяется водородный показатель рН.

Биологические методы имеют целый ряд определенных недостатков:

- продолжительность процесса;
- наличие солей в сточные воды требует дополнительной стадии очистки;
- образование большого количества осадков, требующих дальнейшей обработки, стоимость которой может достигать 30-40 % от общей стоимости очистки воды.

Разрушение мембранных оболочек биомассы происходит при воздействии на клетки активного ила щелочной средой. В экспериментах установлено, что деструкция избыточного активного ила, подвергнутого защелачиванию при рН = 13,0 и экспозиции 48 часов с применением гидроксида натрия, сопровождается уменьшением биомассы на 49 % по сухому веществу, при этом существенно возрастает количество растворенных органических соединений за счет их перехода в жидкую фазу при разрушении клеток. Следует отметить, что использование кальция при защелачивании неэффективно.

Использование деструктивных методов (реагентного окисления, электрохимической деструкции, биохимического разрушения) осложнено образованием в производстве СК большого количества ВКС, содержащих загрязнения минерального и органического происхождения» [12].

## 2.2 Техническое решение, положенное в основу оптимизации процесса переработки стоков.

Все перечисленные выше методы имеют свою область применения и в индивидуальном виде не подходят для очистки латексодержащих стоков производств синтетических каучуков. Был проведен патентный поиск [12], [13], [14], в результате которого выявлен наиболее эффективный способ очистки стоков указанного состава. Принципиальная схема способа представлена на рисунке 9

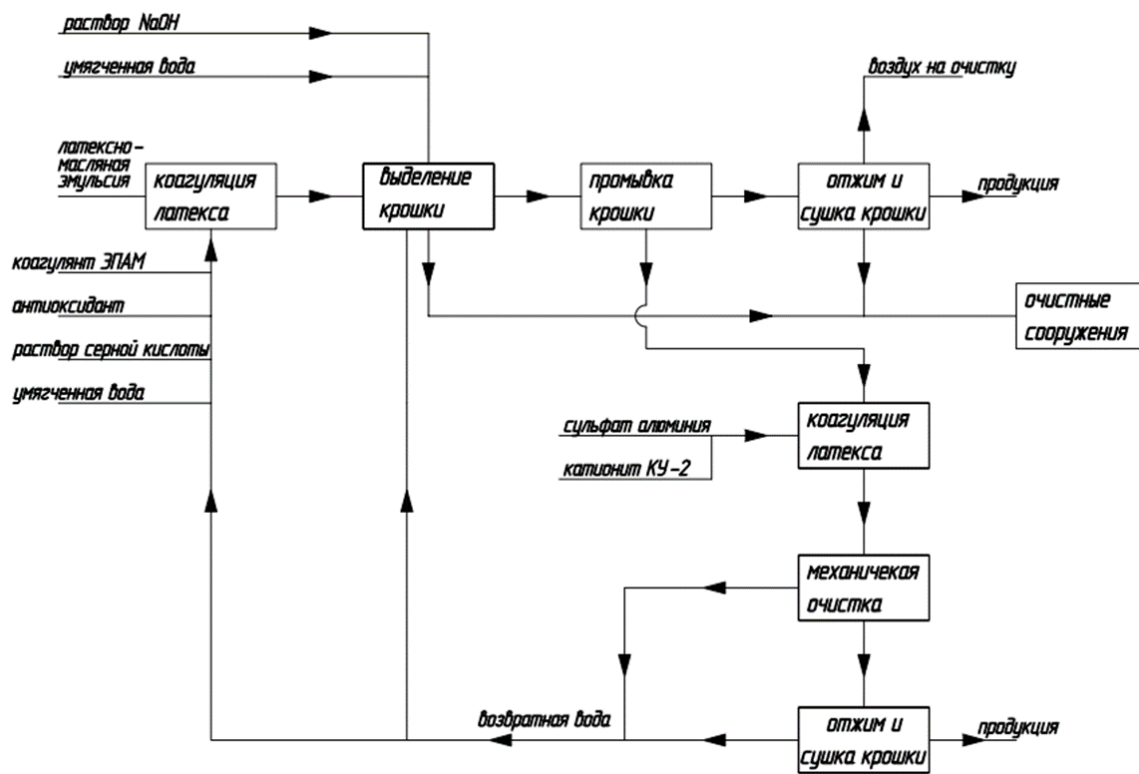


Рисунок 9 – Принципиальная схема предлагаемого метода очистки



Изобретение относится к области охраны окружающей среды, а именно к способам очистки сточных вод от полимера в виде несоагулированного латекса и от поверхностно-активных веществ, в том числе биологически неокисляемых и токсичных веществ, с помощью которых получены синтетические латексы, и может быть использовано в промышленности синтетического каучука и других отраслях, потребляющих синтетические и искусственные латексы.

Технической задачей является удешевление и упрощение способа очистки латексных стоков от ПАВ, в том числе от биологически неокисляемых и токсичных веществ.

Поставленная задача достигается тем, что в способе очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов, включающем непрерывную обработку их неорганическими электролитами с использованием антиагломерирующей добавки - адсорбента, очистку от ПАВ, включая лейканол, и последующее разделение жидкой и твердой фаз, новым является то, что в качестве антиагломерирующей добавки - адсорбента используют тонкоизмельчённый отход водоподготовки и водоочистки катионит КУ-2, который вводят непосредственно в латексные сточные воды в количестве 0,5 - 1,5 кг/кг полимера по сухому остатку.

Техническим результатом является обеспечение глубокой очистки латексных стоков от полимера и ПАВ, в том числе лейканола, за счёт использования тонкоизмельчённого отхода водоподготовки и водоочистки катионита КУ-2. Катионит КУ-2 смачивается водной фазой латексной системы и хорошо с ней совмещается, что упрощает стадию его введения при очистке латексных сточных вод.

Катионит КУ-2 представляет собой ионообменную смолу, имеющую высокую удельную поверхность, что способствует глубокой очистке латексных стоков от ПАВ. Способ осуществляется следующим образом.

Сточная вода, содержащая несоагулированный латекс, собирается в приёмную ёмкость, а затем с помощью насоса направляется в смеситель для совмещения с тонкоизмельчённым катионитом КУ-2 (отходом водоподготовки и водоочистки). Катионит КУ-2 вводят в латексные сточные воды в количестве 0,5-1,5 кг/кг полимера по сухому остатку. После смешения они направляются в виде суспензии в коагулятор, представляющий собой ёмкость с перемешивающим устройством. Одновременно в коагулятор подаётся с помощью дозирующих устройств неорганический электролит, который вызывает совместную коагуляцию латексных сточных вод и тонкоизмельчённого катионита с последующим образованием крошки наполненного каучука, которую направляют для отделения от водной фазы на вибросито, а затем на механическое обезвоживание и сушку. Отделённая водная фаза, представляющая собой очищенную от полимера и ПАВ воду, может быть использована для технических целей. В 1,0 м<sup>3</sup> сточной воды, содержащей 3,0 кг полимера (в виде несоагулированного латекса СКС-30 АРК, получаемого в производстве бутадиен-стирольных каучуков), 0,112 кг ПАВ (смесь мыл канифоли и солей жирных кислот) и 0,009 кг лейканола, вводят при включенном перемешивающем устройстве 1,5 кг тонкоизмельчённого отхода водоподготовки и водоочистки катионита КУ-2. После 5-10 мин перемешивания латексных стоков с тонкоизмельчённым катионитом вводят 1,0 дм<sup>3</sup> раствора с содержанием 10,0 массовых долей сернокислого алюминия. Процесс коагуляции латексных частиц с тонкоизмельчённым катионитом КУ-2.

Завершается образованием однородной крошки наполненного каучука в течение 5-7 мин с размером частиц 5-7 мм. После чего суспензию каучука в сточной воде подвергают разделению с помощью вибросита, имеющего фильтрующую поверхность из капроновой микросетки с размером ячейки 80-120 мкм. отделённая водная фаза направляется в приёмную ёмкость.

Процесс очистки сточных вод характеризуется следующими показателями: содержание ПАВ 145 мг/м<sup>3</sup> (эффективность очистки 99,87); лейканол и полимер в очищенной воде отсутствуют. Состав стоков до и после очистки представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели сточных вод до и после очистки

Показатели	Значения	
	до очистки	после очистки
Водородный показатель(рН)	6,5	7
ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1000	300
БПК <sub>20</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	400	150
Полимер, мг/дм <sup>3</sup>	1000	10
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	500	60
Альфа-метилстирол, мг/дм <sup>3</sup>	3	отс
ПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	120	6
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	100	100
Показатели	Значения	

Рассмотренная технология выделения полимеров из сточных вод непосредственно на стадии производства, в виде установки локальной системы очистки, основанной на физико-химической очистке в аппарате коагуляции, позволяющем изъять из сточных вод полимер в виде наполненной полимерной крошки с последующим разделением потоков на вибросите. В качестве коагулянта используется сульфат алюминия. В качестве антиагломерирующей добавки отработанный катионит процесса водоподготовки. Показатели качества полученной в результате очистки воды позволяют использовать ее вторично в производственном цикле.

### 3 Технологические расчеты основного оборудования

#### 3.1 Расчет материального баланса процесса

Для переработки стоков по предлагаемой технологии подходят разбавленные латексодержащие стоки. Исходя из данных по составу приведенных в таблице 4, выберем в качестве объекта переработки сточные воды со стадии промывки. Приход сточных вод будет состоять из промывных вод от промывки ленты каучука и отжимной воды из гидрозатвора ПН-1 и составляет  $67\text{ м}^3/\text{ч}$ . Эффективность очистки примем на основе данных патента [14]. Количество коагулянта и катионита найдем исходя из пропорций, приведенных в патенте [14]. Данные по количественному и качественному составу приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс коагулятора

Приход		Расход	
Потоки	Расход, кг/ч	Потоки	Расход, кг/ч
Вода	66967	Вода	66968
Полимер в твердой форме	34,7	Полимер в твердой форме	4
Латекс	67	Полимер	0,7
Альфаметилстирол	0,2	Альфаметилстирол	0
ПАВ	8	ПАВ	0,4
Хлориды	6,7	Хлориды	6,7
Сульфаты	10	Сульфаты	15,7
Сульфат алюминия	6,7	Полимерная крошка	137,8
Катионит	33,5	-	-
Итого	67225	Итого	67225

#### 3.2 Расчет коагулятора

В качестве коагулятора примем вертикальный цилиндрический аппарат, оснащенный турбинной мешалкой. Гидродинамический режим коагулятора

должен обеспечивать разность концентраций твердой фазы(катионита) по объему аппарата не более 3%, для формирования однородной по дисперсности крошки каучука. Рассчитаем размеры аппарата, используя данные материального баланса и проверим выполнение данного условия.

Плотность смеси по формуле 1:

$$\rho_{cp} = \frac{1}{\left(\frac{1 - C_0}{\rho} + \frac{C_0}{\rho_{\text{ч}}}\right)} \quad (1)$$

$$\rho_{cp} = \frac{1}{\left(\frac{1 - 0,0005}{988} + \frac{0,0005}{920}\right)} = 988 \text{ кг/м}^3$$

Исходя из заявленного времени коагуляции  $\tau=420\text{с}$  рассчитаем объем аппарата по формуле 2:

$$V_a = \frac{G_{\text{общ}} \tau}{\rho_c C_0 x_{\text{кон}}} \quad (2)$$

$$V_a = \frac{67 \cdot 420}{988 \cdot 0,0005 \cdot 1 \cdot 3600} = 7,85 \text{ м}^3$$

Примем рабочий объем аппарата с учетом степени заполнения 80%, формула 3:

$$V_p = \frac{V_a}{0,8} \quad (3)$$

$$V_p = \frac{7,85}{0,8} = 9,8 \approx 10 \text{ м}^3$$

Найдем габаритные размеры аппарата согласно формулы 4. Примем диаметр аппарата 2 м:

$$H_a = \frac{V_p}{0,785 \cdot D_a^2} \quad (4)$$

$$H_a = \frac{10}{0,785 \cdot 2^2} = 3,2\text{м}$$

В таблице приведены основные размеры аппарата и расчетные параметры взаимодействующих фаз. По регламентным данным температура стоков составляет 40-60°C. Примем расчетную температуру для определения параметров среды 50°C

Таблица 6 – Расчетные параметры коагулятора

Параметр	Значение
Объем аппарата, м <sup>3</sup>	10
Радиус аппарата, м	1
Высота заполнения, м	2,5
Сопротивление мешалки	8,2
Количество мешалок на валу	1
Частота вращения, об/с	1
Угловая скорость, рад/с	6,6
Плотность твердой фазы, кг/м <sup>3</sup>	920
Диаметр частиц, м	0,0001
Плотность жидкости, кг/м <sup>3</sup>	988
Вязкость жидкой фазы	0,00055
Диаметр мешалки, м	1

Рассчитаем параметры гидродинамического режима. Рассчитаем критерий Рейнольдса по формуле 5:

$$Re_{ц} = \frac{\rho_{ср} n d_m^2}{\mu} \quad (5)$$

$$Re_{ц} = \frac{988 \cdot 1 \cdot 1^2}{0,0055} = 1780000$$

Режим развитый турбулентный. Найдем отношение радиуса аппарата к радиусу мешалки по формуле 6:

$$\bar{R} = \frac{R}{r_0} \quad (6)$$

$$\bar{R} = \frac{1}{0,5} = 2$$

Для аппаратов со свободным уровнем жидкости параметр  $\gamma$  определяется по формуле 7:

$$\gamma = \frac{4H}{R} + 1 \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{4 \cdot 2}{1} + 1 = 9$$

Уравнение параметров распределение скорости будет иметь вид 8:

$$E = \frac{\gamma}{z_m \zeta_m Re_c^{0,25}} \quad (8)$$

$$E = \frac{9}{1 \cdot 8,4 \cdot 1780000^{0,25}} = 0,0293$$

По значению  $E$  найдем значения составляющих окружной скорости [2]  
 $\psi_1 = -0,8$   $\psi_2 = 0,5$ .

Скорость осаждения частиц найдем по формуле 9:

$$\omega_{oc} \approx 1,15 \sqrt{d_q \Delta \rho g / \rho} \quad (9)$$

$$\omega_{oc} \approx 1,15 \sqrt{0,0001 \cdot (988 - 920) \cdot \frac{9,8}{988}} = 0,0094 \text{ м/с}$$

Радиус центральной зоны найдем из рисунка 3.6 [2],  $r_m = 0,75$

Произведем оценку радиального распределения частиц по формуле 10:

$$K_{ц} = \omega_{oc} / \left[ 0,05 (\bar{R} - \bar{r}_m)^2 \sqrt{g r_0} \right] \quad (10)$$

$$K_{ц} = \frac{0,0094}{\left[ 0,05 (2 - 0,86)^2 \sqrt{9,8 \cdot 0,5} \right]} = 0,065$$

Найдем по рисунку 5.3 [2],  $x_{cp}/x=1$ . То есть радиальная неоднородность незначительна.

Рассчитаем распределение частиц по высоте периферийной зоны.

Найдем осредненный по сечению коэффициент турбулентной диффузии в осевом направлении по формуле 11:

$$D_{T2} = \alpha_0^2 \omega_0 r_0^2 \frac{(\bar{R} - \bar{r}_m)^2}{\bar{R} - \bar{r}_m} \left[ 1,6\psi_1 (\bar{r}_m^5 - 1) + 1,5\psi_2 (\bar{r}_m^4 - 1) + (\bar{r}_m^2 - 1) + 2(\psi_1 + \psi_2 + 1) \ln \bar{R} \right] \quad (11)$$

$$D_{T2} = 0,45^2 \cdot 6,6 \cdot 0,5^2 \frac{(2 - 0,75)^2}{2 - 0,75} \left[ 1,6 \cdot (-0,8) \cdot (0,75^5 - 1) + 1,5 \cdot 0,5 \times \times (0,5^4 - 1) + (0,75^2 - 1) + 2(-0,8 + 0,5 + 1) \ln 2 \right]$$

$$= 0,34 \text{ м}^2/\text{с}$$

Окружная скорость на радиусе  $r_0$  определяется по формуле 12:

$$\bar{v}(r_0) = \psi_1 + \psi_2 + 1 \quad (12)$$

$$\bar{v}(r_0) = -0,8 + 0,5 + 1 = 0,7$$

Коэффициент  $k_q$  найдем по формуле 13:

$$k_q = \phi_q \cdot e^{6,9 \cdot \bar{v}(r_0)} \quad (13)$$

$$k_q = 0,0013 \cdot e^{6,9 \cdot 0,7} = 0,016$$



Циркуляционный расход жидкости в аппарате определим по формуле 14:

$$q = k_q n d_M^3 \quad (14)$$
$$q = 0,016 \cdot 1 \cdot 1^3 = 0,016 \text{ м}^3/\text{с}$$

Скорость восходящего потока определим по формуле 15:

$$\omega_2 = q / [\pi (R^2 - r_m^2)] \quad (15)$$
$$\omega_2 = \frac{0,16}{[\pi (1 - 0,5^2)]} = 0,0068$$

Критерий Пекле по формуле 16:

$$Pe_M = \frac{(\omega_{oc} - \omega_2) \cdot H}{D_{T2}} \quad (16)$$
$$Pe_M = \frac{(0,0094 - 0,0068) \cdot 2,5}{0,34} = 0,019$$

Соотношение между локальными концентрациями взвешенных веществ определяется следующим образом, формула 17:

$$\frac{x}{x_{cp}} = \frac{Pe_M e^{(-Pe_M z)}}{1 - e^{(-Pe_M)}} \quad (17)$$

Наибольшее локальное значение концентрации твердой фазы по формуле 18:

$$x_{\text{макс}} = x_{z=0} = x_{\text{ср}} \frac{Pe_M}{1 - e^{(-Pe_M)}} \quad (18)$$

$$x_{\text{макс}} = x_{z=0} = 0,0005 \frac{0,019}{1 - e^{-0,019}} = 0,000487$$

Наименьшее локальное значение концентрации твердой фазы по формуле 19:

$$x_{\text{мин}} = x_{z=1} = x_{\text{ср}} \frac{Pe_M e^{(-Pe_M)}}{1 - e^{(-Pe_M)}} \quad (19)$$

$$x_{\text{мин}} = x_{z=1} = 0,0005 \frac{0,019 \cdot e^{-0,19}}{1 - e^{-0,19}} = 0,000513$$

Расхождение между значениями не превышает 3% от среднего, условие выполняется

### 3.3 Расчет вибросита

Выберем коэффициент режима работы вибротранспортной установки из рекомендуемого диапазона от 1,5 до 3,5  $K_v=2$ .

Значение критического параметра вибрирующего слоя зависит от состояния вибрирующего слоя и для вибровзвешенного слоя характерного для работы вибросита для отделения каучуковой крошки от воды лежит в диапазоне от 1 до 3. Выберем значение  $K_w=2$

Соотношение между критическим параметром классификации вибрирующего слоя по формуле 20:

$$K_w = \frac{1}{1 - a_w} K_v \quad (20)$$

Отсюда, при принятых нами значениях  $a_w = 0$

Для того чтобы найти значение эффективной скорости воспользуемся формулой 21:

$$a_W = \frac{3\rho_c c}{4\rho_T g} \cdot \left(\frac{v_c}{W_{\text{эф}} d}\right)^m W_{\text{эф}}^2 \sin \alpha \quad (21)$$

Решим уравнение 22 относительно  $W_{\text{эф}}$

$$\frac{3\rho_c c}{4\rho_T g} \cdot \left(\frac{v_c}{W_{\text{эф}} d}\right)^m W_{\text{эф}}^2 \sin \alpha = 0 \quad (22)$$

$$\frac{3 \cdot 988}{4 \cdot 920} \cdot \frac{1,02}{9,8} \cdot \left(\frac{0,0000056}{W_{\text{эф}} \cdot 0,005}\right)^{1,3} W_{\text{эф}}^2 \sin 10^\circ = 0$$

$$W_{\text{эф}} = 0,108 \text{ м/с}$$

Найдем равнодействующую эффективную силу по формуле 23:

$$P_{\text{эф}} = c \left(\frac{v_c}{W_{\text{эф}} d}\right)^m \frac{\pi d^2 \rho_c W_{\text{эф}}^2}{4} \frac{1}{2} \quad (23)$$

$$P_{\text{эф}} = 1,02 \left(\frac{0,0000056}{0,108 \cdot 0,005}\right)^{1,3} \frac{3,14 \cdot 0,005^2 \cdot 988 \cdot 0,108^2}{4} \frac{1}{2} = 8,72 \text{ Н}$$

Ускорение колебаний вибратора найдем по формуле 24:

$$\omega_{\text{кр}} = \sqrt{\left(g - \frac{P_{\text{эф}}}{m} \sin \alpha\right) \frac{1}{A \cdot \sin \beta}} \quad (24)$$

$$\omega_{\text{кр}} = \sqrt{\left(9,8 - \frac{8,72}{1,3} \sin 10^\circ\right) \frac{1}{0,03 \cdot \sin 90^\circ}} = 19,11 \text{ м/с}^2$$

По данным [16],  $\omega_{\text{макс}} = (1 \div 10)g$ , рассчитанное значение укладывается в этот диапазон.

Частоту колебаний вибросита найдем по формуле 25:

$$n_{\text{кол}} = 30\omega/\pi \quad (25)$$
$$n_{\text{кол}} = 30 \cdot \frac{19,11}{3,14} = 182 \text{мин}^{-1}$$

Рассчитаем габаритные размеры корпуса вибросита по формуле 26. Расход крошки незначителен определим габариты сита исходя из минимально необходимых для обеспечения слива воды в лоток со скоростью 0,1м/с:

$$S_{\text{сито}} = \frac{V_{\text{воды}}}{w_{\text{воды}}} \quad (26)$$
$$S_{\text{рас}} = \frac{67}{3600 \cdot 0,1} = 0,186 \text{м}^2$$

Примем с запасом 100%  $S_{\text{раб}} = 0,39 \text{м}^2$ , для возможности наращивания производственной мощности. Зададимся шириной сита  $B=0,3\text{м}$ , тогда его длина составит  $L=1,3\text{м}$

Примем толщину слоя крошки перемещающейся по сити  $h=0,015\text{м}$ . Тогда масса единовременно находящегося на сите продукта будет определяться по формуле 27:

$$M_{\text{крошки}} = L \cdot B \cdot H \cdot \rho_{\text{крошки}} = 0,13 \cdot 0,3 \cdot 0,015 \cdot 920 = 5 \text{кг} \quad (27)$$
$$M_{\text{крошки}} = 0,13 \cdot 0,3 \cdot 0,015 \cdot 920 = 5 \text{кг}$$

Мощность электродвигателя привода по формуле 28:

$$N_{\text{пот}} = 0,5 \cdot m_{\text{м}}(\omega \cdot A)^2 \quad (28)$$

$$N_{\text{пот}} = 0,5 \cdot 5(19,11 \cdot 0,03)^2 = 0,8\text{кВт}$$

Примем с запасом ближайший больший стандартный двигатель мощностью 1,1кВт.

Таким образом для реализации технологии потребуется аппарат для проведения коагуляции объемом 10м<sup>3</sup> снабженный турбинной мешалкой, вибросито габаритами 0,3х1,3м и приводом мощностью 1,1кВт. Для отжима крошки можно использовать червячные машины №31, 32 находящиеся на установке Е-2 и предназначенные для переработки некондиционного каучука. Данное оборудование позволит переработать 67м<sup>3</sup>/ч стока и 33,5кг/ч отработанного катионита.

## Заключение

Анализ существующего производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» показал, что сточные воды производства содержат значительное количество полимерного продукта. Наличие полимеров в сточных водах снижает эффективность биологической очистки, выносятся большое количество активного ила и уменьшается степень очистки. Также технология потребляет значительные объемы технологической умягченной воды, требующей предварительной подготовки, в результате чего образуются отходы в виде отработанной ионно-обменной смолы.

Разработано технологическое решение для выделения полимеров из сточных вод непосредственно на стадии производства, в виде установки локальной системы очистки, основанной на физико-химической очистке в виде узла коагуляции, позволяющего изъять из сточных вод полимер в виде полимерной крошки с последующим разделением потоков на вибросите. В качестве коагулянта используется сульфат алюминия. В качестве антиагломерирующей добавки отработанный катионит процесса водоподготовки. Показатели качества полученной в результате очистки воды позволяют использовать ее вторично в производственном цикле.

Для реализации процесса понадобится цилиндрический емкостной аппарат, снабженный турбинной мешалкой, полным объемом  $10\text{м}^3$  и вибросито габаритами  $0,3 \times 1,3\text{м}$  и приводом мощностью  $1,1\text{кВт}$ . В качестве коагулянта используется наиболее распространённый и дешевый сульфат алюминия.

Рассмотренное решение позволяет вернуть в производственный цикл  $555\text{м}^3/\text{год}$  технологической воды, снизив на это же количество нагрузку на очистные сооружения, а также переработать  $278\text{тонн}/\text{год}$  отработанного катионита.

## Список используемых источников

1. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука. – М.: Химия, КолосС, 2008 – 357 с.
2. Брагинский Л.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1984 – 336с.
3. Дюмаев К.М. Сточные воды производства эмульсионных каучуков с пониженным содержанием техногенных загрязнений. // Вода и химия. Экология. -2013, №9. С.32-35.
4. Елисеева И.В., Казаков Ю.М., Машенко В.И., Гафаров А.М. и др. Жидкофазное наполнение белыми сажами растворных бутадиен-стирольных каучуков // Каучук и резина. 2009. № 3. С. 24-32.
5. ИТС 32-2017. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. М. Бюро НТД. 2017. - 398 с.
6. Корчагин, В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения [Текст] / В.И. Корчагин // Каучуки и резина. - 2004. - № 6. - С. 4 - 7.
7. Корчагин В.И., Скляднев Е.В., Власова Л.А., Полуэктов П.Т. Совместная утилизация отходов производства синтетического каучука // Экология и промышленность России. 2006. № 10. С. 8-10.
8. Киселев В.Я. Сравнение адгезионных характеристик наполненных эластомеров, полученных смешением на вальцах или из раствора // Каучук и резина. 1995. № 6. С. 23.
9. Кудрина Г.В. Применение в резинах солей жирных кислот на основе отхода производства растительных масел // Фундаментальные исследования. 2009. № 7. С. 20-21.
10. Морозенко М.И. Коагуляционная очистка сточных вод / М.И. Морозенко, С.Н. Никулина, С.И. Черняев. // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 12-2. – С. 318-323.

11. Ощепкова А.З., Фоминых С. И.П. Основы формирования областей применения наилучших доступных технологий. // Экология и промышленность России. – №8. – 2012. – С. 32-37.79
12. Патент РФ 2204531. Корчагин В.И., Солоденко С.Г., Мальцев М.В. и др. Способ очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов. Оpubл. 20.05.2003.
13. Патент РФ 2497831. Никулин С.С., Мисин В.М., Пояркова Т.Н. и др. Способ выделения бутадиенстирольного каучука из латекса. Оpubл. 10.11.2013.
14. Патент РФ 2250876. Корчагин В.И., Мальцев М.В. Способ очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов. Оpubл. 27.04.2005.
15. Попкович Г.С. Системы аэрации сточных вод / Г.С. Попкович, Б.Н. Репин. – М.: ВИНТИ, 2012. – 316 с.
16. Рейхсфельд В.О., Шеин В.С., Ермаков В.И. Реакционная аппаратура и машины заводов основного органического синтеза и синтетического каучука. Л., Химия, 1975
17. Рудник, М.И. Новые технологии и оборудование для флотационной очистки сточных вод / М.И. Рудник, О.В. Кичигин // Экология производства. – 2006. – № 1. – С. 63 – 66.
18. Ситникова Д.В., Буканов А.М., Ковалева А.Н. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем // Каучук и резина. 2013. №2. С. 14.
19. Спелман Ф.Р. Справочник по очистке природных и сточных вод. Водоснабжение и канализация / Ф.Р. Спеллман. - СПб.: ЦОП "Профессия", 2014. - 1312 с.
20. Якубенюк Э.Ф., Полуэктов П.Т., Сватиков В.П. и др. // Производство и использование эластомеров. 1991. № 9. С. 3-4.



21. Dawiod, E. Role of mixed anionicnonienic systemis of surfactants in theemulsion polymerization of styrene: effect on particle nucleation. / E. Dawiod, Colombie Damien, Sudol, El-Aasser Mohamebs *Macromolecules*. 2000. V.33, № 20. -P. 7283-7291.
22. Heinrich G., Vilgis T.A. // *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*. 2008. V. 61. N 7-8. P. 368.
23. Hewitt N. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*. N.Y.:William Andrew, 2007. - 583 p.
24. Marcelo Do Amaral, Jose M.Asua. Synthesis of large, high- solid-content latexes by miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Part A Polymer Chemistry*, 42(17), July 2004: P. 4222 – 4227.
25. Samira Feiz, Amir H/ Navarchian. Emulsion polymerization of styrene: Simulation the effects of mixed ionic and non-ionic surfactant system in the presence of coagulation./ *Chemicfl Engineering Scince*, 69(1): February 2012 P. 431–439.80.
26. Valter Castelvetro Cinzif De Vita, Giacomo Giannini. Role of anionic and nonionic surfactants on the control of particle size and latex colloidal stability in the seeded emulsion polymerization of butyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4) November 2006: P.3083 – 3094.